



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
BAKIR (II) VE CIVA (II) TAYİNİ

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

MART-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ tarafından hazırlanan “Elektrokimyasal Yöntemlerle Bakır (II) ve Cıva (II) Tayini” adlı tez çalışması 22/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

.....

Danışman

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

.....

Üye

Doç. Dr. Havva KAHRAMAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 191016002 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ

22/03/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE BAKIR (II) VE CİVA (II) TAYİNİ

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 77 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Doç. Dr. Havva KAHRAMAN

Son yıllarda endüstrinin ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artması, hava, su, toprak kirliliğinin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması ve eser elementlerin sağlık üzerindeki etkilerinin bilinmesi, bu elementlerin analizlerini analitik kimyanın en önemli araştırma konularından biri haline getirmiştir. Bu nedenle, çevreye yayılan eser elementlerin canlılara ve çevreye yaptıkları olumsuz etkiler sebebiyle bu elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ise duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle tercih edilen elektrokimyasal bir yöntemdir.

Yapılan tez çalışmasında, camı karbon elektrot (GCE), NiFe_2O_4 -rGO kompoziti ile modifiye edilerek elektrokimyasal olarak ağır metal tayininde ilk kez bu tez kapsamında kullanılmıştır. NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) tekniği kullanılarak Cu (II) ve Hg (II) ağır metallerinin tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, elektrolit türü, elektrolit derişimi, elektrolit pH'ı ve substrat derişimi gibi deneysel parametreler incelenerek, pik akımını etkileyen parametrelerin optimum koşulları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, cıva, bakır, diferansiyel puls sıyırma voltametrisi, eş zamanlı analiz, modifiye elektrot.

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF COPPER (II) AND MERCURY (II) BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 77 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

Assoc. Prof. Dr. Havva KAHRAMAN

In recent years, with the development of industry and technology, the need for high-purity substances has increased, and environmental problems such as the impact of air, water, soil pollution on living things have become increasingly important and knowing the effects of trace elements on health, the analysis of these elements has become one of the most important research topics in analytical chemistry. For this reason, various methods are being developed for the analysis of these elements due to the negative effects of trace elements spreading to the environment on living things and the environment. One of these methods, the differential pulse anodic stripping voltammetry method, is an electrochemical method of choice due to its sensitivity and selectivity.

In this study, the glassy carbon electrode (GCE) was modified with NiFe₂O₄-rGO composite and used for the first time in the electrochemical determination of heavy metals. Determination of Cu (II) and Hg (II) heavy metals was performed using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) technique with NiFe₂O₄-rGO/GCE. For this purpose, experimental parameters such as deposition potential, deposition time, electrolyte type, electrolyte concentration, electrolyte pH and substrate concentration were examined and optimal conditions of parameters affecting peak current were determined.

Keywords: Heavy metal, mercury, copper, differential pulse stripping voltammetry, simultaneous analysis, modified electrode.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca, bilgi birikimi ve deneyimleriyle desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN'e,

Desteğini her zaman hissettiğim, her başarımda şüphesiz en büyük katkıyı sağlayan değerli eşime ve hayatımın her döneminde maddi ve manevi destekleriyle yanımda olduklarını bildiğim canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasına sağladıkları finansal destekten dolayı Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Rabia Esra ÖZÜTEMİZ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller	1
1.2. Ağır Metallerin Etkileri.....	2
1.3. Toksik Ağır Metaller	4
1.4. Karakterizasyon Teknikleri.....	5
1.4.1. UV-VIS spektrofotometre	6
1.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	6
1.4.3. X-ışını kırınımı (XRD).....	7
1.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	8
1.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri.....	9
1.6. Voltametri Tekniği.....	11
1.7. Voltametrinin Temel Prensibi	12
1.8. Voltametride Uyarma Sinyalleri.....	16
1.8.1. Döngüsel voltametri (CV).....	17
1.8.2. Sıyırma voltametrisi (SV).....	18
1.8.2.1. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV).....	21
1.8.2.2. Katodik sıyırma voltametrisi (KSV)	22
1.8.2.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV).....	23
1.8.3. Puls voltametrisi	23
1.8.3.1. Normal puls voltametrisi (NPV).....	24
1.8.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV).....	24
1.8.3.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)	25
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar	30
3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.3. NiFe ₂ O ₄ -rGO Sentezi.....	31
3.4. Modifiye Elektrodun Hazırlanması	32
3.5. Ağır Metallerin Elektrokimyasal Tayini.....	33
3.6. Cihazlar	33

4. ARASTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	34
4.1. NiFe ₂ O ₄ -rGO Karakterizasyonu	34
4.2. Döngüsel Voltametri (CV) Çalışmaları	36
4.3. Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi (DPASV) Çalışmaları.....	38
4.3.1. Cu (II)'nin elektrokimyasal tayini	39
4.3.2. Hg (II)'nin elektrokimyasal tayini	48
4.3.3. Cu (II) ve Hg (II)'nin eş zamanlı elektrokimyasal tayini.....	56
5. SONUÇLAR	69
6. KAYNAKLAR.....	72



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Ağır metal kirleticilerinin başlıca kaynakları.....	3
Şekil 1.2. Bragg yasasının şematik gösterimi	8
Şekil 1.3. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 1.4. Tipik bir voltamogram.....	12
Şekil 1.5. Elektrokimyasal ağır metal tayini için kullanılan deney düzeneği.....	13
Şekil 1.6. Voltametri tekniğinde kullanılan elektrotlar (a) Çalışma elektrodu (b) Referans elektrot (c) Karşıt elektrot.....	15
Şekil 1.7. Voltametrizde kullanılan gerilim ve zaman uyarma sinyalleri.....	16
Şekil 1.8. Döngüsel voltametrizde potansiyelin zamana bağlı tarama döngüsü.....	17
Şekil 1.9. Ağır metal tayini için sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma adımlarının şematik gösterimi	19
Şekil 2.0. Sıyırma voltametrisi potansiyel-zaman grafiği ve potansiyel-akım grafiği....	19
Şekil 2.1. Modifiye elektrodun hazırlanması.....	32
Şekil 2.2. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen UV spektrumları.....	34
Şekil 2.3. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 2.4. Sentezlenen NiFe_2O_4 nanopartiküllere ait XRD analizi.....	35
Şekil 2.5. (a) İndirgenmiş grafen oksite (rGO) ait TEM görüntüsü, (b) NiFe_2O_4 ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak hazırlanan kompozite ait TEM görüntüsü.....	36
Şekil 2.6. NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 1 M KCl+10 μM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'de kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....	37
Şekil 2.7. NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile A) 0 μM Hg (II) ve B) 1 μM Hg (II) için 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5)'da kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....	38
Şekil 2.8. NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile A) 0 μM Cu (II) ve B) 1 μM Cu (II) için 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5)'da kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....	38
Şekil 2.9. NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V ve biriktirme süresi: 270 s).....	39
Şekil 3.0. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 1,0 μM Cu (II) için NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).....	40
Şekil 3.1. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,4 M) 1,0 μM Cu (II) için NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).....	41
Şekil 3.2. NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile 1,0 μM Cu (II) için HAc-NaAc (pH 6,0) derişimi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).....	41
Şekil 3.3. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 1,0 μM Cu (II) için NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).....	42
Şekil 3.4. NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile 1,0 μM Cu (II) için 0,1 M HAc-NaAc'da pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,8 V biriktirme süresi: 300 s).....	43

Şekil 3.5. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,2 V ile -1,2 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Cu (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 300 s).....	44
Şekil 3.6. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Cu (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 300 s).....	44
Şekil 3.7. Farklı biriktirme sürelerinde (180-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Cu (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,6 V).....	45
Şekil 3.8. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Cu (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,6 V).....	46
Şekil 3.9. Cu (II) derişimleri (0,01-2 μ M) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -0,6 V, biriktirme süresi: 270 s).....	47
Şekil 4.0. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Cu (II) için kalibrasyon grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,6 V, biriktirme süresi: 270 s).....	47
Şekil 4.1. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 1,0 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).....	48
Şekil 4.2. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,4 M) 1,0 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).....	49
Şekil 4.3. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için HAc-NaAc (pH 6,0) derişimi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).....	49
Şekil 4.4. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 1,0 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).....	50
Şekil 4.5. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc'da pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi: 330 s).....	51
Şekil 4.6. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,6 V ile -1,6 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 330 s).....	52
Şekil 4.7. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 330 s).....	52
Şekil 4.8. Farklı biriktirme sürelerinde (180-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V).....	53
Şekil 4.9. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,2 V).....	54
Şekil 5.0. Hg (II) derişimleri (0,01-2 μ M) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -1,2 V, biriktirme süresi: 300 s).....	55
Şekil 5.1. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Hg (II) için kalibrasyon grafiği (biriktirme potansiyeli: 1,2V, biriktirme süresi: 300 s).....	55
Şekil 5.2. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).....	57
Şekil 5.3. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,5 M) 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramları (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).....	58

Şekil 5.4. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için HAc-NaAc (pH 5,5) derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).....	58
Şekil 5.5. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).....	59
Şekil 5.6. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc'da pH-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi: 300).....	60
Şekil 5.7. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,6 V ile -1,2 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 300 s).....	61
Şekil 5.8. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiğı (biriktirme süresi: 300 s).....	61
Şekil 5.9. Farklı biriktirme sürelerinde (210-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V).....	62
Şekil 6.0. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,0 V).....	63
Şekil 6.1. Cu (II) ve Hg (II) derişimleri (0,01-1 µM) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -1,0 V, biriktirme süresi: 270 s).....	64
Şekil 6.2. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Cu (II) ve Hg (II) için kalibrasyon grafiğı (biriktirme potansiyeli -1,0 V, biriktirme süresi: 270 s).....	64
Şekil 6.3. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve Hg (II) (0,05-1 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).....	66
Şekil 6.4. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,5 µM Hg (II) ve Cu (II) (0,05-1 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).....	67
Şekil 6.5. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 µM Cu (II) ve 0,1 µM Hg (II) sabit, Pb (II) (0-1,6 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).....	68
Şekil 6.6. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 µM Cu (II) ve 0,1 µM Hg (II) sabit, Cd (II) (0-2,5 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).....	68

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) tayini için analitik parametrelerin karşılaştırılması.....	65
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Cu:	Bakır
Hg:	Cıva
As:	Arsenik
Cd:	Kadmiyum
Cr:	Krom
Fe:	Demir
Pb:	Kurşun
Ag:	Gümüş
Zn:	Çinko
AgCl:	Gümüş klorür
KCl:	Potasyum klorür
CH ₃ COONa:	Sodyum asetat
CH ₃ COOH:	Asetik asit
Na ₂ HPO ₄ :	Disodyum fosfat
NaH ₂ PO ₄ :	Sodyum dihidrojen fosfat
HAc-NaAc:	Sodyum asetat tampon çözeltisi
PBS:	Fosfat tampon çözeltisi
HCl:	Hidroklorik asit
NaOH:	Sodyum hidroksit
E:	Potansiyel
I:	Akım
Ep:	Pik potansiyeli
i _p :	Pik yüksekliği

Kısaltmalar

ICP-MS:	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
ICP-OES:	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
ICP-AES:	İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi
FAAS:	Alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometrisi
AAS:	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
WE:	Çalışma elektrodu
RE:	Referans elektrot
CE:	Karşıtlı elektrot
GCE:	Camsı karbon elektrot
GO:	Grafen oksit
rGO:	İndirgenmiş grafen oksit
CV:	Döngüsel voltametri
SWV:	Kare dalga voltametrisi
LSV:	Doğrusal sıyırma voltametrisi
DPV:	Diferansiyel puls voltametrisi
DPASV:	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
SV:	Sıyırma voltametrisi
ASV:	Anodik sıyırma voltametrisi
KSV:	Katodik sıyırma voltametrisi

AdSV:	Adsorptif sıyırma voltametrısı
NPV:	Normal puls voltametrısı
TEM:	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD:	X ışını kırınımı
FT-IR:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
LOD:	Tayin limiti



1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte dünyanın karşı karşıya olduğu en ciddi sorunlardan biri inorganik, organik ve organometalik türlerin çevreyi kirlletmesidir. Bu kirlilikler sadece insan yaşamını değil, diğer yaşayan bütün canlı organizmaların da yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Endüstride kullanılan malzemeler sadece organik kirliliğe değil, ağır metal kirliliğine de yol açmaktadır. Organik kirlilikler zaman içerisinde doğada yok olabilirken, ağır metal kirlilikleri kendi kendilerine yok olmayarak, ağır metallerle temas sonucu canlı organizmaların vücutlarında birikmektedirler. Bu da, dünyadaki çevre kirliliklerinden biri olan ağır metal kirliliğini küresel endişe haline getirmektedir. Ağır metal kirliliğinin canlılar üzerindeki etkisi gibi çevre sorunlarının giderek önem kazanması, bu eser elementlerinin analizini analitik kimyanın en önemli araştırma dallarından biri haline getirmektedir. Bu sebeple, ağır metalleri başarılı bir şekilde belirlemek ve bulunduğu matriks ortamından ayırmak için analitik tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu spektrometrik teknikler son derece hassas ve seçici teknikler olmalarına karşın, cihazların pahalı, analizlerin uzun ve zahmetli olması, uzman personel gereksinimi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal teknikler ise ağır metallerin tayini için basit, hızlı, ekonomik, güvenilir ve sahada analize uygundur (Bansod ve ark., 2017). Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ise yüksek duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle en çok kullanılan elektrokimyasal tekniktir.

1.1. Ağır Metaller

Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe sebep olan maddelere atık denilmektedir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özellikleri olan ve girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğrayan katı, sıvı ve gaz haldeki maddeler olarak tanımlanmaktadır. Bu maddelerden solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılamayarak girdiği ortamda biriken, uzun süre boyunca kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan, yeraltı ve yüzeysel suları kirlletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfına girmektedir. Bu sınıfa girenler arasında ise toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir.

Son yirmi yılda, “ağır metaller” terimi gerek bilimsel makalelerde gerekse kimyasalların tehlike ve kullanım mevzuatlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle kontaminasyon ve potansiyel toksisite veya ekotoksisite ile ilişkili metaller ve yarı metaller için bir grup adı olarak kullanılmaktadır. Ağır metaller, metalik özellikler gösteren elementlerden oluşmaktadır. Ancak bu elementler için kesin bir tanımlama ve sınıflandırma yapılamamasına rağmen, bir metal genellikle beş kat su veya daha fazla birim hacim başına bir kütleyle sahipse “ağır metal” olarak kabul edilmektedir. Yaygın olarak kabul edilen özgül ağırlık sınıflandırması dışında, bu metallerin göreceli atomik kütle, atom numarası, kimyasal özellikler ve toksisiteye dayanan çok sayıda başka tanımları bulunmaktadır (Duffus, 2002). Ağır metaller anlam bakımından kirlilik ve potansiyel zehirlilik oluşturabilen metal ve yarımetal grubunu oluşturmaktadır. Fiziksel özellik açısından ise “nispeten yüksek bir atom ağırlığına sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik olan kimyasal bileşenler” olarak kabul edilmektedir (Tekaya ve ark., 2013). Ayrıca 63,5 ile 200,6 g mol⁻¹ arasında atom ağırlığına sahip ve 5 g cm⁻³’den daha büyük özgül ağırlığı olan metaller olarak tanımlanmaktadır (Turdean, 2011). Genellikle ağır metaller arsenik (As), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), cıva (Hg), gümüş (Ag) ve çinko (Zn) gibi elementleri içermektedir (Duruibe ve ark., 2007).

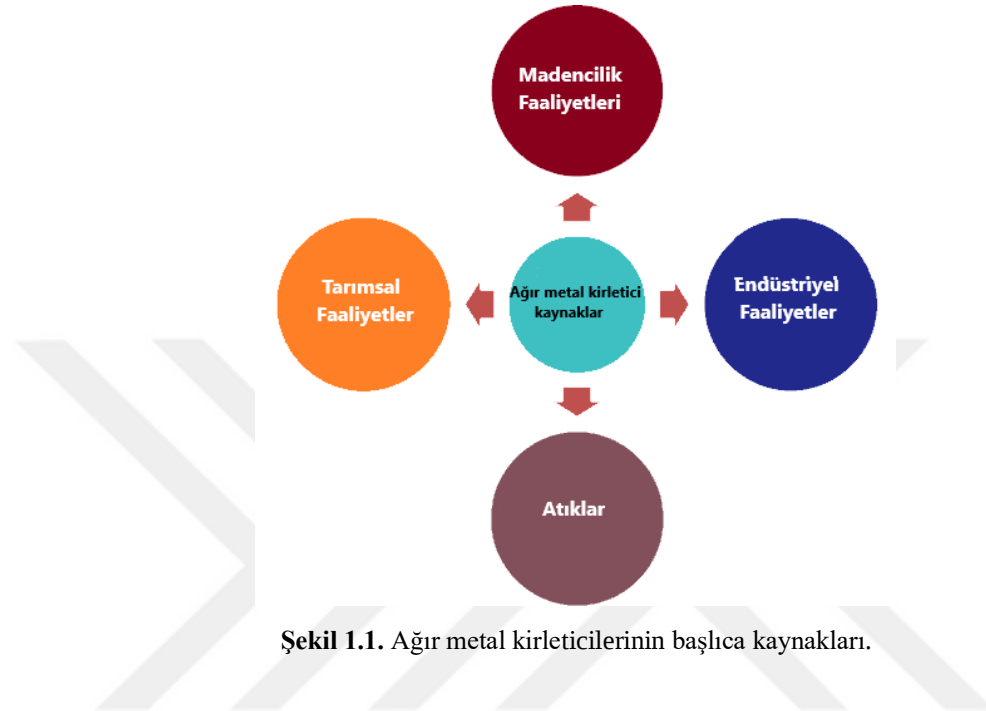
Ağır metaller aşağıdaki özelliklere sahip maddeler olarak değerlendirilmektedir;

- Genellikle metalik özellikler göstermektedir.
- Ortak metal veya metaloid özelliklere sahiptir.
- Çoğunlukla antropojenik kaynaklar tarafından yayılsalar da, aynı zamanda doğal ortamda bulunmaktadır.
- Ortamda hem element hem de bileşikleri halinde bulunmaktadır.
- Yüksek miktarları biyolojik olarak toksik özelliklere sahip olan maddelerdir.

1.2. Ağır Metallerin Etkileri

Kentleşme ve sanayileşmedeki yaygın artış, toprak, su ve hava kirliliğinde artışa yol açmaktadır. Böylece atık maddelerin çevreye boşaltılma oranı da, giderek artan çevresel kullanımları takiben artmaktadır. Bu atık maddelerin çoğu toksik maddeler olup, özellikle ağır metaller içermektedir (Lone ve ark., 2003; Igwe ve A.A., 2006). Ağır metal iyonları büyüyen bir çevre problemini temsil eden, karasal ve sucul biyota dahil olmak üzere çeşitli çevre bileşenlerini etkileyen; yüksek atom ağırlığına sahip,

geniş dağılımı, kalıcılığı, biyobirikim ve yüksek toksisiteleri nedeniyle en önemli mikro kirleticilerden biri olmaktadır (El Hachimi ve ark., 2014; Tchounwou ve ark., 2014). Bu ağır metal iyonlarının başlıca kaynakları tarımsal, madencilik, endüstriyel faaliyetler ve evsel atıklar (Şekil 1.1) sonucu oluşmaktadır (Callender, 2003; Roy, 2010).



Şekil 1.1. Ağır metal kirleticilerinin başlıca kaynakları.

Ağır metaller, canlılarla temas ettiğinde gıda, su, hava veya emilim yoluyla alınmaktadır. Canlı organizmalarda birikerek; sinir, bağışıklık, üreme ve sindirim sistemlerinde çeşitli hastalık ve bozukluklara neden olmaktadır (Tag ve ark., 2007; Turdean, 2011; Afkhami ve ark., 2013). Ağır metaller, yer kabuğunun doğal bileşenleri olarak ortaya çıkmaktadır. Çevreye bırakıldıkları zaman ise biyolojik olarak parçalanamadıklarından veya yok edilemediklerinden onlarca, hatta yüzyıllarca var olmaya devam etmektedir (Gong ve ark., 2016).

Ağır metaller iki kategori altında sınıflandırılmaktadır.

a) Esansiyel ağır metaller

Vücudun gereksinimi olan bazı ağır metaller vardır ve bu metaller çeşitli biyolojik sistemlerin düzgün çalışması için hayati önem taşımaktadır. Bu metallere, esansiyel ağır metaller denilmektedir. Esansiyel ağır metallerin vücutta eksikliği, bir işlevin bozulmasına neden olabilmektedir. Düşük konsantrasyonlardaki bakır (Cu),

çinko (Zn), manganez (Mn) gibi bazı ağır metaller, canlı organizmalar, bitkiler, hayvanlar için mikrobesein maddesi olarak gerekli olup, yüksek konsantrasyonlarda zehirli olmaktadır (Welch, 1995).

b) Esansiyel olmayan ağır metaller

Esansiyel olmayan ağır metaller belirli bir seviyenin altında zararsız olurken, belirli bir seviyeyi (eşik seviyesi) aştıklarında, yüksek düzeyde ve/veya uzun süre maruz kalındığında toksik olmakta ve çeşitli hayati işlevleri bozmaktadır (Roy, 2010). Kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), cıva (Hg), krom (Cr) ve arsenik (As) oldukça toksik olan ağır metallerdir (Pujol ve ark., 2014; Cui ve ark., 2015; Gumpu ve ark., 2015). Yüksek toksisiteye sahip bu metallerin düşük dozları bile ciddi sorunlara yol açabilmektedir (Tag ve ark., 2007; Aragay ve Merkoçi, 2012; Gumpu ve ark., 2015). Bu sebeple, ağır metallerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri önemli bir araştırma odağı haline gelmiştir.

1.3. Toksik Ağır Metaller

Bakır (Cu) : Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,5 g mol⁻¹, yoğunluk 8,96 g cm⁻³, erime noktası 1083 °C ve kaynama noktası 2595 °C'ye sahip ve iki kararlı izotoptan oluşan periyodik tablonun bir geçiş metalidir (Callender, 2003). Bakır, dünyanın en çok kullanılan üçüncü metalidir. Doğada serbest olarak veya bileşikleri halinde bulunmaktadır. Vücutta ve besin zincirinde biyolojik olarak birikmemektedir. Bakır, hem bitkilerin hem de hayvanların büyümesinde gerekli olan önemli bir mikro besin kaynağıdır. Ancak yüksek dozlarda alındığında anemiye, karaciğer ve böbrek hasarlarına, mide ve bağırsak tahrişlerine neden olabilmektedir. Bakırın çevre ile etkileşimi kompleks olmakla birlikte, araştırmalar çevreye salınan bakırın çoğunlukla kararlı olduğunu ve çevre için risk oluşturmadığını göstermektedir (Wuana ve Okieimen, 2011).

Cıva (Hg) : Atom numarası 80, atom ağırlığı 200,6 g mol⁻¹, yoğunluğu 13,6 g cm⁻³, erime noktası -13,6 °C ve kaynama noktası 357 °C olan standart sıcaklık ve basınçtaki tek sıvı metaldir. Cıva metali, doğal olarak oluşmakta ve genellikle cevher işlemenin bir yan ürünü olarak geri kazanılmaktadır (Smith ve ark., 1995). Cıva; hava, su ve toprakta

farklı şekillerde bulunmaktadır. Bunlar, elemental cıva, inorganik ve organik cıva bileşikleri şeklindedir. Metil cıva, çok daha zehirli bir maddedir ve organik cıva bileşiğidir (Wuana ve Okieimen, 2011). Ayrıca, suda çözünmekte ve havada uçucu olan alkile edici formlarında çok zehirli olmaktadır. Bu nedenle cıva metali, ortamdaki en toksik ve tehlikeli ağır metallere biri olarak kabul edilmektedir.

Kadmiyum (Cd) : Kadmiyumun atom numarası 48, atom ağırlığı $112,4 \text{ g mol}^{-1}$, yoğunluğu $8,65 \text{ g cm}^{-3}$, erime noktası $320,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktası $765 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olan periyodik tablonun bir geçiş metalidir. Soluk mavimsi bir renk tonu ile yumuşak, gümüşü beyaz ve sünek bir metaldir (Callender, 2003). Cıva (Hg) ve kurşun (Pb) ile birlikte toksik üç ağır metalden biri olmaktadır. Son derece zehirli bir ağır metal olarak karakterize edilen kadmiyum; atık yakma, metal ve alaşımların üretimi, seramikler, renk pigmentleri, gübreler ve böcek ilaçları, nikel-kadmiyum piller ve plastikler; elektrokaplama, madencilik, ergitme ve kaynak işlemi gibi antropojenik aktivitelerle çevreye salınmaktadır (Abinandan ve ark., 2019). Ayrıca eser miktarlardaki kadmiyum, kanserojen ve teratojenik yapıları nedeniyle insan vücuduna ciddi hasarlar vererek sağlık sorunlarına yol açmaktadır.

Kurşun (Pb): Kurşun atom numarası 82, atom ağırlığı $207,2 \text{ g mol}^{-1}$, yoğunluğu $11,4 \text{ g cm}^{-3}$ ve erime noktası $327,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olan bir metaldir. Mavimsi-beyaz parlak bir metal olmakla birlikte; yumuşak, sünek ve zayıf bir elektrik iletkenidir. Korozyona karşı direnci nedeniyle binlerce yıldır metal ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu metalin radyasyon için bir kalkan olarak geniş kullanım alanı bulunmaktadır (Callender, 2003). Genellikle kükürt (PbS , PbSO_4) veya oksijen (PbCO_3) gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır (Wuana ve Okieimen, 2011). En toksik ağır metallere biri olan kurşun, insan sağlığı ve sudaki organizmaların güvenliğini ciddi şekilde tehlikeye atmaktadır. Vücut sisteminde birikerek zehirlenmeye, hatta ölüme sebep olabilecek ciddi fiziksel ve zihinsel sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

1.4. Karakterizasyon Teknikleri

Karakterizasyon, modifiye elektrot yapımında kullanılan kompozit malzemelerin yapı özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için önemlidir. Hazırlanan kompozit malzemeleri karakterize etmek için, herbiri tamamlayıcı bilgi sağlayan çeşitli

karakterizasyon teknikleri kullanılmaktadır. UV-VIS spektrofotometresi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi teknikler bulunmaktadır.

1.4.1. UV-VIS spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür (UV-VIS) bölge spektrofotometresi, numune tarafından iletilen veya emilen ultraviyole ve görünür ışık miktarını ölçen analitik bir tekniktir. Genellikle, çözeltideki molekül, inorganik iyon veya komplekslerinin ölçümünde, belirli kimyasal türlerin tanımlanmasında ve bu türlerin yapısının veya konsantrasyonunun değiştiği süreçlerin izlenmesi için kullanılmaktadır. UV tekniği, bir ışın demetinin, numuneden geçtikten veya numune yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmanın ölçülmesine bağlıdır. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını göstermektedir.

Radyasyon kaynağı, 200 ile 800 nm dalga boylarına sahiptir. UV ışığının absorpsiyonu (renksiz türler tarafından) 200 ile 400 nm arasında gerçekleşirken, spektrumların görünür bölgesi, yani gözle görülür şekilde renklendirilmiş türler tarafından absorpsiyon 400 ile 800 nm arasındadır. Absorpsiyonlar, belirli bir türün elektronik yapısının özelliği olan frekansta meydana gelmekte; bu nedenle absorpsiyon dalga boyundaki değişiklikler, türlerin elektronik yapısındaki değişiklikleri ifade etmektedir. Basitçe, bir kimyasalın ışığı absorbe ettiği dalga boyu yapısına bağlıdır ve ışık absorpsiyonunun yoğunluğu, konsantrasyonu ile ilgilidir.

1.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

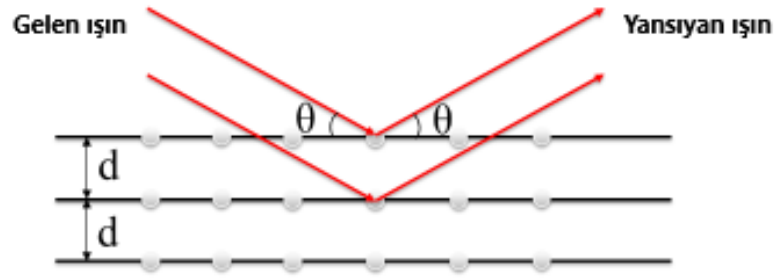
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), numune içindeki bağları tanımlamak için kullanılan fiziksel bir karakterizasyon tekniğidir. "Fourier dönüşümü", elde edilecek spektrum için ham verilere yapılan matematiksel modifikasyonu ifade etmektedir. FT-IR, Fourier dönüşümü ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik tekniktir. FT-IR spektroskopisi, bir UV kromoforu gerektirmediğinden, fakat moleküler titreşim durumları arasındaki geçişlere neden olmak için moleküler bağlar tarafından emilen kızılötesi ışığa ihtiyaç duyduğundan, grafen ve grafen okside genel olarak uygulanabilmektedir. Kızılötesi ışınları (IR), numuneden geçirildiğinde moleküllerin titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır.

İki atom arasındaki titreşimlerin frekansı “Hooke yasası” ile ifade edilmekte; titreşim frekansı hem atomların kütesine hem de bağın sertliğine bağlı olmaktadır. Daha ağır atomlar, hafif olanlardan daha yavaş titreşmekte ve daha güçlü bağlar genellikle daha sert olmaktadır. Numunedeki bağlar, titreşim modları ile gösterilen ışığı emdikleri dalga boyuyla tanımlanmaktadır. IR spektrumu, dalga boyları 0,78 μm -1000 μm arasında değişen elektromanyetik dalgaları ifade etmektedir. Bununla birlikte, genellikle mikronlar yerine dalga birimi olarak (cm^{-1}) kullanılmaktadır. Bu nedenle, toplam IR spektrumu 14,286 cm^{-1} ile 28,5 cm^{-1} aralığındadır.

FT-IR spektroskopisi, her türlü organik ve inorganik maddeler, plastikler, polimerler, harmanlar, dolgu maddeleri, boyalar, kauçuklar, kaplamalar, reçineler ve yapışkanlar gibi bileşikler tespit etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca, analiz süresinin kısa olması, yüksek hassasiyeti ve analizleri gerçekleştirmek için herhangi bir sarf malzeme maliyetinin olmaması gibi avantajları da bulunmaktadır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin, hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilmektedir.

