



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**VOLTAMETRİK YÖNTEMLE AĞIR
METAL TAYİNİ**

Abdullah NADEESH

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Abdullah NADEESH tarafından hazırlanan “Voltametrik Yöntemle Ağır Metal Tayini” adlı tez çalışması 07/10/2021 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

Başkan

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Danışman

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Üye

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 211016007 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.

Abdullah NADEESH
Tarih: 07/10/2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Voltametrik Yöntemle Ağır Metal Tayini

Abdullah NADEESH

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 52 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTİ

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Hızlı sanayileşme ve kentleşme, çevrenin ağır metaller tarafından kirlenmesine neden olmuş ve bunların çevreye yayılma ve taşınma oranları büyük ölçüde hızlanmıştır. Ağır metallerin çevreye olumsuz etkileri giderek artmakta ve dünya çapında neden olduğu etkiler nedeniyle büyük bir sorun haline gelmektedir. Bu nedenle ağır metallerin doğru ve duyarlı tayini için basit ve hızlı yöntemler geliştirmek önemlidir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında sentezlenen $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ kompoziti kullanılarak elektrokimyasal yöntemlerden biri olan voltametrik yöntemle ağır metal tayini amaçlanmıştır.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) tekniği kullanılarak Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metal iyonlarının tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, elektrolit türü, elektrolit derişimi, elektrolit pH'ı, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi deneysel parametreler incelenerek, cevap akımını etkileyen parametrelerin optimum koşulları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, elektrokimyasal tayin, çinko, kadmiyum, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi.

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF HEAVY METAL BY VOLTAMMETRY METHOD

Abdullah NADEESH

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 52 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

Rapid industrialization and urbanization have caused contamination of the environment by heavy metals, and their rates of mobilization and transport in the environment have greatly accelerated. Environmental pollution of heavy metals is increasingly becoming a problem and has become of great concern due to the adverse effects it is causing around the world. Therefore, it is important to develop simple and rapid methods for the accurate and sensitive determination of heavy metals. In this study, it is aimed to determine heavy metal ions by voltammetric method, which is one of the electrochemical methods, using the synthesized CuFe_2O_4 -rGO composite.

The determination of Zn^{2+} and Cd^{2+} heavy metals was performed using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) technique with CuFe_2O_4 -rGO/GCE. For this purpose, experimental parameters such as electrolyte type, electrolyte concentration, electrolyte pH, deposition potential and deposition time and substrate concentration were examined and optimum conditions of the parameters affecting the response current were determined.

Keywords: Heavy metal, electrochemical detection, zinc, differential pulse anodic stripping voltammetry, modified electrode.

ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmam boyunca tecrübesi, ilgisi, desteği ve anlayışı ile her daim yanımda olan çok kıymetli danışmanım Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalar boyunca bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her konuda yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım doktora öğrencisi Burak YAPICI'ya teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem için büyük fedakârlıklarda bulunan, her daim sevgisini ve desteğini hissettiğim ve haklarını asla ödeyemeyeceğim değerli aileme teşekkür ederim.

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

Abdullah NADEESH
KONYA- 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	İV
ABSTRACT.....	V
ÖNSÖZ	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	İV
ÇİZELGE LİSTESİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller.....	2
1.1.1. Ağır metallerin etkisi	2
1.1.2. Çinko.....	4
1.1.3. Kadmiyum	5
1.2. Ağır Metal Tayin Yöntemleri	6
1.3. Elektroanalitik Tekniklere Genel Bakış.....	7
1.4. Voltametrik Teknikler.....	7
1.4.1. Döngüsel voltametri.....	8
1.4.2. Doğrusal taramalı voltametri	8
1.4.3. Puls voltammetrisi	9
1.4.4. Sıyırma voltammetrisi.....	11
1.4.5. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar	12
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Kimyasal Maddeler.....	19
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması	19
3.3. CuFe ₂ O ₄ Sentezi.....	20
3.4. İndirgenmiş Grafen Oksitin Sentezi	20
3.5. CuFe ₂ O ₄ -rGO Kompozitinin Hazırlanması	20
3.6. Modifiye Elektrodun Hazırlanması	21
3.7. Elektrokimyasal Ölçümler	21

3.8. Cihazlar.....	22
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	23
4.1. CuFe ₂ O ₄ -rGO Karakterizasyonu.....	23
4.2. Zn ⁺² ,nin Elektrokimyasal Tayini	25
4.2.1. Elektrolit türünün etkisi	26
4.2.2. Elektrolit derişiminin etkisi	26
4.2.3. Elektrolit pH etkisi.....	28
4.2.4. Biriktirme potansiyelinin etkisi	30
4.2.5. Biriktirme süresinin etkisi.....	31
4.3. Zn ⁺² ve Cd ⁺² ,nin Elektrokimyasal Tayini	34
4.3.1. Elektrolit türünün etkisi	34
4.3.2. Elektrolit derişiminin etkisi	35
4.3.3. Elektrolit pH etkisi.....	37
4.3.4. Biriktirme potansiyelinin etkisi	38
4.3.5. Biriktirme süresinin etkisi.....	40
5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. İnsan vücuduna ağır metallerin etkisi (Engwa ve ark., 2019).....	4
Şekil 1.2. (a) Döngülü potansiyel tarama. (b) Elde edilen döngülü voltamogram	8
Şekil 1.3. (a) Doğrusal-taramalı voltametrde gerilim taramasının zamanla değişimi ve (b) Elde edilen voltamogram	9
Şekil 1.4. (a) Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyali, (b) Diferansiyel puls voltamogramı.....	10
Şekil 1.5. (a) Normal puls voltametrisi için potansiyel dalga formu. (b) Tipik bir normal puls voltamogramı	10
Şekil 1.6. Kare dalga voltametrisi için potansiyel dalga formu ve kare dalga voltamogramı.....	11
Şekil 1.7. Sıyırma tekniği basamakları	12
Şekil 1.8. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar	13
Şekil 3.1. Modifiye elektrodun hazırlanması.....	21
Şekil 4.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FT-IR spektrumları.	23
Şekil 4.2. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) kimyasal yapısı.....	24
Şekil 4.3. CuFe ₂ O ₄ nanopartiküllere ait XDR analizi	24
Şekil 4.4. CuFe ₂ O ₄ -rGO kompozitinin SEM görüntüsü.	25
Şekil 4.5. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, PBS ve HCl (pH 5,0)) 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 v ; biriktirme süresi: 290 s).	26
Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki (0,05 M-0,4 M) HAc-NaAc çözeltilerinde 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli:-2,0 V; biriktirme süresi:290 s).	27
Şekil 4.7. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için HAc-NaAc (pH 5,0) çözeltisi derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V; biriktirme süresi: 290 s)..	28
Şekil 4.8. Farklı HAc-NaAc çözeltisinin pH'larında (pH=4,5 – 9,5) 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 V; biriktirme süresi: 290 s.....	29
Şekil 4.9. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde pH-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V biriktirme süresi: 290 s)	29
Şekil 4.10. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-1,4 V ile - 2,2 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 290 s)	30
Şekil 4.11. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde biriktirme potansiyeli-akım grafiğı (biriktirme süresi: 290 s).....	31
Şekil 4.12.. Farklı biriktirme sürelerinde (250–390 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 V).	32
Şekil 4.13. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde biriktirme süresi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V).	32
Şekil 4.14. Zn ⁺² derişimleri (7–40 µg L ⁻¹) için 0,2 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -2,0 V, biriktirme süresi: 330 s).....	33
Şekil 4.15. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde Zn ⁺² için derişim-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V, biriktirme süresi: 330 s).	34
Şekil 4.16. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² içeren farklı destek elektrolitlerde (0,1 M HCl, HAc-NaAc, PBS) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V, biriktirme süresi 290 s).	35

Şekil 4.17. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² içeren farklı derişimlerde (0,05 – 0,3 M) HAc-NaAc çözeltisinde (pH 5,5) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V, biriktirme süresi 290 s).	36
Şekil 4.18. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² için HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisi derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,3 V; biriktirme süresi: 290 s)	36
Şekil 4.19. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² içeren farklı pH'larda (pH= 3,5–5,5) 0,1 M HAc-NaAc'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V, biriktirme süresi 290 s).	37
Şekil 4.20. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde pH-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,3 V biriktirme süresi: 290 s).....	38
Şekil 4.21. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² içeren farklı biriktirme potansiyellerinde ((-1,1) – (-1,7 V)) 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 290 s).....	39
Şekil 4.22. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde biriktirme potansiyeli-akım grafiğı (biriktirme süresi: 290 s).....	39
Şekil 4.23. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² içeren farklı biriktirme sürelerinde (210 – 330 s) 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V).....	40
Şekil 4.24. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 25 µg L ⁻¹ Zn ⁺² ve 20 µg L ⁻¹ Cd ⁺² için 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde biriktirme süresi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,3 V).	41
Şekil 4.25. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisine artan derişimlerde Zn ⁺² ve Cd ⁺² eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,4 V ve biriktirme süresi 310 s)	42
Şekil 4.26. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile Zn ⁺² ve Cd ⁺² için elde edilen kalibrasyon grafiğı (biriktirme potansiyeli: -1,4 V ve biriktirme süresi 310 s).....	42

ÇİZELGE LİSTESİ

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	19
Tablo 4.1. CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE ile Cd ⁺² ve Zn ⁺² tayini için performans kriterlerinin literatür ile karşılaştırılması.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

AgCl:	Gümüş klorür
As:	Arsenik
Cd:	Kadmiyum
Co:	Kobalt
Cu:	Bakır
Fe:	Demir
Hg:	Cıva
Ni:	Nikel
Pb:	Kurşun
Zn:	Çinko

Kısaltmalar

ASV:	Anodik sıyırma voltametrisi
CSV:	Katodik sıyırma voltametrisi
CE:	Karşı elektrot
DPV:	Diferansiyel puls voltammetrisi
DPASV:	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
E _o :	Standart elektrot potansiyeli
HCl:	Hidroklorik asit
n:	Elektron sayısı
NaAc-HAc:	Asetat tampon çözeltisi
NaOH:	Sodyum hidroksit
NaH ₂ PO ₄ :	Fosfat tampon çözeltisi
RE:	Referans elektrot
SWASV:	Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi
WE:	Çalışma elektrodu

1. GİRİŞ

Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak toprakta, kayalarda, tortularda, sularda ve mikroorganizmalarda bulunur. Modern insanın bilinçsiz tüketim alışkanlıkları, çevrede daha yüksek metal konsantrasyonlarına neden olabilir. Ağır metaller bozunamadığından veya yok edilemediğinden dolayı biyolojik döngüde kalırlar.

Ağır metal kaynakları genellikle kanalizasyon ve yağmur suyu deşarjları; çöplükler ve mezarlıklar; çöp yakma fırınları, motorlu taşıtlar, elektrokaplama, eritme, laboratuvarlar, kereste koruma, tambur yenileme, atık depolama ve işleme, metal işleme, hurda metal sahaları, tabaklama, kimyasal üretimi gibi bir takım insan faaliyetleridir. Akümülatörler, cıva lambaları, termometreler, mutfak eşyaları, piller vb. üretimi ve kullanımı da çevreye önemli miktarda metal birikimine neden olur. Metal kirliliğinin insan kaynaklı faaliyetleri beş ana gruba ayrılabilir: Metal madencilik ve eritme (As, Cd, Pb, Hg), sanayi (As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Zn), tarım (As, Cd, Cu, Pb, Si, U, Zn) ve atık bertarafı (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn) (Khan ve ark., 2011).

Ağır metaller insan vücuduna ağız, solunum ve deri yolu ile alınır ve çoğu vücudun boşaltım yolları ile (böbrek, karaciğer, barsak, akciğer, deri) atılamazlar. Metal iyonları canlı organizmalar için biyolojik toksisite kaynağıdır ve besin zincirinde birikebilir, bu da böbrek yetmezliği, akciğer problemleri, hipertansiyon ve sinir sistemi hastalıkları gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olur (Azmi ve Low, 2017). Çevremizdeki ağır metal kirliliği, biyolojik olarak parçalanamaması ve yüksek toksisitede olması gibi özellikleri nedeniyle ciddi bir sorun haline gelmiştir. Bilindiği üzere mutfak eşyalarından sızan metaller, pestisitler, fosil yakıt vb. kaynaklı ağır metal iyonları kirliliğe neden olmaktadır (Peng ve ark., 2019).

Kurşun, krom, kadmiyum, cıva, çinko, bakır ve arsenik gibi ağır metaller yüksek toksisiteleri ile bilinir. Düşük konsantrasyonlara bile (ppb aralığı) maruz kalmak, sadece çevreye değil insan sağlığına da tehlikeli olabilir, bu da çoklu organ hasarına neden olabilir (Xhanari ve ark., 2018).

Ağır metaller bahsedilen sağlık sorunlarına neden olduğundan, bu metal iyonlarının tayini için hızlı, duyarlı, doğru ve güvenilir tekniklere ihtiyaç duyulmuştur.

Ağır metal tayini için kullanılan tüm teknikler arasında, elektrokimyasal yöntemlerin spektrometrik tekniklere göre avantajları vardır. Elektrokimyasal yöntemler ucuz, duyarlı, kullanımı kolay, hızlı, taşınabilir ve çevresel numunelerin saha izlemesi için uygulanabilmektedir. Özellikle, diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) ağır metallerin tayini için güçlü ve duyarlı bir tekniktir. Bu tekniği kullanan sensörler tipik olarak bir veya daha fazla ağır metali eş zamanlı olarak tayin edebilmektedir (Susom Dutta ve ark. 2018).

1.1. Ağır Metaller

Ağır metaller genel olarak yoğunluğuna bakarak tanımlanabilir. Bu nedenle genel olarak 5 g cm^{-3} 'ten daha yüksek yoğunluğa sahip olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır (Järup, 2003). Ağır metaller (kurşun, kadmiyum, cıva ve arsenik) insan vücudunda biriktiğinde insan sağlığını tehdit etmektedir. Ağır metal kirliliği, canlılar üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle tüm dünyadaki araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Proshad ve ark., 2018). Dünya Sağlık Örgütü'ne göre çinko, bakır ve kadmiyum önemli 10 toksik ağır metal arasındadır (Dünya Sağlık Örgütü, 2017).

1.1.1. Ağır metallerin etkisi

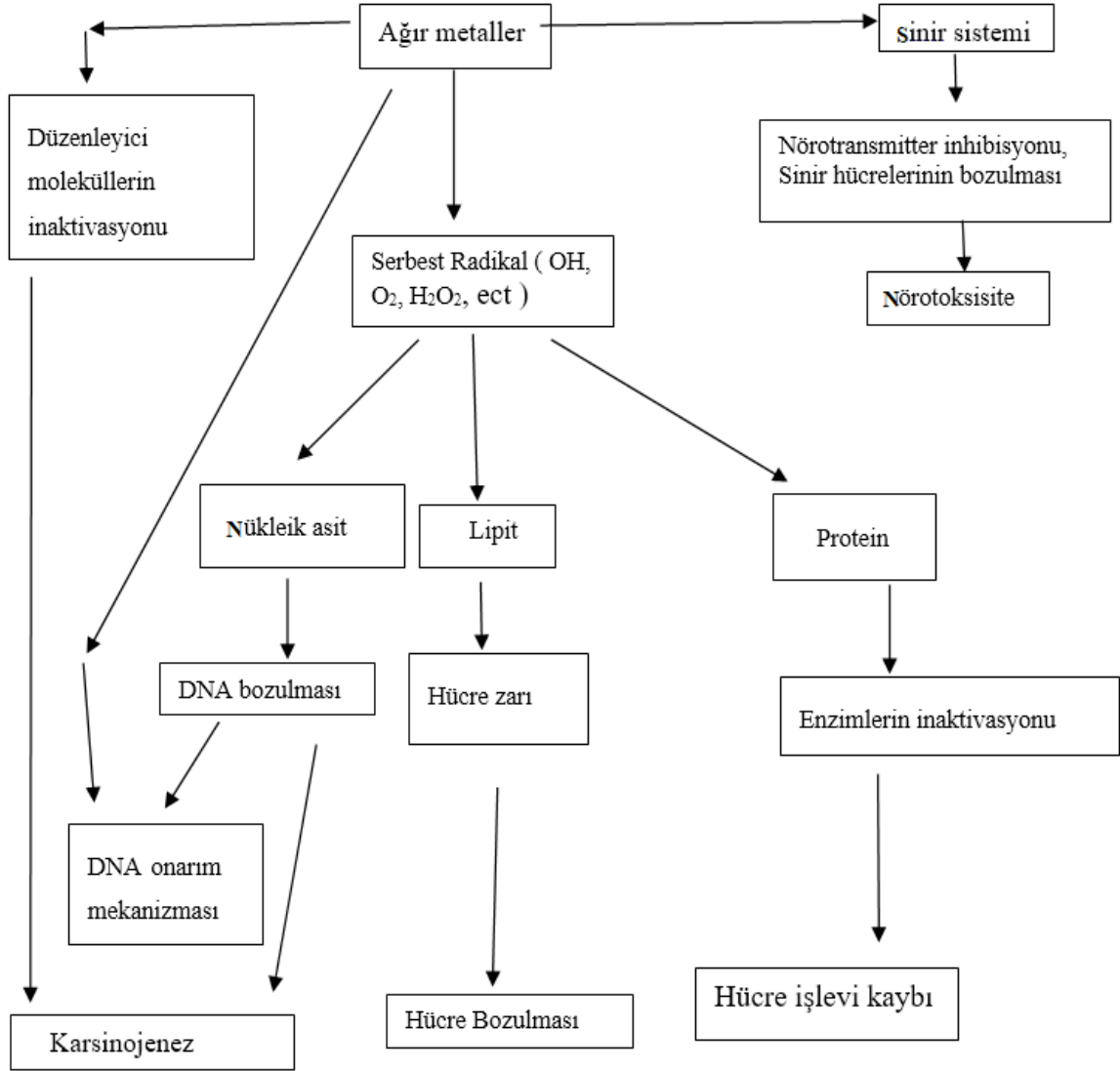
Araştırmalara göre insan vücudunun yüksek konsantrasyonda (cıva, kadmiyum, kurşun, vb.) toksik metallere maruz kalması ölüme yol açan hastalıklara neden olmasına rağmen, temel besinleri içeren bazı minerallerin (örn., Se, Zn, Cu) eksik olması hastalığa neden olur (Verplanck, 2003).