1.4.3. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), katı hal kimyası ve malzeme biliminde kullanılan en önemli karakterizasyon tekniklerinden biridir ve en kesin yapısal bilgileri (örneğin, atomlar arası mesafeler, bağ açıları, kristallik vb.) sağlamaktadır. XRD, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır (Şekil 1.2). X-ışınının düzlem dalgasındaki bu kırılması, belirli kırılma yönlerine yapıcı bir şekilde müdahale ederken, diğer kırılma yönlerine yıkıcı bir şekilde müdahale etmektedir. Atomik yapısal düzenlemeleri analiz etmek için X-ışınlarının yaygın kullanımı, X-ışınının dalga boyunun kristal katılardaki atomik aralıkların büyüklüğü ile aynı olan 1×10^{-10} m aralığında olmasına dayanmaktadır.



Şekil 1.2. Bragg yasasının şematik gösterimi.

X-ışınları kristal kafes ile etkileşime girdiğinde, kırınımında gerekli koşulları sağlamak için “Bragg yasası” adı verilen basit bir model kullanılmaktadır. Bragg yasası şu şekilde ifade edilmektedir;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.1)$$

burada λ , X-ışınının dalga boyu, d atom katmanları arasındaki boşluk, θ gelen X-ışını ile saçılma düzlemi arasındaki açı ve n tamsayıdır.

1.4.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), optik ışık yerine yüksek enerjili elektron ışını kullanan bir mikroskopi şeklidir. Elektron demeti, analiz edilen numunedeki tek bir noktaya veya küçük bir alana odaklanmaktadır. TEM tekniğinde, elektronlar numune ile etkileşime girmekte ve numuneden geçen elektronlar görüntü oluşturmaktadır. Elektronların numuneden geçmesine izin vermek için, TEM numunesi çok ince olmalıdır. TEM cihazından elde edilen bu görüntü, numunenin morfoloji, boyut dağılımı, kristal yapısı gibi kimyasal ve atomik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu tekniğin yararı, elektronların hızı nedeniyle çözünürlüğün üstün olması ve ağırlıklı olarak nano ölçekte görüntülemeye izin vermesidir.

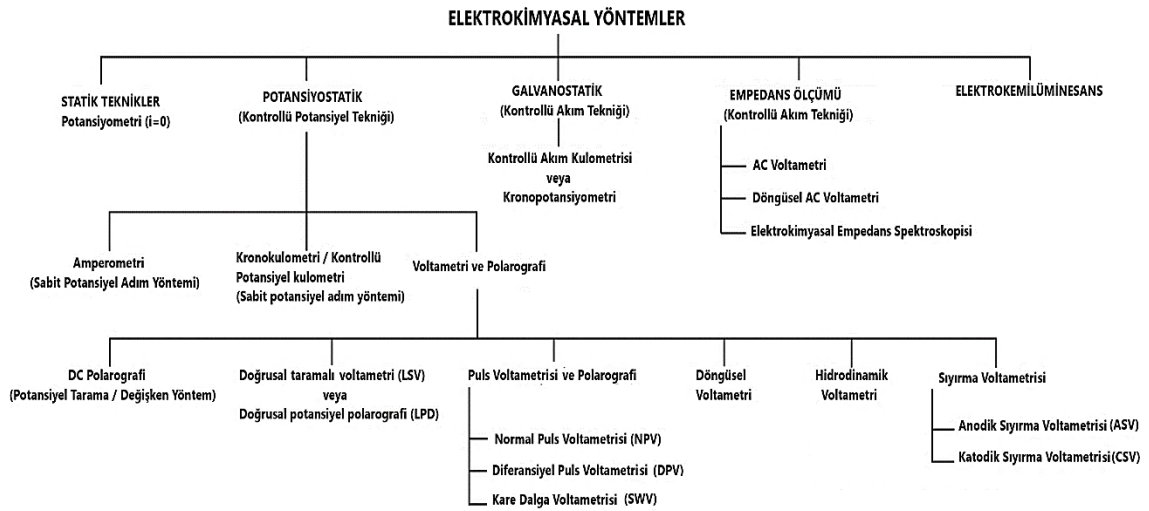
Geçirimli elektron mikroskobu, hem görüntüleme hem de elektron kırınım analizi için kullanılabilir. TEM'in ana bileşenleri elektron kaynağı, elektron ışını odaklamak için elektromanyetik lensler, hareketli bir numune aşaması, vakum sistemi ve elektron detektörüdür.

1.5. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

Bazı ağır metaller sağlıklı bir yaşam için gerekli olsa da, çevrede biriken aşırı miktarda metal kirliliğe yol açmakta ve canlı organizmalar için risk oluşturmaktadır (Guascito ve ark., 2008; Wang ve ark., 2017). Bu çevre kirleticilerin tespiti ve izlenmesi için ağır metal konsantrasyonlarının hızlı, doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle, ağır metalleri başarılı bir şekilde belirlemek ve bulunduğu matriks ortamından ayırmak için analitik tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (FAAS) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) dahil olmak üzere ağır metal iyonlarını tespit etmek için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu spektrometrik teknikler son derece hassas ve seçici teknikler olmalarına karşın kullanılan cihazların pahalı olması, karmaşık işletim prosedürleri ve uzun analiz süreleri gibi dezavantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal teknikler ise ekonomik, son derece hassas, kullanımı kolay (uzman personele ihtiyaç duyulmaması), hızlı, güvenilir, taşınabilir olması ve sahada analize imkan vermesi gibi avantajları ile spektrometrik tekniklere göre daha avantajlı olduklarından yaygın olarak tercih edilmektedir (Lu ve ark., 2018).

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine elektriksel bir etkinin uygulanması sonucu sistemin verdiği cevabın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Elektrokimyasal teknikler ile ağır metal iyonlarının sulu bir çözelti içinde saptanması, çözelti içerisinde üretilen farklı elektrik sinyallerine göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.3). Ağır metallerin varlığı akım, voltaj, elektrokimyasal empedans, yük ve elektrolüminesans gibi çeşitli elektriksel parametrelerde değişikliğe neden olabilmektedir (Combellas ve ark., 2008; Fan ve ark., 2009; Cui ve ark., 2015). Literatür araştırmalarında çeşitli elektrokimyasal teknikler, diğer parametrelerdeki değişiklikleri ölçmek için çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollü olmaktadır. Fakat, mevcut olan akım ve potansiyel parametreleri, aynı anda kontrol edilememekte ve potansiyostatik veya galvanostatik ölçüm tekniklerinin temelini oluşturmaktadır. Ayrıca, akımın sıfır olduğu ağır metal türünü belirlemek için potansiyelin ölçüldüğü farklı teknikler de vardır ve potansiyometrik teknikler olarak adlandırılmaktadır. Bunların dışında, ağır metal iyonlarının varlığına bağlı olarak çift katmanlı kapasitans, çözelti direnci ve yük transfer direncindeki değişime dayalı

empedans ölçüm teknikleri de bulunmaktadır. Elektrokemilüminesans ise deney sırasında üretilen lüminesans etkisine yanıt olarak ağır metal konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan en yaygın tekniktir. Bu teknikler, elektrolit çözeltisindeki analit konsantrasyonunu ve türünü belirlemek için kullanılan farklı ölçüm sinyallerine dayanmakta ve çeşitli elektroanalitik cihazların kullanımını içermektedir. Tercih edilen elektroanalitik cihazlar arasında empedans potansiyometreleri, potansiyostatlar, galvanostatlar en çok kullanılan elektrokimyasal cihazlardır (Bansod ve ark., 2017).



Şekil 1.3. Elektrokimyasal tekniklerin sınıflandırılması.

Genel olarak bir elektrokimyasal teknikte, bir analitin konsantrasyonunu belirlemek veya bir analitin kimyasal reaktivitesini karakterize etmek için potansiyel, yük veya akım ölçümleri kullanılmaktadır. Potansiyel, yük ve akım parametreleri analitik sinyaller olarak bilinen temel elektrokimyasal sinyallerdir. Dolayısıyla bu sinyaller tüm elektrokimyasal teknikler için temel deneysel tasarımları oluşturmakta ve kullanılacak teknik hakkında genel bir bilgi vermektedir (Choudhary ve ark., 2017). Ayrıca, bu teknikler yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına dayanan çeşitli analitik metotları kapsamaktadır. Çeşitli elektrik sinyallerine dayanan bu elektrokimyasal teknikler; kronoamperometri (zaman-akım), potansiyometri, kronokulometri (zaman-yük), elektrogravimetri ve voltametri (potansiyel-akım) gibi tekniklerdir. Bu teknikler arasında yer alan voltametri tekniği, yüksek hassasiyete sahip, ağır metal kirliliğinin yerinde tanımlanması ve tespiti için uygulanabilen bir elektrokimyasal yöntemdir (Pujol ve ark., 2014).

1.6. Voltametri Tekniği

Analitik bir tekniğin yararlı olabilmesi için en önemli özellikler duyarlılık, doğruluk, numune hazırlama kolaylığı ve maliyettir (Bott, 1995). Voltametik teknikler, çeşitli ağır metal iyonlarının belirlenmesinde ve ölçülmesinde yüksek doğruluk ve duyarlılığa sahip olmaları nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teknikler, arka plan akımını kısmen bastırmak ve tayin sınırını geliştirmek için tercih edilmektedir (Bansod ve ark., 2017). Voltametri tekniği, elektroaktif organik ve inorganik maddeleri belirlemek için kullanılan elektroanalitik bir tekniktir. Voltametrde, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, elektrokimyasal bir hücreye potansiyel uygulanmakta ve akım bu potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir (Choudhary ve ark., 2017). Başka bir deyişle, analizde kullanılan elektrotlar arasında uygulama potansiyele karşılık, çözeltiden geçen akımın ölçüldüğu bir tekniktir (Bott, 1995). Uygulanan potansiyel (E), elektrodun indirgenme veya yükseltgenme gücünü, başka bir deyişle elektroaktif türlerin konsantrasyonunu kontrol etmektedir. Ortaya çıkan akım ise elektrot yüzeyinde bir yükseltgenme veya indirgenme meydana geldiğinde gerçekleşen elektron akışının veya transferinin bir ölçüsü olmaktadır. Voltametrde akım, faradayik akım ve faradayik olmayan akım şeklinde iki türdür.

Gelişmiş voltametik tekniklerin çalışma prensiplerini anlayabilmek için klasik yöntemlerinkini bilmek gerekmektedir. Yapılan analizde kullanılan polarize elektrotlarla, çözeltide bulunan yükseltgenen tür (O) arasında elektrot yüzeyinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir:



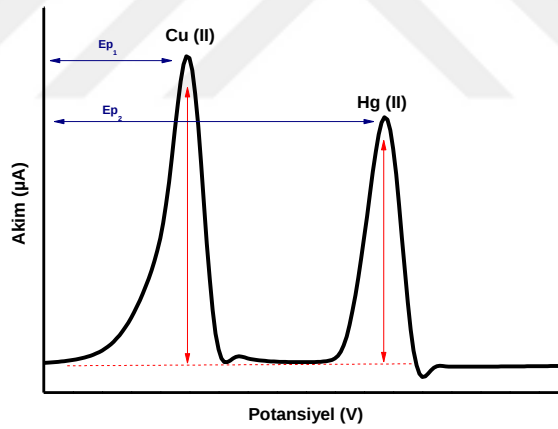
Bir elektrokimyasal reaksiyonun indirgenme potansiyeli, çözelti içindeki indirgenen ve yükseltgenen kimyasal türlerin standart elektrot potansiyeli, sıcaklığı ve aktiviteleri (genellikle konsantrasyonlarla ölçeklenir) Nernst eşitliği ile ilişkilendirilmektedir (Choudhary ve ark., 2017).

Nernst denklemine göre,

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{C_R}{C_O} \quad (1.3)$$

C_O ve C_R , elektroaktif türlerin yükseltegenen ve indirgenen formlarının konsantrasyonları olurken; n , elektrot yüzeyinde (25 °C) gerçekleşen reaksiyondaki transfer edilen elektronların sayısını ifade etmektedir. Türlerin oksidasyon durumundaki değişimi, redoks reaksiyon hızının ölçüsü olan faradayik akıma neden olmaktadır. Faradayik akım, kütle taşınımı ve yük aktarımına bağlıdır. Kütle taşınımı, çözeltinin kütlelerinden elektroda hareket eden türlerin hızıdır. Yük aktarımı ise elektronların elektrottan çözeltiye geçiş hızıdır.

Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiği “voltamogram” olarak adlandırılmakta ve reaksiyondaki türler hakkında nicel ve nitel bilgi almak için kullanılmaktadır (Choudhary ve ark., 2017). Pik potansiyeli (E_p) nitel bilgi sağlarken, numunede bulunan türlerin konsantrasyonunu belirlemek için pik yüksekliği (i_p) kullanılmaktadır (Şekil 1.4). Dalga ya da pik şeklinde elde edilen voltamogramlar elektrot reaksiyonundaki süreçlere bağlıdır. Ayrıca kural olarak, katodik akımlar her zaman pozitif olarak kabul edilirken, anodik akımlar negatif olarak kabul edilmektedir.

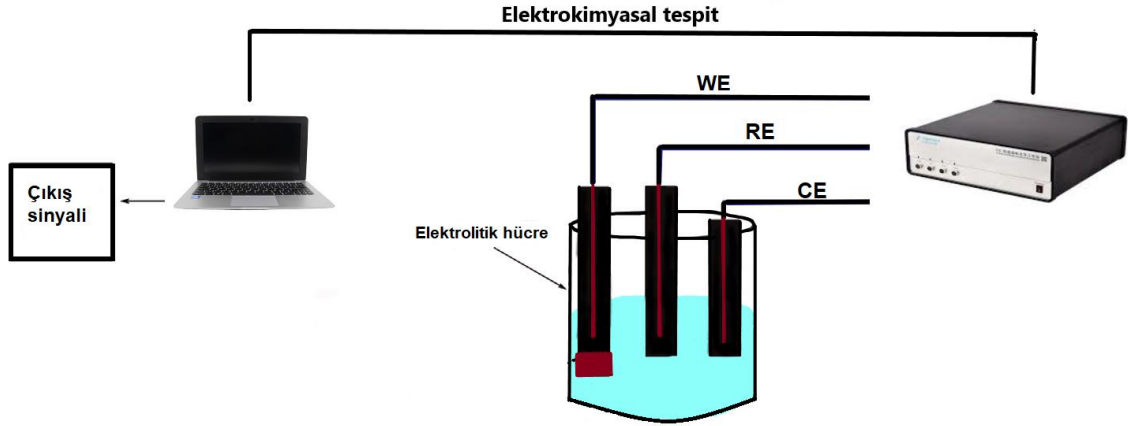


Şekil 1.4. Tipik bir voltamogram.

1.7. Voltametrinin Temel Prensipleri

Ağır metallerin elektrokimyasal tespiti için deney düzeneği genellikle bir iyonik iletken (elektrolit) ve elektronik iletken (elektrot) içeren bir elektrolitik hücreden oluşmaktadır (Şekil 1.5). Hücre potansiyeli, elektrot ve elektrolit arayüzünde ölçülmektedir. Ağır metal iyonu içeren sulu çözelti, hücre içerisindeki elektronların veya iyonların akışını sağlayarak, bir elektrolit olarak işlev görmektedir.

Elektrokimyasal bir çalışmada, sabit tutulması gereken çeşitli sistem değişkenlerini göz önünde bulundurarak bir uyarma sinyali sağlamak ve kimyasal çözeltideki cevabı ölçmek için harici bir güç kaynağı kullanılmaktadır (Bansod ve ark., 2017). Hücrede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesine yardımcı olmaktadır (Choudhary ve ark., 2017).



Şekil 1.5. Elektrokimyasal ağır metal tayini için kullanılan deney düzeneği.

Voltametrik hücreler: Voltametrik tayinler 5-50 mL hacimli cam, kuartz ya da teflondan yapılan kapalı bir hücrede yürütülmektedir. Hücreler, elektrolit çözeltisine daldırılmış üç elektrotlu (çalışma, referans ve karşıt) sistemden oluşmaktadır.

Elektrotlar: Düşük çözelti direncine sahip çözeltilerde, elektrot potansiyelini ölçmek için çalışma (WE) ve referans (RE) elektrotlarına sahip iki elektrotlu hücre düzeneği kullanılırken; düşük iletkenliğe sahip sulu olmayan çözeltileri içeren daha büyük çözelti direncine sahip olan elektrokimyasal deneylerde ise çalışma (WE), referans (RE) ve karşıt (CE) elektrotlara sahip olan üç elektrotlu hücre düzeneği kullanılmaktadır. Ağır metallerin tespiti için kullanılan bu elektrotların basit ve taşınabilir olması, tekniğin etkili ve yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Voltametri tekniğinde; çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında değeri zamanla değişen potansiyele karşın, çalışma elektrodu ile karşıt elektrotlar arasındaki akım ölçülmektedir.

- **Referans elektrot (RE):** Referans elektrot kararlı, sabit ve tekrarlanabilir bir potansiyel (numune bileşiminden bağımsız olarak) değerine sahip olan ve ideal polarize olmayan bir elektrottur. Her zaman anottur ve üzerinden akım geçmemesi için çok

yüksek dirence sahiptir. Çünkü akımın geçmesi potansiyelini değiştirmektedir. Çalışma ve karşıt elektrot arasındaki voltajı ölçerek, çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmek için kullanılmaktadır. Ag/AgCl veya Hg/Hg₂Cl₂ gibi referans elektrotları, potansiyel değişikliklere karşı bir tür tampon görevi göstermektedir. Numune çözeltisinin kirlenmesini en aza indirmek için, referans elektrot numuneden bir ara köprü ile ayrılmaktadır (Şekil 1.6b).

- **Karşıt elektrot (CE):** Genellikle platin tel veya grafit çubuk gibi inert iletken malzemeden oluşan ve genellikle akım taşıyan, yani elektriğin, sinyal kaynağından çıkarak çözelti içinden geçmesiyle çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Akımın, elektrokimyasal hücre içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamaktadır. Ölçülen potansiyelin büyüklüğünü belirlemede hiçbir rol oynamamaktadır. Ayrıca, bazı cam ayırıcılar tarafından çalışma elektrodundan ayrı bir bölüme yerleştirilmekte ve malzemesi çalışma elektrodunu etkilemeyecek şekilde seçilmektedir. Akım, çalışma ve karşıt elektrotlar arasında ölçülmektedir (Şekil 1.6c).

- **Çalışma elektrodu (WE):** Elektrolitik hücrede çeşitli yarı reaksiyonlar meydana gelmekte ve ilgili yarı reaksiyonlardan biri genellikle çalışma elektrodunda (WE) bulunmaktadır. Çalışma elektrodu, ilgili reaksiyonun meydana geldiği, elektrot yüzeyinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrottur. Ölçüm esnasında elektrolit/elektrot arayüzündeki potansiyeli değişen elektrottur. Bu elektrotlar genellikle altın, cıva, platin, gümüş, karbon gibi iletken malzemelerden oluşmaktadır. Genel olarak, polarizasyon etkisini artırmak için, voltametrde kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanları küçük tutulmakta; çoğunlukla birkaç milimetre kare, mikrometre kare veya daha küçük olan mikro elektrotlar olmaktadır. Bu elektrotlar, yüksek sinyal/gürültü oranı sağlamak ve analit tüketimini en aza indirmektedir. Bunun yanı sıra, tekrarlanabilir yanıtlarda sağlamaktadır (Şekil 1.6a).

- **Modifiye Elektrotlar:** Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının duyarlılığı hedef analitlerin hassas ve seçici olarak belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu sebeple, duyarlılığı ve seçiciliği arttırmak için çalışma elektrodu seçici türlerle modifiye edilmektedir.

Son yıllarda, benzersiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle birçok alanda büyük ilgi gören nanomalzemeler, elektrokimyasal nanosensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Seçiciliği ve duyarlılığı arttırmak için nanomalzemelerle modifiye edilen elektrotlar ile çok düşük konsantrasyonlardaki çeşitli analitlerin tayininde başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Wang ve ark., 2007; Renock ve Voorhis, 2017). Nanomalzemeler kullanılarak yapılan bu modifikasyonlarla; uygun maliyetli, çevre dostu, son derece hassas ve seçici elektrotlar geliştirmek için çaba gösterilmektedir. Geniş yüzey alanı ve nanomalzemelerin olağanüstü kuantum mekaniği özellikleri, nanomalzemeleri elektrot modifikasyonu için iyi bir elektron aracısı ve gelecek vaat eden malzemeler haline getirmektedir (Waheed ve ark., 2018). Camı karbon, grafen, karbon nanotüp, karbon elyaflar ve ekran baskılı elektrotlar (SPEs) gibi çeşitli karbon malzemeler ağır metal iyonu tespiti için kullanılmaktadır (Foster ve ark., 2015; Economou, 2018). Özellikle nanomateryal temelli metaller, metal oksitler, karbonlu metaller ve bunların kompozitleri, ağır metallerin elektrokimyasal tayininde en yaygın kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler; geniş spesifik yüzey alanı, çok sayıda aktif bölge, yüksek elektronik iletkenlik, kimyasal kararlılık, seçicilik ve tekrarlanabilirlik gibi muazzam özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir (Lu ve ark., 2018).

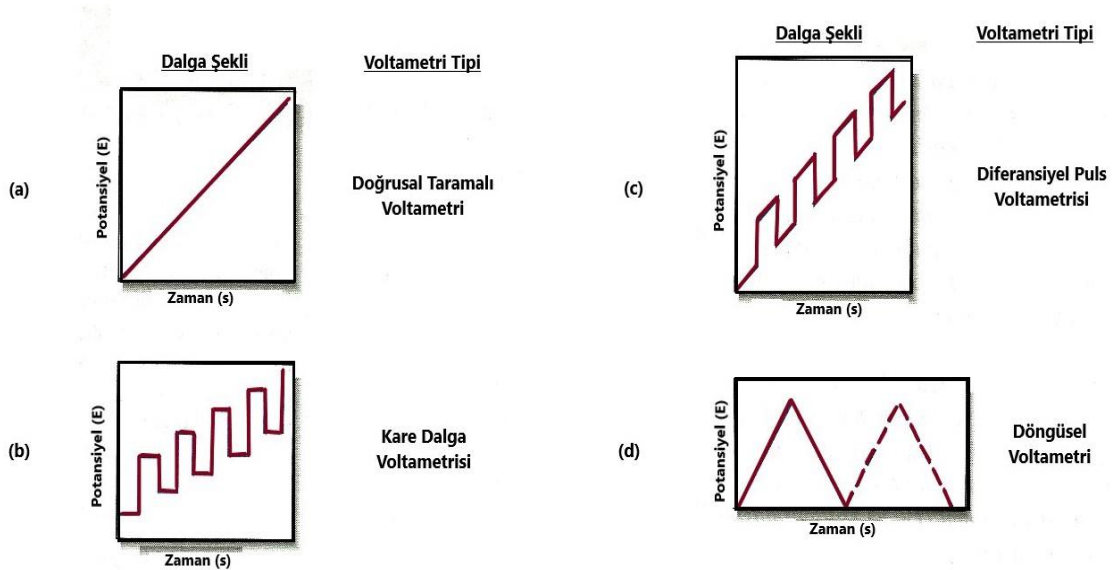


Şekil 1.6. Voltametri tekniğinde kullanılan elektrotlar (a) Çalışma elektrodu (b) Referans elektrodu (c) Karşıt elektrot.

1.8. Voltametrizde Uyarma Sinyalleri

Tüm voltametrik tekniklerde, elektrokimyasal bir hücrede çalışma elektroduna farklı potansiyel-zaman fonksiyonu uygulanabilmekte ve bu potansiyel uyarma sinyali olarak adlandırılmaktadır. Elektrodun farklı potansiyel değerleri için, akım cevapları ölçülmektedir. Uyarma sinyali dalga biçimindedir ve çalışma elektrodu üzerine uygulanan dalga şekli, voltametrik tekniğin sınıflandırmasını vermektedir. Ayrıca, çeşitli dalga formları uygulanarak faradayik ve faradayik olmayan (kapasitatif) akımlar arasında daha iyi ayrımlar elde edilmektedir, bu da daha iyi duyarlılık ve tayin sınırı ile sonuçlanmaktadır. Elde edilen I-E eğrisinin ölçülebilmesi için farklı voltametrik teknikler kullanılmaktadır. En yaygın voltametrik teknikler (Şekil 1.7); Döngüsel voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV), doğrusal sıyırma voltametrisi (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) şeklindedir (Silva ve ark., 2014). Bu teknikler arasındaki fark, dalga formlarının süresi ile ilgilidir (Osteryoung, 1985). Bu teknikler arasında diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) en iyi duyarlılığa sahip tekniklerdir.

Voltametrik analiz için tayin aralığı, ppb ile ppm aralığında veya daha yüksek konsantrasyonlara kadar değişebilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda diferansiyel puls voltametrisi veya kare dalga voltametrisi ile doğrudan ölçüm yapmak mümkündür. Daha düşük konsantrasyonlarda ise voltametrik analiz, sıyırma tekniği ile önderiştirme adımı uygulanarak zenginleştirilmektir (Bott, 1995).

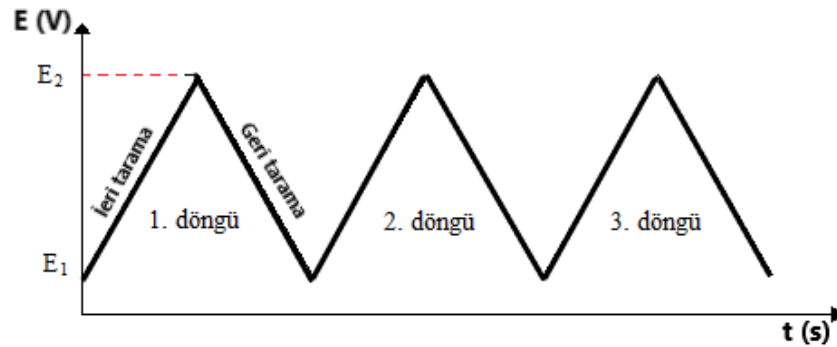


Şekil 1.7. Voltametrizde kullanılan gerilim ve zaman uyarma sinyalleri.

1.8.1. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), analitik kimyada yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Diğer voltametrik tekniklerden farklı olarak, çözelti-elektrot ara yüzeyindeki ve çözeltideki elektroaktif türlerin nicel olarak belirlenmesi için nadiren kullanılmakta olup, genellikle yükseltgenme/indirgenme reaksiyon mekanizmalarının ve ara ürünlerin belirlenmesi ve analitik süreçlerin optimizasyonu için kullanılmaktadır.

Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak taranmakta ve bu potansiyel tarama işlemi döngüsel olmaktadır. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılmaktadır. Çalışma elektroduna belirli bir tarama hızı ile hem ileri hem de geri yönde belirli bir potansiyel (E_1 değerinden E_2 değerine) uygulanarak, akım değişimi gözlenmektedir (Şekil 1.8). Taramanın yönü çevrilerek çoğunlukla aynı hızla E_2 değerinden E_1 değerine ulaşılmaktadır. Analize bağlı olarak tarama bir tam döngü, kısmi bir döngü veya çoklu döngü ile defalarca yapılabilmektedir (Settle, 1997). Potansiyel taraması sırasında, potansiyostat, uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçmektedir.



Şekil 1.8. Döngüsel voltametri tarama döngüsü.

Hücrede oluşan akımın, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri döngüsel voltamogram olarak adlandırılmaktadır. Döngüsel voltamogram, çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrenin zamana bağlı bir fonksiyonudur. Bu voltamogramların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme yada yükseltgenme ile ürünlerinin kararlı

olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkün olmaktadır (Choudhary ve ark., 2017).

1.8.2. Sıyırma voltametrisi (SV)

Voltametrik sıyırma tekniği, duyarlılığın gerekli olduğu birçok analitik uygulama için sıklıkla kullanılan köklü ve önemli bir elektrokimyasal tekniktir (Yue ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2020). Metallerin, metal komplekslerinin ve organik maddelerin düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesine imkan sağlaması, bu tekniği ağır metallerin analizi için önemli bir teknik haline getirmektedir (Uchida ve ark., 2019). Ağır metal tayini için kullanılan voltametrik sıyırma tekniklerinin avantajları şunlardır (Odobasic, 2016):

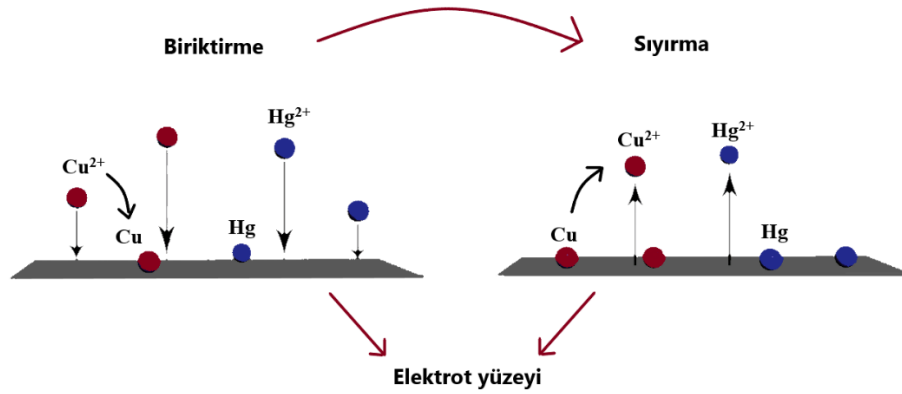
- Yüksek seçicilik, yüksek duyarlılık, düşük tayin limitleri ve tekrarlanabilirlik,
- Çoklu metal iyonlarının eş zamanlı analiz imkanı,
- Düşük maliyet ve işlem kolaylığıdır.

Sıyırma voltametri tekniğinin en büyük avantajı, düşük (10^{-10} M seviyesine kadar) tayin limitleridir (Uchida ve ark., 2019). Tüm bu avantajlarıyla basit, hızlı ve en çok tercih edilen ultra hassas tekniklerden biridir (Abollino ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2020). Birim konsantrasyon başına büyük faradayik akımlar düşük tayin sınırlarına neden olmaktadır. Tekniğin ana dezavantajları ise numunede girişime yol açabilecek türlerin varlığında, pik çakışması ve arka plan akımında değişkenliğe yol açan elektrot kirlenmesidir. Birçok durumda, bu eksikliklerin her ikisi de uygun çalışma elektrodu (WE) ve çalışma koşullarının seçimi ile aşılabilmektedir (Abollino ve ark., 2018).

Elektroanalitik sıyırma; atomların, iyonların veya bileşiklerin bir elektrot yüzeyinden indirgenerek ya da yükseltgenerek uzaklaştırılması anlamına gelmektedir. Elektroanalitik sıyırma teknikleri, biriktirme (önderiştirme) ve sıyırma adımı (Şekil 1.9) olmak üzere iki adımdan oluşmaktadır (Yue ve ark., 2012; Lu ve ark., 2018).

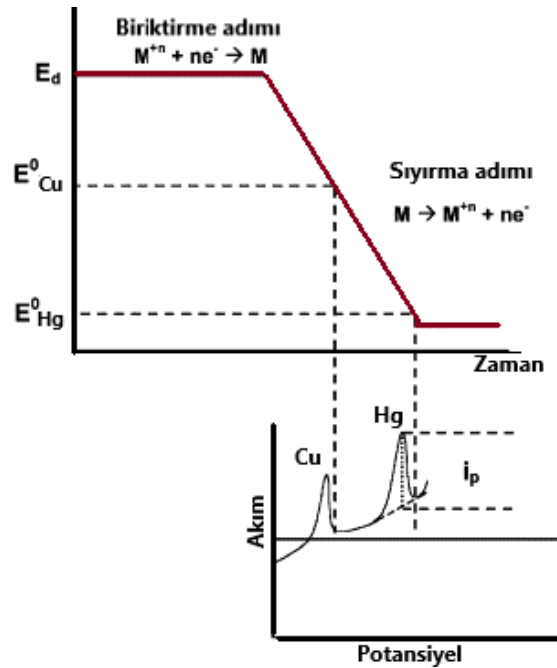
(i) Birinci adımda, incelenen analit, tayin limitini düşürmek ve yöntemin duyarlılığını artırmak için sabit bir potansiyelin uygulanmasıyla elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak çöktürülmekte veya biriktirilmektedir.

(ii) İkinci adımda ise incelenen analit elektrot yüzeyinden bir voltametrik teknik ile sıyırılmaktadır (Lovrić, 2010).



Şekil 1.9. Ağır metal tayini için sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma adımlarının şematik gösterimi.

Şekil 2.0’de biriktirme ve sıyırma analizi mekanizması daha detaylı açıklanmaktadır (Zheng ve ark., 2013; Ting ve ark., 2015). İlk adım, modifiye yüzey ile ağır metal iyonu M^{+n} arasındaki açık devrede kompleks oluşumu içermektedir. İkinci adım, negatif potansiyel altında kapalı devrede biriken M^{+n} iyonlarının M^0 ’a indirgenmesini göstermektedir. Üçüncü adım, pozitif potansiyellere doğru taranarak, M^0 ’ın elektrokimyasal olarak kapalı devrede çözelti içine geri sıyrıldığı sıyırma adımıdır. Elde edilen sıyırma pikinin, biriktirme çözeltisindeki M^{+n} miktarı ile orantılı olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.0. Sıyırma voltametrisi potansiyel-zaman grafiği ve potansiyel-akım grafiği.

- **Biriktirme adımı:** Sıyırma teknikleri, elektrot yüzeyinde istenilen analiti biriktiren önderiştirme adımı nedeniyle, genellikle diğer voltametrik tekniklerden daha hassastır. İstenilen analit, tayin limitini düşürmek ve yöntemin duyarlılığını artırmak için elektrot yüzeyine biriktirilmektedir. İlk adım olan önderiştirme adımı analit, kullanılan sıyırma tekniğine bağlı olarak elektrobiriktirme veya fiziksel adsorpsiyon yoluyla biriktirilmektedir. Adsorpsiyon, kompleksler üretmek ve ağır metal katyonlarını sıfır değerlikli metallere indirgemek için, çalışma elektrot (WE) yüzeyindeki uygun ligandlar ve ağır metal katyonları arasında gerçekleşen bir reaksiyondur. Önderiştirme aşamasında, istenilen analit, sabit bir potansiyelde bir elektrot yüzeyinde biriktirilmektedir. Bu potansiyele “**biriktirme potansiyeli**”, birikimin gerçekleştiği zamana ise “**biriktirme süresi**” denilmektedir.

- **Sıyırma adımı:** Sıyırma adımı, eser metaller iyonik formlarına yükseltgenerek çözeltiye geçerler.



Sıyırma aşamasında kaydedilen voltamogramlar ve çözelti yapısı ile ilgili analitik bilgiler, biriktirilen analitin yükseltgendiği veya indirgendiği sıyırma adımı elde edilmektedir. Bu adım sırasında kaydedilen yanıt, analitin elektrot yüzeyindeki veya numune çözeltisindeki konsantrasyonu ile orantılıdır. Analit biriktirildikten sonra çalışma elektrodunun potansiyeline bağlı olarak, analitik sinyal farkı potansiyometrik veya voltametrik teknikler (doğrusal tarama, normal puls, diferansiyel puls veya kare dalga voltametrisi gibi) ile belirlenmektedir. Tüm bu elektrokimyasal tekniklerde, analit elektrot yüzeyinden sıyılmakta ve buna karşılık gelen faradayik akım, kaydedilen voltamogramla mevcut analit konsantrasyonunu belirlemektedir (Ozkan, 2009).

Sıyırma voltametrisinde (SV) koşul, iki bağımsız doğrusal ilişkinin olmasıdır. Birincisi, biriken maddenin aktivitesi ile numunedeki analit konsantrasyonu arasında, ikincisi ise maksimum sıyırma akımı ile biriken maddenin aktivitesi arasındadır. Bu nedenle, maksimum sıyırma akımı ile analit konsantrasyonu arasında kümülatif doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle, sıyırma voltametrisi genellikle ağır metal iyonlarının analizinde kullanılmaktadır (Lovrić, 2010).

Sıyırma voltametrisinin farklı türlerinde analizler temel olarak önderiştirme ve sıyırma adımlarına bağlıdır. Üç çeşit sıyırma voltametri tekniği bulunmaktadır; bunlar, anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik sıyırma voltametrisi (KSV) ve adsorptif sıyırma voltametrisidir (AdSV). Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ve katodik sıyırma voltametrisi (KSV), analitin elektrot yüzeyi üzerinde belirli bir süre boyunca uygun bir potansiyelin uygulandığı önderiştirme adımını ve sonrasında sıyırma adımını gerektirmektedir. Öte yandan, adsorptif sıyırma voltametrisinde (AdSV) analit, elektrot ile fiziksel veya kimyasal etkileşimler yoluyla elektrot yüzeyine adsorplanmaktadır. Her üç yöntemde de analiz, uygulanan potansiyelin zamana göre doğrusal, istenen reaksiyona bağlı olarak negatif veya pozitif bir değere değiştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir (Uchida ve ark., 2019).

$$E(t) = \pm vt + E(t = 0) \quad (1.5)$$

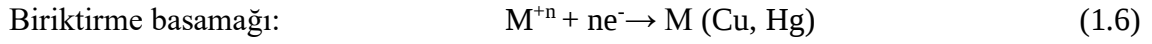
Hem anodik hem de katodik sıyırma voltametrisinde sıyırma pik yükseklikleri metallerin konsantrasyonunu belirlerken, pik potansiyelleri numunedeki metallerin tanımlanmasına yardımcı olmaktadır. Pik akımı, biriktirme ve sıyırma adımlarının parametrelerine, metal iyonunun ve elektrot geometrisinin özelliklerine bağlıdır. Sıyırma voltametrisi ile kaydedilen yanıt, analitin pik potansiyeli ile analitin kimliğini, pik akımı ve eğri altındaki yük ile analitin konsantrasyonu gibi analitik bilgileri elde etmek için kullanılmaktadır.

1.8.2.1. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)

Anodik sıyırma voltametrisi, düşük tayin limitleri ile aynı anda birden fazla ağır metal iyonunu tespit edebildiğinden, ortamdaki ağır metal iyonları gibi elektroaktif türlerin kantitatif analizi için yaygın olarak kullanılan güçlü bir elektrokimyasal tekniktir (Bansod ve ark., 2017; Zhai ve ark., 2018). Bu teknik ile gerçekleştirilen analiz, belirli zaman aralıklarında indirgenme potansiyelinin uygulanıp, çalışma elektrodu üzerinde indirgenen metal türlerinin biriktirilmesi ile yapılmaktadır. Yeterli bir negatif potansiyelin belirli bir süre boyunca uygulanmasıyla, numune çözeltisindeki metal iyonlarının çalışma elektrodu üzerinde önderiştirilmesi yapılmaktadır. Daha sonra elektrot potansiyeli, pozitif potansiyele doğru taranmakta ve metal iyonları elektrot yüzeyinde yükseltgenmektedir (Yue ve ark., 2012; Choudhary ve ark., 2017). Genel

olarak bu teknik, çalışma elektrodunun biriktirme adımı sırasında katot, sıyırma adımı sırasında anot olarak görev yaptığı sıyırma tekniğidir.

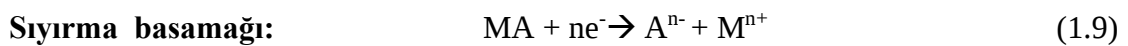
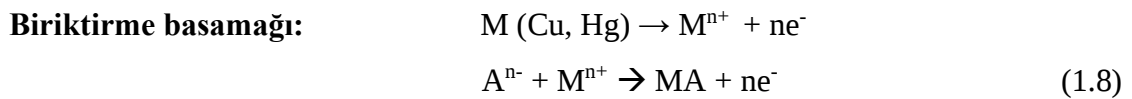
Aşağıdaki tepkimede gerçekleşen adımlar görülmektedir;



1.8.2.2. Katodik sıyırma voltametri (KSV)

Katodik sıyırma voltametri, elektrot yüzeyi üzerinde çözünmeyen bir katyon oluşturan inorganik bileşiklerin iyonik türlerini belirlemek için kullanılan elektroanalitik bir tekniktir. Bu teknik, çalışma elektrodunun biriktirme adımı sırasında anot, sıyırma adımı sırasında ise katot olarak görev yaptığı sıyırma tekniğidir. Katodik sıyırma voltametri tekniği ile camsı karbon, platin ve bor katkılı elmas elektrotları içeren birçok elektrot kullanılabilmektedir. KSV'nin biriktirme adımı, analizi yapılacak maddeye pozitif bir potansiyelin uygulanmasıyla, elektrot yüzeyinde yükseltgenerek çözünmeyen bir film oluşturduğu adımdır. Analitin katodik birikiminden sonra, potansiyel negatife doğru taranarak, az çözünen katyonun bileşimindeki metal iyonunun indirgenmesine ilişkin sıyırma işlemi gerçekleştirilmektedir (Yue ve ark., 2012; Choudhary ve ark., 2017).

Biriktirme adımındaki reaksiyon aşağıdaki gibidir;



(M: Cu, Hg vb.)

1.8.2.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV)

Adsorptif sıyırma voltametrisi, anodik ve katodik sıyırma tekniklerine oldukça benzemektedir, fakat önderiştirme aşaması farklıdır. AdSV'deki önderiştirme adımı, analitin elektrot yüzeyinde elektrolitik olmayan adsorpsiyonundan oluşmaktadır. Adsorpsiyon potansiyeli, adsorpsiyon verimliliğini belirlediğinden dikkatli bir şekilde seçilmelidir; çoğu durumda, analitin indirgenme potansiyelinden biraz daha pozitif veya yükseltgenme potansiyelinden biraz daha negatif olmaktadır. Sıyırma adımı, analit için gerçekleşen reaksiyona (indirgenme veya yükseltgenme) bağlı olarak daha negatif veya pozitif potansiyele doğru bir taramadan oluşmaktadır. Ortaya çıkan akım ise analitin redoks işlemi veya başka bir tür işlem ile ölçülmektedir (Choudhary ve ark., 2017; Abollino ve ark., 2018).

Adsorptif biriktirme, kısa adsorpsiyon süreleri ile çok etkili bir önderiştirme ile sonuçlanmakta, bu da hızlı ve son derece hassas ölçümlere izin vermektedir. AdSV'de tayin limiti genellikle 10^{-9} ila 10^{-11} mol L⁻¹ düzeyindedir (Abollino ve ark., 2018).

1.8.3. Puls voltametrisi

Duyarlılığı arttırmak için, yıllar boyunca birçok puls tekniği denenmiştir. Puls voltametri teknikleri, voltametrik ölçümlerin tayin sınırlarını düşürmeyi amaçlamaktadır. Bu teknikler çok düşük bir tayin limiti, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahiptir. Bu teknikler, faradayik ve faradayik olmayan akımlar arasındaki oranın önemli derece artırılmasıyla, 10^{-8} M'a kadar düşük derişimlerde tayini mümkün kılmaktadır (Wang, 2006; Choudhary ve ark., 2017).

Puls voltametri tekniklerinde, uygulanan potansiyel adımlarına karşı oluşan akımın örneklenmesi temeline dayanarak analiz yapılmaktadır. Bu teknikler normal puls, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrisi şeklindedir. Bu puls voltametri teknikleri arasındaki fark, dalga formlarıdır. Diferansiyel puls ve kare dalga voltametrisi, ağır metal analizine uygun yüksek duyarlılıkları nedeniyle en sık kullanılan puls voltametrisinin iki tipidir (Bard ve Faulkner, 2001).

1.8.3.1. Normal puls voltametrisi (NPV)

Normal puls voltametrisi (NPV), akımın doğrudan kaydedilmesi ile yapılan klasik bir puls voltametri ölçüm metodudur. Sabit bir süre boyunca ardışık eklemelerle uygulanan bir dizi artan genliğe sahip kare dalga pulsları, çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Pulslar arasında, elektrot, analit reaksiyonunun meydana gelmediği sabit bir potansiyelde tutulmaktadır. Pulsun genliği her eklemeye doğrusal olarak artmaktadır. Akım değerleri uygulanan pulsun sonuna doğru, yani yükleme akımının sifıra yaklaştığı durumda yaklaşık 40 ms olarak ölçülmektedir. Ek olarak, kısa puls süresi nedeniyle difüzyon tabakası ince olmakta ve dolayısıyla faradayik akım artmaktadır. Akım değerlerinin potansiyele karşı grafiğe geçirilmesiyle, ortaya çıkan voltamogram sigmoidal bir şekle sahip olmaktadır (Wang, 2006).

1.8.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV), organik ve inorganik türlerin eser seviyelerini ölçmek için en çok kullanılan elektroanalitik tekniklerden biridir. Bu teknik, diğer voltametrik tekniklere kıyasla daha yüksek duyarlılık sağlamakla beraber, önemli ölçüde daha düşük tayin limitlerine sahiptir. Ayrıca, sıyırma pikleri arasında daha iyi bir ayırım sağladığı için, birden çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. DPV, sabit genliğe sahip bir pulsun zamanın bir fonksiyonu olarak uygulanması ile akımın ölçümüne dayanan bir tekniktir. Doğrusal olarak artmakta olan potansiyel üzerine bindirilmiş herbiri yaklaşık 50 ms'lik bir süreye sahip olan sabit büyüklükteki pulslar (dE/dt), çalışma elektroduna belirli bir süre uygulanmaktadır. Akım sabit bir süre boyunca, puls uygulanmasından hemen önce (i_1) ve pulsun sonuna doğru (i_2) olmak üzere iki kez ölçülmektedir (Shahrokhian ve Saberi, 2007). Bu ölçülen iki akım arasındaki fark [$\Delta i_{puls} = i(t_2) - i(t_1)$], uygulanan potansiyele karşı çizilmekte ve diferansiyel puls voltamogramını vermektedir. Elde edilen voltamogram, analitlerin konsantrasyonu ile doğru orantılı olan sıyırma piklerinden oluşmaktadır (Wang, 2006; Choudhary ve ark., 2017). Diferansiyel puls ölçümleri sonucunda ortaya çıkan voltamogramın pik şeklinde olması, yükseltgenme potansiyelleri yakın olan türlerin birbirinden ayrıldığına bir göstergesidir. Ayrıca bu voltametrik teknik, kimyasal analiz yapılırken kapasitif/arka plan akımının azaltılmasına yardımcı olmaktadır (Catrinck ve ark., 2015).

1.8.3.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi (SWV), elektrot yüzeyindeki adsorplanan elektroaktif organik moleküllerin belirlenmesi için en iyi elektroanalitik tekniktir. Bu teknik, yüksek duyarlılık ve düşük arka plan akımları gibi birçok avantaja sahiptir (Choudhary ve ark., 2017). Tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M kadar düşük değerlerdedir. Tekniğin en büyük avantajı, hızlı olmasıdır. Bu hız, deney tekrarına izin vermekte ve sinyal gürültü oranını arttırmaktadır.

Kare dalga voltametrisi, geniş genlikli, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin simetrik kare dalga formunda olduğu bir tür elektrokimyasal tekniktir. Bu teknikte, doğrusal olarak taranan kare dalganın genliği her zaman sabittir. Elde edilen akım, ileri yönde uygulanan pulsun bitişi (t_1 'de) ve geri yönde uygulanan pulsun bitişinde (t_2 'de) olmak üzere, her kare dalga döngüsü sırasında iki kez ölçülmektedir. Elde edilen net akım, iki akım arasındaki fark olmaktadır. İki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak çizilmekte, bu da kare dalga voltamogramını vermektedir (Wang, 2006; Choudhary ve ark., 2017).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ting ve ark., çalışmalarında grafen kuantum noktaları (GQD'ler) ve altın nanopartiküllerden (AuNP'ler) yeni bir kompozit sentezleyerek, ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} ve Hg^{2+}) elektrokimyasal tayininde kullanmışlardır. GQD-AuNP elektrodu ile Cu^{2+} ve Hg^{2+} için tayin limitlerini sırasıyla 0,05 nM ve 0,02 nM, duyarlılığı ise 3,69 $\mu\text{A/nM}$ ve 2,47 $\mu\text{A nM}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Ting ve ark., 2015).

Bernalte E. ve ark., geliştirdikleri ekran baskılı altın elektrot (Au SPE/GCE) ile kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanarak sudaki ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+}) elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Elektrodun, doğrusal aralık (5-300 $\mu\text{g L}^{-1}$), tayin limiti (Cu^{2+} için 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, Hg^{2+} için 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb^{2+} için 2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$), tekrarlanabilirlik ve stabilite açısından değerlendirildiğinde analitik performansının oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir (Bernalte ve ark., 2019).

Zhu ve ark., çalışmalarında kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+}) eş zamanlı tayini için Ti_3C_2 (Alk- Ti_3C_2) modifiye elektrodu ile Ti_3C_2 modifiye elektrodunu karşılaştırmışlardır. Alk- Ti_3C_2 modifiye elektrodunun, benzersiz morfoloji ve yüzey kimyası özellikleri nedeniyle, Ti_3C_2 modifiye elektroda göre duyarlılığının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Alk- Ti_3C_2 elektrodu ile Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} için tayin limitlerini sırasıyla 0,032 μM , 0,130 μM , 0,098 μM ve 0,041 μM olarak bulmuşlardır (Zhu ve ark., 2017).

Shah ve ark., geliştirdikleri 1-fenil-N-(piridin-2-ilmetil) etanamin elektrodu (PPE-GCE) ile kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWV) kullanarak Hg^{2+} ve Cd^{2+} 'un elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen elektrodun düşük tayin limiti (Hg^{2+} için 0,1 nM ve Cd^{2+} için 0,8 nM) ve geniş doğrusal çalışma aralığı (Hg^{2+} için 1.52 nM-2.5 μM ve Cd^{2+} için 2 nM-100 nM) ile ağır metal iyonlarını tayin etmek için umut verici bir elektrot olduğunu belirtmişlerdir (Shah ve ark., 2017).

Fomo ve ark., geliştirdikleri kobalt ftalosiyanın modifiye camısı karbon elektrot (CoPc/GCE) ile sudaki ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+}) elektrokimyasal tayinini, diferansiyel puls sıyırma voltametri (DPSV) tekniği kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen elektrot ile geniş doğrusal çalışma aralığı (0-1 mM), yüksek duyarlılık (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 215,82 $\mu\text{A mM}^{-1}$, 866,23 $\mu\text{A mM}^{-1}$, 1979,48 $\mu\text{A mM}^{-1}$ ve 204,50 $\mu\text{A mM}^{-1}$) ve düşük tayin limiti (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 327,71 nM, 81,94 nM, 55,87 nM ve 347,06 nM) elde etmişlerdir.

CoPc/GCE'nin mükemmel performans özelliklerine sahip olduğundan ağır metal iyonlarının elektrokimyasal tayini için uygun bir sensör malzemesi olduğunu belirtmişlerdir (Fomo ve ark., 2018).

Adarakatti ve ark., çalışmalarında ekran baskılı kaliksaren karbon elektrotlarını (SPCCE'ler), çevre numunelerindeki toksik metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+}) tayini için tek kullanımlık elektrokimyasal sensörler olarak geliştirmişlerdir. Bu elektrot ile geniş doğrusal çalışma aralığı ($100\text{--}2400 \mu\text{g L}^{-1}$) ve düşük tayin limiti (Cu^{2+} için $40 \mu\text{g L}^{-1}$, Hg^{2+} için $48 \mu\text{g L}^{-1}$ ve Pb^{2+} için $38 \mu\text{g L}^{-1}$) elde etmişlerdir. Ayrıca, SPCCE'lerin endüstriyel alanlarda gerçekleştirilen toksik metal iyonlarının tayinlerinde, alternatif bir cihaz olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Shivappa Adarakatti ve ark., 2017).

Gao ve ark., çalışmalarında hidroksiapatit (Hap) ve nasyon nanokompozitleri ile geliştirdikleri elektrodu (HAp-Nasyon/GCE), sudaki ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+}) elektrokimyasal tayininde kullanmışlardır. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile yapılan çalışmalarda Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için doğrusal çalışma aralıklarını $0,1\text{--}10 \mu\text{M}$, tayin limitlerini sırasıyla $0,021 \mu\text{M}$, $0,030 \mu\text{M}$, $0,049 \mu\text{M}$ ve $0,035 \mu\text{M}$ olarak bulmuşlardır (Gao ve ark., 2016).

Muralikrishna ve ark., çalışmalarında L-sistein indirgenmiş grafen oksit (L-cys-rGO) modifiye elektrodu ile çevre numunelerindeki metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+}) elektrokimyasal tayinini diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen elektrot ile geniş doğrusal çalışma aralığı ($0,4\text{--}1,2 \mu\text{M}$) ve düşük tayin limitleri (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla $0,261 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,113 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,416 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,366 \mu\text{g L}^{-1}$) elde etmişlerdir (Muralikrishna ve ark., 2014).

Zhuang ve ark., çalışmalarında silisyum karbür bazlı (3C-SiC) elektrot ile bazı ağır metal iyonlarının elektrokimyasal tayinini anodik sıyırma voltametrisi (ASV) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen elektrodun, Cu^{2+} ve Ag^{2+} için tayin limitini sırasıyla 6 ppb ve 4 ppb olarak bulmuşlar ve eş zamanlı tayinde iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir (Zhuang ve ark., 2014).

Wei ve ark., çalışmalarında $\text{SnO}_2\text{-rGO}$ nanokompozitinin, ağır metal iyonlarının elektrokimyasal olarak tayin edilmesinde hem kalay oksit (SnO_2) hem de grafenin avantajlarına sahip olması sebebiyle umut verici bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir. SnO_2 /indirgenmiş grafen oksit nanokompozit elektrodu ile kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanılarak ağır metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayinleri gerçekleştirilmiştir. Biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, pH değeri gibi

deneysel parametreleri optimize ederek, düşük tayin limitleri (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla $2,269 \times 10^{-4} \mu\text{M}$, $2,789 \times 10^{-4} \mu\text{M}$, $1,839 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ ve $1,015 \times 10^{-4} \mu\text{M}$) ve yüksek duyarlılık (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla $14,98 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, $28,2 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, $18,6 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve $18,4 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$) elde etmişlerdir (Wei ve ark., 2011).

Zuo ve ark., çalışmalarında sentezledikleri piperazin temelli indirgenmiş grafen oksit (NH-rGO) modifiye camı karbon elektrodunu, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile Hg^{2+} 'nın belirlenmesi için elektrokimyasal sensör olarak kullanmışlardır. NH-rGO/GCE'nin, büyük spesifik yüzey alanı, rGO'nun yüksek iletkenliği ve NH'nin yüksek metal kompleks yeteneği nedeniyle geniş doğrusal çalışma aralığı (0,4–12.000 nM) ve düşük tayin limiti (0,2 nM) ile mükemmel analitik performans sergilediğini belirtmişlerdir (Zuo ve ark., 2018).

Gong ve ark., çalışmalarında L-sistein varlığında kadmiyum tellür (CdTe) kuantum noktalarına (QD'ler) ile, Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^{2+} iyonlarının hassas ve seçici tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. CdTe QD'nin diğer referanslarla karşılaştırıldığında, daha ucuz, daha basit, daha hassas ve yüksek stabiliteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Cu^{2+} , Hg^{2+} ve Ag^{2+} için tayin limitlerini sırasıyla $0,088 \text{ ng mL}^{-1}$, $0,063 \text{ ng mL}^{-1}$ ve $0,65 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Gong ve ark., 2016).

Xie ve ark., çalışmalarında geliştirdikleri grafen/ CeO_2 hibrit nanokompozit modifiye elektrodu ile diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) kullanarak, sulu çözeltilerdeki veya atık sulardaki ağır metal iyonlarının düşük konsantrasyonlarda, yüksek duyarlılıkla eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için doğrusal çalışma aralığı 0,2-2,5 μM , tayin limitlerini sırasıyla 0,1636 nM, 0,2771 nM, 0,1057 nM ve 0,1944 nM ve duyarlılıkları ise sırasıyla $10,1134 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, $8,1339 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, $9,4289 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve $6,6886 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Elde edilen sonuçlarda, grafen/ CeO_2 hibrit nanokompozitinin, ağır metal iyonlarını elektrokimyasal olarak tayin etmede hem CeO_2 hem de grafenin avantajlarına sahip olması sebebiyle iyi bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir (Xie ve ark., 2015).

Xing ve ark., çalışmalarında geliştirdikleri azot katkılı grafen (NG) modifiye elektrodu, ağır metal iyonlarının (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+}) diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (DPASV) ile eş zamanlı tayini için kullanmışlardır. Elektrolit pH'ı, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi gibi deneysel parametreleri optimize ederek, tayin limitlerini sırasıyla Cd^{2+} ve Hg^{2+} için 0,05 μM , Pb^{2+} ve Cu^{2+} için ise 0,005 μM olarak elde etmişlerdir. NG/GCE'nin, yüksek seçiciliğe ve uzun vadeli kullanıma sahip

olmasıyla, elektrokimyasal tayin ve elektrokatalitik uygulamalar için gelecek vaat eden bir elektrot adayı olduğunu belirtmişlerdir (Xing ve ark., 2016).

Sang ve ark., çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit üzerinde gümüş nanopartikülleri (AgNPs/rGO) sentezlemişlerdir. AgNPs-rGO/GCE ile ağır metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayinlerini gerçekleştirerek; elektrot ile mükemmel elektrokimyasal aktivite, düşük tayin limiti ve yüksek duyarlılık elde etmişlerdir. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanarak, Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için bireysel tayin limitlerini sırasıyla 0,178 μM , 0,285 μM , 0,141 μM ve 0,254 μM , duyarlılıkları ise sırasıyla 15,66 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, 43,18 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, 48,69 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve 40,06 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Eş zamanlı tayin limitlerini ise Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için sırasıyla 0,171 μM , 0,180 μM , 0,287 μM ve 0,245 μM , duyarlılıkları ise sırasıyla 17,75 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, 26,49 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, 28,52 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve 48,07 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Sang ve ark., 2017).

Kumar ve ark., çalışmalarında indirgenmiş grafen oksit/nikel tungsten (rGO/NiWO_4) nanokompozitini, DPASV ile ağır metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayini için sentezlemişlerdir. NiWO_4 -rGO elektrodu ile Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} için bireysel tayin limitleri sırasıyla $4,43 \times 10^{-10}$ M, $2,8 \times 10^{-10}$ M, $3,8 \times 10^{-10}$ M, $4,7 \times 10^{-10}$ M ve eş zamanlı tayin limitleri ise sırasıyla $2,3 \times 10^{-10}$ M, $2,8 \times 10^{-10}$ M, $1,8 \times 10^{-10}$ M, $1,03 \times 10^{-10}$ M olarak bulmuşlardır (Kumar ve ark., 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda NaH_2PO_4 (%99,5), Na_2HPO_4 ($\geq$ %99,9), NaOH (% 97) ve HCl ($\geq$ % 99), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% 99,9), $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (% 99,9) ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (% 99,9) Sigma-Aldrich'den; NaCH_3COO (% 99,9), CH_3COOH (% 99,7) ve $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (% 99,999) Alfa Aesar'dan temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- **0,1 M Asetat tampon çözeltisi**

CH_3COONa ve CH_3COOH uygun miktarlarda tartılıp, ultra saf su ile çözülür. HCl veya NaOH kullanılarak çözelti pH'ı ayarlanır ve istenilen hacme ultra saf su ile tamamlanır.

- **0,1 M Fosfat tampon çözeltisi**

Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4 uygun miktarlarda tartılarak, ultra saf su ile çözülür. HCl veya NaOH kullanılarak çözelti pH'ı ayarlanır ve istenilen hacme ultra saf su ile tamamlanır.

- **0,1 M HCl çözeltisi**

%37'lik HCl 'den uygun miktarlarda alınarak, istenilen hacme ultra saf su ile tamamlanır.