Çevre kirleticileri onlarca yıldır toprakta veya yeraltı sularında büyük miktarda depolanmaktadır. Toprak kirliliğinin çoğu, madencilik, endüstriyel ve evsel atıklarının bertarafından kaynaklanmaktadır. Madencilik ve endüstriyel atıklar, çok toksik ve yüksek konsantrasyonlarda belirli kirleticiler içerebilirken, evsel atık genellikle çok heterojendir ve daha az toksik kirleticiler içerir. Bu kirleticiler yüksek oranda yeraltı suyuna, yüzey suyuna ve son olarak içme suyuna sızabilir (Kadara, 2004).

Ağır metallerden kaynaklanan toprak kirliliği, sanayileşmiş dünyada en önemli endişe kaynaklarından biridir. Toprağın ağır metal kirlenmesine çeşitli metaller,

özellikle Cu, Ni, Cd, Zn, Cr ve Pb neden olur. Ağır metal kirliliği sadece bitki kalitesi ve verimle ilgili çeşitli parametreler üzerinde olumsuz etkilere neden olmakla kalmaz, aynı zamanda bitki mikrobiyal sisteminde, bileşiminde ve aktivitesinde değişikliklere neden olur. Ağır metaller, temel mikrobiyal süreçleri etkileyerek ve toprak mikroorganizmalarının sayısını ve aktivitesini azaltarak toprak biyotasına karşı toksik etkiler gösterir (Singh ve ark., 2011). Ağır metallerin toprak mikroorganizmalarının büyümesi ve faaliyetleri üzerindeki olumsuz etkisi, dolaylı olarak bitkilerin büyümesini de etkiler. Metaller parçalanmadığı için bitki içerisindeki konsantrasyonları belirli seviyeleri aştığında bitkiyi hem doğrudan hem de dolaylı olarak olumsuz etkiler. Bitkilerde ağır metal konsantrasyonu yüksek olduğunda oksidatif strese neden olduğu için hücre yapılarına zarar vermekte ve bitkinin ölümüne yol açmaktadır (Asati ve ark., 2016).

Bu ağır metaller, canlı organizmalarda ve insan vücudunda birikerek toksik etkilere neden olmaktadır. İnsan vücudunda; hücrelere, proteinlere, dokulara ve nükleik asitlere bağlanarak makromolekülleri yok edip hücre işlevlerini bozarlar ve hücre bölünmesine neden olurlar (Şekil 1.1). Bu nedenle, ağır metal toksisitesinin insan vücudunda çeşitli sonuçları olabilir. Sinir sistemini etkileyerek ruhsal bozukluğa yol açar, kan bileşenlerine zarar verebilir, akciğerlere, karaciğere, böbreklere ve çeşitli organlara zarar verebilir.



Şekil 1.1. İnsan vücuduna ağır metallerin etkisi (Engwa ve ark., 2019).

1.1.2. Çinko

Çinko gıdalarda doğal olarak bulunan ve insan sağlığı için çok önemli bir mineraldir. Çinko demirden sonra vücutta en fazla bulunan eser elementtir. Çinko, 1746'da Alman kimyager Andreas Sigismund Marggraf tarafından keşfedilmiştir (Yashona ve ark., 2018).

Çinko, tüm canlı organizmalar için temel bir eser elementtir. Çinkonun insan beslenmesi ve sağlığı için önemi son zamanlarda fark edilmeye başlanmıştır. Çinko, vücudun 300 enziminin metabolik aktivitesi için gerekli, hücre bölünmesinde, DNA ve protein sentezinde gereklidir. Çinko ayrıca doku büyümesi, yara iyileşmesi, tat alma

duyusu, bağ dokusu büyümesi ve onarımı, bağışıklık sistemi işlevi, kemik mineralizasyonu, tiroit bezinin işlevi, kan pıhtılaşması, bilişsel işlevler, fetal büyüme için kritik öneme sahiptir (Bhowmik ve ark., 2010).

Ancak çinkonun canlı organizmalarda yüksek konsantrasyonda birikimi toksik etkilere neden olmaktadır. Çinkonun çok eski zamanlarda hücredeki indirgenme yükseltgenme tepkimelerine dâhil olmadığı düşünülmekteydi. Bu nedenle toksik bir metal olarak kabul edilmemiştir. Ancak araştırmalara göre, çinko serbest iyonik durumunda Zn^{+2} olduğunda, glia ve bazı hücre türleri için güçlü bir toksik olduğu görülmektedir (Nriagu, 2019).

İçme sularındaki çinko miktarı farklılıklar göstermekle birlikte, 3 mg L⁻¹'nin üzerinde çinko seviyeleri içeren içme suyu tüketiciler için kabul edilemez. Dünya Sağlık Örgütü tarafından, içme suyundaki çinko miktarı 3 mg L⁻¹ olarak önerilmiştir (Swaminathan ve ark., 2011). Çinko, sağlığı korumak için çok önemlidir, ancak yüksek konsantrasyonlarda olduğu zaman dermatite, kusmaya, bulantıya ve mide kramplarına neden olabilir. Daha da yüksek konsantrasyonlarda karaciğer hasarına, solunum bozukluklarına ve protein metabolizmasının bozulmasına neden olur. Kömür yakma, madencilik ve galvaniz çelik gibi bazı endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan çinkonun salınımı ile su kirliliği gerçekleşir, sudaki organizmaların vücutlarında birikebilir, çinko ile kirlenmiş toprak bitkileri etkileyebilir ve yeraltı suyunu kirletebilir. Organik maddenin parçalanması da bundan etkilenir, çünkü çinko, toprak kurtlarının ve diğer mikroorganizmaların aktivitelerini olumsuz yönde etkiler. Özellikle, toprak aktivitesi büyük ölçüde etkilenir (Mandadi, 2012).

1.1.3. Kadmiyum

Kadmiyum, fosfat kayasında, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde ve tüm fosfatlı gübrelerde bulunmaktadır. En yüksek kadmiyum seviyeleri hayvan iç organlarında özellikle böbrek ve karaciğerde bulunur ayrıca bazı midye ve deniz canlıları türlerinde bulunmaktadır (Anderson, 2017).

Kadmiyum, çinko madenciliği, fosil yakıt, metal eritme, plastik üretimi, lehim, nükleer ve elektronik mühendisliği, pigment üretimi, akü üretimi, çelik kaplama ve alaşım üretimi ve uçak yakıtları gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yan ürün olarak kullanılmaktadır (Singhal ve ark., 1997).

Kadmiyum, bitkiler vasıtası ile besin zincirine katılabilir. Farklı bitki türleri ile yapılan araştırmalarda, kadmiyum metabolik proseslerde önemli rol oynamaktadır. Su ve besin alınımını azaltır, bitkilerde kloroz hastalığı ve yaprak nekrozu gibi gözle görülür yaralanma belirtilerine ve köklerde kısılmaya neden olur. Kadmiyumun oksidatif strese neden olduğu bulunmuştur. Bitkilerin kadmiyuma maruz kalması, reaktif oksijen türlerinin (ROS) aşırı üretimine neden olur ve bitki yapraklarının ve köklerinin lipid peroksidasyonunu artırır (Cherif ve ark., 2011). Bilindiği üzere endüstriyel ortamlarda dumanların veya tozun solunması yoluyla kadmiyuma maruz kalmak akciğerler ve böbrekler üzerinde olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır.

2. Dünya Savaşından sonra Japon nüfusu, kadmiyum içeren pirinçleri uzun süreli tükettiğinden dolayı böbrek ve kemik hastalığı olarak bilinen "Itai-itai hastalığına" maruz kalmıştır (Nordberg ve ark., 2018). İnsanlar kadmiyuma uzun süreli maruz kaldığında, normal epitel hücreleri kötü huylu tümör hücrelerine dönüşebilir. Bu hücreler; DNA, RNA ve proteinlerin biyosentezini inhibe ederek kansere neden olmaktadır. Kadmiyum, DNA hasarlarını tanıyan kseroderma pigmentozum grubunun DNA'ya bağlanmasını engeller (Sharma ve ark., 2015).

Kadmiyum, özellikle gelişmekte olan ülkelerde toprakta yaygın olarak bulunan endüstriyel ve çevresel bir kirleticidir. Topraktaki miktarı arttıkça, bitki bünyesine pasif yollarla geçerek besin zincirine dahil olur ve bitkilerle beslenen canlılara toksik etkiler yapar (Huang ve ark., 2017).

1.2. Ağır Metal Tayin Yöntemleri

Ağır metal kirliliği dünya çapında büyüyen bir sorundur ve endişe verici bir boyuta ulaşmıştır. Ağır metallerin çeşitli kaynakları vardır; bazıları kanalizasyon suyunun boşaltılması, hastane atıklarının atılması gibi antropojenik faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Ogoyi ve ark., 2011).

Ağır metal iyonlarının tayini için endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), endüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), x-ışını floresan spektroskopisi (XRF), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), kromatografik, nötron aktivasyon analizi (NAA), atomik floresans spektroskopisi (AFS), termal iyonizasyon kütle

spektroskopisi (TIMS) ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Roy ve ark., 2018).

Ancak bu yöntemlerin bazı dezavantajları vardır: pahalı malzemeler gereklidir, zaman alıcıdır, numune hazırlama ve karmaşık analitik prosedürleri gerçekleştirmek için uzman personele ihtiyaç duyulur ve bazı durumlarda ayırma işlemleri gerektirir. Ayrıca bu yöntemler düşük konsantrasyonlarda ölçümler için uygun değildir (Pujol ve ark., 2014).

Buna karşılık elektrokimyasal tayin sahip olduğu avantajları nedeniyle iyi bir alternatif yöntemdir. Elektrokimyasal cihazlar basit prosedürler gerektirdiğinden çoğunlukla kullanımı kolaydır. Ayrıca düşük maliyetli, çevre dostu, oldukça hızlı analizlere olanak sağlar ve diğer yöntemlere göre düşük konsantrasyonlarda ölçümler için uygundur (Pujol ve ark., 2014).

1.3. Elektroanalitik Tekniklere Genel Bakış

Elektrokimya, elektrik ve kimya arasındaki etkileşim ile ilgilenen kimya dalıdır. Bu alanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçişinin neden olduğu kimyasal değişimler ve kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisi üretimi ile ilgilidir. Aslında, elektrokimya alanı, farklı olayları (örneğin, elektroforez ve korozyon), cihazları (elektrokromik göstergeler, elektro analitik sensörler, piller ve yakıt hücreleri) ve teknolojileri (metallerin elektrokaplama, alüminyum ve klor üretimi) kapsamaktadır (Bard ve Faulkner, 2001).

1.4. Voltametrik Teknikler

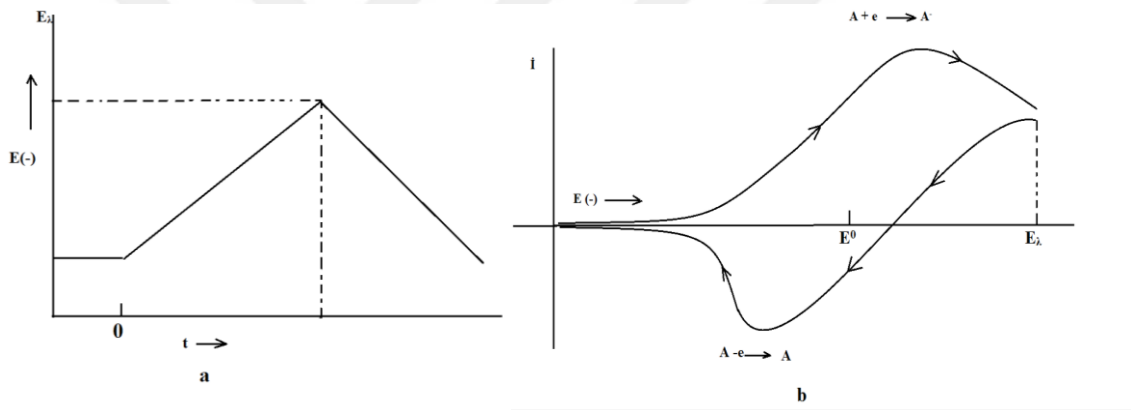
Tarihsel olarak voltametri, 1920'lerin başlarında kimyager Jaroslav Heyrovsky Czechoslovak tarafından keşfedilen polarografiden geliştirilmiştir. Günümüzde, voltametri en duyarlı elektroanalitik tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir ve klinik, endüstriyel ve çevre numunelerindeki eser seviyelerdeki ağır metallerin tayini için uygundur (Barón-Jaimez ve ark., 2013).

Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanarak analit hakkında bilgi vermek için kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Voltametrik tekniklerde

akım, akım-gerilim eğrisi elde etmek için taranan potansiyellerde ölçülür. Tüm voltametrik tekniklerin ortak özelliği, elektroda bir potansiyelin (E) uygulanmasını ve oluşan akımın (i) izlenmesini içermesidir. Çoğu durumda, uygulanan potansiyel değişir veya akım belirli bir süre (t) boyunca izlenir. Bu nedenle, tüm voltametrik teknikler E, i ve t'nin fonksiyonları olarak tanımlanabilir. (Kounaves, 1997).

1.4.1. Döngüsel voltametri

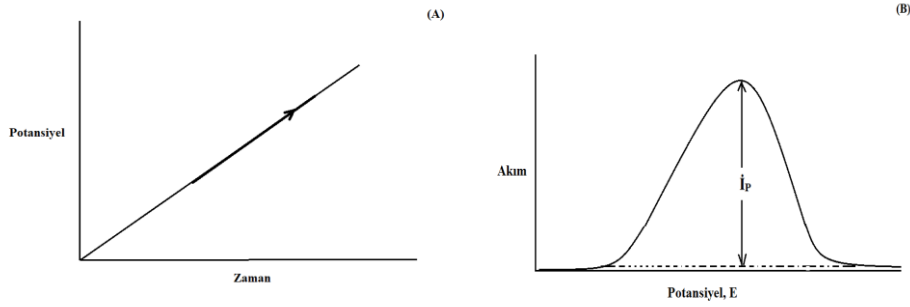
Döngüsel voltametri genellikle CV olarak kısaltılır. Bu yöntemde (Şekil (1.2)) ileri doğru E_1 'den E_2 'ye ve geriye doğru E_2 'den E_1 'e taranarak akım ölçülür ve üçgen potansiyel döngüsü verir. Döngüsel voltametri, elektrokimyasal olarak çözeltileri incelemek için kullanılan en yararlı tekniklerden biridir (Izutsu, 2009).



Şekil 1.2. a) Döngülü potansiyel tarama ve b) elde edilen döngülü voltamogram

1.4.2. Doğrusal taramalı voltametri

Doğrusal taramalı voltametri, sabit bir potansiyel tarama hızında akımın ölçülmesi temeline dayanan elektroanalitik bir tekniktir (Şekil 1.3). Doğrusal taramalı voltametri tekniğinde, potansiyel tarama hızı en önemli değişkenlerden olup belirlenen potansiyeller arasında değiştirilmektedir (Kant, 2013).