- **Cu (II) stok çözeltisi**

5 μM Cu (II) stok çözeltisi için bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) metal tuzundan 9,664 mg alınarak, ultra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kaptaki ısı ve ışıktan etkilenmeyecek bir şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki ağır metal çözeltileri ise stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

- **Hg (II) stok çözeltisi**

5 μ M Hg (II) stok çözeltisi için cıva (II) nitrat monohidrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) metal tuzundan 13,705 mg alınarak, ultra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kapta ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerde ağır metal çözeltileri ise stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

- **Pb (II) stok çözeltisi**

5 μ M Pb (II) stok çözeltisi için kurşun (II) nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) metal tuzundan 13,246 mg alınarak, ultra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kapta ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerde ağır metal çözeltileri ise stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

- **Cd (II) stok çözelti**

5 μ M Cd (II) stok çözeltisi için kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) metal tuzundan 12,35 mg alınarak, ultra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kapta ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerde ağır metal çözeltileri ise stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

3.3. NiFe_2O_4 -rGO Sentezi

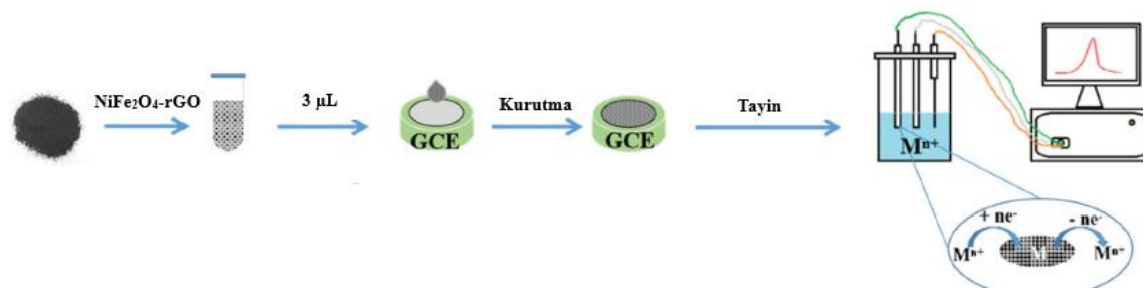
NiFe_2O_4 , solvothermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Jiao ve ark., 2016). Bu prosedüre göre, 2 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 mL etilenglikol (EG) içerisinde çözülmüştür. Daha sonra, karışıma 2,5 g üre ve 0,2 g polivinilprolidan (PVP) ilave edilerek, 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Sonrasında karışım 100 mL'lik teflon kaplara konulmuş ve 20 saat boyunca 180 °C'de paslanmaz çelik kaplarda otoklavlanmıştır. 20 saat sürenin sonunda otoklav soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında elde edilen NiFe_2O_4 manyetik nanopartiküller 3 kez deiyonize su ile yıkanarak, bir mıknatısla ayrılmış ve 1 kez alkol yıkama işlemi tekrarlanarak 70 °C'de 1 gece boyunca kurutulmuştur.

0,1 g grafen oksit 50 mL saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. Elde edilen karışım üzerine 3 mL d.NH₃ ve 200 µL hidrazin ilave edilerek, geri soğutucu altında 60 °C'de 5 saat boyunca karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım santrifüj yapıldıktan sonra elde edilen indirgenmiş grafen oksit, saf su ile birkaç defa yıkanmış ve daha sonra etüvde 80 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur (Zor ve ark., 2015).

Konsantrasyonları 0,002 g mL⁻¹ rGO ve 0,002 g mL⁻¹ NiFe₂O₄ olacak şekilde NiFe₂O₄-rGO kompoziti saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda muamele edilerek hazırlanmıştır.

3.4. Modifiye Elektrodun Hazırlanması

Elektrokimyasal analizlerde her deneyden önce, ağır metal kalıntılarının elektrot yüzeyinden temizlenmesi önemlidir. Yapılan bu işlem, arka plan akımını en aza indirirken, pik akım sinyali sırasında gürültü seviyesini de azaltmaktadır. Ayrıca voltamogramlara ait pik akımında değişim veya pik potansiyelinde kaymalara neden olabilmektedir. Bu sebeple, camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi modifikasyondan önce sırasıyla 1µm, 0,3 µm, 0,05 µm tanecik büyüklüğüne sahip alümina tozu ile parlatılmış daha sonra sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu elektrot daha sonra sırasıyla çeşme suyu, destile su ve çalışılacak çözücü ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bu işlemler, her deneyden önce tekrar edilmiştir. Hazırlanan NiFe₂O₄-rGO kompozitinden mikropipet vasıtası ile belirli bir miktar alınıp 3 mm çapındaki camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır Daha sonra hazırlanan modifiye elektrot ile elektrokimyasal çalışmalara başlanmıştır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Modifiye elektrodun hazırlanması.

3.5. Ağır Metallerin Elektrokimyasal Tayini

Elektrokimyasal tayin üç elektrotlu cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak modifiye camı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Hücredeki 20 mL'lik tampon çözeltisi içerisinde, tayini yapılacak ağır metal iyonları ilave edilmiş ve hücreden saf azot gazı geçirilerek çözelti içerisindeki çözünmüş gazlar uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) yöntemleri ile, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

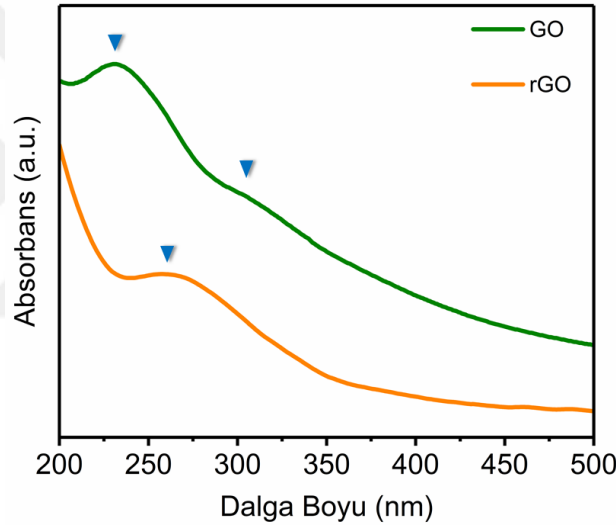
3.6. Cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler CHI6043d potansiyostat cihazı (CH Instruments, Inc., USA) ile gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri, Mettler Toledo pH metresi ile belirlenmiştir. Karıştırıcı olarak MS300HS cihazı kullanılmıştır. Hassas ölçümler için ise SHIMADZU ATX-224 marka analitik terazi kullanılmıştır. TEM görüntüleri JEOL JEM-2100 (200 kV, UHR) geçirimli elektron mikroskobu, XRD ölçümleri Bruker D8 Advance X-ışını kırınım cihazı, UV spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrofotometre, FT-IR spektrumları ise Bruker Vertex ATR-FTIR spektrofotometre ile elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

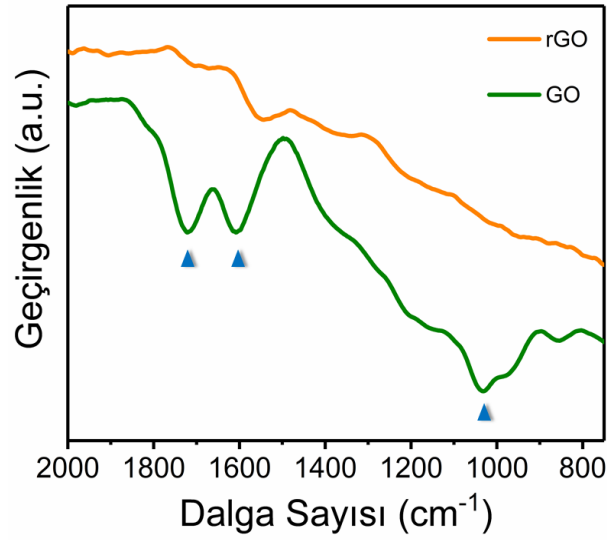
4.1 NiFe₂O₄-rGO Karakterizasyonu

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen UV spektrumları Şekil 2.2’de verilmiştir. GO’nun UV spektrumunda C=C bağının $\pi-\pi^*$ geçişine karşılık gelen 231 nm’de bir pik ve C=O bağının $n-\pi^*$ geçişine karşılık gelen 301 nm’de bir pik gözlenmektedir. rGO’nun UV spektrumunda ise GO için 231 nm’de gözlenen pik 260 nm’ye kayarken, GO için 301 nm’de gözlenen pik kaybolmaktadır. Elde edilen bu sonuç GO’nun indirgenmesi sonucunda GO’nun yapısında bulunan oksijen gruplarının kaybolduğuna karşılık gelmektedir (Muthoosamy ve ark., 2015).



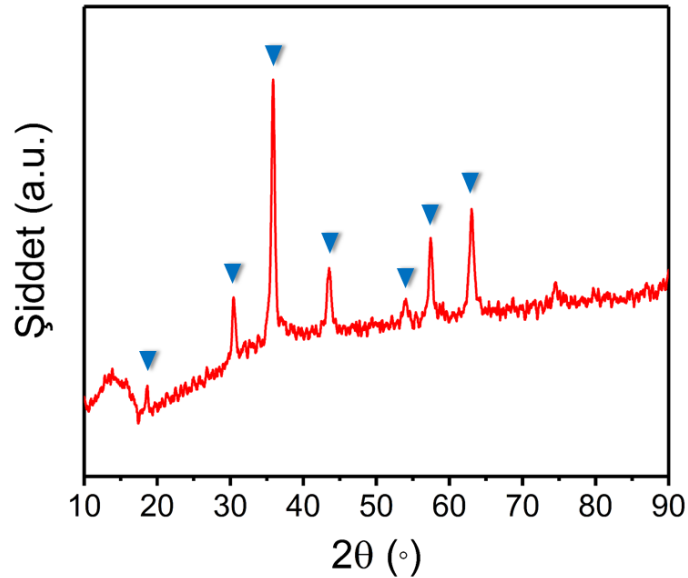
Şekil 2.2. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen UV spektrumları.

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 2.3’de verilmiştir. GO’nun FT-IR spektrumunda 1030 cm⁻¹, 1610 cm⁻¹ ve 1724 cm⁻¹’de gözlenen pikler sırasıyla C–O, C=C ve C=O bağlarına karşılık gelmektedir. GO’nun indirgenmesi ile birlikte rGO’nun yapısında yer alan oksijen içeren grupların azalması ya da kaybolması sonucunda, rGO’nun FT-IR spektrumunda yukarıda verilen gruplara ait piklerin ya kaybolmasına ya da pik şiddetlerinin düşmesine neden olmaktadır (Emiru ve Ayele, 2019).



Şekil 2.3. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FT-IR spektrumları.

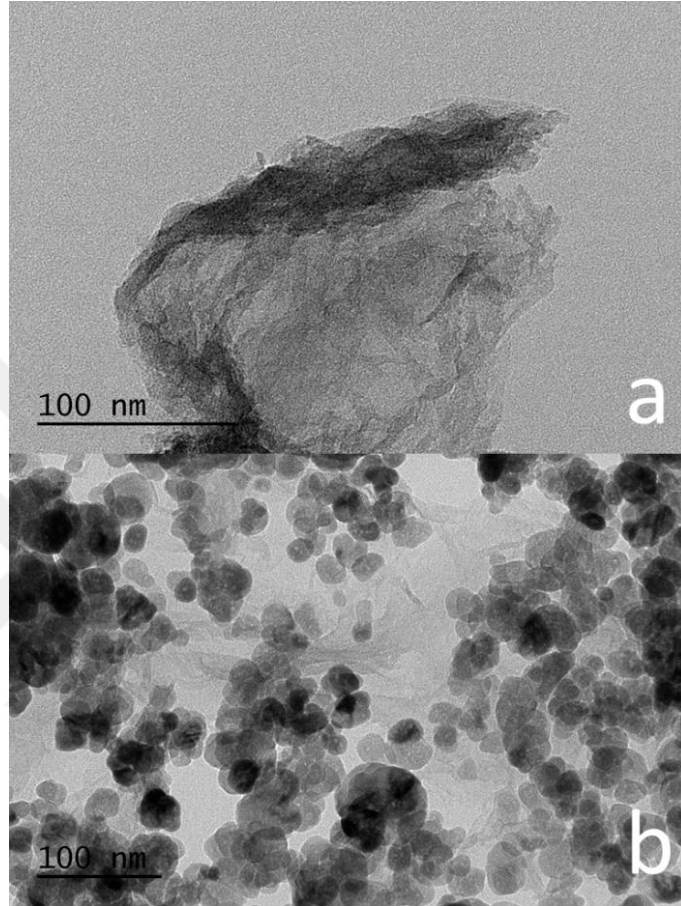
Sentezlenen NiFe_2O_4 nanopartiküllere ait X-Işını Kırınım (XRD) analizi Şekil 2.4’de verilmiştir. Bu analizde $18,2^\circ$; $30,3^\circ$; $35,8^\circ$; $43,3^\circ$; $54,1^\circ$; $57,4^\circ$; $62,9^\circ$ ’de elde edilen 2θ değerleri sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu kırınım pikleri daha önce rapor edilen XRD analiz sonuçları (JCPDS card no. 10-0325) ile tam olarak eşleşmektedir (Liu ve ark., 2014; Parishani ve ark., 2017).



Şekil 2.4. Sentezlenen NiFe_2O_4 nanopartiküllere ait XRD analizi.

Sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (rGO)’e ait TEM görüntüsü Şekil 2.5a’da verilmiştir. Elde edilen görüntüde rGO tabakaları saydam dalgalı şeklinde görülmektedir. TEM görüntüsünde bir bölümün koyu renkte gözlenmesi birkaç rGO

katmanın üst üste gelmesi sonucunda oluşmaktadır. Şekil 2.5b’de ise NiFe_2O_4 -rGO nanokompozitine ait TEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde nispeten eşit boyuta sahip NiFe_2O_4 nanopartiküllerinin rGO yüzeyinde oldukça iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

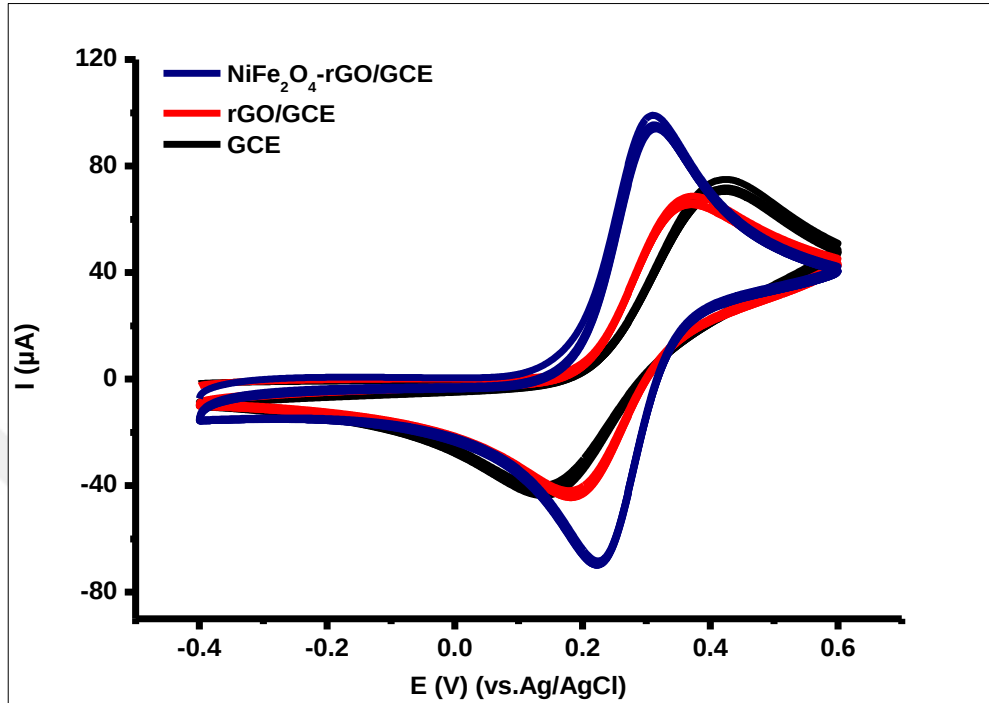


Şekil 2.5. (a) İndirgenmiş grafen oksite (rGO) ait TEM görüntüsü, (b) NiFe_2O_4 ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak hazırlanan kompozite ait TEM görüntüsü.

4.2. Döngüsel Voltametri (CV) Çalışmaları

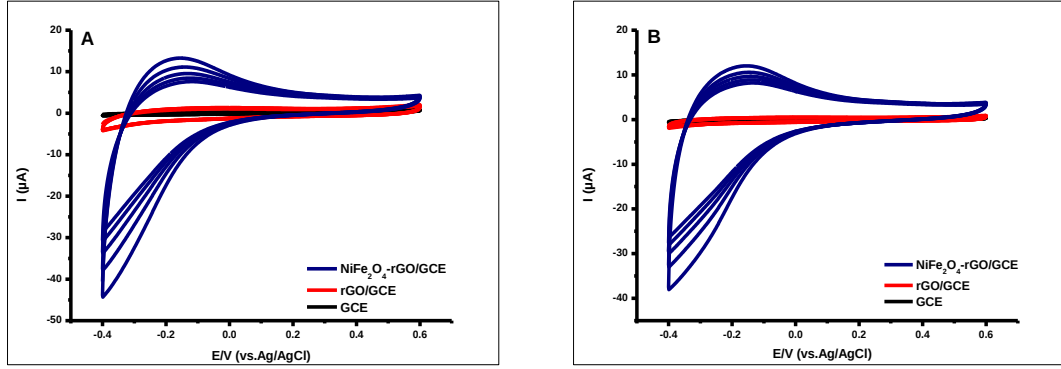
Farklı türlerin elektrokimyasal davranışının incelenmesinde döngüsel voltametri yöntemi kullanılmaktadır. Özellikle, redoks problemleri kullanılarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri incelenmektedir. Bu çalışmada, NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE yüzeylerinin karakterize edilmesi amacıyla 1,0 M KCl ve 10 μM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında döngüsel voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 2.6 incelendiğinde, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pik akımlarının NiFe_2O_4 -rGO/GCE için rGO/GCE ve GCE’ye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark incelendiğinde,

NiFe₂O₄-rGO/GCE'nin rGO/GCE ve GCE'ye göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, NiFe₂O₄-rGO/GCE'nin elektrokatalitik aktivitesinin diğer elektrotlardan daha yüksek olduğunu göstermektedir.

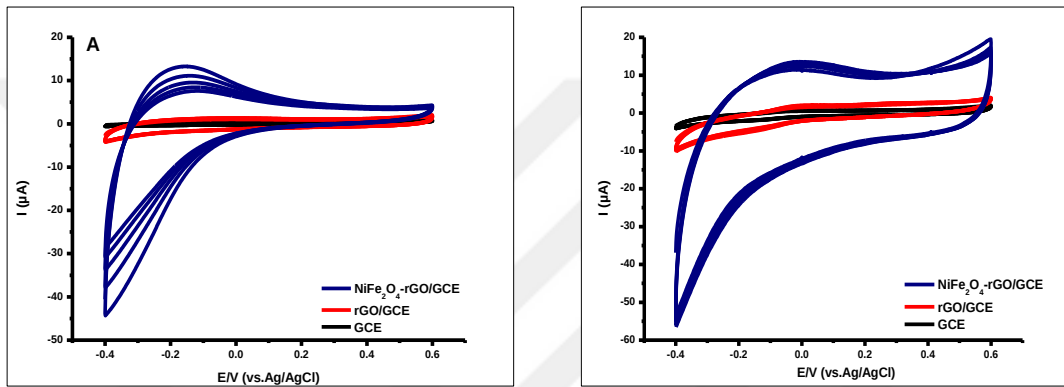


Şekil 2.6. NiFe₂O₄-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 1 M KCl+10 µM K₃[Fe(CN)₆]'de kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s⁻¹).

Cu (II) ve Hg (II) metal iyonlarının elektrokimyasal tayininde, çalışmalar öncelikle döngüsel voltametri yöntemiyle yapılmıştır. Bu amaçla, NiFe₂O₄-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5) çözeltisine eklenen 1 µM Cu (II) ve 1 µM Hg (II) metal iyonlarının varlığında ve yokluğunda olmak üzere, 50 mV s⁻¹ tarama hızında -0,4 V ile 0,8 V arasında potansiyel taraması yapılarak elde edilen döngüsel voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 2.7 ve Şekil 2.8). Voltamogramlar incelendiğinde, elektrolit ortamına Cu (II) ve Hg (II) eklenmesiyle akımda çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 2.7. NiFe₂O₄-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile A) 0 µM Hg (II) ve B) 1 µM Hg (II) için 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5)'da kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s⁻¹).

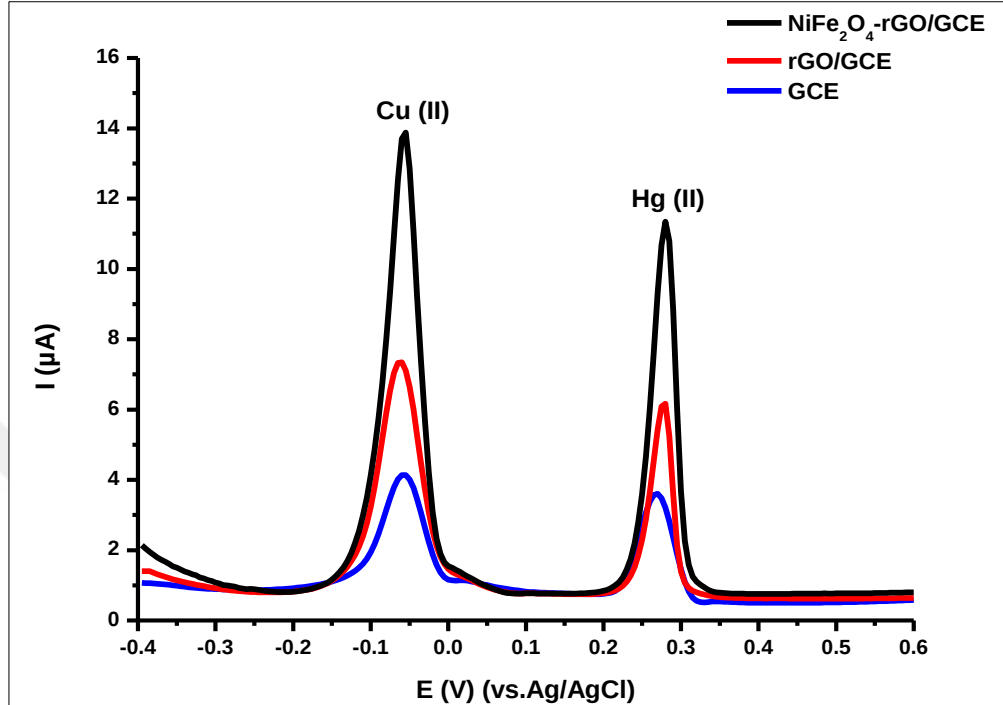


Şekil 2.8. NiFe₂O₄-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile A) 0 µM Cu (II) ve B) 1 µM Cu (II) için 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5)'da kaydedilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV s⁻¹).

4.3. Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi (DPASV) Çalışmaları

Cu (II) ve Hg (II) metal iyonlarının tayini için döngüsel voltametri tekniğiyle yapılan çalışmalar sonucu cevap akımlarında belirgin bir artış gözlenmediğinden, çalışmalara diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi tekniği ile devam edilmiştir. Bu çalışmalar, 5 mV basamak potansiyelinde, 60 Hz frekansta ve 25 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) içeren çözeltide 270 s biriktirme süresi ve -1,0 V biriktirme potansiyeli uygulanarak NiFe₂O₄-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE yüzeylerinde önderiştirme yapılmış ve 0,1 M NaAc-HAc (pH 5,5) çözeltisinde -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 2.9). Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere, Cu (II) ve Hg (II) için sırasıyla -0,06 V ve -0,275 V civarında pikler gözlenmiş ve en yüksek akım cevapları NiFe₂O₄-rGO/GCE ile elde edilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında, Cu (II) ve Hg (II) tayininde cevap akımlarını etkileyebilecek deney koşullarının (elektrolit türü, derişimi

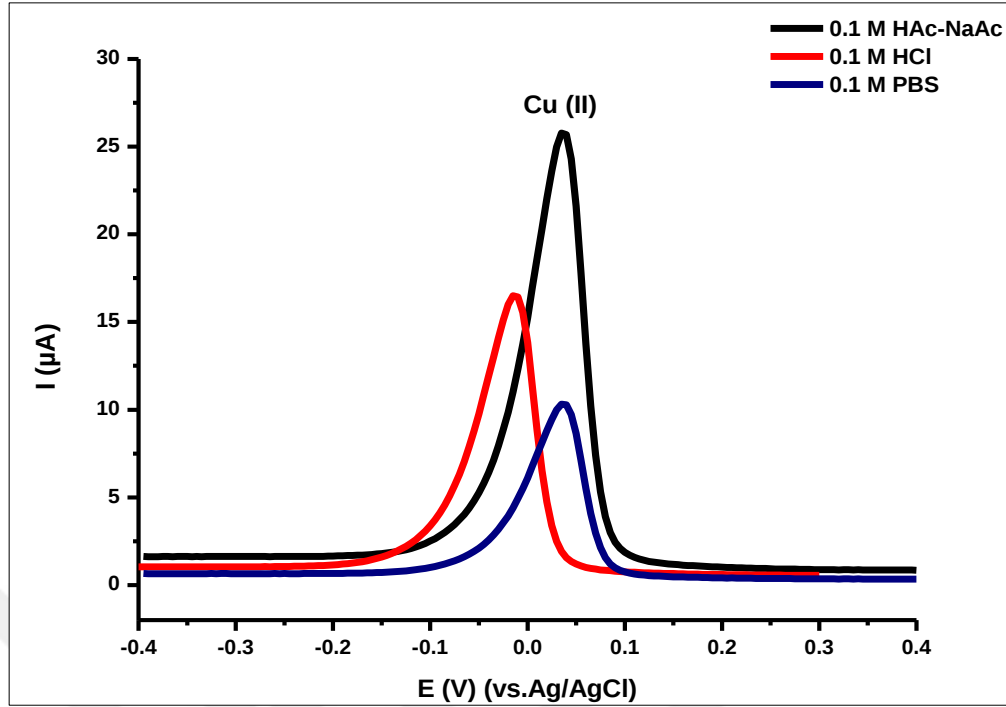
ve pH'sı, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli) belirlenmesi amacıyla NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, NiFe_2O_4 -rGO/GCE için doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti ve duyarlılık gibi performans kriterleri de incelenmiştir.



Şekil 2.9. NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile $0,5 \mu\text{M}$ Cu (II) ve $0,5 \mu\text{M}$ Hg (II) için $0,1 \text{ M}$ NaAc-HAc (pH 5,5)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: $-1,0 \text{ V}$ ve biriktirme süresi: 270 s).

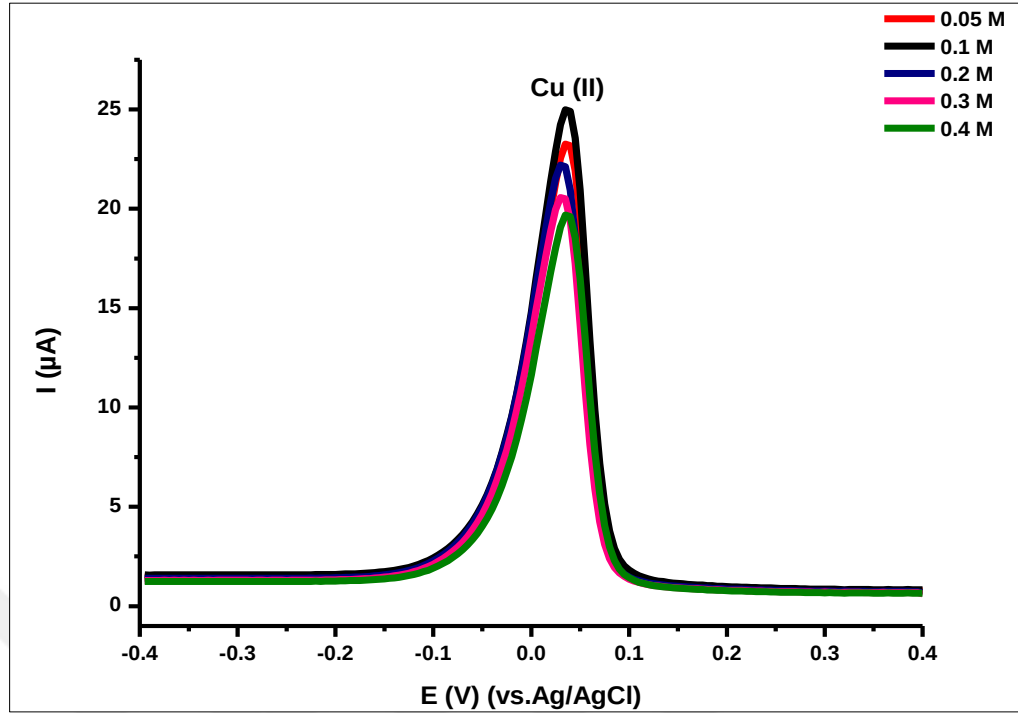
4.3.1. Cu (II)'nin elektrokimyasal tayini

Farklı elektrolit çözeltilerinin ($0,1 \text{ M}$ HAc-NaAc, HCl ve PBS) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, $1,0 \mu\text{M}$ Cu (II) için $-0,8 \text{ V}$ biriktirme potansiyeli ve 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak $-0,4 \text{ V}$ ile $0,4 \text{ V}$ potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.0). NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile Cu (II) için akım cevapları incelendiğinde, maksimum cevap akımı $0,1 \text{ M}$ HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edildiğinden, daha sonraki çalışmalarda elektrolit olarak asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır.

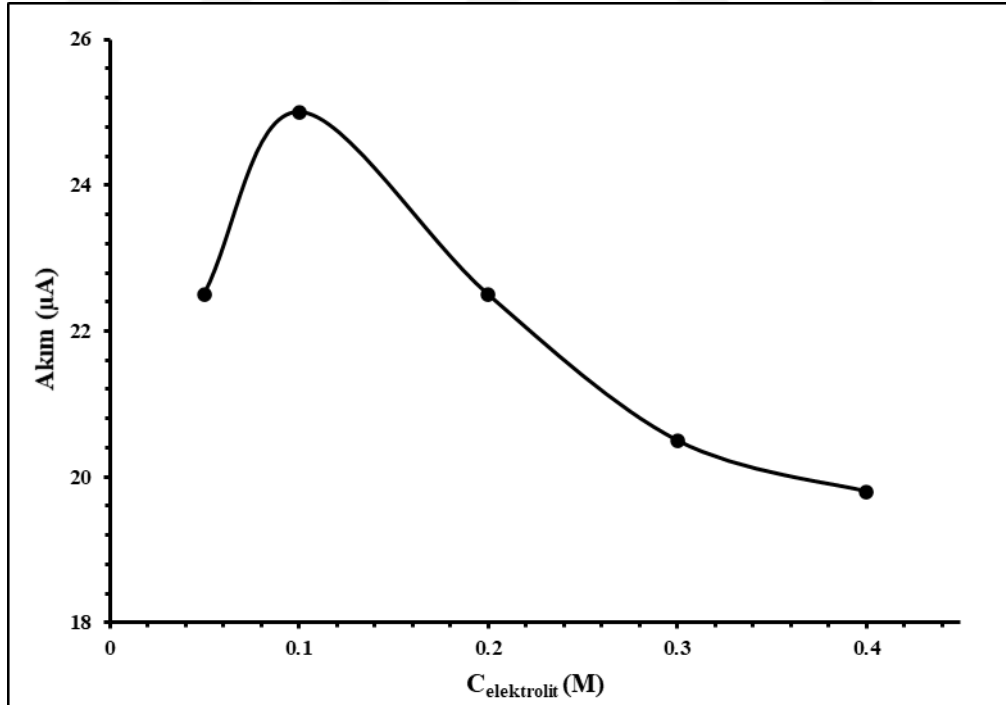


Şekil 3.0. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 1,0 μ M Cu(II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).

Farklı asetat tampon çözeltisi (pH 6,0) derişimlerinin (0,05-0,4 M) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,0 μ M Cu (II) için -0,8 V biriktirme potansiyeli, 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,4 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.1). Elektrolit derişimine karşı akım grafiğı çizildiğinde (Şekil 3.2), NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) için maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edilmiştir.

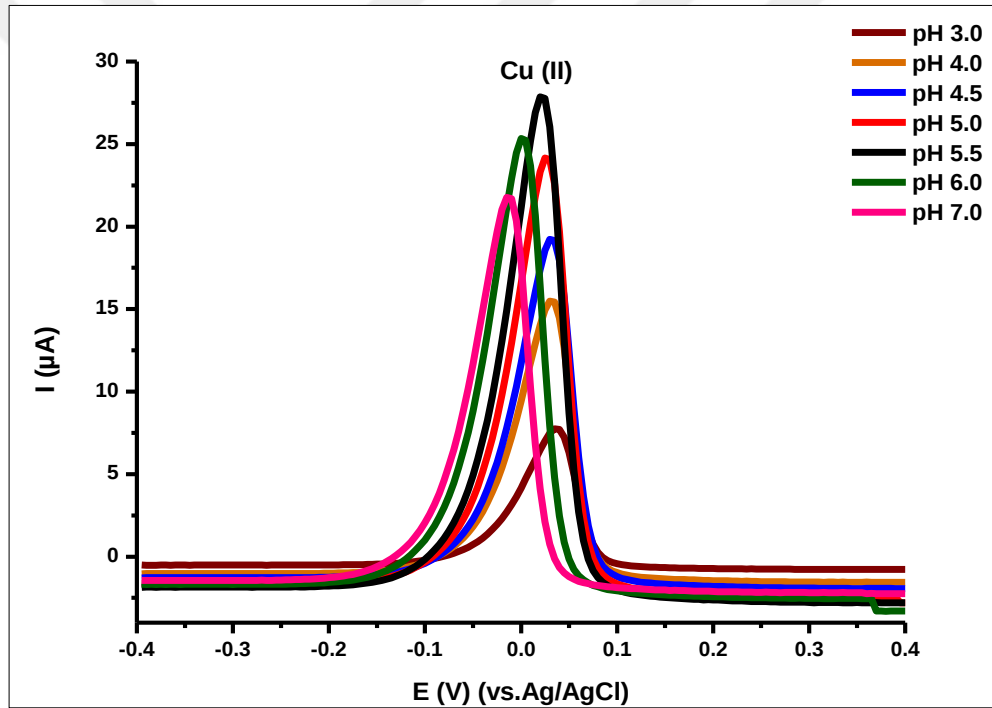


Şekil 3.1. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,4 M) 1,0 μ M Cu (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).

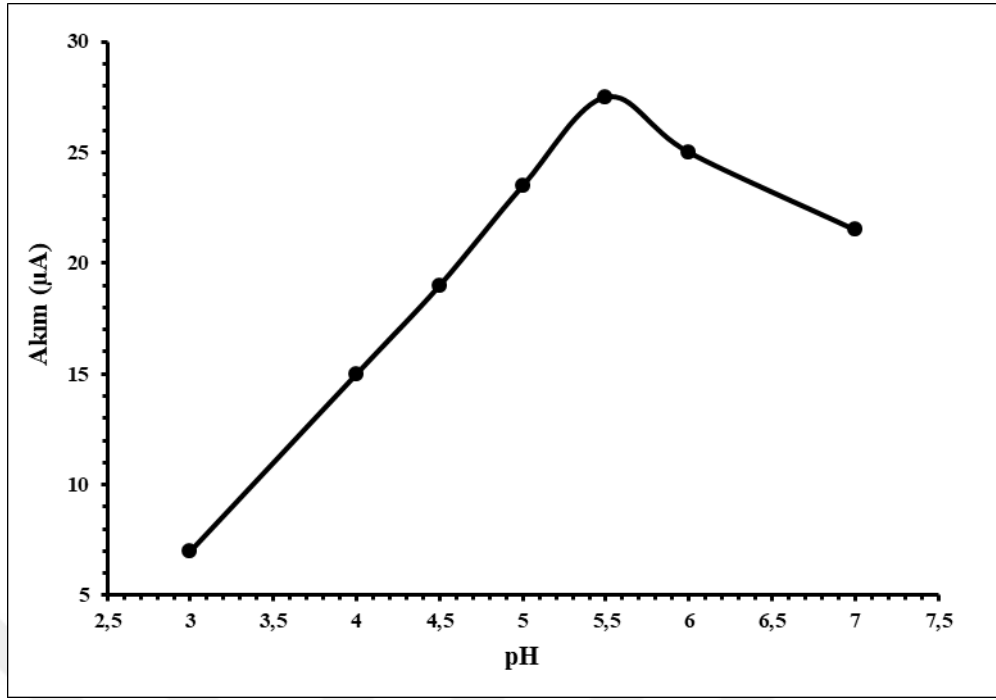


Şekil 3.2. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 μ M Cu(II) için HAc-NaAc (pH 6,0) derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).

Elektrolit pH'ının (pH 3,0-7,0) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,0 μM Cu (II) için -0,8 V biriktirme potansiyeli, 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,4 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.3). pH artışı ile pik akımlarının pH 5,5'a kadar arttığı, daha yüksek pH'larda ise azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.4). Pik akımlarındaki bu azalma, olası metal hidroksit komplekslerinin oluşumuna bağlı olabilmektedir. Daha düşük pH değerlerinde pik akımlarındaki azalma ise grafenin hidrofilik gruplarının protonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lee ve ark, 2016). Ayrıca, pH artışı ile pik potansiyellerinin negatif potansiyellere doğru kaydığı gözlenmiştir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) için maksimum cevap akımı, 0,1 M HAc-NaAc pH 5,5 çözeltisinde elde edilmiştir.

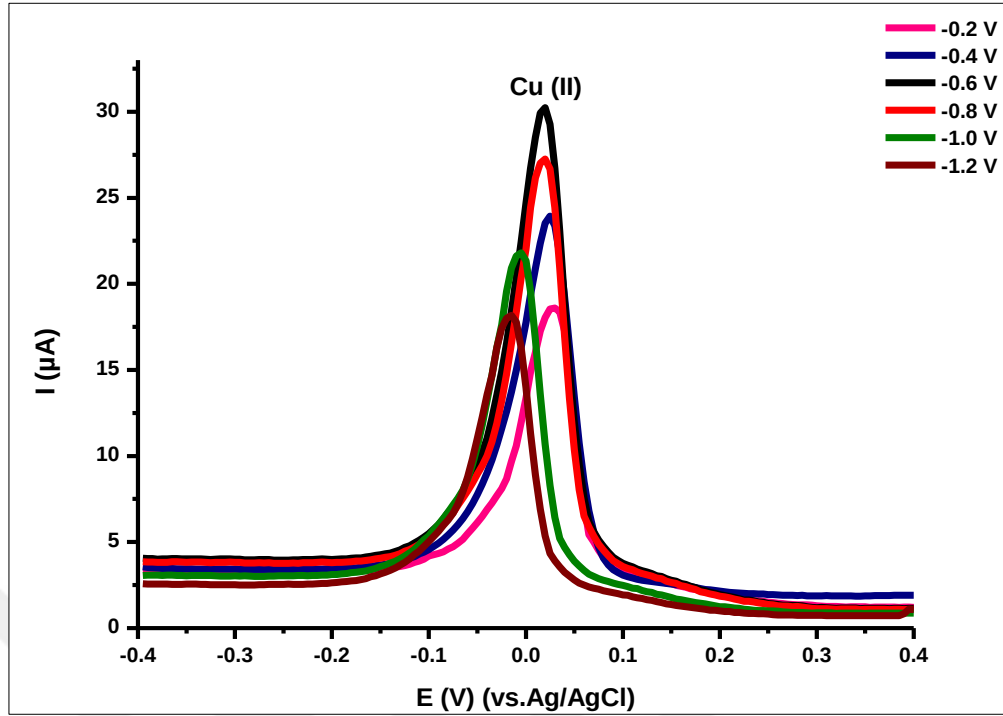


Şekil 3.3. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 1,0 μM Cu (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,8 V; biriktirme süresi: 300 s).

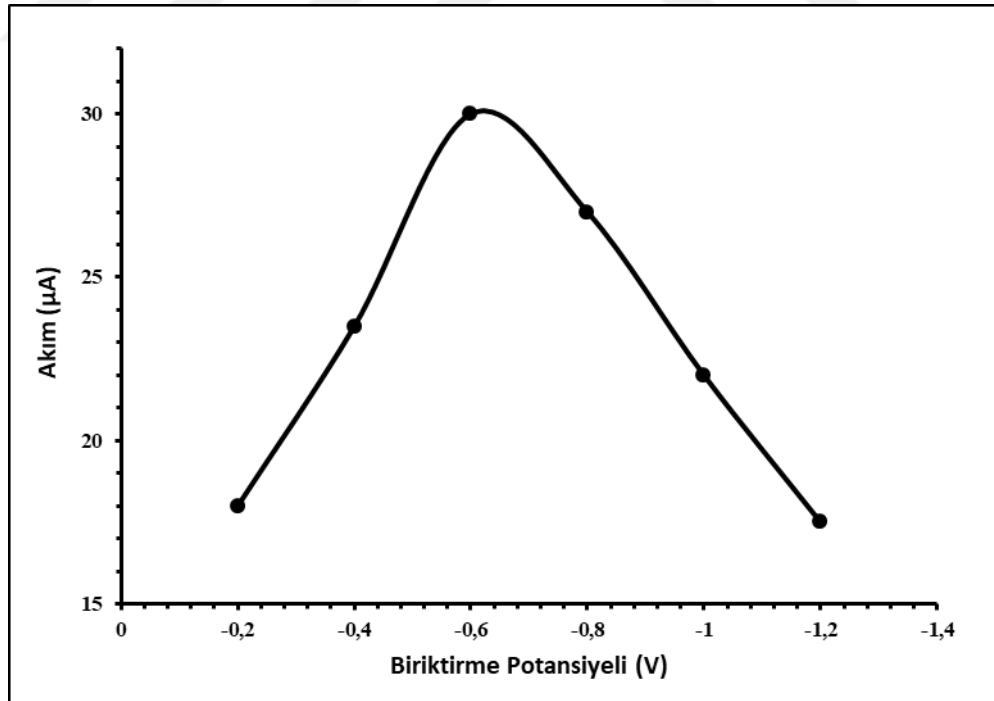


Şekil 3.4. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 µM Cu (II) için 0,1 M HAc-NaAc’da pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,8 V biriktirme süresi: 300 s).

Biriktirme potansiyelinin (-0,2 V ile -1,2 V aralığında) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 1,0 µM Cu (II) için 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,4 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.5). Biriktirme potansiyeline karşı akım grafiği çizilerek (Şekil 3.6), cevap akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi incelenmiştir. -0,6 V’a kadar artan pik akımlarının, daha negatif potansiyellerde azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, hidrojen oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyindeki metal birikiminin etkilenmesinden kaynaklanmaktadır (Lee ve ark., 2016). Ayrıca, daha negatif biriktirme potansiyellerinde, pik potansiyellerinin negatife doğru kaydığı gözlenmektedir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) için maksimum cevap akımı, -0,6 V biriktirme potansiyeli için elde edilmiştir.

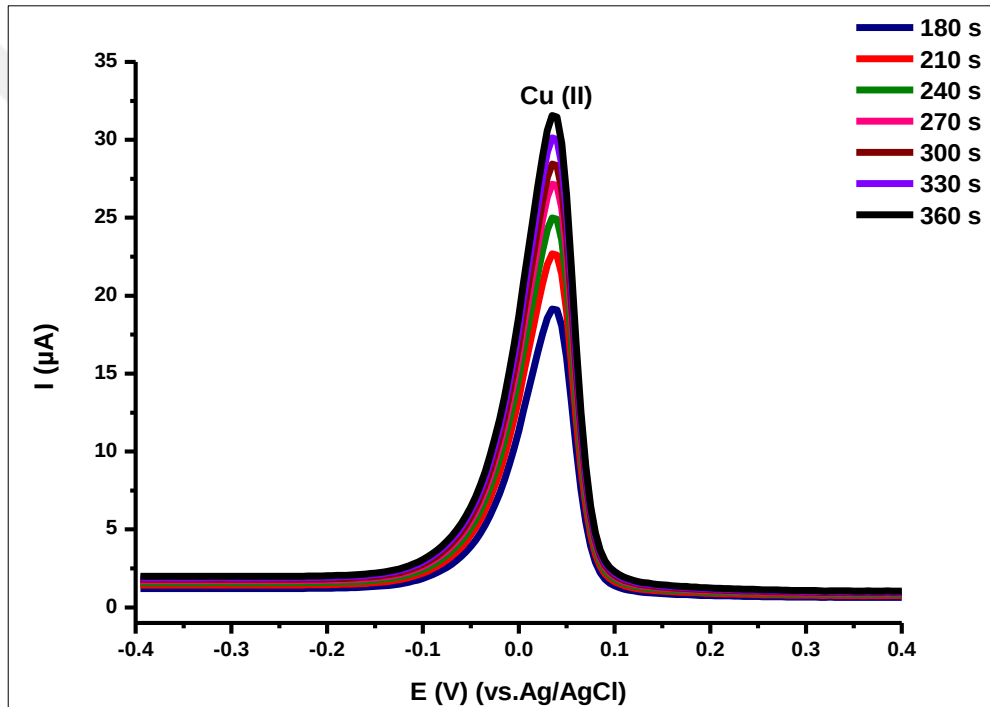


Şekil 3.5. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,2 V ile -1,2 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Cu(II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 300 s).

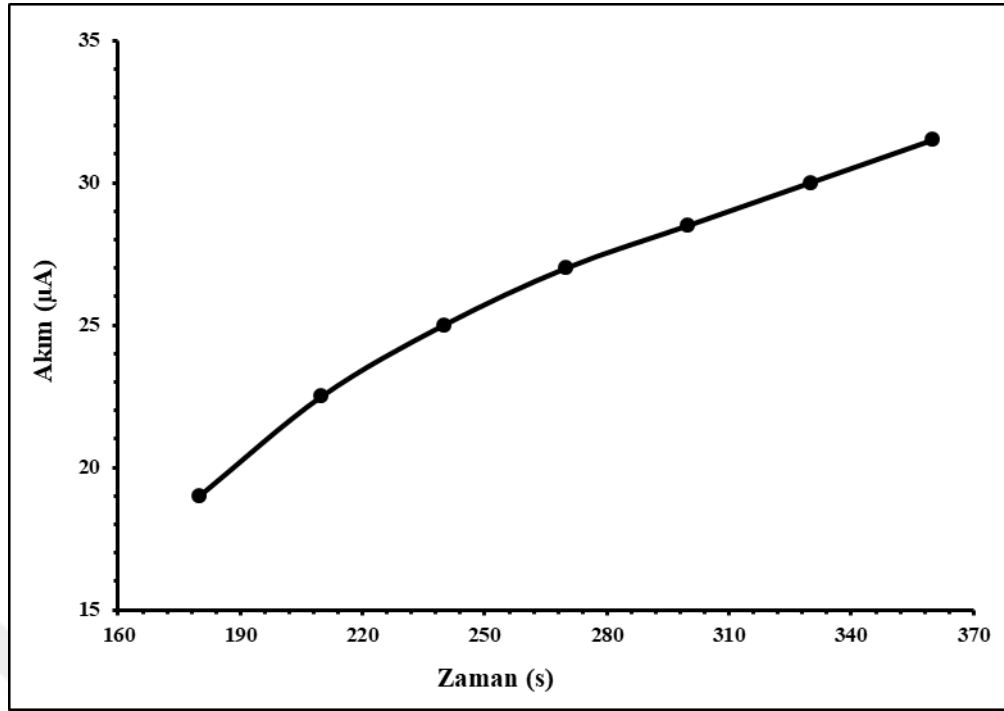


Şekil 3.6. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 μ M Cu(II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 300 s).

Biriktirme süresinin (180-360 s) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 1,0 μM Cu (II) için -0,6 V biriktirme potansiyeli uygulanarak -0,4 V ile 0,4 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.7). Biriktirme süresinin artışıyla modifiye elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının miktarı arttığından pik akımları da artış göstermiştir (Şekil 3.8). Ancak, 270 s'den daha yüksek biriktirme sürelerinde akım artışının azaldığı gözlenmiştir. Artan biriktirme süresi ile elektrot yüzeyinde biriken metal filmin kalınlığı arttığından, sıyırma aşamasında metal iyonlarının kütle transferini engellediği düşünülmektedir (Lee ve ark., 2015). $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Cu (II) için optimum biriktirme süresi 270 s olarak belirlenmiştir.

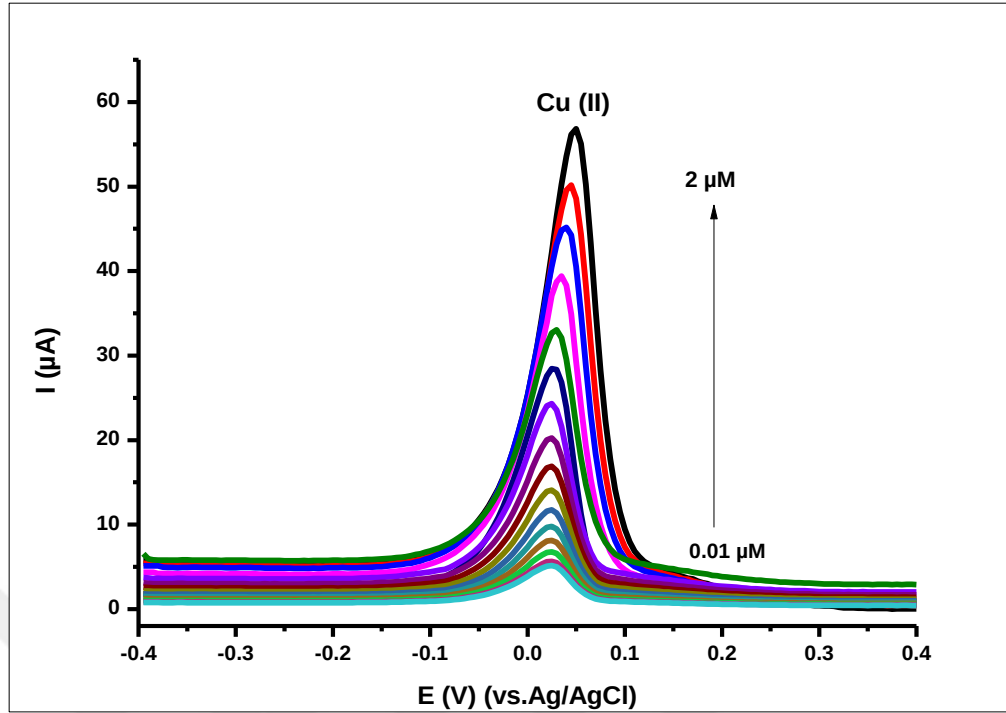


Şekil 3.7. Farklı biriktirme sürelerinde (180-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μM Cu (II) için $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -0,6 V).

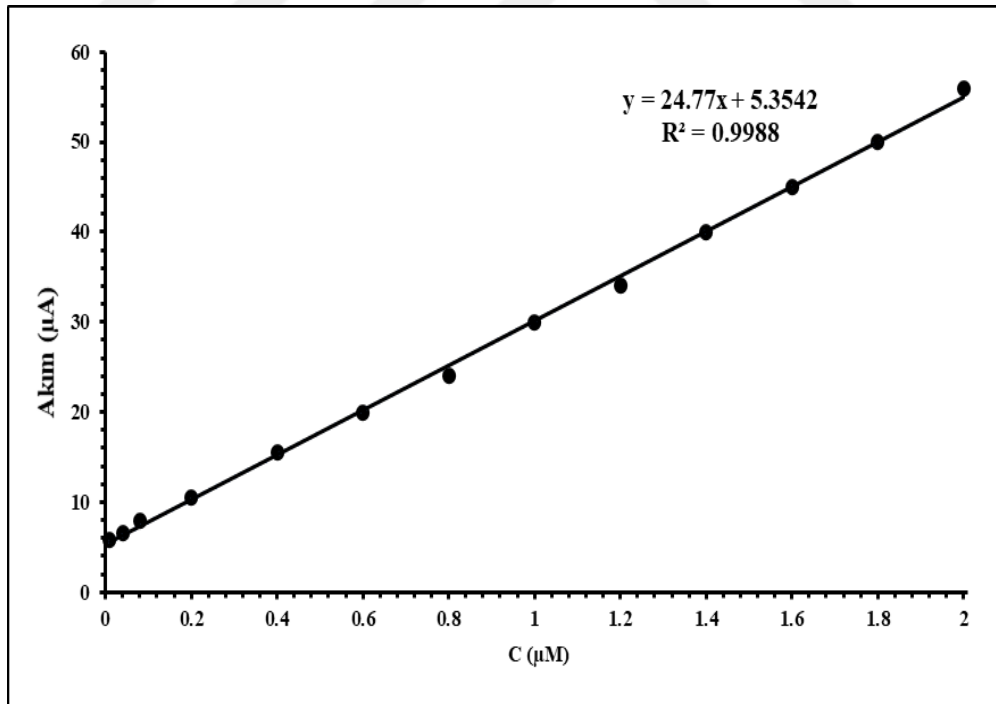


Şekil 3.8. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 µM Cu (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -0,6 V).

Artan Cu (II) derişiminin akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, -0,6 V biriktirme potansiyeli, 270 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,4 V potansiyel aralığında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe₂O₄-rGO/GCE ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.9). Çizilen kalibrasyon grafiğinde, artan derişim ile pik akımları arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.0). Ayrıca, pik potansiyellerinin daha pozitif potansiyellere doğru kaydığı gözlenmektedir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) için doğrusal çalışma aralığı 0,01-2 µM, duyarlılık 24,77 µA µM⁻¹, tayin limiti ise 1,7x10⁻⁴ µM olarak bulunmuştur.



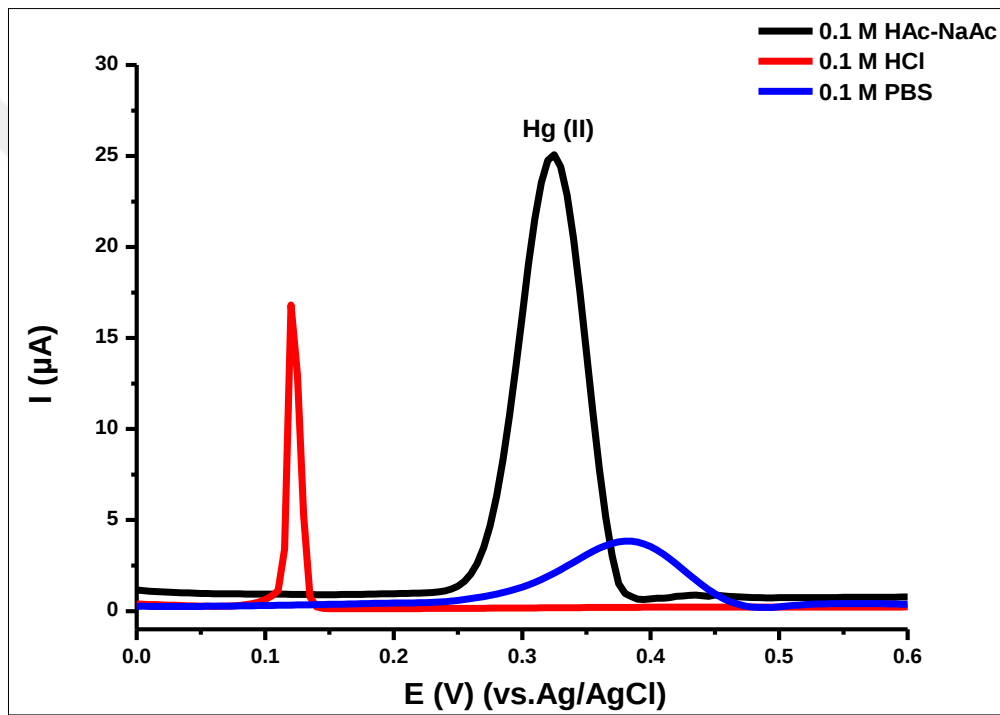
Şekil 3.9. Cu (II) derişimleri (0,01-2 μM) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -0,6 V, biriktirme süresi: 270 s).



Şekil 4.0. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Cu (II) için kalibrasyon grafiğı (biriktirme potansiyeli: -0,6 V, biriktirme süresi: 270 s).

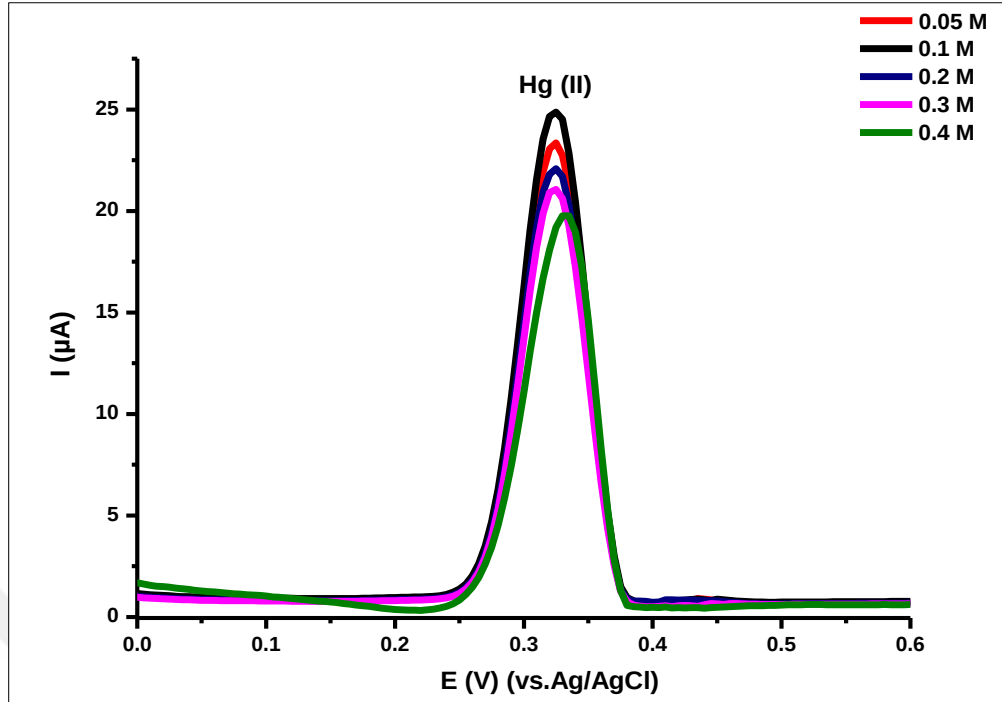
4.3.2. Hg (II)'nin elektrokimyasal tayini

Farklı elektrolit çözeltilerinin (0,1 M HAc-NaAc, HCl ve PBS) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,0 μM Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli ve 330 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.1). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için akım cevapları incelendiğinde, maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edildiğinden, daha sonraki çalışmalarda elektrolit olarak asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır.

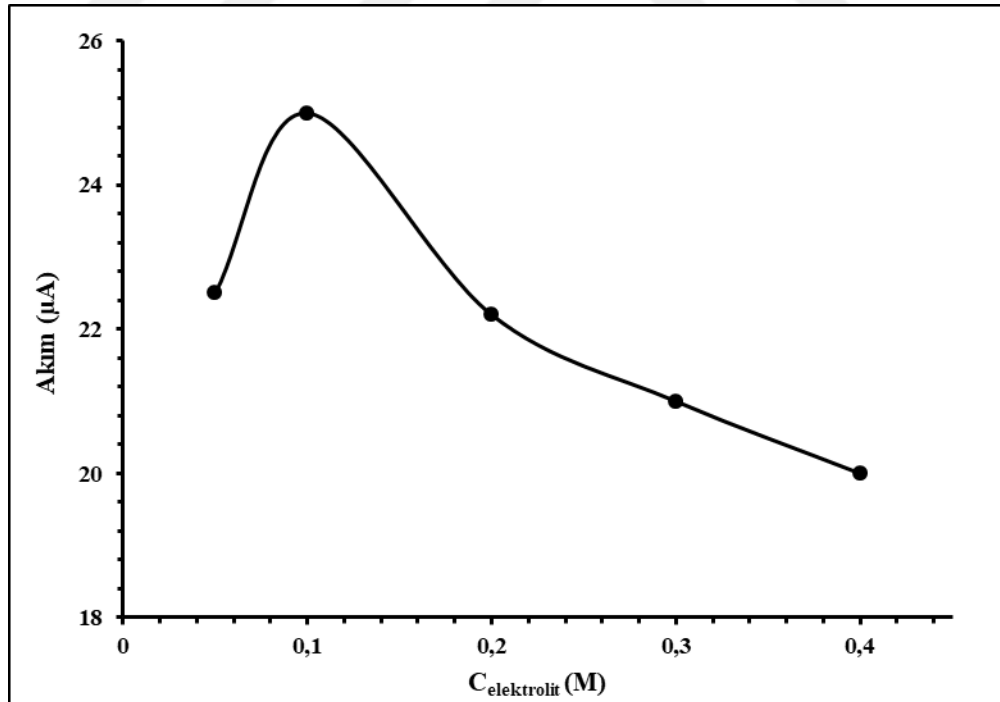


Şekil 4.1. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 1,0 μM Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).

Farklı asetat tampon çözeltisi (pH 6,0) derişimlerinin (0,05-0,4 M) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,0 μM Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli, 330 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.2). Elektrolit derişimine karşı akım grafiğı çizildiğinde (Şekil 4.3), NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edilmiştir.