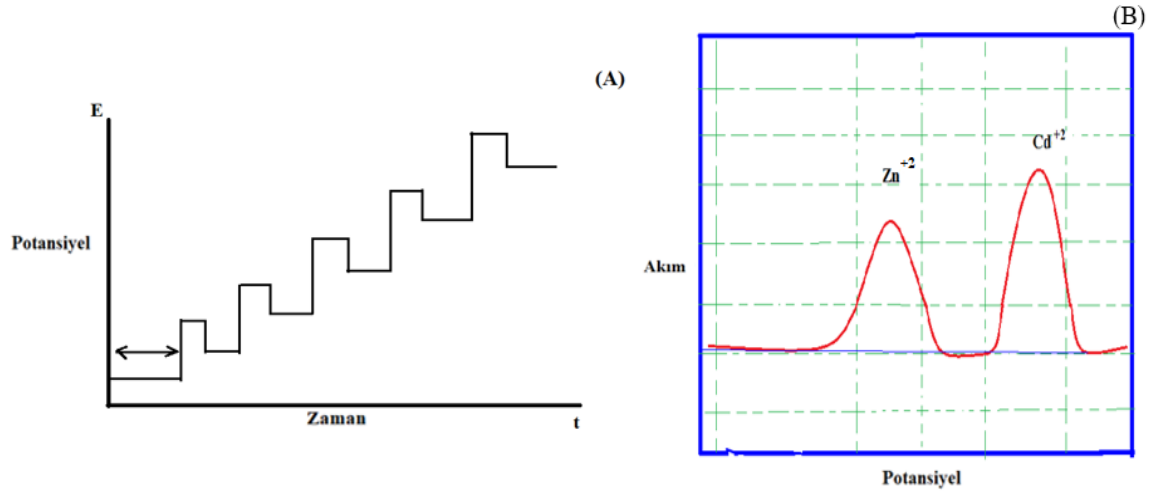
Şekil 1.3. (A) Doğrusal-taramalı voltammetride gerilim taramasının zamanla değişimi ve (B) elde edilen voltamogram

1.4.3. Puls voltammetrisi

Puls voltammetrisi, Barker ve Jenkins (1952) tarafından voltametrik yöntemlerin gözlenebilme sınırları düşürmek için geliştirilen bir yöntemdir. Modern puls tekniklerinin performanslarının geliştirilmesi ile analitik çalışmalarda klasik polarografinin yerini almıştır. Puls voltametri teknikleri normal puls, diferansiyel puls ve kare dalga voltammetrisi olarak sınıflandırılabilir (Taherpour ve Mousavi, 2018).

1.4.3.1. Diferansiyel puls voltammetrisi

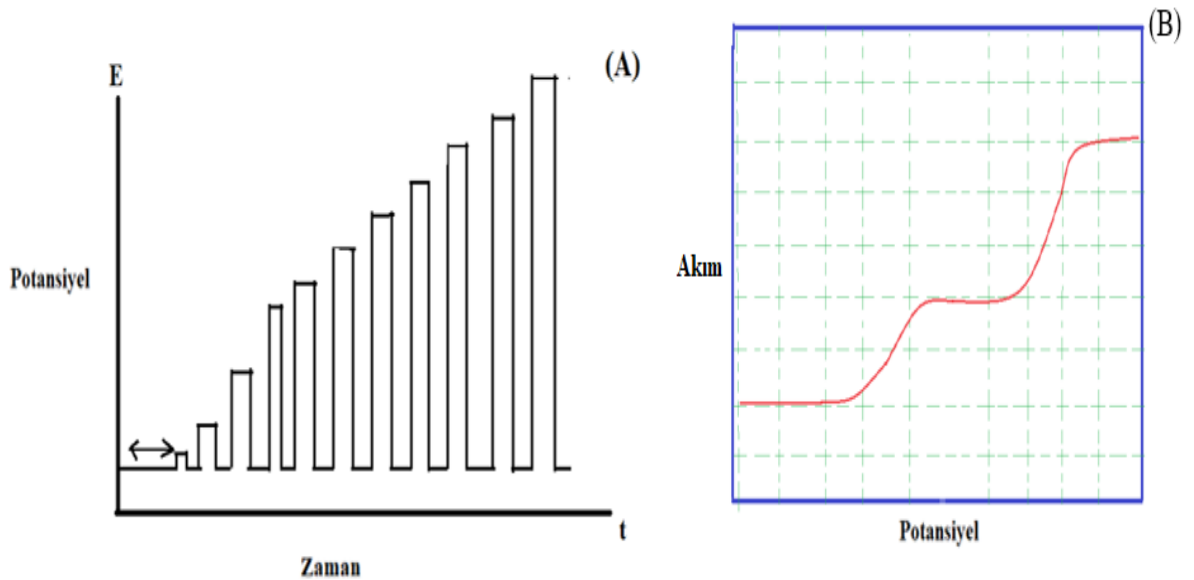
Diferansiyel puls voltammetrisi (DPV), organik ve inorganik türlerin eser miktarlarını ölçmek için kullanılan bir tekniktir. DPV'de potansiyel, çalışma elektroduna sabit büyüklüklü titreşimler halinde uygulanır. Bu yöntemde akım, bir kez puls uygulamasından önce (t_1) ve bir kez de puls süresince (t_2) olmak üzere iki kez ölçülür. Akım farkı [$\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$], uygulanan potansiyele karşılık çizilir (Şekil 1.4). Diferansiyel puls voltamogramında, pik akımın yüksekliğine karşı gelen analitin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, DPV, 10^{-8} M'a kadar düşük konsantrasyonlarda ölçümler sağlar ve ayrıca analitin kimyasal formu hakkında da bilgi verir (oksidasyon durumları, kompleksleşme, vb.) (Taherpour ve Mousavi, 2018).



Şekil 1.4. (A) Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali, (B) Diferansiyel puls voltamogramı.

1.4.3.2. Normal puls voltametri

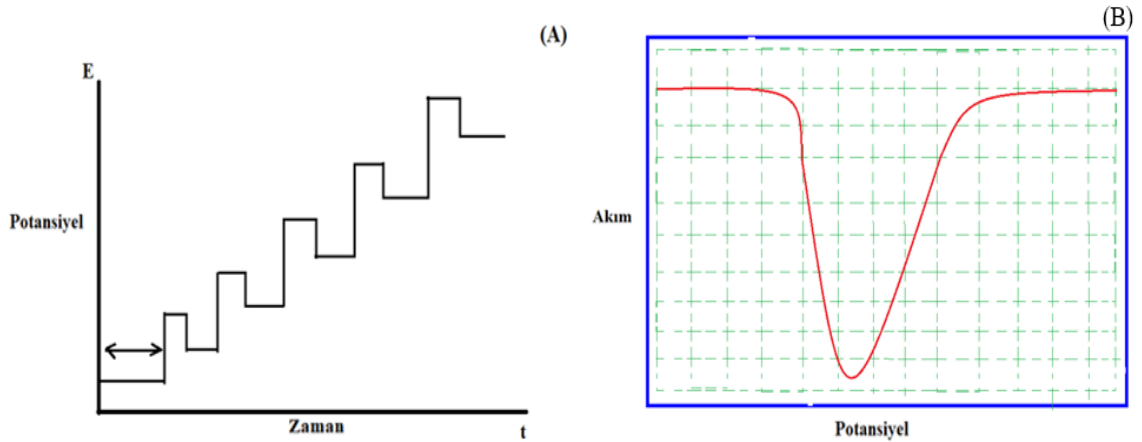
Normal puls voltametri, genellikle pulsların genliğini artırarak yükleme akımı etkisini azaltarak ölçümlerin duyarlılığını artırmak için kullanılır. Normal puls voltametrisinde (Şekil 1.5) uygulanan pulslar genellikle ilk potansiyelden başlar ve cevap akımı her pulsun sonunda ölçülür (Kurbanoglu ve ark., 2017).



Şekil 1.5. (A) Normal puls voltametri için potansiyel dalga formu. (B) Normal puls voltamogramı

1.4.3.3. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisinde (SWV), ileri ve geri pulsların sonundaki akımlar arasındaki fark ölçülür (Şekil 1.6). Buna net akım denir. Daha kısa pulslar ve yüksek frekanslar nedeniyle SWV diğer yöntemlerden daha hızlıdır (Kurbanoglu ve ark., 2017).



Şekil 1.6. (A) Kare dalga voltametrisi için potansiyel dalga formu ve (B) tipik bir kare dalga voltamogramı.

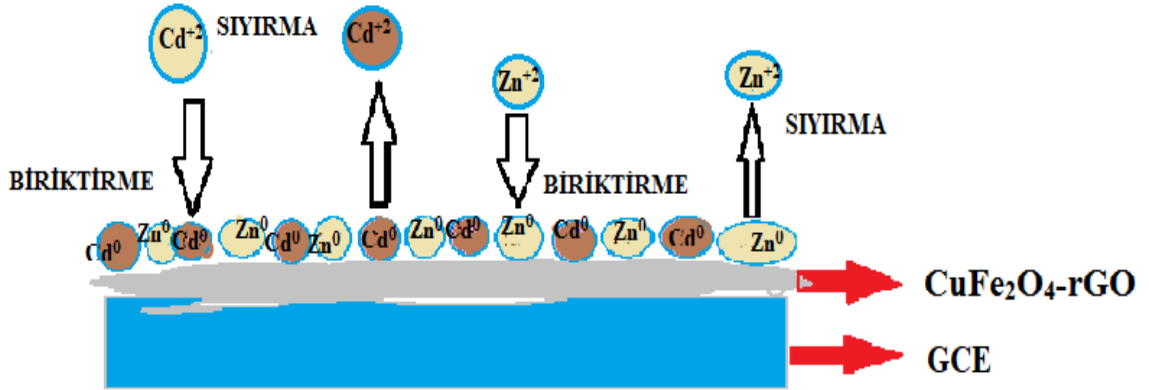
1.4.4. Sıyırma voltametrisi

Sıyırma voltametrisi tekniği, son yirmi yılda gıda maddelerinin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda analizi alanında, sıyırma voltametri teknikleri öncelikle gıda katkı maddelerinin (koruyucular, renk maddeleri, yapay tatlandırıcılar) ve gıda kontaminantlarının (toksik metaller, tarım ilaçları, vb.) belirlenmesinde ve incelenmesinde kullanılmıştır. Ayrıca sıyırma voltametrisi yönteminin, gıda ürününün kalitesini ve besin değerini gösteren yüksek biyolojik öneme sahip bazı moleküllerin (yani vitaminler, aromatik aromalar, alkaloidler ve doğal organik asitler) analizinde son derece etkili olduğu kanıtlanmıştır. Sıyırma voltametrisi (SV) tekniği, oldukça duyarlı bir elektroanalitik teknik olduğu için büyük ilgi görmektedir (Alghamdi, 2010).

Sıyırma voltametrisi (SV) tekniği iki aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 1.7):

İlk aşama: Analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme yoluyla elektrokimyasal ön deriştirme işlemi ile alınarak çalışma elektrodu yüzeyinde biriktirilir. Çalışma elektroduna sabit bir potansiyel uygulanarak çözeltideki maddenin indirgenmesi sağlanır ve bu madde elektrot yüzeyinde biriktirilir.

İkinci aşama: Biriktirme işleminden sonra çalışma elektroduna anodik veya katodik yönde potansiyel taraması yapılır. İndirgenme veya yükseltgenme ile çalışma elektrodu yüzeyinde toplanmış olan madde elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltiye kazandırılır. Bu biriktirme işleminden sonra çalışma elektroduna anodik veya katodik yönde potansiyel taraması yapılır. Bu işlem sırasında oluşan akımın ölçülmesi ile çözeltideki madde miktarı tayin edilir.



Şekil 1.7. Sıyırma tekniği basamakları

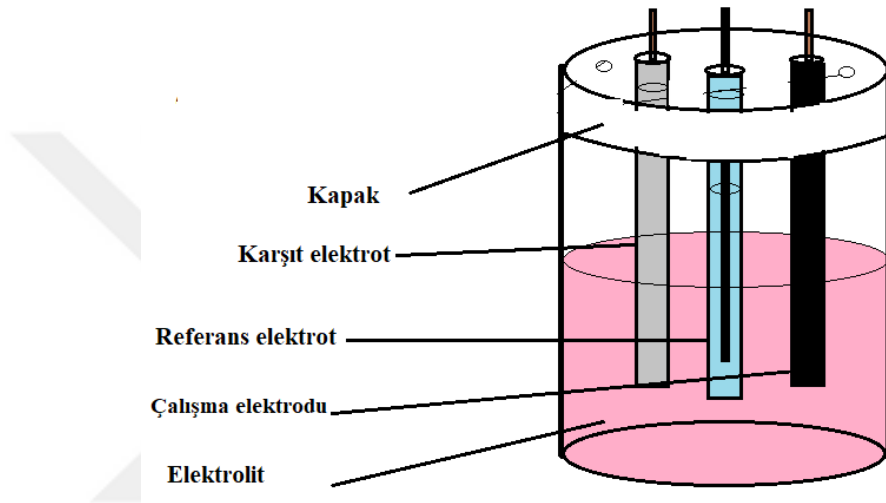
Anodik sıyırma voltametri tekniğinde, mikroelettrot ön deriştirme işleminde katot olarak; analitin tekrar ilk haline yükseltgendiği sıyırma basamağında ise anot olarak davranır. Metal iyonları mikroelettroda difüzyon ya da karıştırma ile ulaşır. Ön deriştirme bittiğinde karıştırma durdurulur ve potansiyel anodik yönde taranır. İndirgenmiş madde yükseltgenerek elektrottan sıyrılır. Bu yöntem genellikle metal iyonlarının tayin edilmesinde kullanılır.

1.4.5. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

Herhangi bir elektrokimyasal hücre iki elektrotla ihtiyaç duyduğundan, akımın büyüklüğü her iki elektrotla belirlenecekse, kesin olarak analitik bilgiyi elde etmek imkânsız olacaktır. Bu nedenle, bir elektrot diğerinden çok daha küçük yapılır, böylece akım sadece bu elektrotla belirlenir. Bu elektrodada çalışma elektrotu denir ve diğer (daha büyük) elektrotla karşıt elektrot denir (Scholz, 2015).

Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması için yalnızca iki elektrotla ihtiyaç olmasına rağmen, üçüncü bir elektrot eklemek çok faydalıdır. Bu üçüncü elektrot bir referans elektrottur, yani bilinen ve sabit bir elektrot potansiyeline sahip bir elektrottur.

Bu elektrottan hiçbir zaman akım geçmemelidir. Akım, potansiyeli değiştirir ve muhtemelen bu elektroda zarar verir. Referans elektrot, bu iki elektrot arasındaki voltajı ölçerek çalışma elektrotun potansiyelini kontrol etmek için kullanılır. Şekil 1.8’da görüldüğü üzere bir çalışma elektrotu (WE), bir karşıt elektrot (AE) ve bir referans elektrot (RE) içeren bir hücre, üç elektrotlu hücre olarak adlandırılır. Çalışma elektrotunun elektrolit/elektrot ara yüzündeki potansiyel farkı, bir potansiyostat yardımıyla kontrol edilir (Scholz, 2015).



Şekil 1.8. Elektrokimyasal hücre ve elektrotlar

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Artan dünya nüfusuna karşı su kaynaklarının azalmasından dolayı yeni kaynak arayışı ve suyun geri kazanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Suyun geri kazanımında en büyük sorun ağır metal iyonu birikiminden dolayı sudaki kirlilik problemidir. Nanomalzemelerin çeşitli elektrokimyasal cihazlara entegre edilmesi ile ağır metal tayini için sistemler geliştirilmekte ve elektrokimyasal yöntemlerle ağır metal tayini için çalışmalar yapılmaktadır. Bazı çalışmalarda, inorganik, organik ve biyolojik malzemelerle modifiye edilmiş elektrotlarla ağır metal iyonlarının elektrokimyasal tayinde başarılı olduğu görülmektedir. Özellikle, inorganik nanomalzemelerin, organik küçük moleküllerin veya bunların polimerlerinin, ağır metal iyonlarının tayini için benzersiz özellikleri vurgulanmıştır (Cui ve ark., 2015). Ağır metal tayininde genellikle elektrokimyasal tekniklerden biri olan voltametri tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, özellikle güçlü bir teknik olan diferensiyel plus voltametrisi (DPV) yöntemi, mükemmel duyarlılığı, kısa tayin süresi, taşınabilirliği ve düşük maliyeti, vb. nedeniyle çeşitli toksik metal iyonlarının eser miktarını tespit etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Guo ve ark., 2016).

Siong Luong Ting ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada DPV yöntemi kullanılarak, grafen kuantum noktaları (GQD) ve altın nanopartiküllerinin (AuNP'ler) yeni konjugatları sentezlenmiş ve ağır metal iyonlarının (Hg^{+2} ve Cu^{+2}) elektrokimyasal tayini için kullanılmıştır. Çok düşük gözlenebilme sınırı ve yüksek duyarlılık (Hg^{+2} için $2,47 \mu A nM^{-1}$ ve Cu^{+2} için $3,69 \mu A \mu M^{-1}$) elde etmişlerdir (Ting ve ark., 2015).

Yapılan farklı bir çalışmada ise Hg^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının tayininde kullanılmak üzere tereftalik asit (TA) ile kaplanmış demir oksit (Fe_3O_4) nanopartikülleri (NP) kullanılmış ve Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırlarını sırasıyla, 0,1, 0,01 ve 0,05 μM olarak bulmuşlardır (Deshmukh ve ark., 2017).

Suzanne K. Lunsford ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise titanyum dioksit/zirkonyum dioksit ile modifiye edilmiş elektrotlar ile Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonları dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak tayin edilmiş ve gözlenebilme sınırlarının sırasıyla $7,6 \times 10^{-6} M$ ve $1,1 \times 10^{-5} M$ olduğu bulunmuştur (Nguyen ve Lunsford, 2012).

Shao-Feng Zhou ve grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kare dalga sıyırma voltametri kullanılarak dört farklı ağır metalin (Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2}) tayini $MnFe_2O_4$ hibritnano malzeme ile tasarlanan elektrokimyasal sensörle gerçekleştirilmiştir. Pb^{+2} , Hg^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırları sırayla $0,0607 \mu M$, $0,122 \mu M$, $0,0591 \mu M$ ve $0.221 \mu M$ olarak bulunmuştur (Zhou ve ark., 2017).

Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} metal iyonlarının tayini için çalışma elektrodu üzerine Au nanoparçacıkları modifiye edilerek gerçekleştirilen çalışmada ise Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının biriktirme potansiyelini $-1,8 V$ belirlemişlerdir. Her bir metal için gözlenebilme sınırı $0,1 \mu M$ olarak bulmuşlardır (Zhang ve ark., 2016).

Yapılan farklı bir çalışmada ise indirgenmiş poli-4 nitroanilin (P-4NA) modifiye camı karbon elektrot ile metal iyonlarının tayinini gerçekleştirmişlerdir. Hg^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırlarını sırasıyla $10^{-9} M$, $5 \times 10^{-9} M$, $10^{-9} M$ ve $10^{-8} M$ olarak bulunmuştur (Hassine ve Barhoumi, 2018).

Mingxu Sun ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, hidroksiapatit (HAp) film ile indiyum kalay oksit (ITO) elektrot yüzeyi kaplanarak diferansiyel puls voltametri (DPV) ile eş zamanlı Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Hg^{+2} tayinini gerçekleştirmişler ve doğrusal çalışma aralıklarını bulmuşlardır. Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırlarını sırayla $1 \times 10^{-12} M$, $1 \times 10^{-12} M$ ve $8 \times 10^{-8} M$ olarak hesaplamışlardır (Sun ve ark., 2018).

T. Priya ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada indirgenmiş grafen oksit (rGO), karboksimetil selüloz (CMC) ve glutation (GSH) ile modifiye ettikleri elektrodu kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi (SWASV) yöntemini kullanarak Cd^{+2} tayinini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen sensörün ortamda bulunabilecek türlere karşı herhangi bir girişim etkisinin olmadığını ve yüksek kararlılık, seçicilik ve tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Optimum koşullar altında Cd^{+2} gözlenebilme sınırı ve duyarlılığı sırayla $0,05 nM$ ve $4,5 \mu A nM^{-1}$ bulmuşlardır (Priya ve ark., 2018).

Yapılan farklı bir çalışmada ise Hg^{+2} iyonlarının tayini için tasarlanan EDTA-CPE sensörünün analitik performansı incelenmiştir. Hg^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırı $16,6 \times 10^{-9} M$ olarak bulunmuştur (Moutcine ve ark., 2018).

H. Eranjaneya ve arkadaşları dönüşümlü voltammetri (CV) ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) gibi elektrokimyasal teknikler kullanarak Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının elektrokimyasal ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırları sırayla 3,3, 3,5, 2,9 ve 3,1 nM olarak bulmuşlardır (Eranjaneya ve ark., 2018).

Yapılan farklı bir çalışmada ise kaliksren temelli sensörle metal iyonlarının (Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Fe^{+2}) diferansiyel puls voltammetrisi yöntemi ile elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının eşzamanlı tayinleri sonucu gözlenebilme sınırları sırasıyla 6,19 ng L⁻¹, 3,02 mg L⁻¹ ve 2,79 mg L⁻¹ olduğunu bulmuşlardır (Ruslan ve ark., 2017).

Gertrude Fomo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, kobalt ftalosiyanın (CoPc) modifiye elektrotlar kullanılarak Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının tayini gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen sensörün Hg^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} için sırasıyla 81,04, 327,71, 55,87 ve 347,06 nM gözlenebilme sınırı ve $866,23 \pm 5,48$, $215,82 \pm 2,16$, $1979,48 \pm 11,47$ ve $204,50 \pm 1,10$ μA mM⁻¹ duyarlılığa sahip olduğunu bulmuşlardır (Fomo ve ark., 2018).

Kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar ile Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarını belirlemek için gerçekleştirilen bir çalışmada Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,19 μg L⁻¹, 0,09 μg L⁻¹ ve 0,12 μg L⁻¹ bulunarak tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir (Pokpas ve ark., 2014).

Luiz André ve arkadaşları pirolize kâğıdın üzerine Bi filmi kaplayarak tek kullanımlık çalışma elektrodu ile kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi (SWASV) yöntemini kullanarak Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarının tayinini yapmışlardır. Bu sensör, Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cd^{+2} tayini için mükemmel performans (sırasıyla LOD= 0,26, 0,25 ve 0,39 μg L⁻¹) gösterdiğini bulmuşlardır (Silva ve ark., 2017).

Khalid Mahmoud Hassan ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada ise poli (1,2-diaminoantrakinon) modifiye elektrodu ile anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) yöntemi kullanılarak Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonları tayin edilmiştir. Hazırlanan sensör, iyi bir tekrarlanabilir, yüksek duyarlılık göstermiştir. Cd^{+2} ve Zn^{+2} için doğrusal aralığı 0,0–

50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve gözlenebilme sınırlarını sırasıyla 0,107 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,037 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Hassan ve ark., 2020).

Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada ise Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarını tayin etmek amacıyla bizmut film ile modifiye edilmiş poliüretan kullanılarak sensör tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bizmut filmin elektrodun duyarlılığını arttırdığı ve Zn^{+2} , Cd^{+2} için gözlenebilme sınırlarını sırasıyla $1,53 \times 10^{-4}$, $3,07 \times 10^{-5}$ g L^{-1} bulmuşlardır (Bernardelli ve ark., 2011).

Sudkate Chaiyo ve grubu tarafından yapılan farklı bir çalışmada ise nafyon/iyonik sıvı/grafen kompozit modifiye karbon elektrodu kullanılarak eşzamanlı olarak Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının incelenmesi için kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. Geliştirilen sensörün tekrarlanabilirliğinin ve duyarlılığının oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir. Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,09 ng mL^{-1} , 0,06 ng L^{-1} ve 0,08 ng L^{-1} olarak bulmuşlardır (Chaiyo ve ark., 2016).

Hwang ve arkadaşları Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının eş zamanlı tayini için optimum deney şartlarını bulmak amacıyla biriktirme potansiyeli, biriktirme zamanı, elektrolit türü ve elektrolit pH'ı gibi deneysel parametreleri incelemişlerdir. Bizmut-karbon nanotüp modifiye elektrot hazırlayarak kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemini kullanarak deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre bu sensör iyi bir performans göstermiştir. Gözlenebilme sınırları sırayla Pb^{+2} için 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, Cd^{+2} için 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve Zn^{+2} için 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Hwang ve ark., 2008).

Yapılan farklı bir çalışmada ise zeytinyağlarında Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını tayin etmek amacıyla potansiyometrik sıyırma analizi (PSA) yöntemi kullanılmış ve gözlenebilme sınırlarını Cd^{+2} için 5,1 ng g^{-1} ve Zn^{+2} için 7,6 ng g^{-1} olduğunu bulmuşlardır (Coco ve ark., 2003).

Nipapan Ruecha ve grubu kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemi ile Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının eş zamanlı tayini için grafen-polianilin nanokompozitini kullanarak duyarlı bir elektrokimyasal sensör tasarlamışlardır. G/PANI nanokompozitlerinin iletkenliği yüksek ve yüzey alanı geniş olduğundan dolayı, sensörün yüksek duyarlılığa sahip olduğu görülmüştür. Optimum koşullar altında, Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} gözlenebilme sınırları sırasıyla 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur (Ruecha ve ark., 2015).

A.K. Jaiswal ve çalışma ekibi, kandaki Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} iyonlarının diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile eş zamanlı olarak belirlenmesi için yeni bir sensör geliştirmişlerdir. Bunu gerçekleştirmek için çalışma elektrodunu cıva ile modifiye etmişlerdir. Optimum koşullar altında Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Cu^{+2} 'nın gözlenebilme sınırları sırasıyla $1,0 \mu g L^{-1}$, $1,0 \mu g L^{-1}$, $0,1 \mu g L^{-1}$, $1,0 \mu g L^{-1}$ olarak bulunmuştur (Jaiswal ve ark., 2015).

Clinio Locatelli ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise sebzelerdeki (ıspanak, marul ve domates) Hg^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını incelemek için kare dalga anodik sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Hg^{+2} ve Cu^{+2} tayini için altın elektrot (GE) ve Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} tayini için ise asılı cıva damla elektrodu (HMDE) çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Hg^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının gözlenebilme sınırlarını sırasıyla $0,081 \mu g mL^{-1}$, $0,15 \mu g L^{-1}$, $0,12 \mu g L^{-1}$, $0,19 \mu g L^{-1}$ ve $0,23 \mu g L^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Locatelli ve Melucci, 2013).

Farklı bir çalışmada ise kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile 3D gözenekli grafit karbon nitrür nano tabakalarından oluşan bir 3D nanokompozit ile modifiye edilmiş SPE tasarlanmıştır. Bu yeni sensörün amacı çeşitli gıda numuneleri alınarak içindeki zararlı ağır metalleri incelemektir. Elde edilen sonuçlara göre sensör, Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} metal iyonlarının eşzamanlı tayininde mükemmel duyarlılık ve seçicilik sergilemiştir. Gözlenebilme sınırlarını Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} için sırasıyla $0,03 \mu g L^{-1}$, $0,04 \mu g L^{-1}$, $0,008 \mu g L^{-1}$, $0,06 \mu g L^{-1}$ olarak bulmuşlardır (Ramalingam ve ark., 2019).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler

Tez çalışması için kullanılan kimyasal maddeler tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Formülü	Üretici firma
Çinko Nitrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Fosforik Asit	H_3PO_4	Aldrich
Sodyum Dihidrojen Fosfat	NaH_2PO_4	Merck
Disodyum Hidrojen Fosfat	Na_2HPO_4	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	Aldrich
Kadmiyum Nitrat	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Sodyum Asetat	NaCH_3COO	Alfa Aesar
Asetik Asit	CH_3COOH	Alfa Aesar

3.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Asetat tampon (NaAc–Hac) 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.

Fosfat tampon çözeltisi (PBS): 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.

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

Zn^{+2} çözeltisi: Zn^{+2} stok çözeltisi için çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) metal tuzundan belirli miktarlarda alınarak, ultra saf su ile belirli hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kaptan ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerde ağır metal çözeltileri ise stok çözeltiden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Cd⁺² çözeltisi: Cd⁺² stok çözeltisi için kadmiyum nitrat tetrahidrat (Cd(NO₃)₂.4H₂O) metal tuzundan belirli miktarlarda alınarak, ultra saf su ile belirli hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti, oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kaptaki ısı ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde muhafaza edilmiştir. Farklı derişimlerde ağır metal çözeltileri ise stok çözeltilerden seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

3.3. CuFe₂O₄ Sentezi

CuFe₂O₄ manyetik nanopartiküller, bazı değışikliklerle solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Zhang W ve ark. 2015). 0,002 mol CuCl₂.2H₂O, 0,004 mol FeCl₃.6H₂O, 0,006 mol sodyum asetat (NaAc) ve 0,1 g polivinilprolidan (PVP) 30 mL etilen glikolde oda sıcaklığında 200 rpm karıştırılarak çözüldü. Daha sonra, çözelti 100 mL'lik teflon kaplara konuldu ve 24 saat 180 °C'de ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Oluşan CuFe₂O₄ manyetik nanopartiküller deiyonize su ve ardından alkol ile yıkandı. Son olarak, 24 saat vakum ortamında 60 °C'de kurutuldu (Atacan ve ark., 2018).

3.4. İndirgenmiş Grafen Oksitin Sentezi

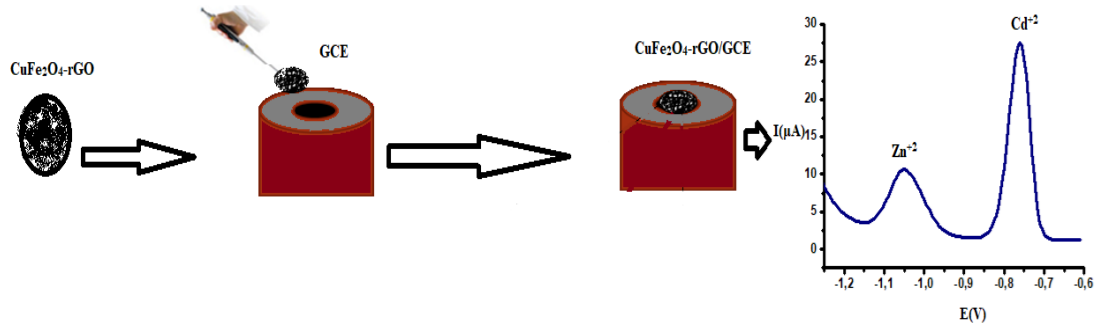
0,1 g grafen oksit 50 mL saf su içerisinde 1 saat ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. Elde edilen karışım üzerine 3 mL NH₃ ve 200 µL hidrazin ilave edilerek, geri soğutucu altında 60 °C'de 5 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım santrifüj yapıldıktan sonra elde edilen indirgenmiş grafen oksit saf su ile birkaç defa yıkanmış ve sonra 80°C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur (Zor ve ark. 2018).

3.5. CuFe₂O₄-rGO Kompozitinin Hazırlanması

Konsantrasyonları 0,002 g mL⁻¹ rGO ve 0,002 g mL⁻¹ CuFe₂O₄ olacak şekilde CuFe₂O₄-rGO kompoziti saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda muamele edilerek hazırlanmıştır.

3.6. 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 1 μm , 0,3 μm , 0,05 μm tanecik büyüklüğüne sahip alümina tozu ile parlatılmış daha sonra sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu elektrot daha sonra çeşme suyu, destile su ve çalışılacak çözücü ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bu işlemler, her deneyden önce tekrar edilmiştir. Hazırlanan $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ 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 3.1).



Şekil 3.1. Modifiye elektrodun hazırlanması.

3.7. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal tayin üç elektrotlu cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak modifiye camsı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Hücredeki elektrolit çözeltisine, tayini yapılacak ağır metal iyonları ilave edilmiş ve hücreden azot gazı geçirilerek çözelti içerisindeki çözünmüş gazlar uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirilmiştir.