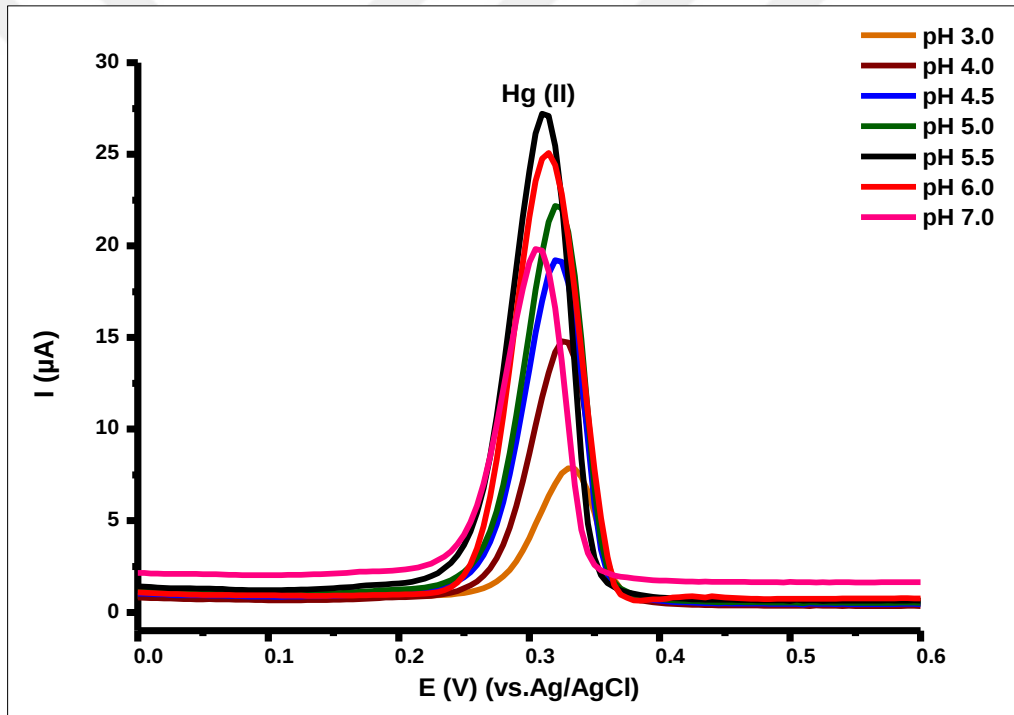


Şekil 4.2. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,4 M) 1,0 μ M Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).

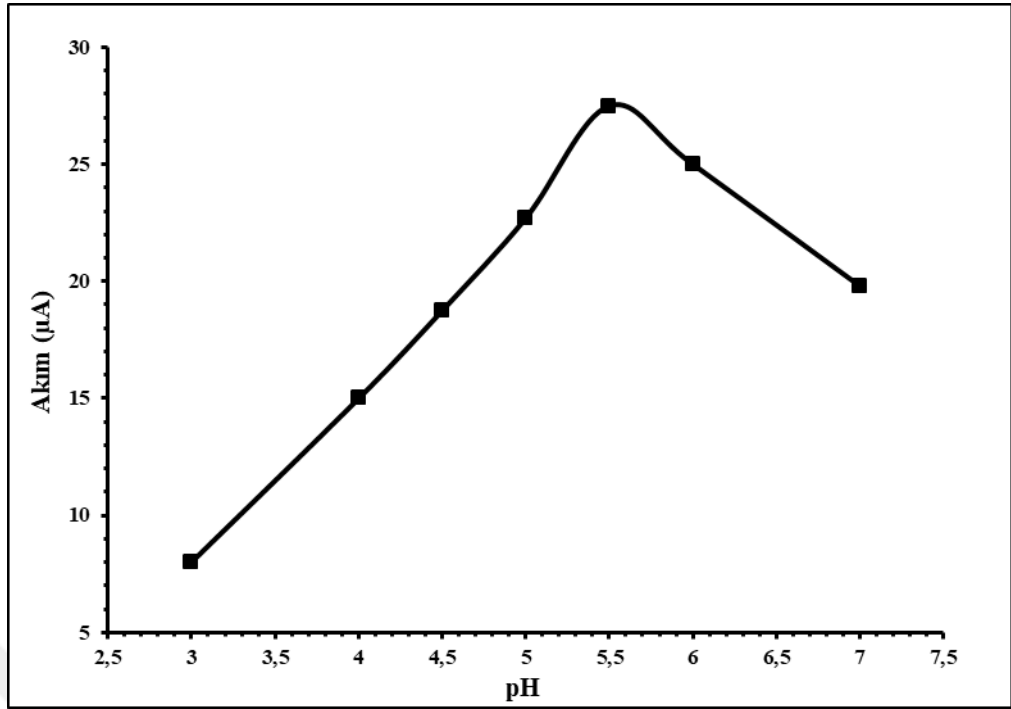


Şekil 4.3. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için HAc-NaAc (pH 6,0) derişimi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).

Elektrolit pH'ının (pH 3,0-7,0) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 1,0 μM Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli, 330 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.4). pH artışı ile pik akımlarının pH 5,5'a kadar arttığı, daha yüksek pH'larda ise azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.5). Pik akımlarındaki bu azalma, metal hidroksit komplekslerinin oluşumuna bağlı olabilmektedir. Daha düşük pH değerlerinde pik akımlarındaki azalma ise grafenin hidrofilik gruplarının protonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gao ve ark., 2016). Ayrıca, pH artışı ile pik potansiyellerinin negatif potansiyellere doğru kaydığı gözlenmiştir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için maksimum cevap akımı, 0,1 M HAc-NaAc pH 5,5 çözeltisinde elde edilmiştir.

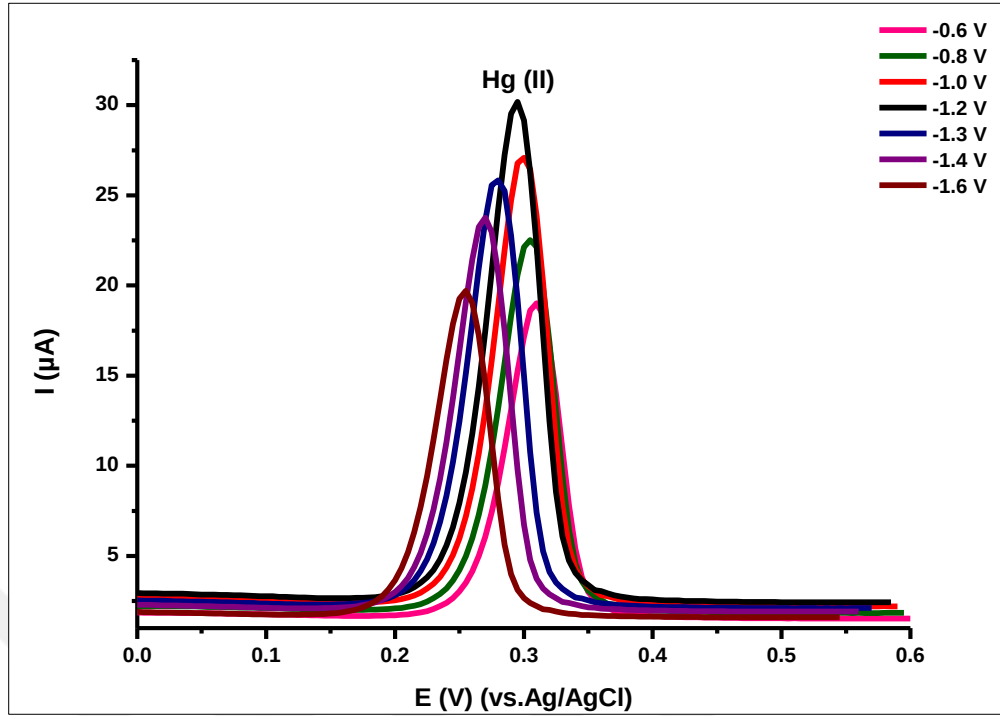


Şekil 4.4. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 1,0 μM Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 330 s).

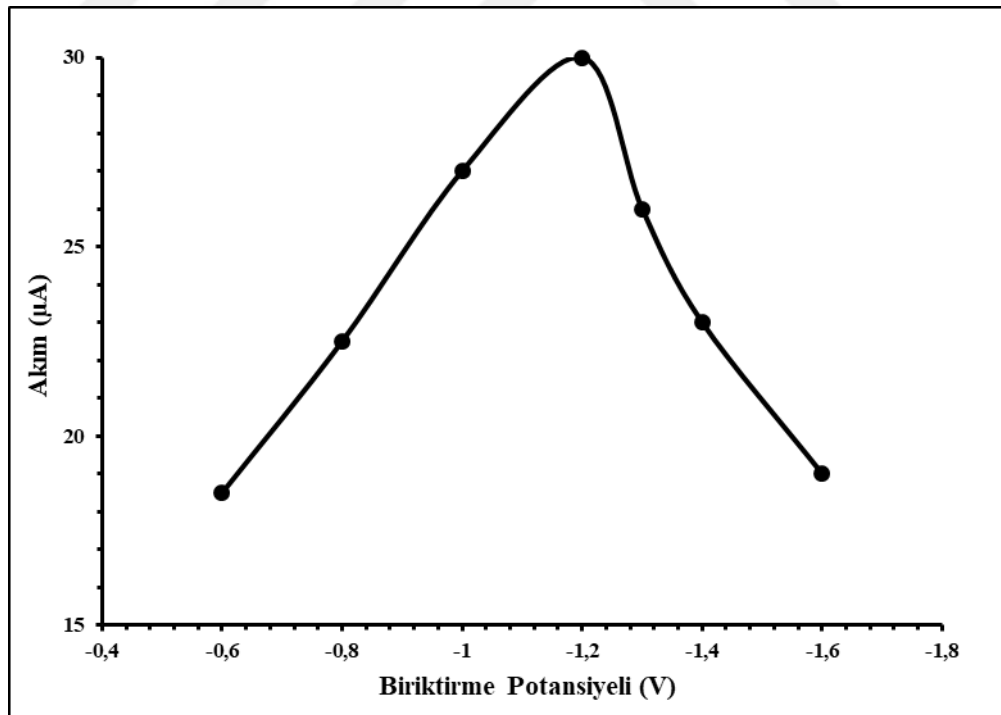


Şekil 4.5. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc’da pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi: 330 s).

Biriktirme potansiyelinin (-0,6 V ile -1,6 V aralığında) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 1,0 µM Hg (II) için 330 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.6). Biriktirme potansiyeline karşı akım grafiği çizilerek (Şekil 4.7), cevap akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi incelenmiştir. -1,2 V’a kadar artan pik akımlarının, daha negatif potansiyellerde azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, hidrojen oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyindeki metal birikiminin etkilenmesinden kaynaklanmaktadır (Lee ve ark., 2016). Ayrıca, daha negatif biriktirme potansiyellerinde, pik potansiyellerinin negatife doğru kaydığı gözlenmektedir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için maksimum cevap akımı, -1,2 V biriktirme potansiyeli için elde edilmiştir.

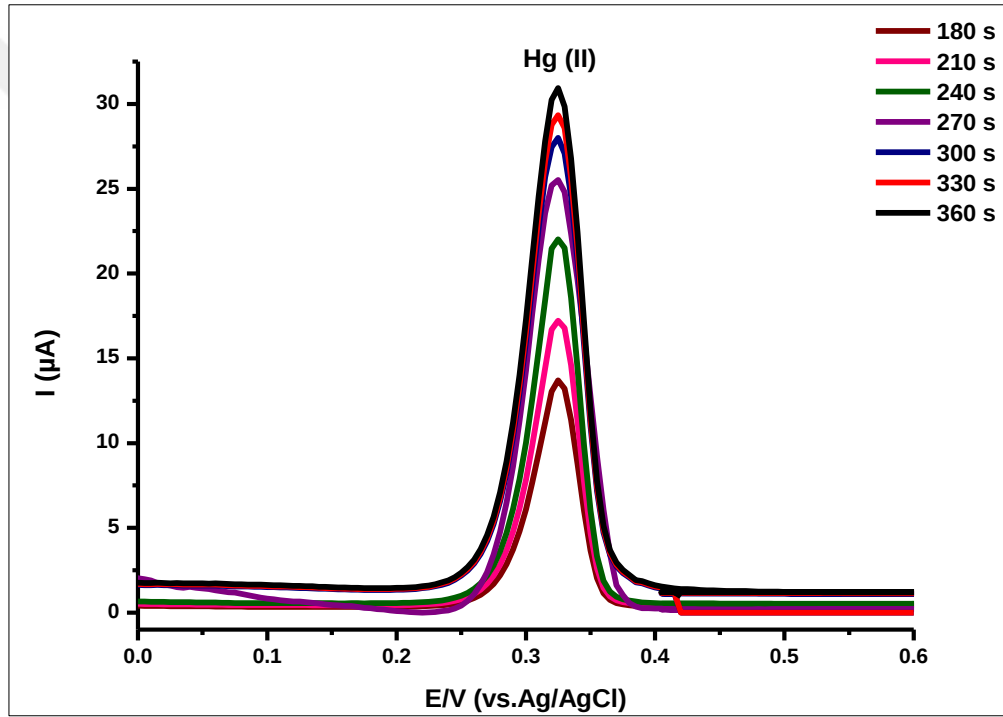


Şekil 4.6. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,6 V ile -1,6 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μ M Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 330 s).

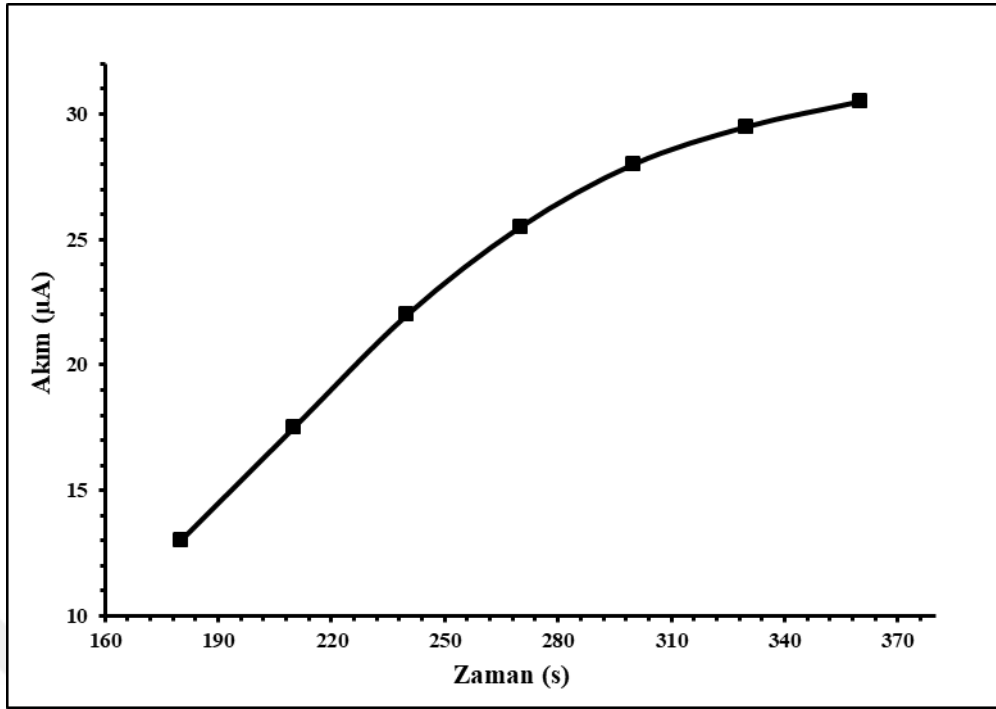


Şekil 4.7. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 μ M Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 330 s).

Biriktirme süresinin (180-360 s) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 1,0 μM Hg (II) için -1,2 V biriktirme potansiyeli uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.8). Biriktirme süresinin artışıyla modifiye elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının miktarı arttığından pik akımları da artış göstermiştir (Şekil 4.9). Ancak, 270 s'den daha yüksek biriktirme sürelerinde akım artışının azaldığı gözlenmiştir. Artan biriktirme süresi ile elektrot yüzeyinde biriken metal filmin kalınlığı arttığından, sıyırma aşamasında metal iyonlarının kütle transferini engellediği düşünülmektedir (Lee ve ark., 2015). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için optimum biriktirme süresi 300 s olarak belirlenmiştir.

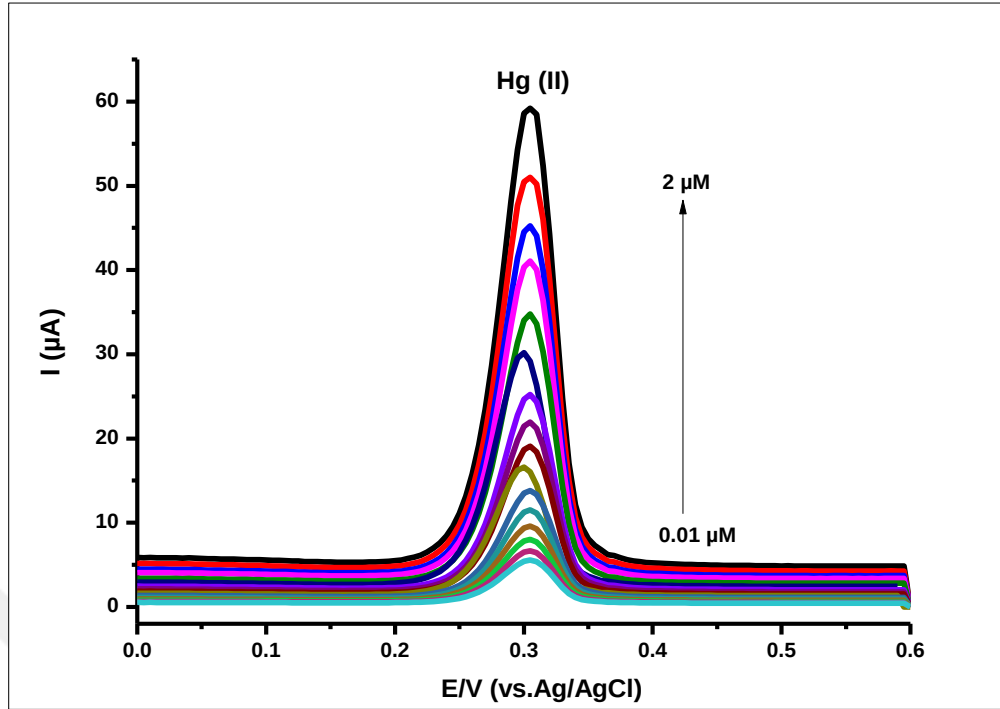


Şekil 4.8. Farklı biriktirme sürelerinde (180-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 1,0 μM Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V).

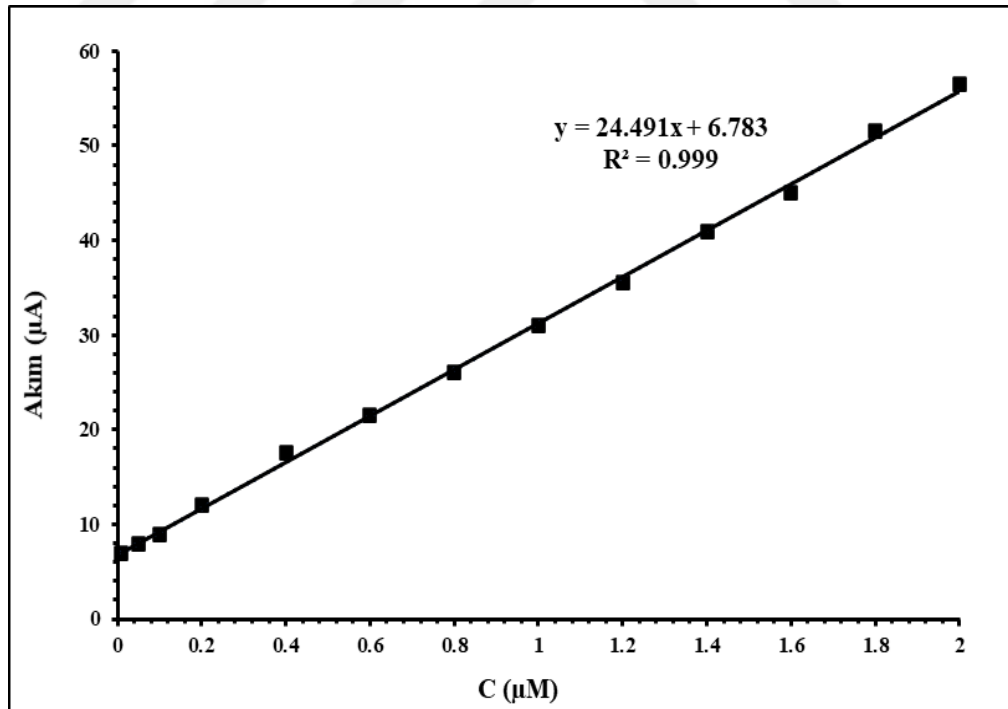


Şekil 4.9. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 1,0 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,2 V).

Artan Hg (II) derişiminin akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, -1,2 V biriktirme potansiyeli, 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0 V ile 0,6 V potansiyel aralığında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe₂O₄-rGO/GCE ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.0). Çizilen kalibrasyon grafiğinde, artan derişim ile pik akımlarının arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.1). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Hg (II) için doğrusal çalışma aralığı 0,01-2 µM, duyarlılık 24,491 µA µM⁻¹, tayin limiti ise 1,9x10⁻⁴ µM olarak bulunmuştur.



Şekil 5.0. Hg (II) derişimleri (0,01-2 μM) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -1,2 V, biriktirme süresi: 300 s).



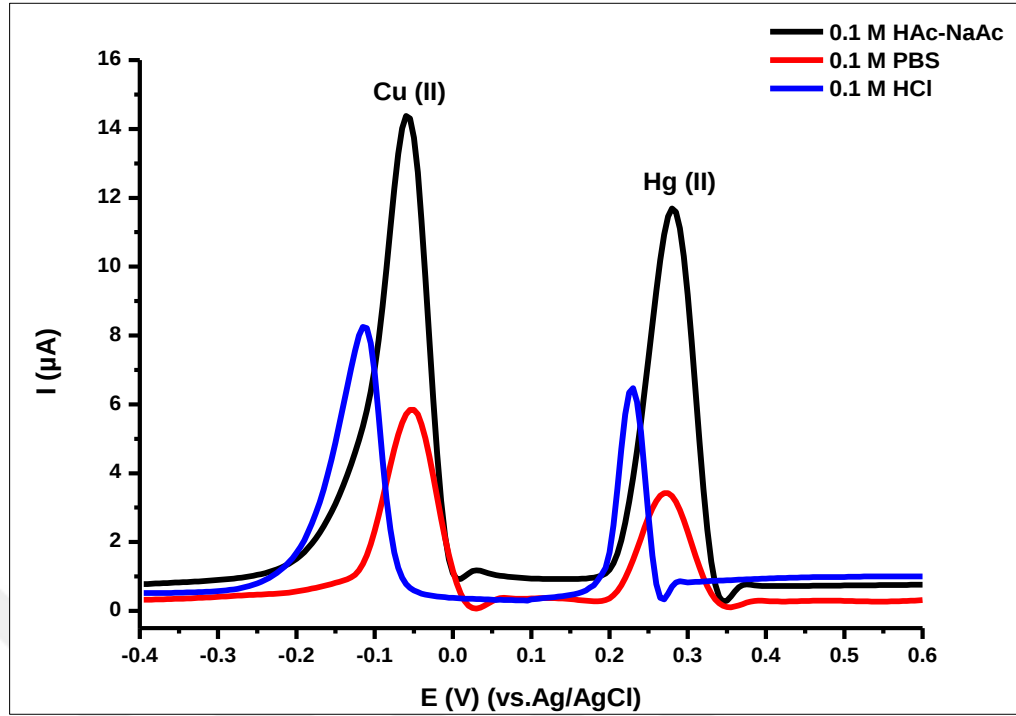
Şekil 5.1. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Hg (II) için kalibrasyon grafiğı (biriktirme potansiyeli:1,2V, biriktirme süresi:300s)

4.3.3. Cu (II) ve Hg (II)'nin eş zamanlı elektrokimyasal tayini

Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi tekniği ile ortamda bulunan birden fazla ağır metal türünün tayini gerçekleştirilebilmektedir. Fakat bazı durumlarda, farklı metal iyonları arasındaki etkileşime bağlı olarak, metal iyonlarının pik potansiyelleri çakışabilmekte, bu da duyarlılığının azalmasına yol açabilmektedir (Lu ve ark., 2018).

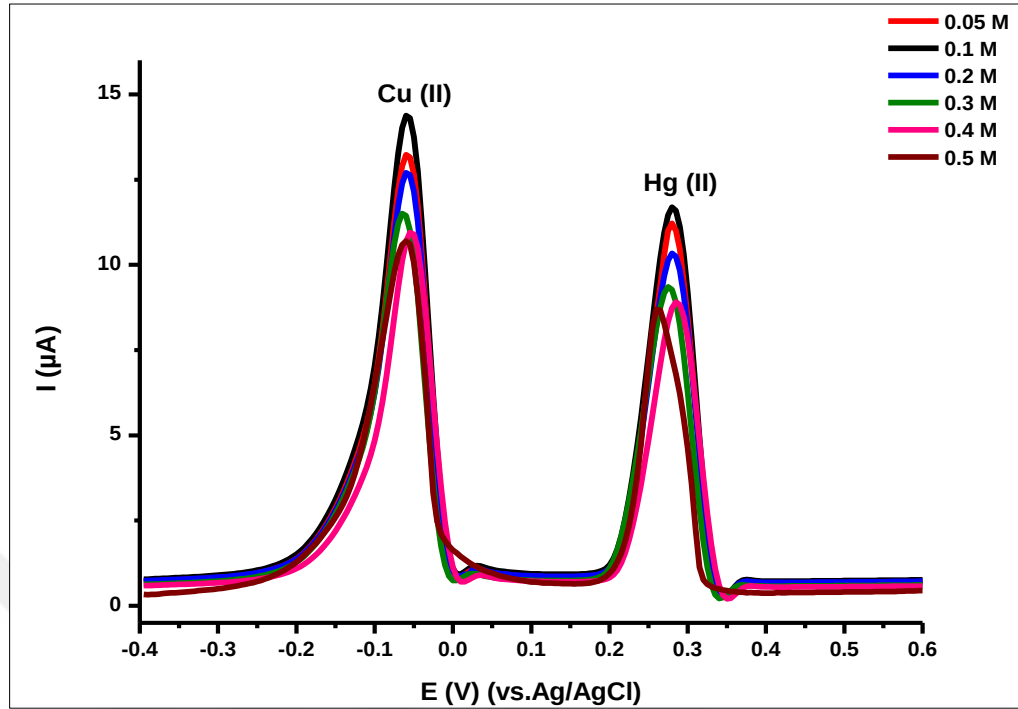
Cu (II) ve Hg (II) ağır metal iyonlarının bireysel tayini için çalışma koşulları belirlendikten sonra ortamda aynı anda bulunmaları durumunda çalışma ortamı şartlarını nasıl değiştireceği konusunda bilgi sahibi olabilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu amaçla, elektrolit türü, elektrolit derişimi, elektrolit pH'ı, biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli gibi deneysel parametreler Cu (II) ve Hg (II) ağır metal iyonlarının eş zamanlı tayini için DPASV yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Tüm elektrokimyasal yöntemlerde, pik akımını etkileyen elektrolit türünün optimize edilmesi oldukça önemlidir. Farklı elektrolit çözeltilerinin (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli 300 saniye biriktirme süresi -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.2). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için akım cevapları incelendiğinde, maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edildiğinden, daha sonraki çalışmalarda elektrolit olarak asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır.

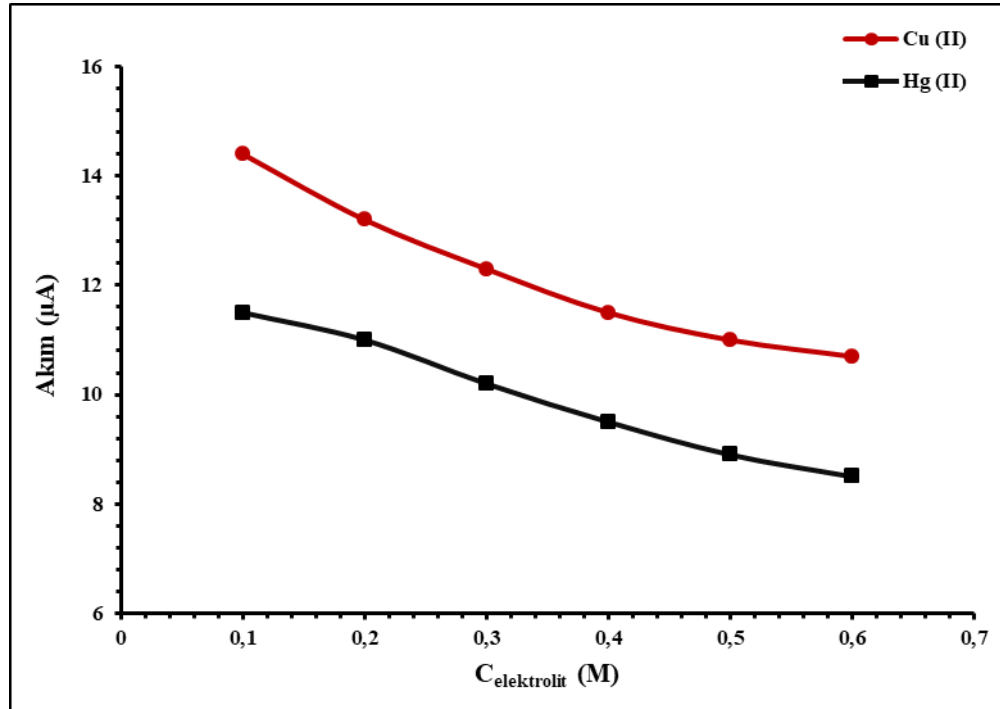


Şekil 5.2. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, HCl, PBS (pH 6,0)) 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).

Farklı asetat tampon çözeltisi (pH 6,0) derişimlerinin (0,05-0,5 M) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli, 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.3). Elektrolit derişimine karşı akım grafiğı çizildiğinde (Şekil 5.4), $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Cu (II) ve Hg (II) için maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc (pH 6,0) çözeltisinde elde edilmiştir.