3.8. Cihazlar

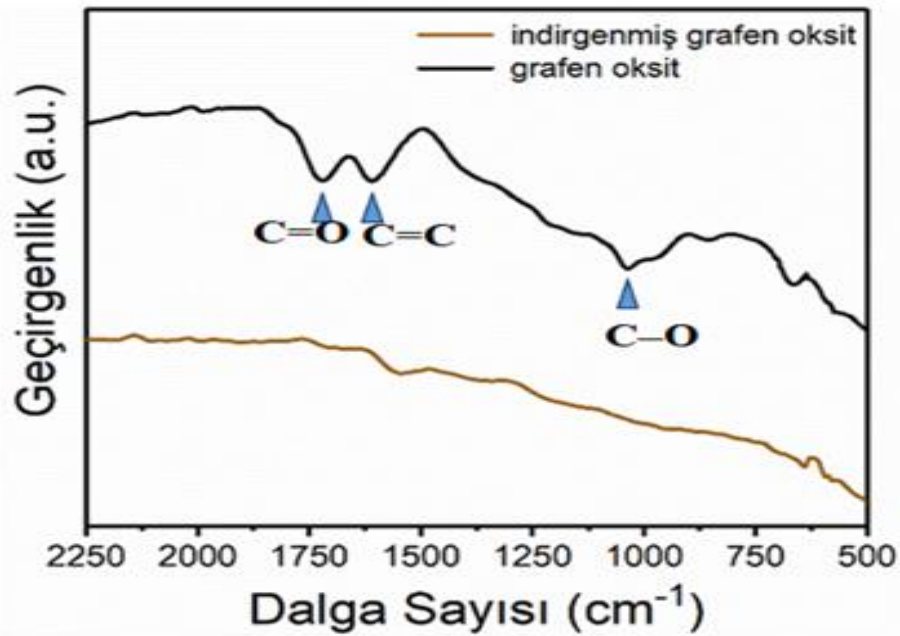
Voltametrik çalışmalarda potansiyostat (CHI6043d, CH Instruments, Inc., USA) kullanılmıştır. SHIMADZU ATX-224 marka analitik terazi, MS300HS marka manyetik karıştırıcı ve pH ölçümlerinde Mettler Toledo pH metresi kullanılmıştır. TEM görüntüleri JEOL JEM-2100 (200 kV, UHR) geçirimli elektron mikroskopi, 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

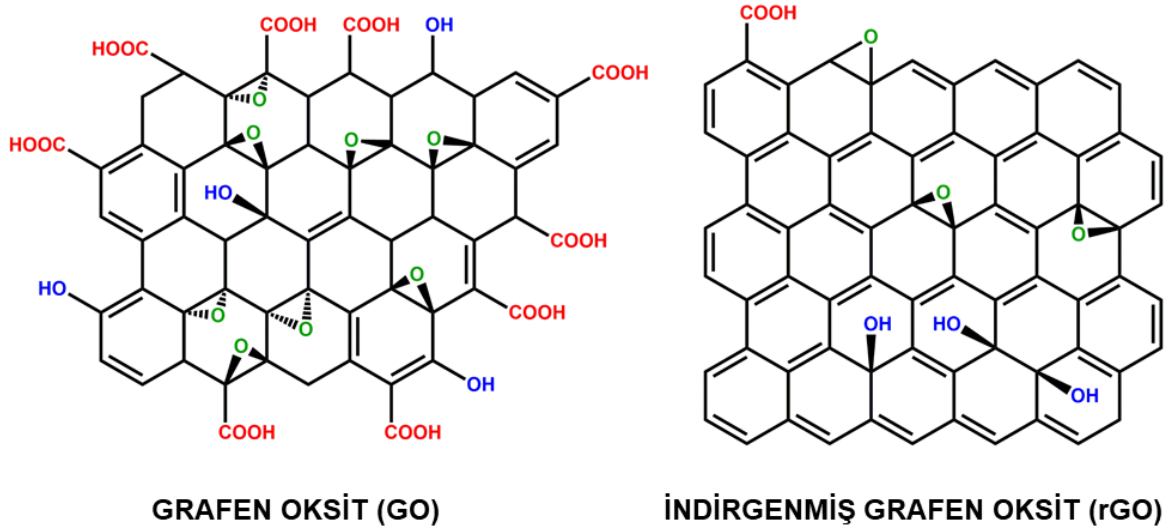
4.1. CuFe_2O_4 -rGO Karakterizasyonu

Grafen oksit (GO) ve GO'den yola çıkarak kimyasal olarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FTIR spektrumları (Şekil 4.1)'de verilmiştir. GO için elde edilen FTIR spektrumunda 1030 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} ve 1726 cm^{-1} gözlenen pikler sırasıyla C-O, C=C, C=O bağlarına karşılık gelmektedir ve bu sonuçlar grafitten yola çıkılarak GO'nin başarıyla sentezlendiğini ortaya koymaktadır (Emiru ve ark., 2017).



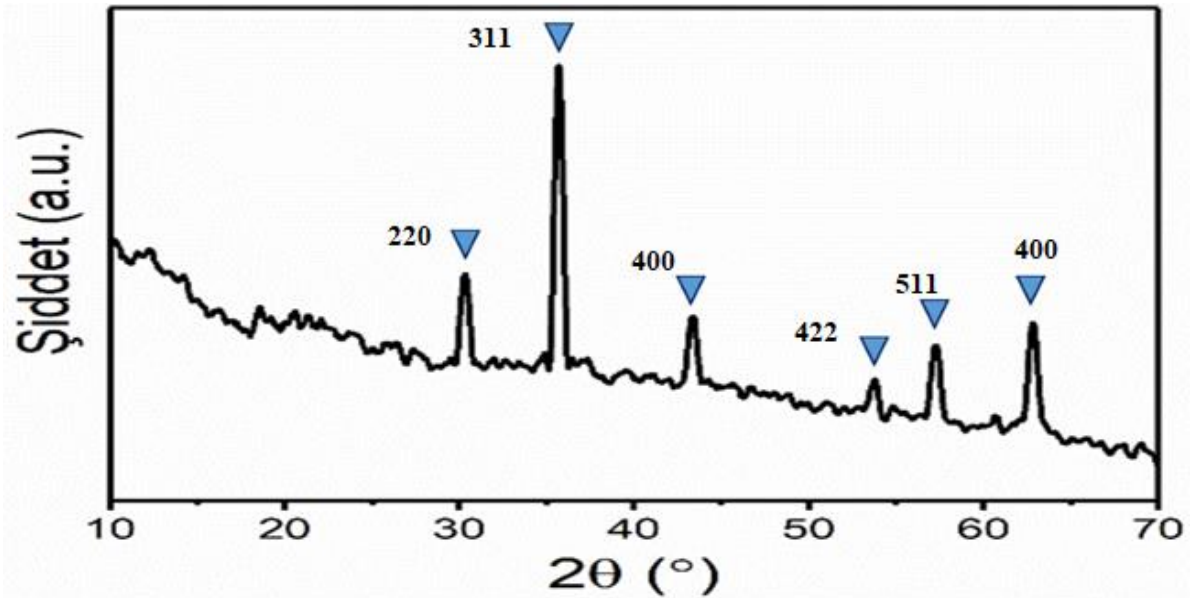
Şekil 4.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen FT-IR spektrumları.

Şekil (4.2)'de gösterilen GO ve rGO yapıları incelendiğinde, indirgeme işlemi ile birlikte GO yapısında yer alan fonksiyonel grupların azalacağı veya kaybolacağı beklenmektedir. Bu bilgiye paralel olarak rGO için elde edilen FTIR spektrumunda da GO'nun yapısında bulunan özellikle oksijen gruplarına ait piklerin şiddetlerinin azaldığı veya piklerin kaybolduğu gözlenmekte olup, GO'nin indirgeme işleminin başarıya ulaştığı ifade edilebilir (Emiru ve ark., 2017).



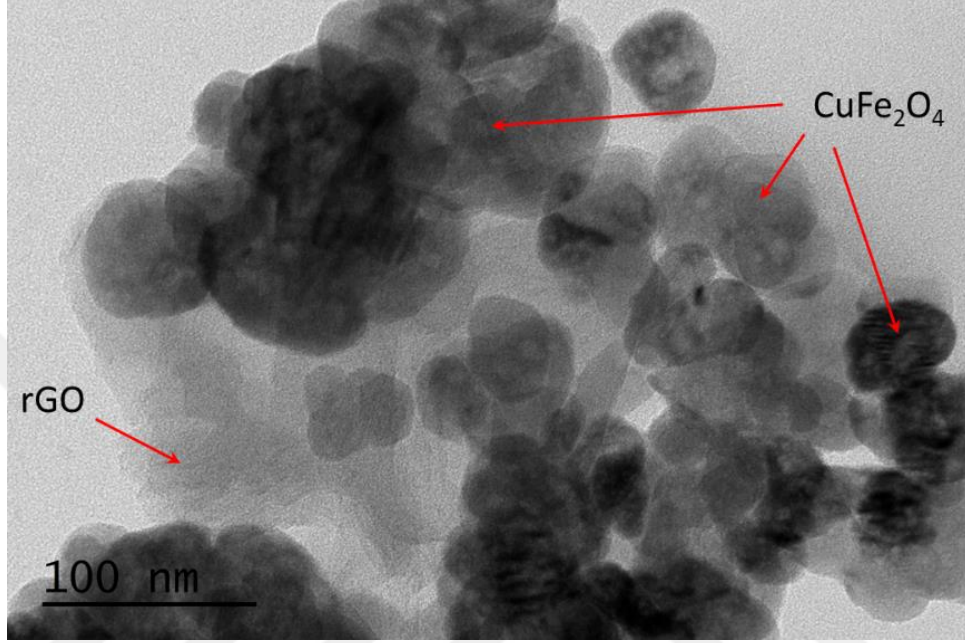
Şekil 4.2. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (rGO) kimyasal yapısı.

Tez çalışmasında elektrot modifikasyonu için kullanılan diğer bir materyal olan CuFe_2O_4 nanopartiküllere ait X-Işını Kırınım (XRD) analizi (Şekil 4.3)'de verilmiştir. XRD analizinde $30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,2^\circ$; $53,5^\circ$; $57,2^\circ$; $62,7^\circ$ 'de elde edilen 2θ değerleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Elde edilen piklerin konumu daha önce rapor edilen XRD analiz sonuçları (JCPDS card no. 98-015-3013) ile uyumludur (Atacan ve ark., 2018).



Şekil 4.3. CuFe_2O_4 nanopartiküllere ait XRD analizi.

CuFe_2O_4 -rGO nanokompozitinin morfolojik yapısı TEM analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 4.4). Şekil 5.4’de saydam, tülüs bir yapıda rGO tabakalar ve bu tabakalar içerisinde yer alan kısmen aglomere olmuş CuFe_2O_4 nanopartiküller gözlenmektedir.



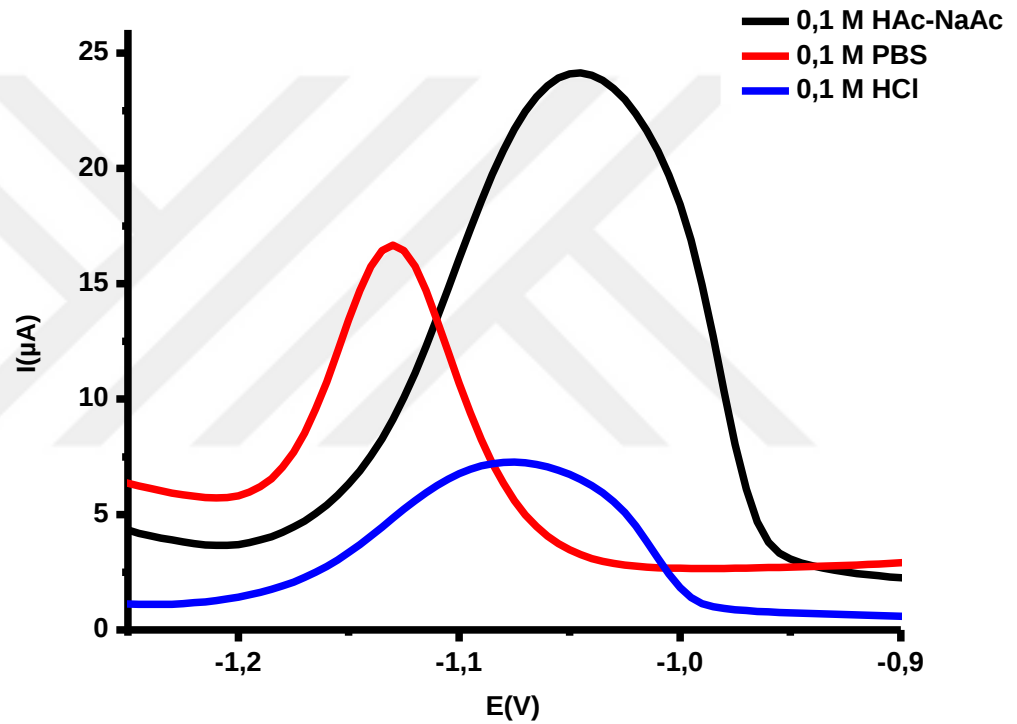
Şekil 4.4. CuFe_2O_4 -rGO kompozitinin TEM görüntüsü.

4.2. Zn^{+2} 'nin Elektrokimyasal Tayini

CuFe_2O_4 -rGO/GCE ile Zn^{+2} 'nin elektrokimyasal tayini diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile destek elektrolit türü, derişimi ve pH'ı, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenerek gerçekleştirilmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltamogramları belli bir potansiyel aralığında 5 mV basamak potansiyelinde, 15 Hz frekansta ve 25 mV genlikte kaydedilmiştir. Ayrıca, CuFe_2O_4 -rGO/GCE için doğrusal çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve duyarlılık gibi performans kriterleri incelenmiştir.

4.2.1. Elektrolit türünün etkisi

Farklı elektrolit çözeltilerinin (0,1 M HAc-NaAc, PBS ve HCl) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için -2,0 V biriktirme potansiyeli ve 290 s biriktirme süresi uygulanarak -1,25 V ile -0,9 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.5). $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Zn^{+2} için akım cevapları incelendiğinde, maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde elde edildiğinden, daha sonraki çalışmalarda elektrolit olarak asetat tampon çözeltisi kullanılmıştır.

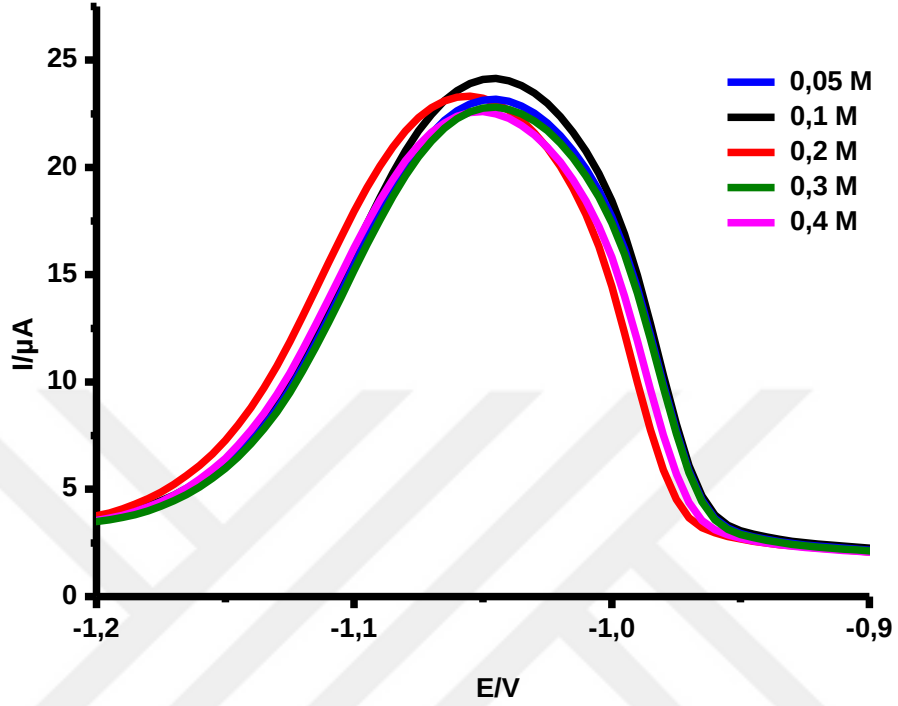


Şekil 4.5. Farklı elektrolit çözeltilerinde (0,1 M HAc-NaAc, PBS ve HCl) $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 V; biriktirme süresi: 290 s).

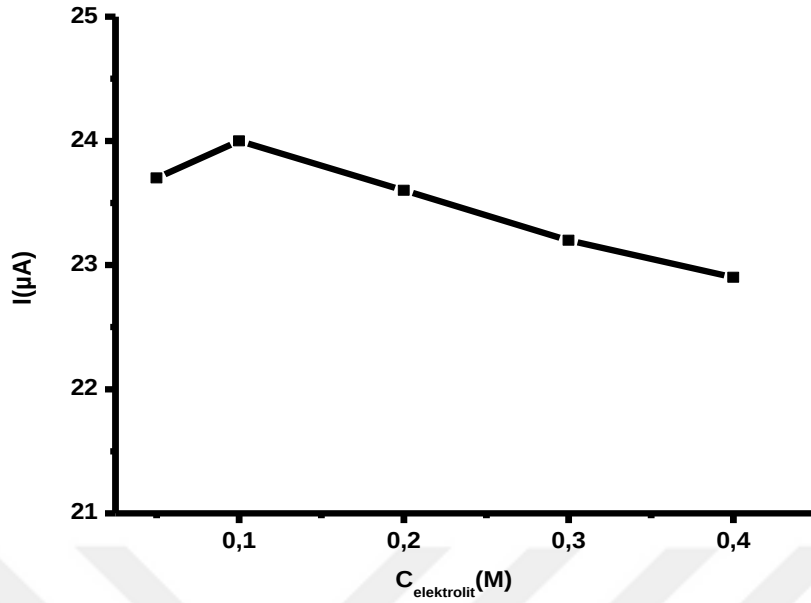
4.2.2. Elektrolit derişiminin etkisi

Farklı asetat tampon çözeltisi derişimlerinin (0,05–0,4 M) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için -2,0 V biriktirme potansiyeli, 290 s biriktirme süresi uygulanarak -1,2 V ile -0,9 V potansiyel aralığında $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.6). Elektrolit derişimine karşı

akım grafiği çizildiğinde (Şekil 4.7) Zn^{+2} için maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde elde edilmiştir.



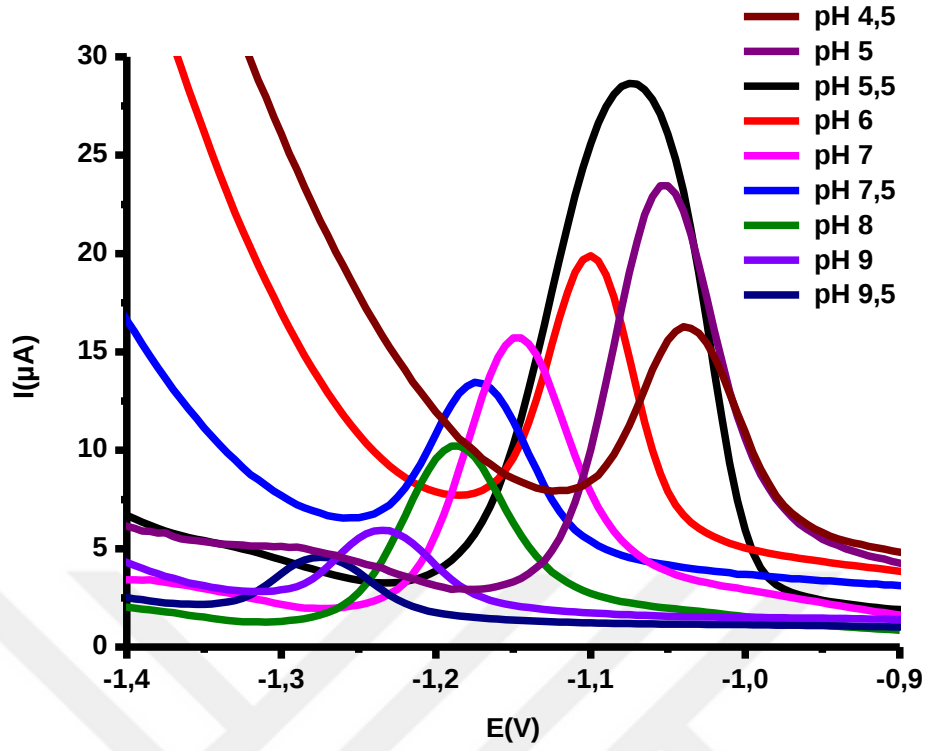
Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki (0,05 M–0,4 M) HAc-NaAc çözeltisinde $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için CuFe_2O_4 -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli:-2,0 V; biriktirme süresi:290 s).



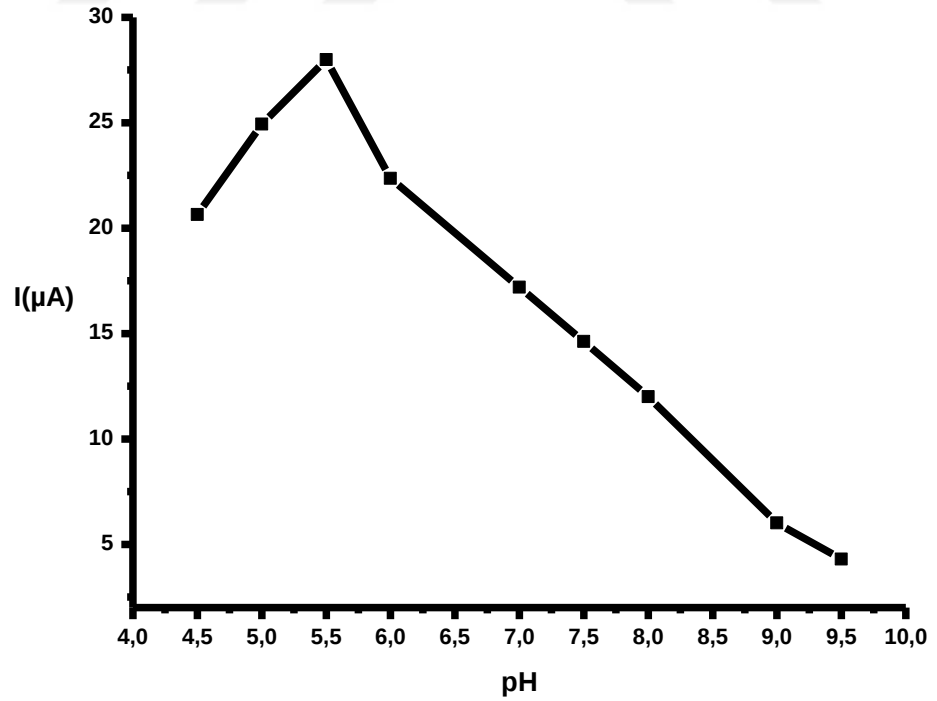
Şekil 4.7. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile 25 µg L⁻¹ Zn⁺² için HAc-NaAc (pH 5,0) çözeltisi derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V; biriktirme süresi: 290 s).

4.2.3. Elektrolit pH etkisi

Elektrolit pH'nın (pH 4,5–9,5) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 25 µg L⁻¹ Zn⁺² için -2,0 V biriktirme potansiyeli, 290 s biriktirme süresi uygulanarak -1,4 V ile -0,9 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.8). pH artışı ile pik akımlarının pH 5,5'a kadar arttığı, daha yüksek pH'larda ise azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.9). Pik akımlarındaki bu azalma, metal hidroksit komplekslerinin (Zn(OH)₂) oluşumuna bağlı olabilmektedir (Dueraning ve ark., 2016). Ayrıca, pH artışı ile pik potansiyellerinin negatif potansiyellere doğru kaydığı gözlenmiştir. Yüksek pH'larda yine metal hidroksit komplekslerinin oluşumu nedeniyle pik potansiyellerinin negatif potansiyellere doğru kaydığı düşünülmektedir (Teng ve ark., 2019). Bu nedenle optimum pH 5,5 olarak belirlenmiştir.



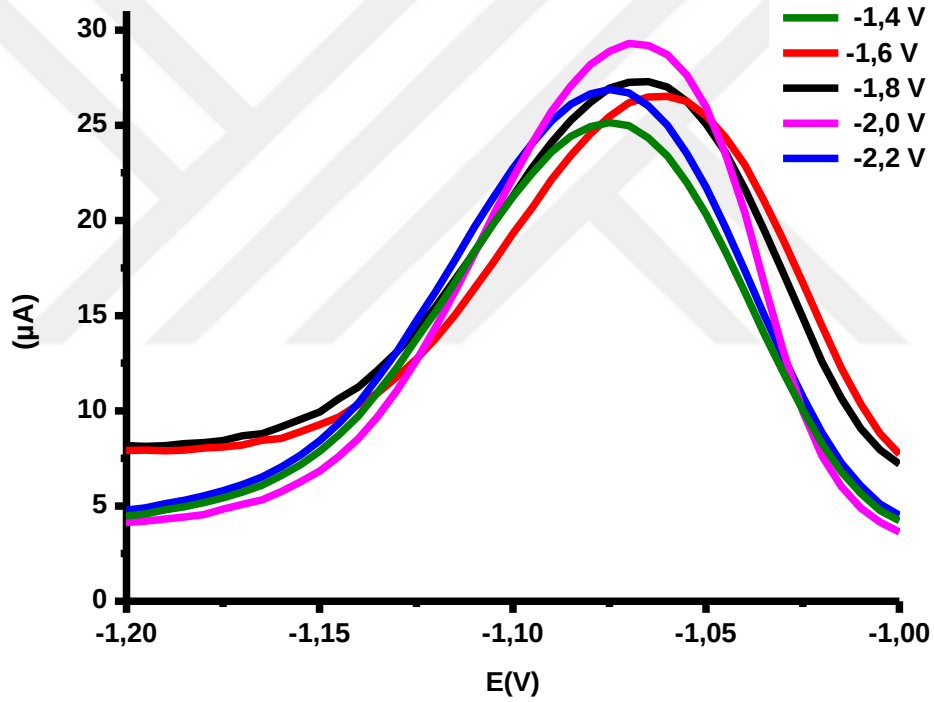
Şekil 4.8. Farklı HAc-NaAc çözeltisinin pH'larında (pH=4,5–9,5) $25 \mu g L^{-1} Zn^{+2}$ için $CuFe_2O_4$ -rGO/GCE ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 V, biriktirme süresi: 290 s).



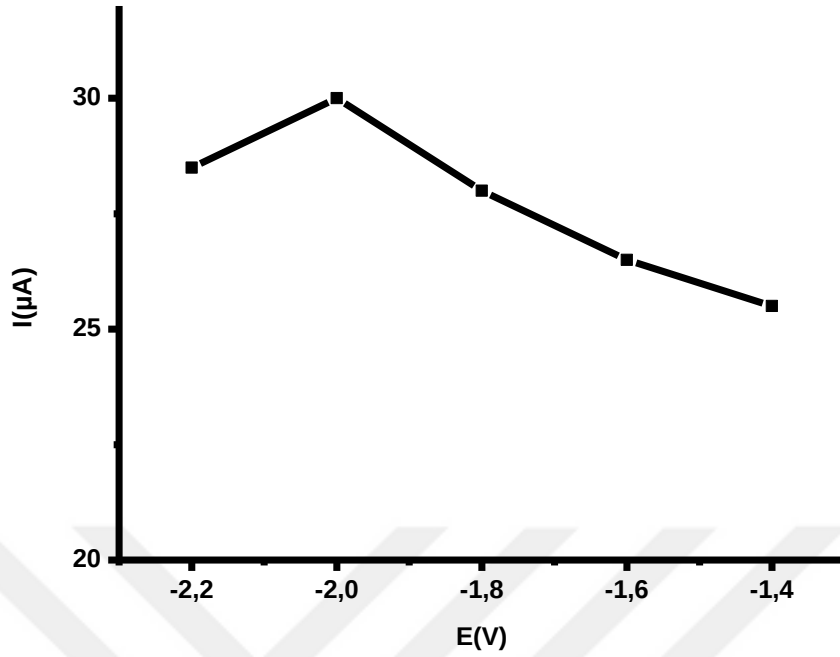
Şekil 4.9. $CuFe_2O_4$ -rGO/GCE ile $25 \mu g L^{-1} Zn^{+2}$ için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -2,0 V, biriktirme süresi: 290 s)

4.2.4. Biriktirme potansiyelinin etkisi

Biriktirme potansiyelinin (-1,4 V ile -2,2 V aralığında) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için 290 s biriktirme süresi uygulanarak -1,2 V ile -1,0 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.10). Biriktirme potansiyeline karşı akım grafiği çizilerek (Şekil 4.11), cevap akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi incelenmiştir. Biriktirme potansiyeli ile -2,0 V'a kadar artan cevap akımlarının daha negatif potansiyellerde azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle optimum biriktirme potansiyeli -2,0 V olarak belirlenmiştir.



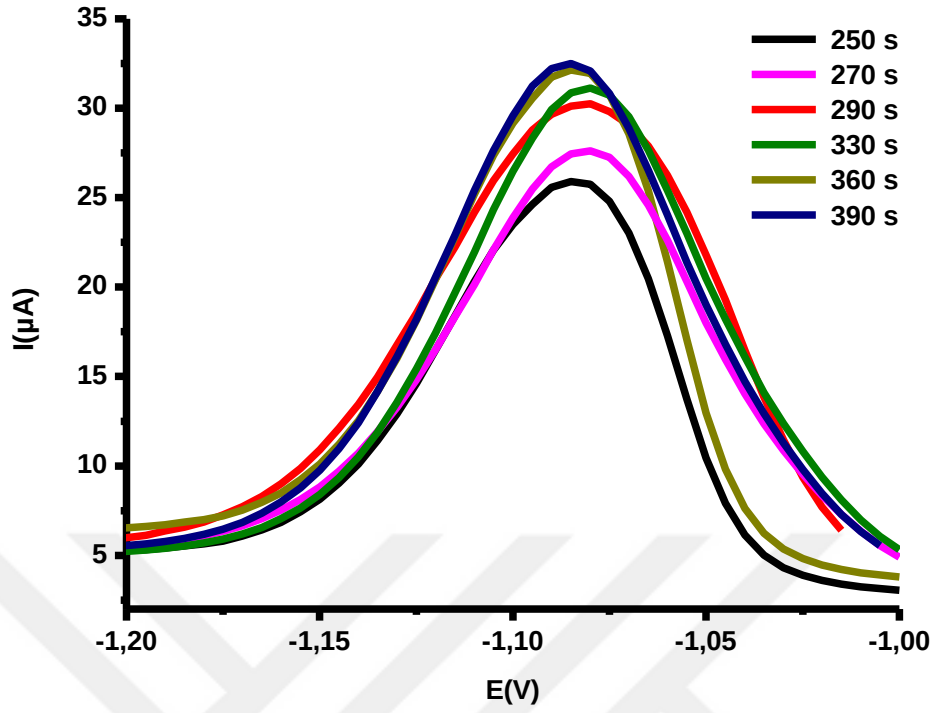
Şekil 4.10. Farklı biriktirme potansiyellerinde (-1,4 V ile -2,0 V aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 290 s).



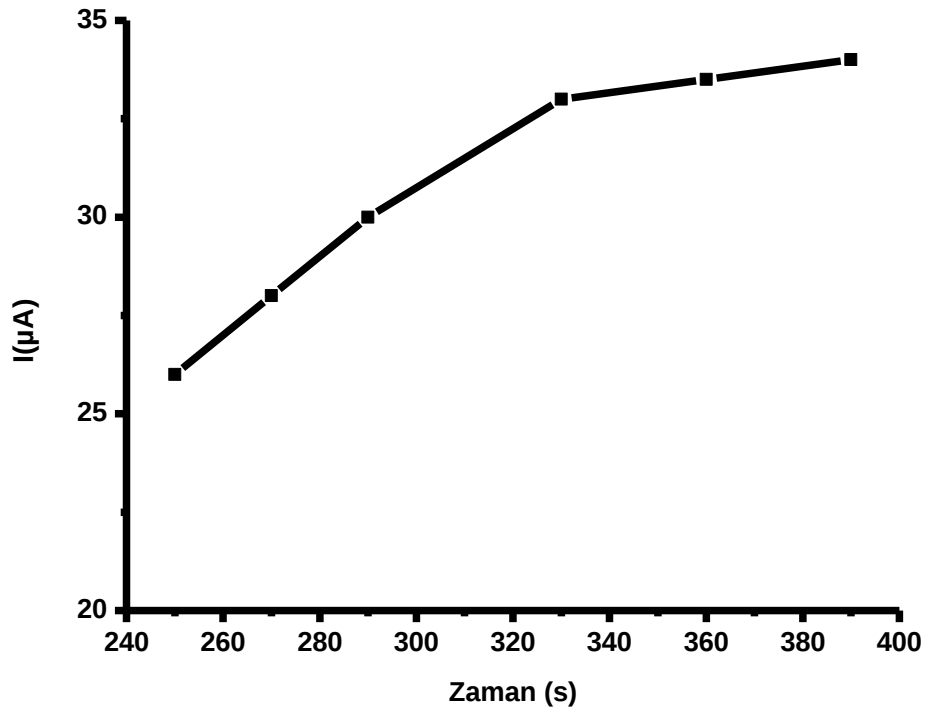
Şekil 4.11. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile 25 µg L⁻¹ Zn⁺² için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 290 s).

4.2.5. Biriktirme süresinin etkisi

Farklı biriktirme sürelerinin (250–390 s) akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde 25 µg L⁻¹ Zn⁺² için -2,0 V biriktirme potansiyeli uygulanarak -1,2 V ile -1,0 V potansiyel aralığında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.12). Biriktirme süresinin artışıyla modifiye elektrot yüzeyinde biriken metal iyonlarının miktarı arttığından pik akımları da artış göstermiştir (Şekil 4.13). Ancak, 330 s'den daha yüksek biriktirme sürelerinde akım artışının azaldığı gözlenmiştir. Artan biriktirme süresi ile elektrot yüzeyinde biriktirilen Zn⁺² iyonlarının doygunluğa ulaşmasından dolayı akım artışında azalmanın gerçekleştiği düşünülmektedir (Dueraning ve ark., 2016). CuFe₂O₄-rGO/GCE ile Zn⁺² tayini için optimum biriktirme süresi 330 s olarak belirlenmiştir.