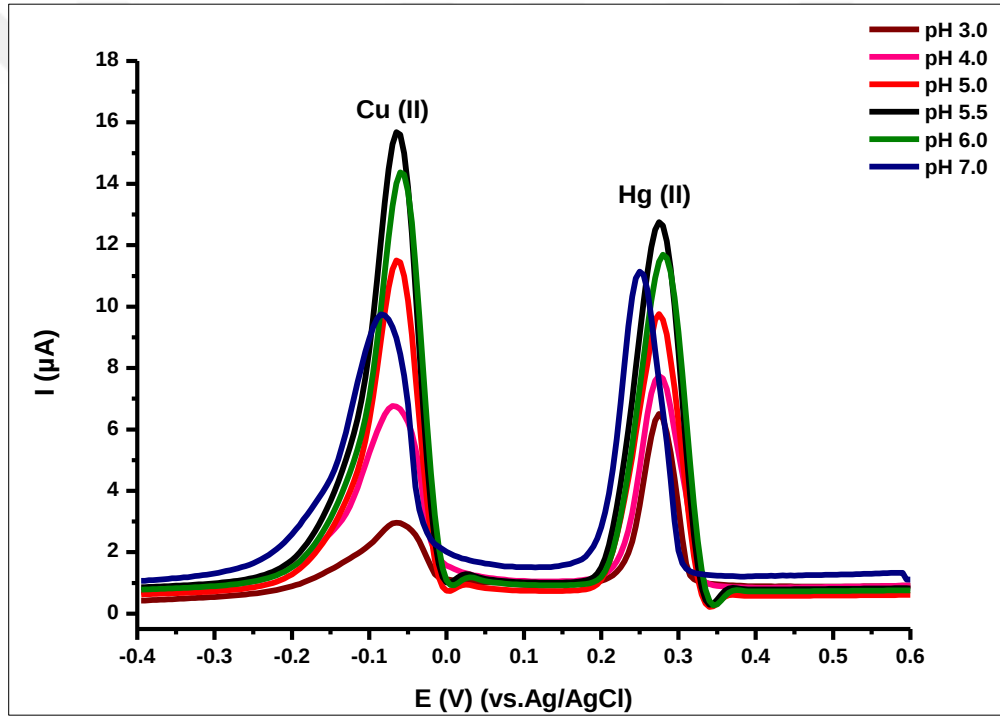


Şekil 5.3. Farklı HAc-NaAc (pH 6,0) derişimlerinde (0,05 M-0,5 M) 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramları (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).

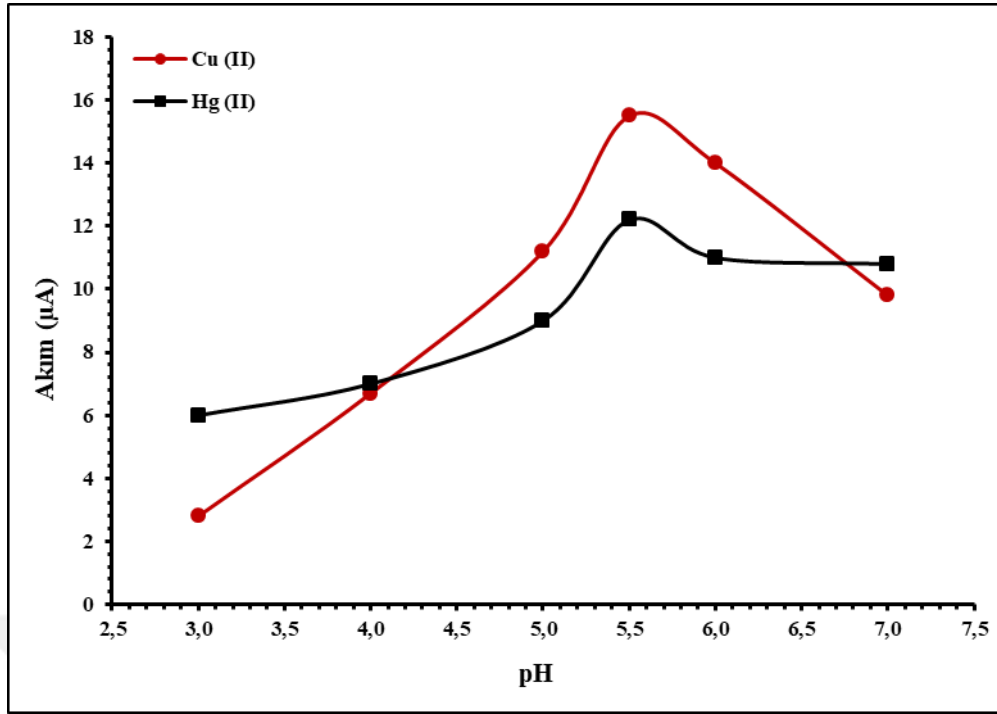


Şekil 5.4. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için HAc-NaAc (pH 5,5) derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).

Elektrolit pH'nın (pH 3,0-7,0) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli, 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.5). pH artışı ile Cu (II) ve Hg (II) pik akımlarının pH 5,5'a kadar arttığı, daha yüksek pH'larda ise azaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.6). Pik akımlarındaki bu azalma, metal hidroksit komplekslerinin oluşumuna bağlı olabilmektedir. Daha düşük pH değerlerinde pik akımlarındaki azalma ise grafenin hidrofilik gruplarının protonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gao ve ark., 2016). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için maksimum cevap akımı, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde elde edilmiştir.

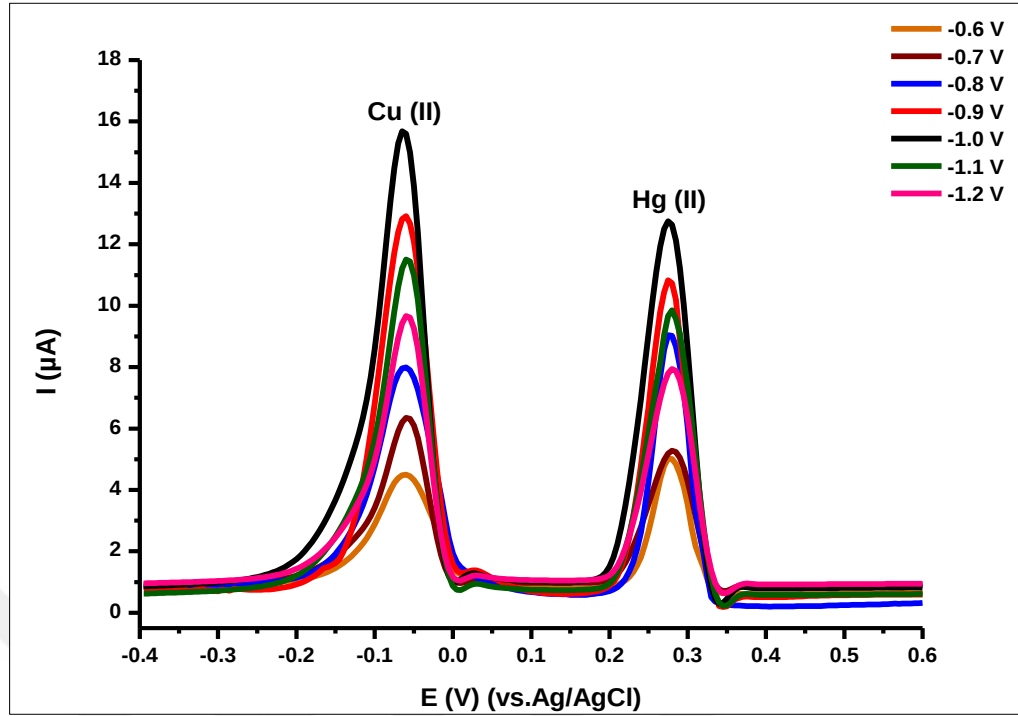


Şekil 5.5. Farklı pH'larda (pH=3,0-7,0) 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V; biriktirme süresi: 300 s).

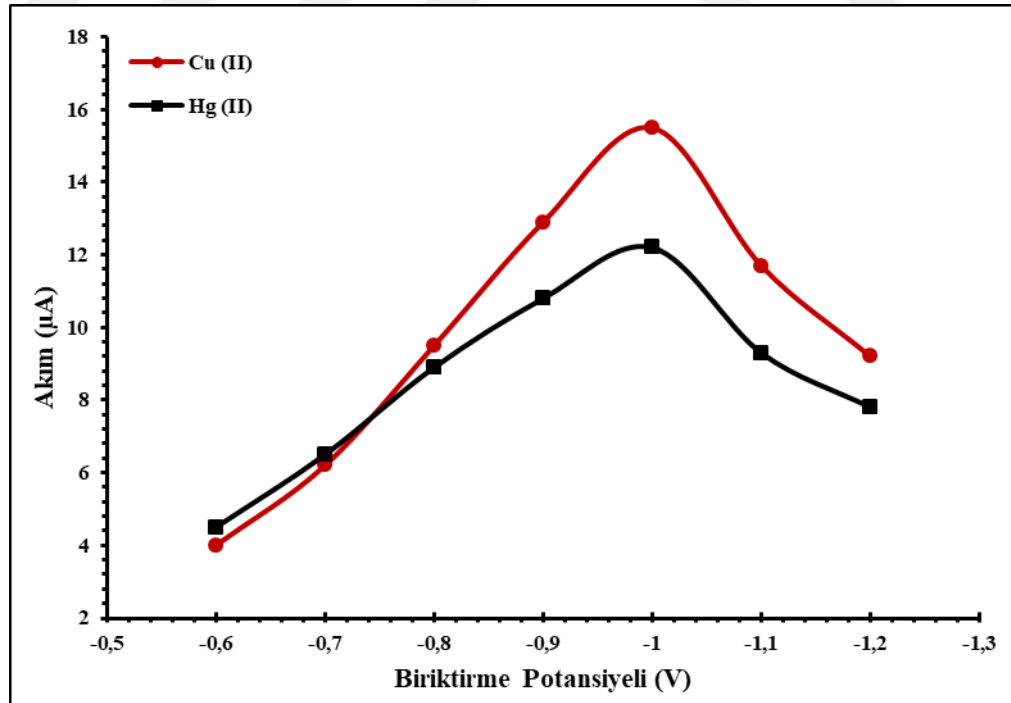


Şekil 5.6. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için 0,1 M HAc-NaAc’da pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi: 300 s).

Biriktirme potansiyelinin (-0,6 V ile -1,2 V aralığında) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 0,5 µM Cu (II) ve 0,5 µM Hg (II) için 300 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.7). Biriktirme potansiyeline karşı akım grafiği çizilerek (Şekil 5.8), cevap akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi incelenmiştir. -1,0 V’a kadar artan pik akımlarının, daha negatif potansiyelerde azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma, hidrojen oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyindeki metal birikiminin etkilenmesinden kaynaklanmaktadır (Lu ve ark., 2018). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için maksimum cevap akımı, -1,0 V biriktirme potansiyeli için elde edilmiştir.

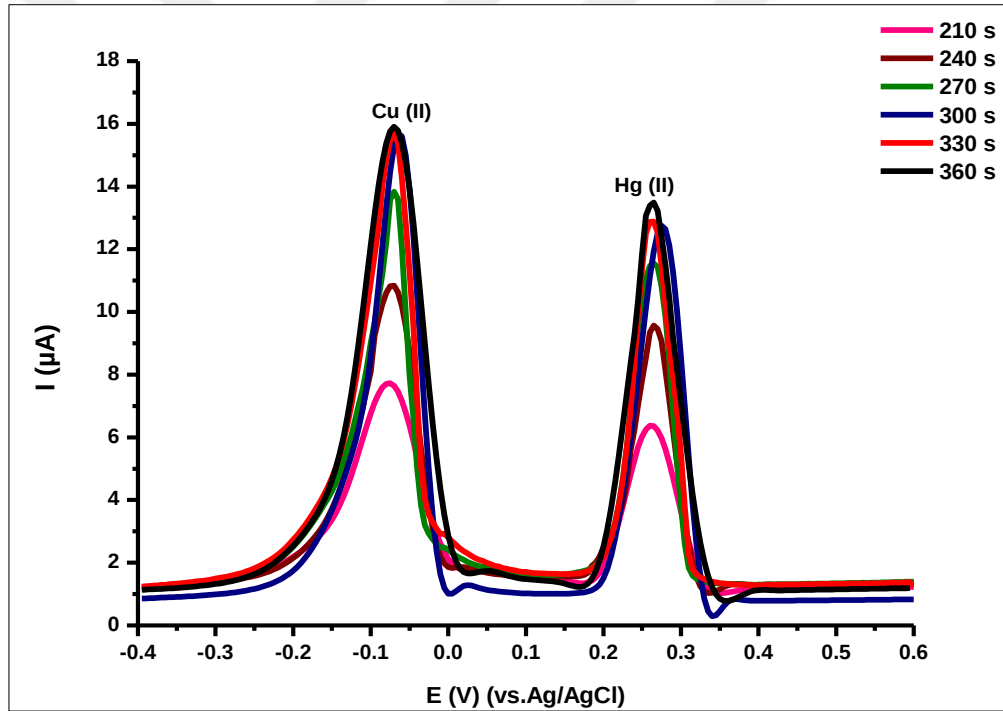


Şekil 5.7. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-0,6 V ile -1,2 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 0,5 μM Cu (II) ve 0,5 μM Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 300 s).

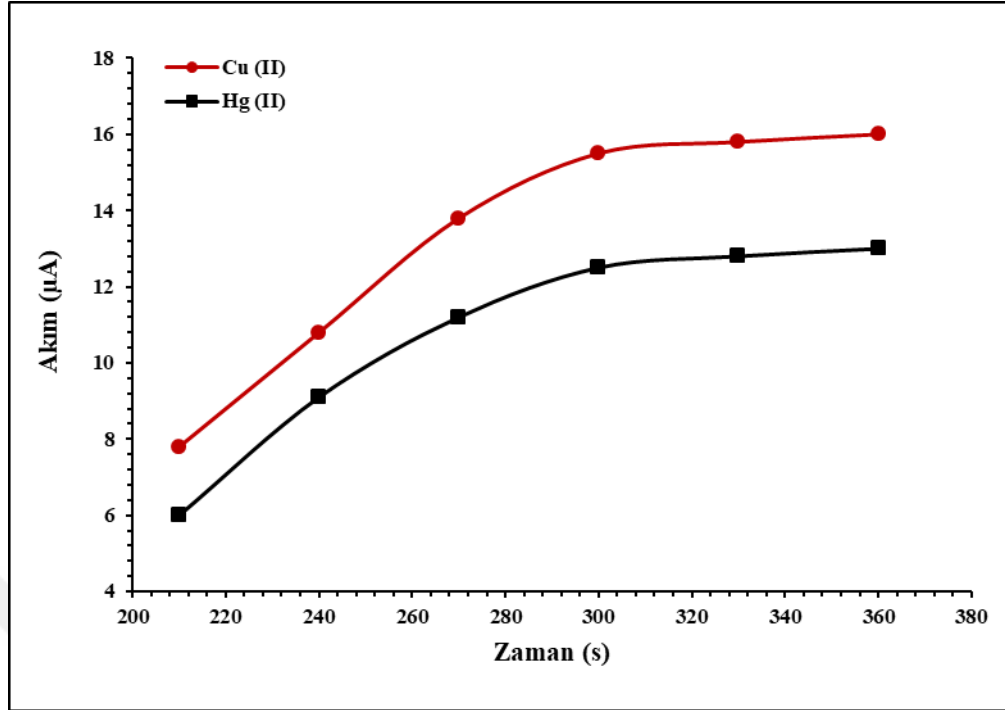


Şekil 5.8. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 μM Cu(II) ve 0,5 μM Hg(II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 300 s).

Ağır metal iyonlarının tayini sırasında biriktirme süresi, duyarlılığı ve tayin limitini önemli ölçüde etkilediğinden optimizasyon için önemli bir parametredir. Biriktirme süresinin (210-360 s) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için -1,0 V biriktirme potansiyeli uygulanarak -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 5.9). Biriktirme süresinin artışıyla modifiye elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının miktarı arttığından pik akımları da artış göstermiştir (Şekil 6.0). Ancak, 270 s'den daha yüksek biriktirme sürelerinde akım artışının azaldığı gözlenmiştir. Artan biriktirme süresi ile elektrot yüzeyinde biriken metal filmin kalınlığı arttığından, sıyırma aşamasında metal iyonlarının kütle transferini engellediği düşünülmektedir (Lee ve ark., 2015). Bu sebeple, NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için optimum biriktirme süresi 270 s olarak belirlenmiştir.

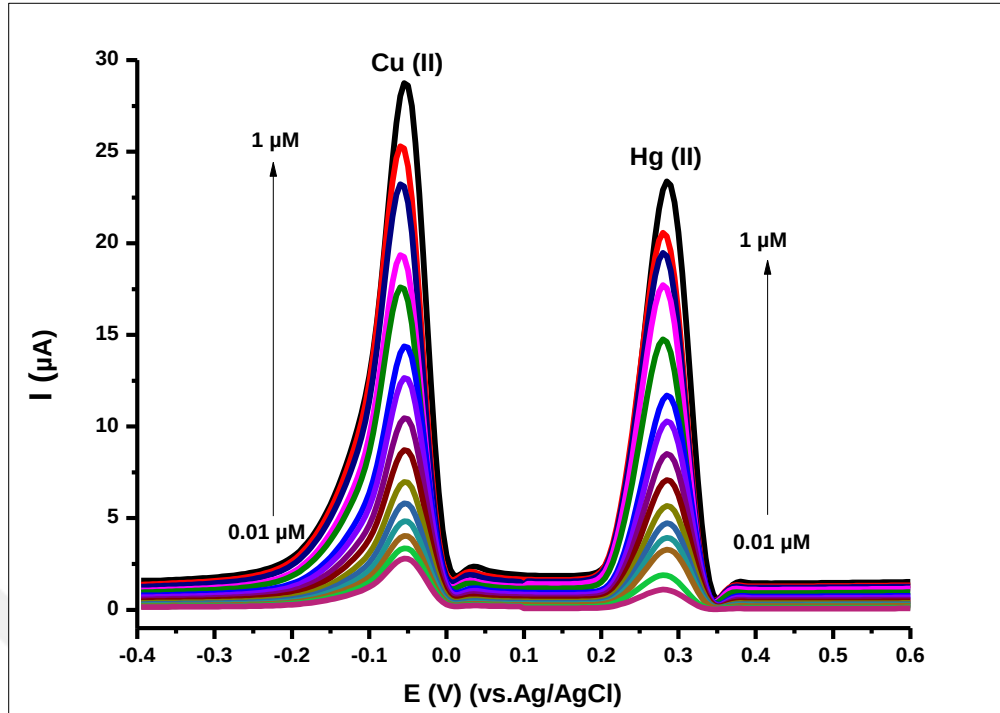


Şekil 5.9. Farklı biriktirme sürelerinde (210-360 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da 0,5 μ M Cu (II) ve 0,5 μ M Hg (II) için NiFe₂O₄-rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V).

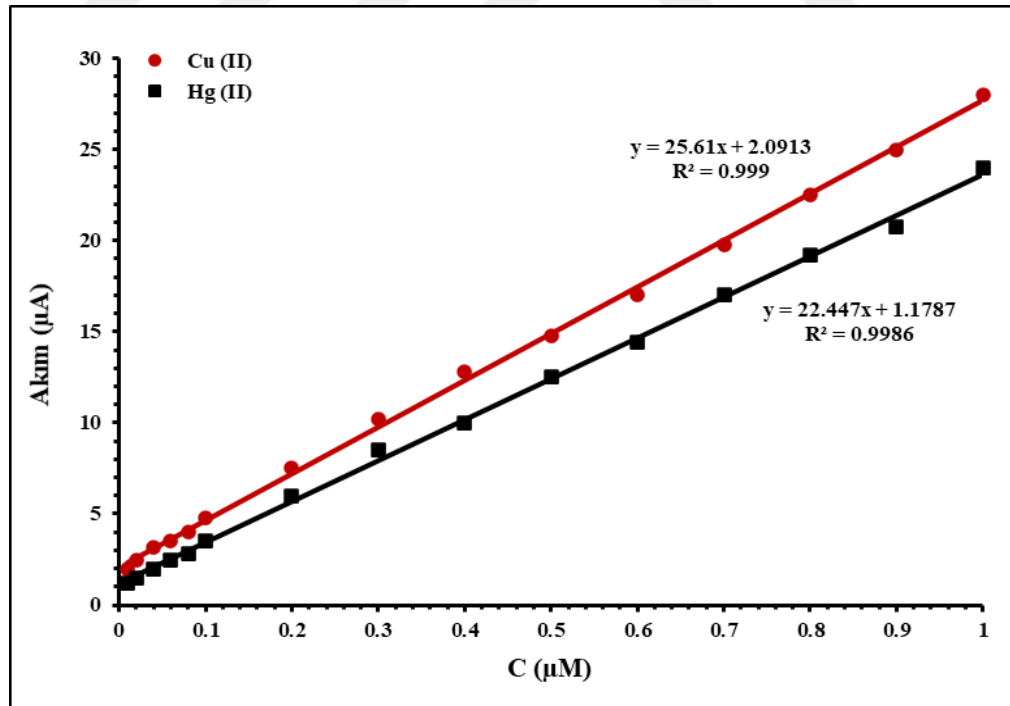


Şekil 6.0. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 µM Cu(II) ve 0,5 µM Hg(II) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,0 V).

Artan Cu (II) ve Hg (II) derişimlerinin akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, -1,0 V biriktirme potansiyeli, 270 saniye biriktirme süresi uygulanarak -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da NiFe₂O₄-rGO/GCE ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 6.1). Çizilen kalibrasyon grafiğinde, her iki metal iyonu için artan derişim ile pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 6.2). NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için doğrusal çalışma aralığı 0,01-1 µM, duyarlılıklar sırasıyla 25,61 µA µM⁻¹ ve 22,447 µA µM⁻¹, tayin limitleri ise 5,6x10⁻⁴ µM ve 6,2x10⁻⁴ µM olarak bulunmuştur.



Şekil 6.1. Cu (II) ve Hg (II) derişimleri (0,01-1 μM) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -1,0 V, biriktirme süresi: 270 s).



Şekil 6.2. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da Cu (II) ve Hg (II) için kalibrasyon grafiği (biriktirme potansiyeli -1,0 V, biriktirme süresi: 270 s).

NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için bireysel ve eş zamanlı diferansiyel puls anodik sıyırma voltamogramları incelenmiş, duyarlılık ve tayin limitleri karşılaştırılmıştır. Cu (II) ve Hg (II)'nin bireysel tayininde doğrusal çalışma aralıkları 0,01-2 μM , duyarlılıkları sırasıyla 24,77 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve 24,491 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve tayin limitleri ise $1,7 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ ve $1,9 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur. Eş zamanlı tayinde ise Cu (II) ve Hg (II)'nin doğrusal çalışma aralıkları 0,01-1 μM , duyarlılıkları sırasıyla 25,61 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve 22,447 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ ve tayin limitleri ise $5,6 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ ve $6,2 \times 10^{-4} \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri ve duyarlılıkları literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görülmektedir (Çizelge 1).

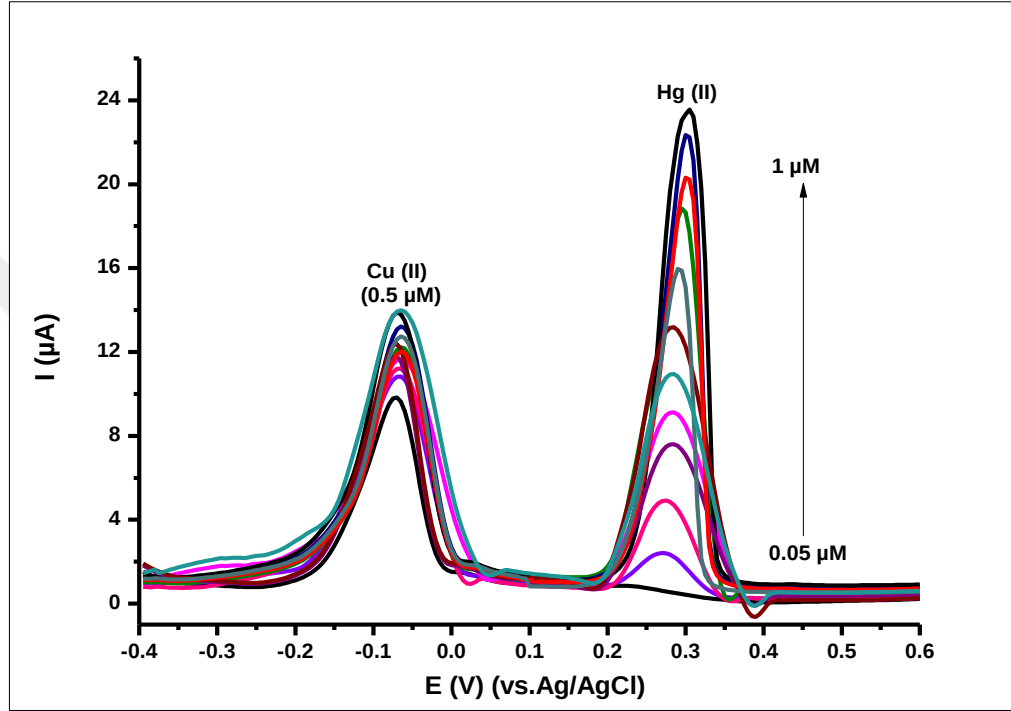
Çizelge 1. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) tayini için analitik parametrelerin karşılaştırılması.

Elektrotlar	Ağır Metaller	Doğrusal Çalışma Aralığı (μM)	Duyarlılık ($\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$)	Tayin Limiti (μM)	Kaynaklar
rGO-NiWO ₄ /GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,1-2,0	40,7 68,3	$4,4 \times 10^{-4}$ $2,8 \times 10^{-4}$	(Kumar ve ark., 2017)
rGO-NiWO ₄ /GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0,2-1,0	14,65 14,01	$2,3 \times 10^{-4}$ $2,8 \times 10^{-4}$	
Alk-Ti ₃ C ₂ /GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,1-1,4 1,0-1,9	8,72 3,69	0,039 0,066	(Zhu ve ark., 2017)
Alk-Ti ₃ C ₂ /GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0,1-1,5	20,59 20,49	0,032 0,130	
AgNPs-rGO/GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,05-3,5	15,66 43,18	0,178 0,285	(Sang ve ark., 2017)
AgNPs-rGO/GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0,05-1,5	17,75 26,49	0,171 0,180	
NH ₂ -CMS/GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,4-1,3 1,0-1,9	4,26 29,086	0,2455 0,3675	(Sun ve ark., 2016)
NH ₂ -CMS/GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0,4-1,2	5,791 18,655	0,011 0,098	
OP30-2.0 CSs/GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,5-5,0 1,5-5,0	4,93 1,96	$9,8 \times 10^{-9}$ $3,03 \times 10^{-8}$	(Xiong ve ark., 2021)
OP30-2.0-CSs/GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0-5,0	10,77 4,82	$4,5 \times 10^{-3}$ 0,0125	
NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ^{a*}	Cu (II) Hg (II)	0,01-2,0	24,77 24,491	$1,7 \times 10^{-4}$ $1,9 \times 10^{-4}$	(Bu çalışma)
NiFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ^{b*}	Cu (II) Hg (II)	0,01-1,0	25,61 22,447	$5,6 \times 10^{-4}$ $6,2 \times 10^{-4}$	

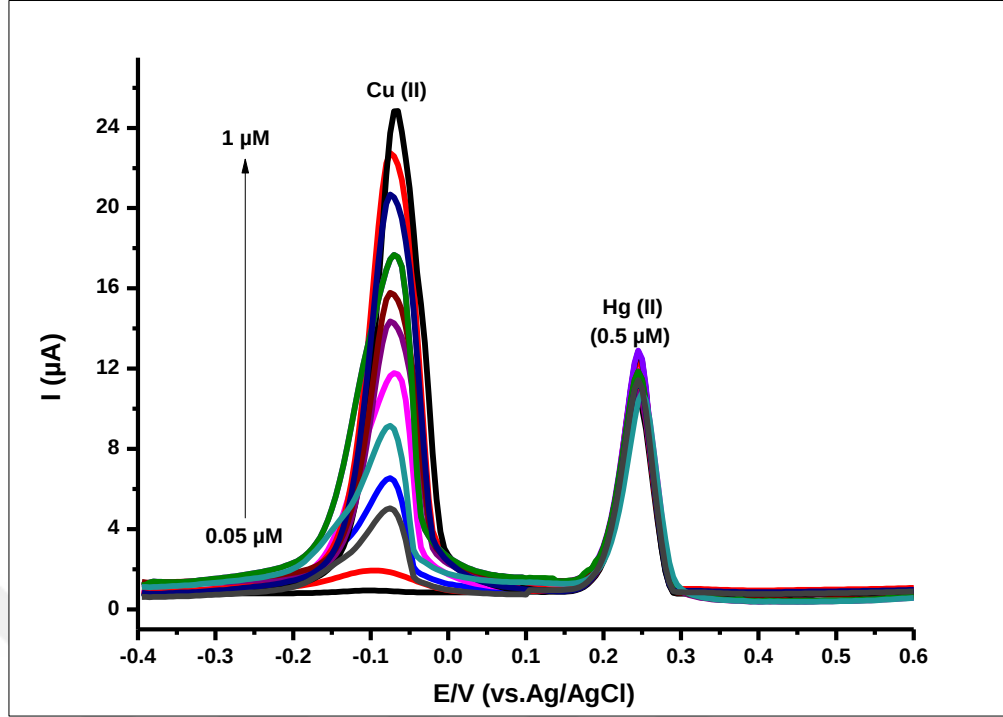
a* bireysel analiz, b* eş zamanlı analiz

Eş zamanlı tayinde, ortamda bulunan farklı türlerin tayine etkisinin belirlenmesi amacıyla, metal iyonlarından birinin derişimi sabit tutularak, diğer metal iyonunun derişiminin arttırılmasıyla voltametrik tayinler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, NiFe₂O₄-rGO/GCE ile -1,0 V biriktirme potansiyeli, 270 saniye biriktirme süresi uygulanarak 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da -0,4 V ile 0,6 V potansiyel aralığında voltamogramlar

kaydedilmiştir. İlk olarak, Cu (II) derişimi 0,5 μM 'da sabit tutulup, Hg (II) derişimi arttırılmıştır. Şekil 6.3'de görüldüğü üzere, Cu (II) akımında çok fazla bir değışiklik olmazken, Hg (II) akımının ise arttığı gözlenmiştir. Daha sonra yapılan çalışmada ise Hg (II) derişimi 0,5 μM 'da sabit tutulduğunda, Cu (II)'nin derişiminin artmasıyla pik akımlarının arttığı, Hg (II) akımında ise çok fazla bir değışiklik olmadığı gözlenmiştir (Şekil 6.4).