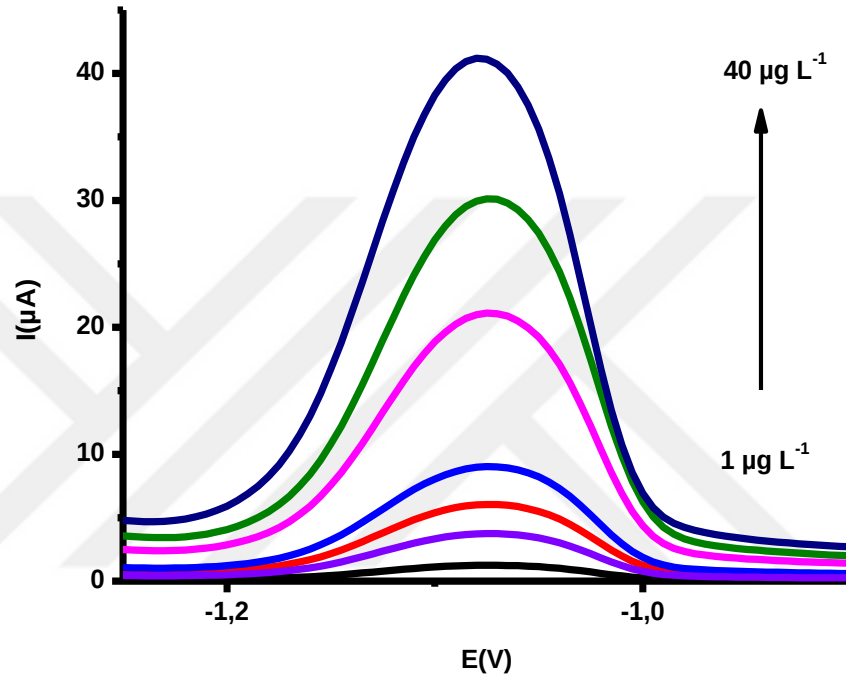


Şekil 4.12. Farklı biriktirme sürelerinde (250–390 s aralığında) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -2,0 V).

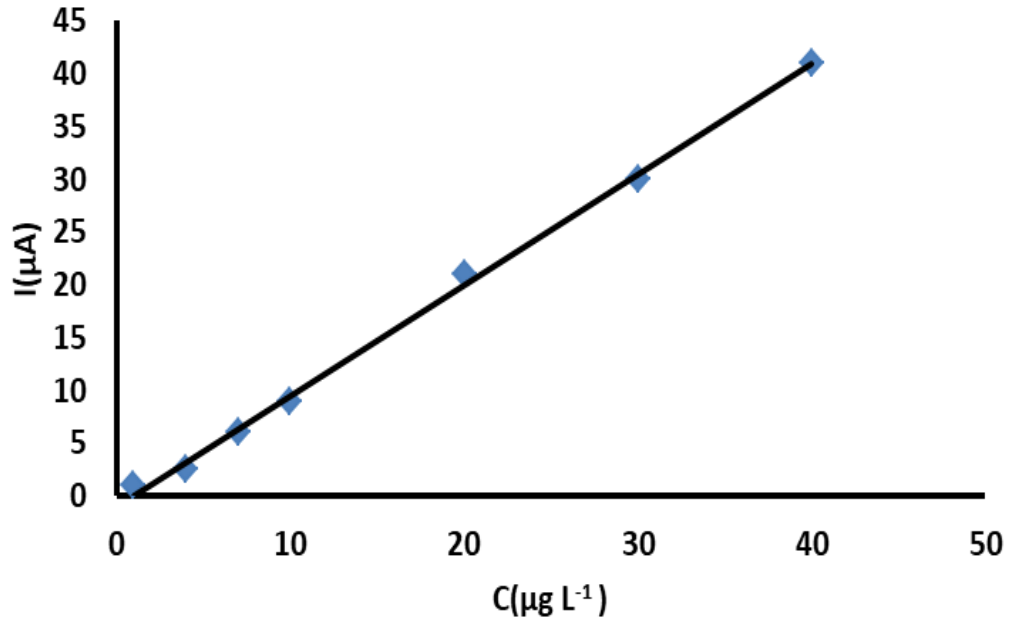


Şekil 4.13. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -2,0 V).

Artan Zn^{+2} derişiminin akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, -2,0 V biriktirme potansiyeli, 330 s biriktirme süresi uygulanarak -1,25 V ile -0,9 V potansiyel aralığında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5)'da $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.14). Zn^{+2} derişimine karşı akım cevaplarının çizilmesi ile elde edilen grafikte, artan derişim ile pik akımlarının doğrusal olarak değiştiği gözlenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14. Zn^{+2} derişimleri ($1\text{--}40\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) için 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli -2,0 V, biriktirme süresi: 330 s).



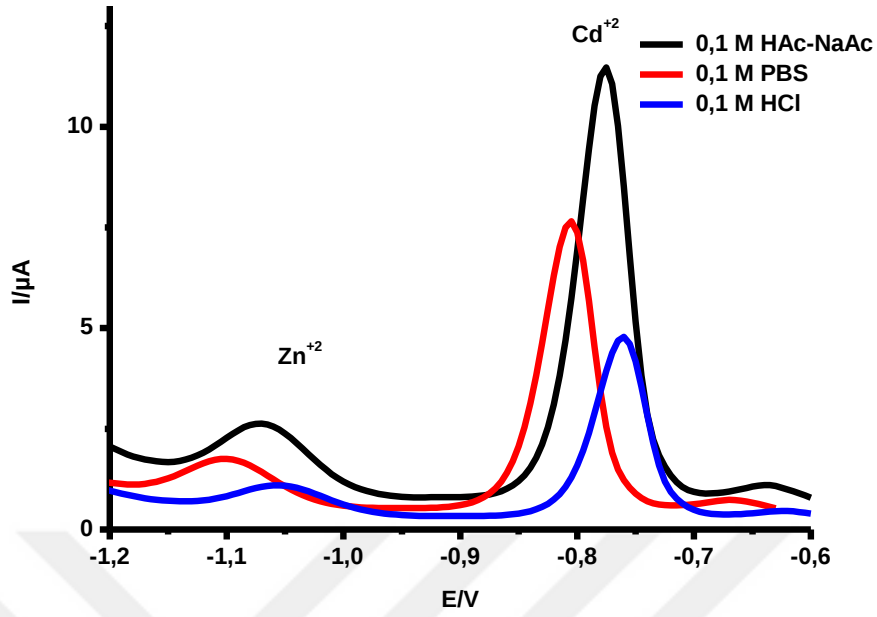
Şekil 4.15. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde Zn⁺² için derişim-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: -2,0 V, biriktirme süresi: 330 s).

4.3. Zn⁺² ve Cd⁺²'nin Elektrokimyasal Tayini

Çinko tayini için etkili olabilecek çalışma ortamı koşulları belirlendikten sonra sonra ortamda farklı bir metal türünün bulunması durumunda çalışma ortamı şartlarının nasıl değişeceği konusunda bilgi sahibi olabilmek amacıyla deneyler yapılmıştır. Destek elektrolit tipi, derişimi ve pH'ı, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi gibi deneysel parametreler her iki türün (Zn⁺² ve Cd⁺²) varlığında tekrar incelenmiştir.

4.3.1. Elektrolit türünün etkisi

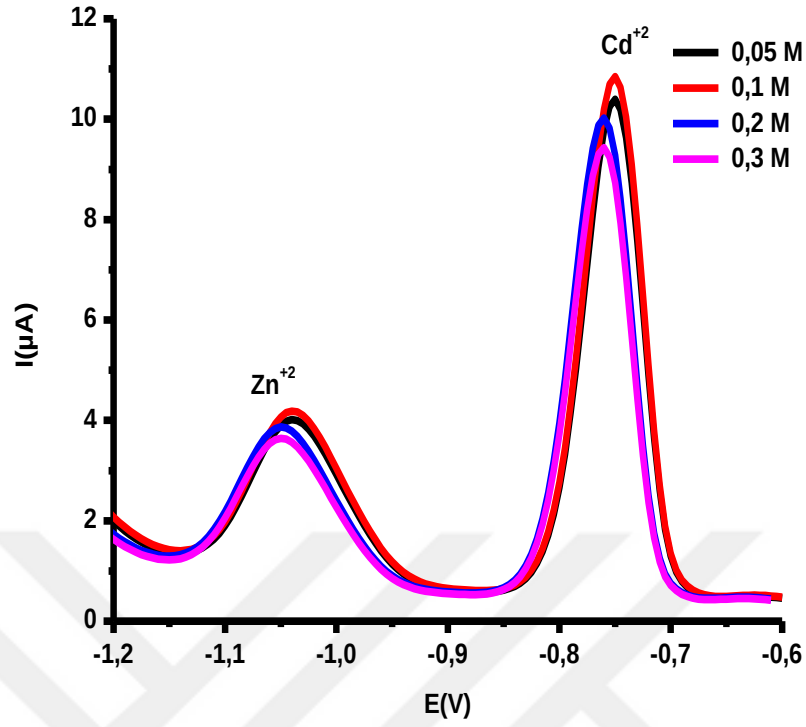
Elektrolit türünün akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla, CuFe₂O₄-rGO/GCE ile farklı elektrolit (0,1 M HCl, HAc-NaAc, PBS) (pH 5,5) çözeltilerine 25 μg L⁻¹ Zn⁺² ve 20 μg L⁻¹ Cd⁺² eklenerek biriktirme potansiyeli -1,3 V, biriktirme süresi 190 s olacak şekilde voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.16'de görüldüğü gibi, Zn⁺² ve Cd⁺² iyonları için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde daha yüksek akım cevapları elde edildiğinden bundan sonraki çalışmalarda elektrolit olarak 0,1 M HAc-NaAc çözeltisi kullanılmıştır.



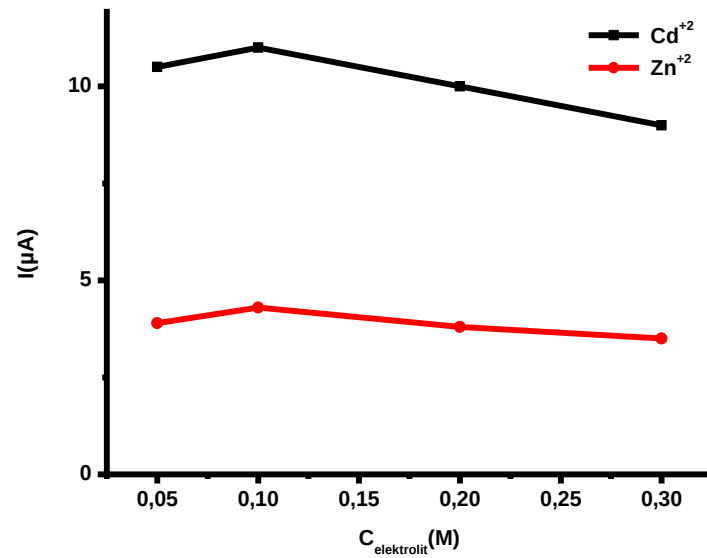
Şekil 4.16. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile 25 µg L⁻¹ Zn⁺² ve 20 µg L⁻¹ Cd⁺² içeren farklı elektrolitlerde (0,1 M HCl, HAc-NaAc ve PBS) (pH 5,5) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V, biriktirme süresi 290 s).

4.3.2. Elektrolit derişimin etkisi

CuFe₂O₄-rGO/GCE elektrodu ile elektrolit çözeltisi derişiminin akım cevaplarına etkisini incelemek için farklı derişimlerde HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisine 25 µg L⁻¹ Zn⁺² ve 20 µg L⁻¹ Cd⁺² eklenerek ve biriktirme potansiyeli -1,3 V, biriktirme süresi 290 s uygulanarak voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.17). Elektrolit derişimine karşı akım grafiğı çizildiğinde (Şekil 5.18), CuFe₂O₄-rGO/GCE 25 µg L⁻¹ Zn⁺² ve 20 µg L⁻¹ Cd⁺² için maksimum cevap akımı 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde elde edilmiştir.



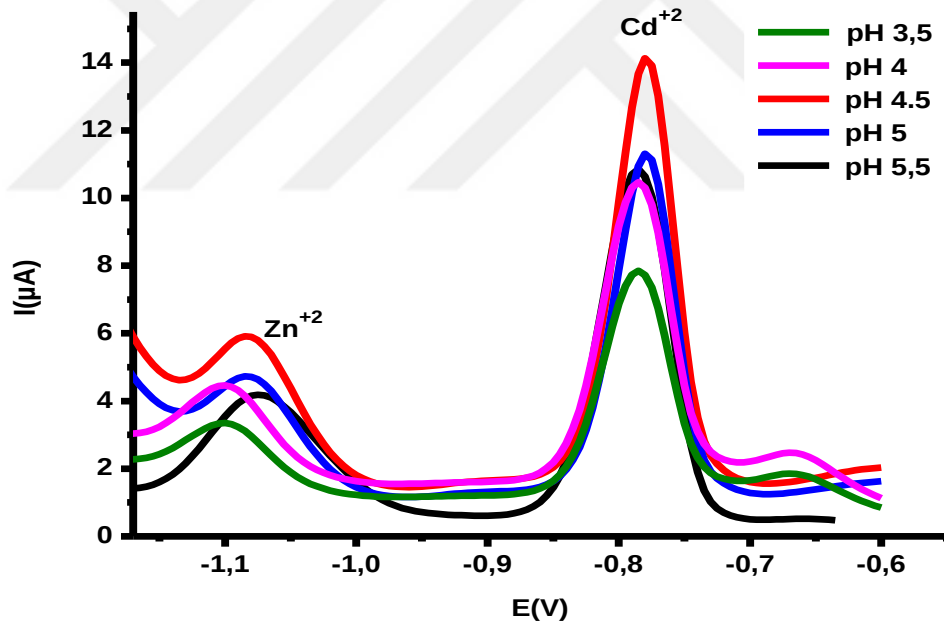
Şekil 4.17. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ içeren farklı derişimlerde (0,05-0,3 M) HAc-NaAc çözeltisinde (pH 5,5) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: $-1,3 \text{ V}$, biriktirme süresi 290 s).



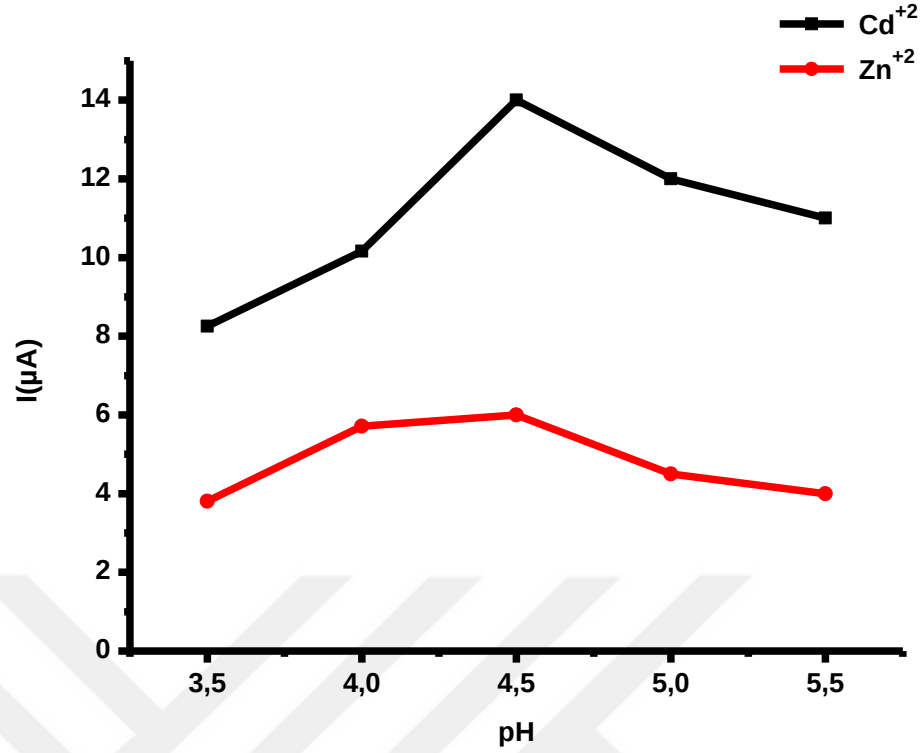
Şekil 4.18. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ için HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisi derişimi-akım grafiğı (biriktirme potansiyeli: $-1,3 \text{ V}$; biriktirme süresi: 290 s).

4.3.3. Elektrolit pH etkisi

Elektrolit pH'ı, modifiye elektrot yüzeyinde biriken ağır metal iyonlarının miktarını etkileyebilir. Bu nedenle, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile farklı pH'larda (3,5-5,5) aralığında 0,1 M HAc-NaAc çözeltisine $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ eklenerek -1,3 V biriktirme potansiyeli ve 290 s biriktirme süresi uygulanarak voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.19). pH 4,5'e kadar artan pik akımları daha yüksek pH'larda azalmıştır (Şekil 4.20). Elektrolit pH değeri düşük olduğunda, çözelti daha fazla hidrojen iyonu içermektedir. Bu nedenle, hidrojen iyonu elektrot yüzeyindeki aktif bölgeler için ağır metal iyonları ile rekabet ettiği ve yüksek pH'larda metal hidroksit komplekslerinin oluşumu ve metallerinin hidrolizi oluşumu nedeniyle pik akımlarının azaldığı düşünülmektedir (Zheng ve ark., 2020). $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Zn^{+2} ve Cd^{+2} için maksimum cevap akımı, 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde elde edilmiştir.