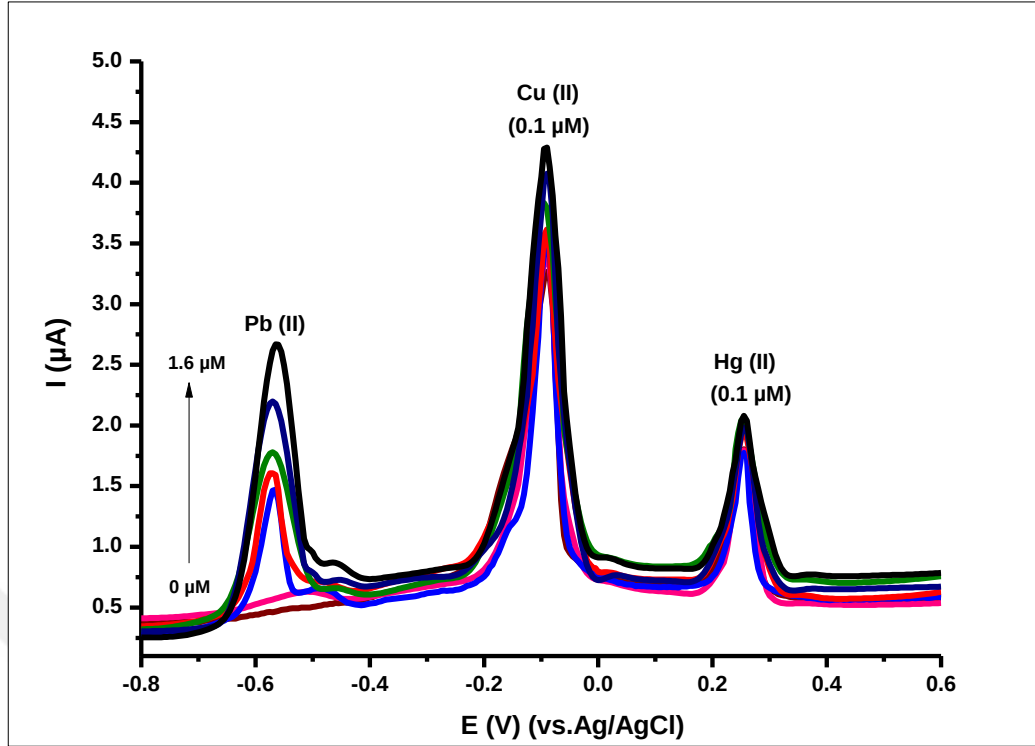
Şekil 6.3. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 μM Cu (II) ve Hg (II) (0,05-1 μM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270s).



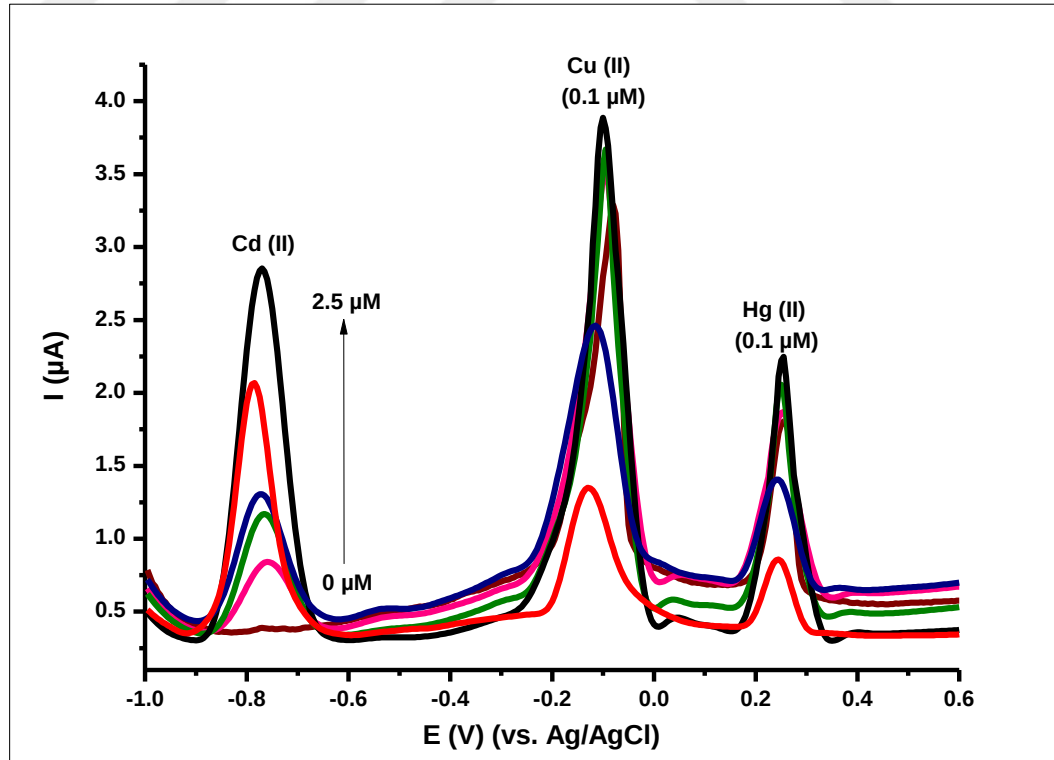
Şekil 6.4. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,5 μ M Hg (II) ve Cu (II) (0,05-1 μ M) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).

Cu (II) ve Hg (II)'nin varlığında, ortama farklı metal iyonları (Pb (II) veya Cd (II)) eklenerek, optimum şartlarda metal iyonlarının eş zamanlı analizi gerçekleştirilmiştir. 0,1 μ M Cu (II) ve Hg (II) bulunan ortama Pb (II) artan derişimlerde (0-1,6 μ M) eklenerek voltamogramlar kaydedilmiştir. Derişiminin arttırılmasıyla Pb (II) için pik akımları artarken derişimi sabit tutulan Cu (II) ve Hg (II)'nin pik akımlarında belirgin bir artış gözlenmemiştir (Şekil 6.5). Benzer çalışma, 0,1 μ M Cu (II) ve Hg (II) varlığında, Cd (II) derişiminin arttırılması (0-2,5 μ M) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.6).

NiFe₂O₄-rGO/GCE ile gerçekleştirilen ağır metal analizlerinde, modifiye elektrodun eş zamanlı, hassas ve seçici tayine imkan verdiği görülmektedir. Geniş doğrusal aralık, yüksek duyarlılık ve düşük tayin limiti gibi analitik performanslara sahip olan NiFe₂O₄-rGO/GCE'nin ticarileşme potansiyelinin yüksek olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.5. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,1 μM Cu (II) ve 0,1 μM Hg (II) sabit, Pb (II) artan derişimlerinde (0-1,6 μM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramları (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).



Şekil 6.6. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,1 μM Cu (II) ve 0,1 μM Hg (II) sabit, Cd (II) artan derişimlerinde (0-2,5 μM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da kaydedilen voltamogramları (biriktirme potansiyeli: -1,0 V, biriktirme süresi 270 s).

5. SONUÇLAR

Ağır metaller, biyolojik olarak parçalanamadıklarından veya yok edilemediklerinden dolayı, biyosfer üzerinde birikerek önemli bir küresel sorun haline gelmiştir. Ayrıca, canlılarla temasları sonucu birçok sağlık sorunlarına da neden olmaktadır. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının hızlı, doğru ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi önemlidir. Çevreye yayılan ağır metal iyonlarının canlılara ve çevreye yaptıkları olumsuz etkiler sebebiyle bu elementlerin analizi için çeşitli spektrometrik teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikler son derece hassas ve seçici olmalarına karşın, cihazların pahalı, analizlerin uzun ve zahmetli olması, uzman personel gereksinimi gibi dezavantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal teknikler ise basit, hızlı, güvenilir, ekonomik ve sahada analize imkan vermesi gibi avantajları ile ağır metal iyonlarının tespiti için tercih edilmektedir. Özellikle, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) yüksek duyarlılık ve düşük tayin limitine sahip olması ve ağır metallerin seçici tayinine imkan vermesi sebebiyle en çok kullanılan elektrokimyasal tekniktir.

Solvothermal yöntem ile sentezlenen NiFe_2O_4 -rGO kompoziti ile camı karbon elektrot (GCE) modifiye edilmiş ve ağır metal tayini için ilk kez bu tez kapsamında kullanılmıştır. Kompozit, geçirimli elektron mikroskopu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve UV spektrofotometresi ile karakterize edildikten sonra elektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, Cu (II) ve Hg (II) tayininde döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında ilk olarak, NiFe_2O_4 -rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile döngüsel voltametri tekniği (CV) kullanılarak, elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu yapılmış ve NiFe_2O_4 -rGO/GCE'nin elektrokatalitik aktivitesinin diğer elektrotlardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha sonra çalışma ortamına Cu (II) ve Hg (II) eklenerek döngüsel voltametri yöntemi ile çalışmalar yapılmış, fakat pik akımlarında belirgin bir değişim gözlenmediğinden, çalışmalara diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi tekniği (DPASV) ile devam edilmiştir. Hedef metal iyonlarını belirlemek için biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, elektrolit derişimi ve pH gibi çeşitli parametreler incelenerek, optimum çalışma şartları belirlenmiştir.

NiFe_2O_4 -rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Cu (II) metal iyonunun tayini için yapılan voltametrik çalışmalar sonucu, HAC-NaAc elektrolit derişimi 0,1 M; pH'ı 5,5; biriktirme potansiyeli -0,6 V ve biriktirme süresi 270 s bulunmuştur. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) tayini için doğrusal çalışma aralığının 0,01-2 µM, duyarlılığının 24,77 µA µM⁻¹ ve tayin limitinin ise 1,7x10⁻⁴ µM olduğu bulunmuştur.

Hg (II) metal iyonunun tayini için yapılan çalışmalar sonucu HAC-NaAc elektrolit derişimi 0,1 M; elektrolit pH'ı 5,5; biriktirme potansiyeli -1,2 V ve biriktirme süresi 300 s olarak elde edilmiştir. Hg (II) tayini için doğrusal çalışma aralığının 0,01-2 µM, duyarlılığının 24,491 µA µM⁻¹ ve tayin limitinin ise 1,9x10⁻⁴ µM olduğu bulunmuştur.

Cu (II) ve Hg (II) metal iyonlarının eş zamanlı tayini için yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda; HAC-NaAc elektrolit derişimi 0,1 M; elektrolit pH'ı 5,5; biriktirme potansiyeli -1,0 V ve biriktirme süresi 270 s bulunmuştur. Cu (II) ve Hg (II) için doğrusal çalışma aralığının 0,01-1 µM, duyarlılıkların sırasıyla 25,61 µA µM⁻¹ ve 22,447 µA µM⁻¹ ve tayin limitlerinin ise 5,6x10⁻⁴ µM ve 6,2x10⁻⁴ µM olduğu bulunmuştur.

NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ve Hg (II) için metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayinler için doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri ve duyarlılıkları literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında analitik performanslarının oldukça iyi olduğu görülmektedir.

Ortamda bulunan diğer metal iyonunun tayini etkileyip etkilemediğinin belirlenmesi amacıyla, metal iyonlarından birinin derişimi sabit tutularak, diğer metal iyonunun derişimi arttırılmıştır. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile elde edilen elektrokimyasal yanıtlar, Cu (II) ya da Hg (II)'nin ortamda bulunan diğer metal iyonunun varlığından etkilenmediğini göstermektedir.

Diğer bir çalışma ise Cu (II) ve Hg (II)'nin varlığında, çalışma ortamına farklı metal iyonlarının (Pb (II) veya Cd (II)) eklenmesidir. Optimum şartlarda eş zamanlı analiz gerçekleştirilerek, farklı metallerin tayine olan etkisi incelenmiştir. NiFe₂O₄-rGO/GCE ile Cu (II) ya da Hg (II) tayini, ortamda bulunabilecek farklı metal iyonlarının tayinleri önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir.

Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle elde edilen sonuçlar geliştirilen $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ 'nin ağır metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayini için başarıyla uygulanabileceğini ve ticarileşme potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.



KAYNAKLAR

- Abinandan, S., Subashchandrabose, S. R., Venkateswarlu, K., Perera, I. A. ve Megharaj, M., 2019, Acid-tolerant microalgae can withstand higher concentrations of invasive cadmium and produce sustainable biomass and biodiesel at pH 3.5, *Bioresour Technol*, 281, 469-473.
- Abollino, O., Giacomino, A. ve Malandrino, M., 2018, Stripping Voltammetry, In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Eds, p.
- Afkhami, A., Soltani-Felehgari, F., Madrakian, T., Ghaedi, H. ve Rezaeivala, M., 2013, Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ ions in water and some foodstuff samples, *Anal Chim Acta*, 771, 21-30.
- Aragay, G. ve Merkoçi, A., 2012, Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals, *Electrochimica Acta*, 84, 49-61.
- Bansod, B., Kumar, T., Thakur, R., Rana, S. ve Singh, I., 2017, A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms, *Biosens Bioelectron*, 94, 443-455.
- Bard, A. J. ve Faulkner, L. R., 2001, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Wiley, New York, USA.
- Bernalte, E., Arévalo, S., Pérez-Taborda, J., Wenk, J., Estrela, P., Avila, A. ve Di Lorenzo, M., 2019, Rapid and on-site simultaneous electrochemical detection of copper, lead and mercury in the Amazon river, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307.
- Bott, A. W., 1995, Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment, *Current Separations*, 14, 25-30.
- Callender, E., 2003, Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, *Treatise Geochemistry*, 9, 67-105.
- Catrinck, M. N., Okumura, L. L., Silva, A. A., Saczk, A. A. ve Oliveira, M. F., 2015, New and Sensitive Electroquantification of Sulfentrazone in Soil by Differential-Pulse Voltammetry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Chehregani, A., Malayeri, B. E., Mohsenzade, F. ve Golmohammadi, R., 2005, Effect of Heavy Metals on the Developmental Stages of Ovule and Embryonic Sac in *Euphorbia cheiradenia*, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 8, 622-625.
- Choudhary, Y. S., Jothi, L. ve Nageswaran, G., 2017, Electrochemical Characterization, In: Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, Eds, p. 19-54.
- Combella, C., Kanoufi, F., Pinson, J. ve Podvorica, F. I., 2008, Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 8576–8577.
- Cui, L., Wu, J. ve Ju, H., 2015, Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials, *Biosens Bioelectron*, 63, 276-286.
- Dasbasi, T., Sacmaci, S., Cankaya, N. ve Soykan, C., 2016, A new synthesis, characterization and application chelating resin for determination of some trace metals in honey samples by FAAS, *Food Chem*, 203, 283-291.
- Duffus, J. H., 2002, Heavy Metals -A Meaningless Terms, *Pure Appl. Chem.*, 74, 793–807.

- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C. ve Ekwurugwu, J. N., 2007, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *International Journal of Physical Sciences*, 2, 112-118.
- Economou, A., 2018, Screen-Printed Electrodes Modified with “Green” Metals for Electrochemical Stripping Analysis of Toxic Elements, *Department of Chemistry, National and Kapodistrian University of Athens*.
- El Hachimi, M. L., Fekhaoui, M., El Abidi, A. ve Rhoujatti, A., 2014, Soil contamination by heavy metals from abandoned mines: the case of the Aouli-Mibladen-Zeïda mines in Morocco, *Cah Agric*, 23, 213-219.
- Emiru, T. F. ve Ayele, D. W., 2019, Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4 (1), 74-79.
- Fan, L., Chen, J., Zhu, S., Wang, M. ve Xu, G., 2009, Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts, *Electrochemistry Communications*, 11 (9), 1823-1825.
- Fomo, G., Nwaji, N. ve Nyokong, T., 2018, Low symmetric metallophthalocyanine modified electrode via click chemistry for simultaneous detection of heavy metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813, 58-66.
- Foster, C. W., Souza, A. P. d., Metters, J. P., Bertotti, M. ve Banks, C. E., 2015, Metallic modified (bismuth, antimony, tin and combinations thereof) film carbon electrodes, *Analyst Accepted Manuscript*.
- Gao, F., Gao, N., Nishitani, A. ve Tanaka, H., 2016, Rod-like hydroxyapatite and Nafion nanocomposite as an electrochemical matrix for simultaneous and sensitive detection of Hg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 212-218.
- Gong, T., Liu, J., Liu, X., Liu, J., Xiang, J. ve Wu, Y., 2016, A sensitive and selective sensing platform based on CdTe QDs in the presence of l-cysteine for detection of silver, mercury and copper ions in water and various drinks, *Food Chem*, 213, 306-312.
- Guascito, M. R., Malitesta, C., Mazzotta, E. ve Turco, A., 2008, Inhibitive determination of metal ions by an amperometric glucose oxidase biosensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 (2), 394-402.
- Gumpu, M. B., Sethuraman, S., Krishnan, U. M. ve Rayappan, J. B. B., 2015, A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 515-533.
- Gumustas, M. ve Ozkan S.A., 2011, The Role of and the Place of Method Validation in Drug Analysis Using Electroanalytical Techniques, *The Open Analytical Chemistry Journal* 5, 1-21.
- Igwe, J. C. ve A.A., A., 2006, A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents, *African Journal of Biotechnology* 5, 1167-1179.
- Jiao, Q., Wang, Y., Hao, L., Li, H. ve Zhao, Y., 2016, Synthesis of magnetic nickel ferrite microspheres and their microwave absorbing properties, *Chemical Research in Chinese Universities*, 32 (4), 678-681.
- Koelmel, J. ve Amarasiriwardena, D., 2012, Imaging of metal bioaccumulation in hay-scented fern (*Dennstaedtia punctilobula*) rhizomes growing on contaminated soils by laser ablation ICP-MS, *Environ Pollut*, 168, 62-70.
- Kumar, R., Bhuvana, T. ve Sharma, A., 2017, Nickel tungstate–graphene nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of heavy metal ions with application to complex aqueous media, *RSC Advances*, 7 (67), 42146-42158.

- Lee, S., Bong, S., Ha, J., Kwak, M., Park, S.-K. ve Piao, Y., 2015, Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, 62-69.
- Liu, P., Huang, Y. ve Zhang, X., 2014, Enhanced electromagnetic absorption properties of reduced graphene oxide-polypyrrole with NiFe₂O₄ particles prepared with simple hydrothermal method, *Materials Letters*, 120, 143-146.
- Lone, M. I., Saleem, S., Mahmood, T., Saifullah, K. ve Hussain, G., 2003, Heavy Metal Contents of Vegetables Irrigated by Sewage/Tubewell Water, *International Journal of Agriculture & Biology* 5.
- Lovrić, M., 2010, Stripping Voltammetry, In: *Electroanalytical Methods*, Eds, p. 201-221.
- Lu, Y., Liang, X., Niyungeko, C., Zhou, J., Xu, J. ve Tian, G., 2018, A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry, *Talanta*, 178, 324-338.
- Madhu, R., Sankar, K. V., Chen, S.-M. ve Selvan, R. K., 2014, Eco-friendly synthesis of activated carbon from dead mango leaves for the ultrahigh sensitive detection of toxic heavy metal ions and energy storage applications, *RSC Adv.*, 4 (3), 1225-1233.
- Mafa, P. J., Idris, A. O., Mabuba, N. ve Arotiba, O. A., 2016, Electrochemical co-detection of As(III), Hg(II) and Pb(II) on a bismuth modified exfoliated graphite electrode, *Talanta*, 153, 99-106.
- Massadeh, A. M., Alomary, A. A., Mir, S., Momani, F. A., Haddad, H. I. ve Hadad, Y. A., 2016, Analysis of Zn, Cd, As, Cu, Pb, and Fe in snails as bioindicators and soil samples near traffic road by ICP-OES, *Environ Sci Pollut Res Int*, 23 (13), 13424-13431.
- Muralikrishna, S., Sureshkumar, K., Varley, T. S., Nagaraju, D. H. ve Ramakrishnappa, T., 2014, In situ reduction and functionalization of graphene oxide withl-cysteine for simultaneous electrochemical determination of cadmium(ii), lead(ii), copper(ii), and mercury(ii) ions, *Anal. Methods*, 6 (21), 8698-8705.
- Muthoosamy, K., Bai, R. G., Abubakar, I. B., Sudheer, S. M., Lim, H. N., Loh, H. S., Huang, N. M., Chia, C. H. ve Manickam, S., 2015, Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy, *Int J Nanomedicine*, 10, 1505-1519.
- Nedelkoska, T. V. ve Doran, P. M., 2000, Characteristics of Heavy Metal Uptake by Plant Species with Potential For Phytoremediation and Phytomining *Minerals Engineerin*, 13, 549-561.
- Odobasic, A., 2016, "Determination and Speciation of Trace Heavy Metals in Natural Water by DPASV", *University of Tuzla, Faculty of Technology, Bosnia and Herzegovina*.
- Osteryoung, J. G. O.-R. A., 1985, Square wave voltammetry, *Anal. Chem.*, 57 (1), 101A-110A
- Ozkan, S. A., 2009, Principles and Techniques of Electroanalytical Stripping Methods for Pharmaceutically Active Compounds Samples, *Current Pharmaceutical Analysis*, 5, 127-143.
- Pan, D., Wang, Y., Chen, Z., Lou, T. ve Qin, W., 2009, Nanomaterial/Ionophore-Based Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead: An Electrochemical Sensing Platform toward Heavy Metals, *Anal. Chem.*, 81, 5088-5094.

- Parishani, M., Nadafan, M., Dehghani, Z., Malekfar, R. ve Khorrami, G. H. H., 2017, Optical and dielectric properties of NiFe₂O₄ nanoparticles under different synthesized temperature, *Results in Physics*, 7, 3619-3623.
- Pauliukaitė, R. ve Brett, C. M. A., 2005, Characterization and Application of Bismuth-Film Modified Carbon Film Electrodes, *Electroanalysis*, 17 (15-16), 1354-1359.
- Pujol, L., Evrard, D., Groenen-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A. ve Gros, P., 2014, Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution, *Front Chem*, 2, 19.
- Rao, K. S., Balaji, T., Rao, T. P., Babu, Y. ve Naidu, G. R. K., 2002, Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively coupled plasmaatomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta*, 57, 1333–1338.
- Renock, D. ve Voorhis, J., 2017, Electrochemical Investigation of Arsenic Redox Processes on Pyrite, *Environ Sci Technol*, 51 (7), 3733-3741.
- Roy, S. P., 2010, Overview of Heavy Metals and Aquatic Environment With Notes on Their Recovery *The Ecoscan*, 4, 235-240.
- Sang, S., Li, D., Zhang, H., Sun, Y., Jian, A., Zhang, Q. ve Zhang, W., 2017, Facile synthesis of AgNPs on reduced graphene oxide for highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions, *RSC Advances*, 7 (35), 21618-21624.
- Settle, F. A., 1997, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry *Prentice Hall PTR, Upper Saddle River*, 3072-3076.
- Shah, A., Sultan, S., Zahid, A., Aftab, S., Nisar, J., Nayab, S., Qureshi, R., Khan, G. S., Hussain, H. ve Ozkan, S. A., 2017, Highly sensitive and selective electrochemical sensor for the trace level detection of mercury and cadmium, *Electrochimica Acta*, 258, 1397-1403.
- Shahrokhian, S. ve Saberi, R.-S., 2007, Differential Pulse Voltammetric Determination of Propylthiouracil and Methylthiouracil Using their Catalytic Effects on the Electrochemical Oxidation of Catechol, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2, 158 - 168.
- Shivappa Adarakatti, P., Foster, C. W., Banks, C. E., N. S, A. K. ve Malingappa, P., 2017, Calixarene bulk modified screen-printed electrodes (SPCCEs) as a one-shot disposable sensor for the simultaneous detection of lead(II), copper(II) and mercury(II) ions: Application to environmental samples, *Sensors and Actuators A: Physical*, 267, 517-525.
- Silva, J. J., Paim, L. L. ve Stradiotto, N. R., 2014, Simultaneous Determination of Iron and Copper in Ethanol Fuel Using Nafion/Carbon Nanotubes Electrode, *Electroanalysis*, 26 (8), 1794-1800.
- Siraj, K. ve Kitte, S. A., 2013, Analysis of Copper, Zinc and Lead using Atomic Absorption Spectrophotometer in ground water of Jimma town of Southwestern Ethiopia, *International Journal of Chemical and Analytical Science*, 4 (4), 201-204.
- Smith, L. A., Means, J. L. ve al., A. C. e., 1995, Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, *Lewis Publishers, Boca Raton*.
- Speiser, B., 2015, Methods to Investigate Mechanisms ofElectroorganic Reactions, *Institut für Organische Chemie, Auf der Morgenstelle*, 18.
- Tag, K., Riedel, K., Bauer, H.-J., Hanke, G., Baronian, K. H. R. ve Kunze, G., 2007, Amperometric detection of Cu²⁺ by yeast biosensors using flow injection analysis (FIA), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122 (2), 403-409.
- Tatar, Ş. İ., 2011, Trace Metal Analysis of Fresh and Canned Food Samples by Anodic Stripping Voltammetry., (*Master's thesis*).

- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. ve Sutton, D. J., 2014, Heavy Metals Toxicity and the Environment *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* 101, 133-164.
- Tekaya, N., Saïapina, O., Ben Ouada, H., Lagarde, F., Ben Ouada, H. ve Jaffrezic-Renault, N., 2013, Ultra-sensitive conductometric detection of heavy metals based on inhibition of alkaline phosphatase activity from *Arthrospira platensis*, *Bioelectrochemistry*, 90, 24-29.
- Tibbetts, D. F., Davis, J. ve Compton, R. G., 2000, Sonoelectroanalytical detection of lead at a bare copper electrode, *Fresenius J Anal Chem* 368, 412–414.
- Ting, S. L., Ee, S. J., Ananthanarayanan, A., Leong, K. C. ve Chen, P., 2015, Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions, *Electrochimica Acta*, 172, 7-11.
- Turdean, G. L., 2011, Design and Development of Biosensors for the Detection of Heavy Metal Toxicity, *International Journal of Electrochemistry*, 2011, 1-15.
- Uchida, Y., Kätelhön, E. ve Compton, R. G., 2019, Stripping voltammetry with semi-circular potential waves: Reversible systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848.
- Waheed, A., Mansha, M. ve Ullah, N., 2018, Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 37-51.
- Wang, C., Li, W., Guo, M. ve Ji, J., 2017, Ecological risk assessment on heavy metals in soils: Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy, *Sci Rep*, 7, 40709.
- Wang, J., Madhu Prakash Chatrathi, Baomin Tian ve Polsky, R., 2000, Capillary Electrophoresis Chips with Thick-Film Amperometric Detectors: Separation and Detection of Hydrazine Compounds, *Joseph Wang,* Madhu Prakash Chatrathi, Baomin Tian, and Ronen Polsky*, 691.
- Wang, J., 2006, Analytical Electrochemistry, , Wiley-VCH, New Jersey, USA.
- Wang, S., Forzani, E. S. ve Tao, N., 2007, Detection of Heavy Metal Ions in Water by High-Resolution Surface Plasmon Resonance Spectroscopy Combined with Anodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.*, 79, 4427-4432.
- Wei, Y., Gao, C., Meng, F.-L., Li, H.-H., Wang, L., Liu, J.-H. ve Huang, X.-J., 2011, SnO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Simultaneous Electrochemical Detection of Cadmium(II), Lead(II), Copper(II), and Mercury(II): An Interesting Favorable Mutual Interference, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (1), 1034-1041.
- Welch, R. M., 1995, Micronutrient Nutrition of Plants, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 14 (1), 49-82.
- Wuana, R. A. ve Okieimen, F. E., 2011, Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *ISRN Ecology*, 2011, 1-20.
- Xie, Y.-L., Zhao, S.-Q., Ye, H.-L., Yuan, J., Song, P. ve Hu, S.-Q., 2015, Graphene/CeO₂ hybrid materials for the simultaneous electrochemical detection of cadmium(II), lead(II), copper(II), and mercury(II), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 235-242.
- Xing, H., Xu, J., Zhu, X., Duan, X., Lu, L., Wang, W., Zhang, Y. ve Yang, T., 2016, Highly sensitive simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions on N-doped graphene modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 760, 52-58.

- Yue, W., Bange, A., Riehl, B. L., Riehl, B. D., Johnson, J. M., Papautsky, I. ve Heineman, W. R., 2012, Manganese Detection with a Metal Catalyst Free Carbon Nanotube Electrode: Anodic versus Cathodic Stripping Voltammetry, *Electroanalysis*, 24 (10), 1909-1914.
- Zhai, Z., Huang, N., Zhuang, H., Liu, L., Yang, B., Wang, C., Gai, Z., Guo, F., Li, Z. ve Jiang, X., 2018, A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II), *Applied Surface Science*, 457, 1192-1201.
- Zhang, T., Liu, Q., Wei, X., Jiang, Z. ve Cui, T., 2020, A vibrating membrane working electrode for highly sensitive anodic stripping voltammetry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 311.
- Zheng, X. T., Than, A., Ananthanaraya, A., Kim, D.-H. ve Chen, P., 2013, Graphene Quantum Dots as Universal Fluorophores and Their Use in Revealing Regulated Trafficking of Insulin Receptors in Adipocytes, *ACS Nano*, 7, 6278–6286.
- Zhu, X., Liu, B., Hou, H., Huang, Z., Zeinu, K. M., Huang, L., Yuan, X., Guo, D., Hu, J. ve Yang, J., 2017, Alkaline intercalation of Ti₃C₂ MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II), *Electrochimica Acta*, 248, 46-57.
- Zhuang, H., Wang, C., Huang, N. ve Jiang, X., 2014, Cubic SiC for trace heavy metal ion analysis, *Electrochemistry Communications*, 41, 5-7.
- Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. ve Ersoz, M., 2015, An electrochemical and computational study for discrimination of D- and L-cystine by reduced graphene oxide/beta-cyclodextrin, *Analyst*, 140 (1), 313-321.
- Zuo, Y., Xu, J., Xing, H., Duan, X., Lu, L., Ye, G., Jia, H. ve Yu, Y., 2018, Simple and green synthesis of piperazine-grafted reduced graphene oxide and its application for the detection of Hg(II), *Nanotechnology*, 29 (16), 165502.