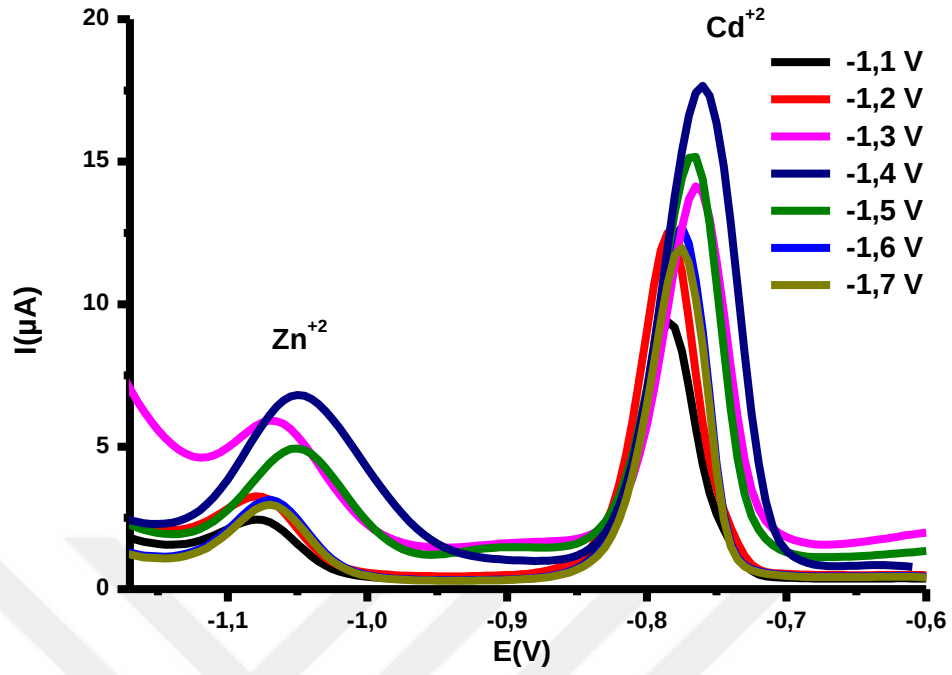
Şekil 4.19. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ içeren farklı pH'larda (pH= 3,5-5,5) 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,3 V, biriktirme süresi 290s).



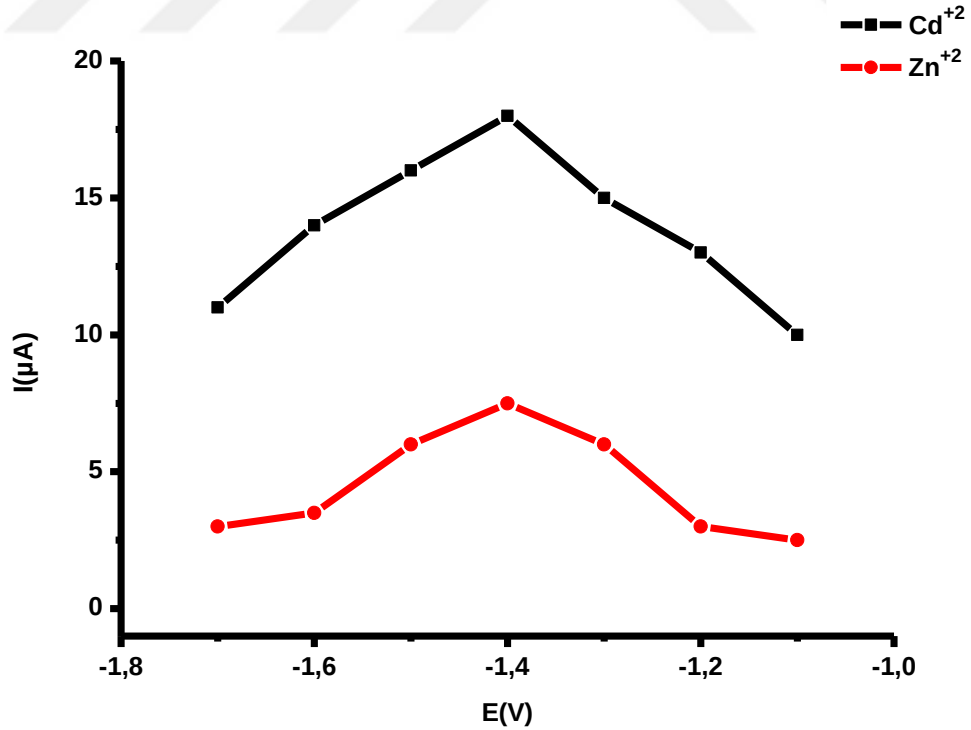
Şekil 4.20. $CuFe_2O_4$ -rGO/GCE ile $25 \mu g L^{-1} Zn^{+2}$ ve $20 \mu g L^{-1} Cd^{+2}$ için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisinde pH-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,3 V biriktirme süresi: 290 s).

4.3.4. Biriktirme potansiyelinin etkisi

Biriktirme potansiyelinin her iki metalin akım cevabına etkisini araştırmak için farklı biriktirme potansiyellerinde çalışıldı. $CuFe_2O_4$ -rGO/GCE ile 290 s biriktirme süresinde, 0,1 M HAc-NaAc'ye $25 \mu g L^{-1} Zn^{+2}$ ve $20 \mu g L^{-1} Cd^{+2}$ eklenerek ve ((-1,1) - (-1,7 V)) aralığında değiştirilerek voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.21). Biriktirme potansiyeli ile -1,4 V'a kadar artan pik akımlarının daha negatif potansiyellerde azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.22). Bu azalma, hidrojen oluşumu nedeniyle elektrot yüzeyindeki metal birikiminin etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ferreira ve ark., 2021). $CuFe_2O_4$ -rGO/GCE ile Zn^{+2} ve Cd^{+2} için maksimum cevap akımı, -1,4 V biriktirme potansiyeli için elde edilmiştir.



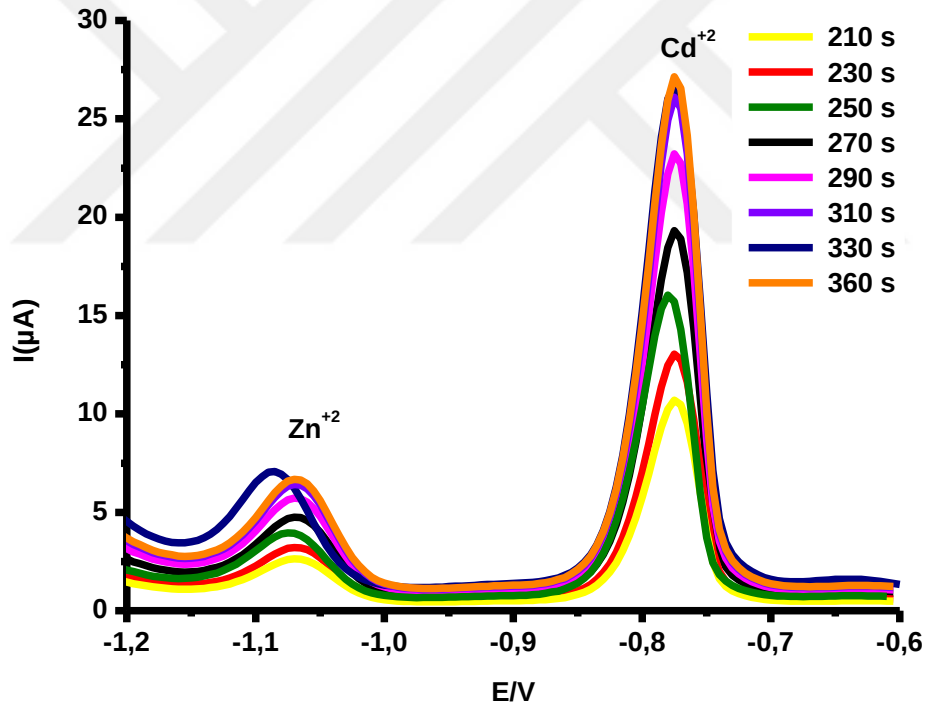
Şekil 4.21. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ içeren farklı biriktirme potansiyellerinde ((-1,1)-(-1,7 V)) 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 290 s).



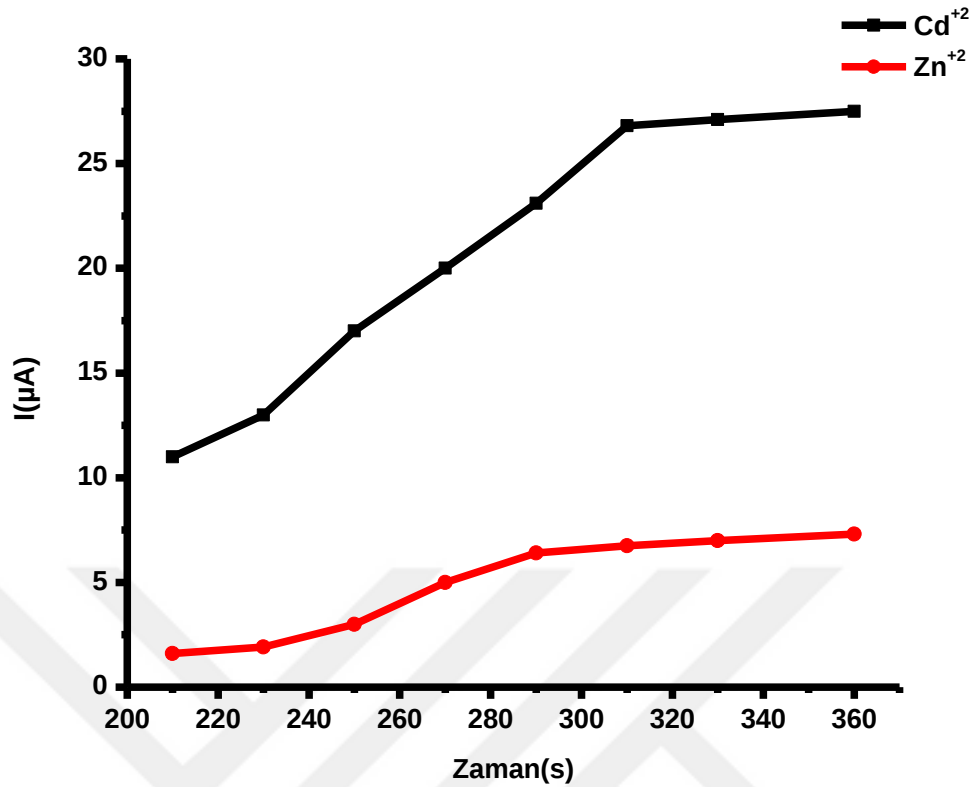
Şekil 4.22. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ için 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde biriktirme potansiyeli-akım grafiği (biriktirme süresi: 290 s).

4.3.5. Biriktirme süresinin etkisi

Biriktirme süresi, Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonları tespiti için hem duyarlılık hem doğrusal aralık üzerinde önemli etkiye sahip parametrelerden biridir. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ çalışma elektrodu ile biriktirme süresinin akım cevaplarına etkisini araştırmak için 0,1 M HAc-NaAc çözeltisine $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ eklenerek biriktirme potansiyeli -1,4 V, biriktirme süresi 210-360 s arasında değiştirilerek voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.23). Biriktirme süresinin artışıyla sıyırma pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.24). Artan biriktirme süresi ile $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ yüzeyinde biriken analit miktarının artmasından dolayı yüzey doygunluğa ulaştığından 310 s'den daha yüksek sürelerde artışın daha az olduğu gözlenmiştir. (Willemse ve ark., 2011). Bu sebeple maksimum akımın gözlemlendiği biriktirme süresi 310 s olarak seçilmiştir.

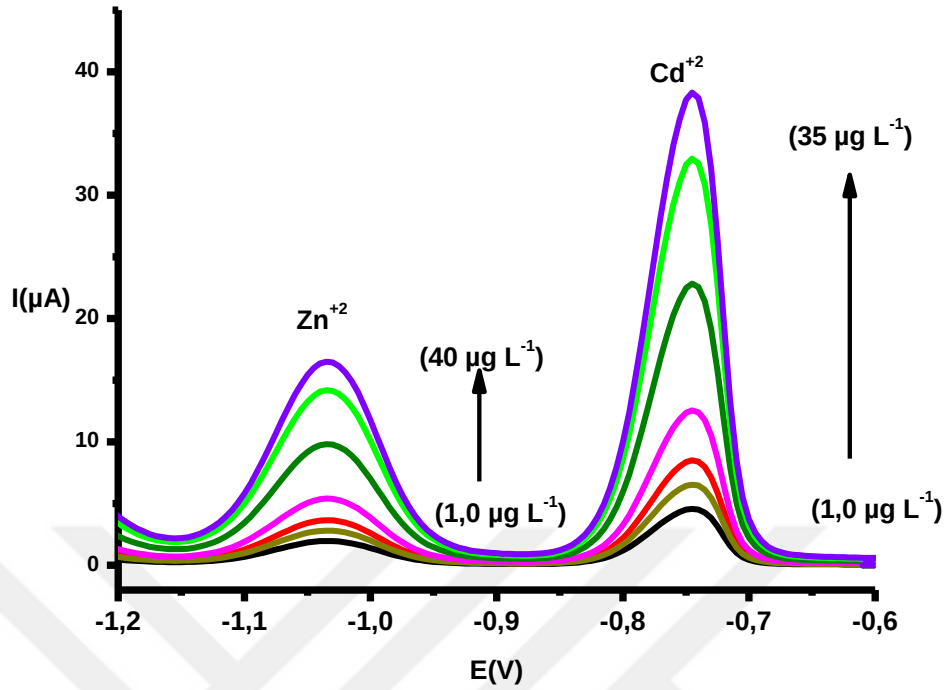


Şekil 4.23. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$ ve $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{+2}$ içeren farklı biriktirme sürelerinde (210-360 s) 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,4 V).

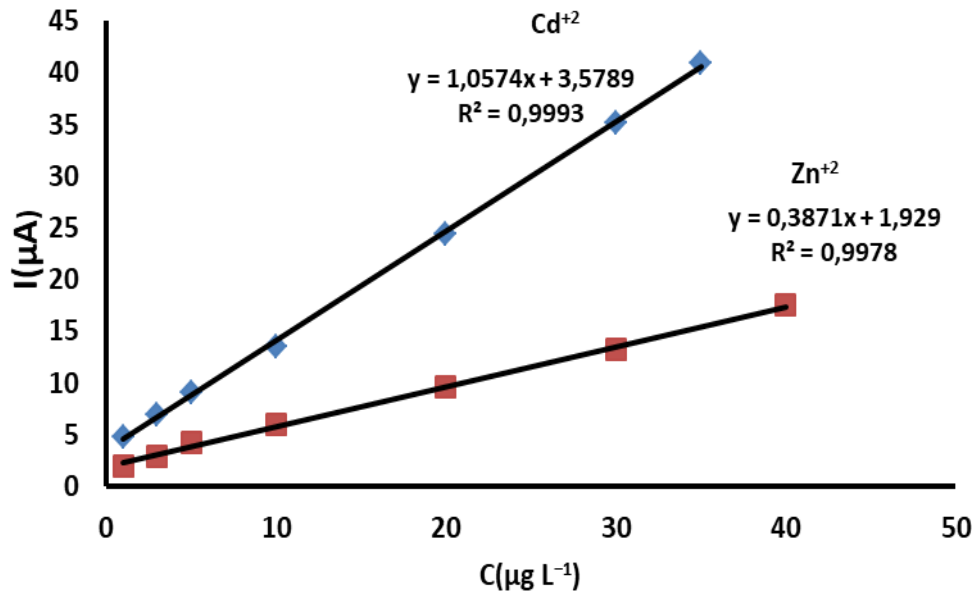


Şekil 4.24. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile 25 µg L⁻¹ Zn²⁺ ve 20 µg L⁻¹ Cd²⁺ için 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisinde biriktirme süresi-akım grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,4 V).

Artan Zn²⁺ ve Cd²⁺ derişimlerinin akım cevaplarına etkisinin incelenmesi amacıyla, -1,0 V biriktirme potansiyeli, 270 saniye biriktirme süresi uygulanarak -1,2 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,5) çözeltisinde CuFe₂O₄-rGO/GCE ile voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.25). Çizilen kalibrasyon grafiğinde, her iki metal iyonu için artan derişim ile pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.26). CuFe₂O₄-rGO/GCE ile Zn²⁺ ve Cd²⁺ için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 1,0 - 40 µg L⁻¹ ve 1,0-35 µg L⁻¹, duyarlılıkları 1,06 µA µg⁻¹ L⁻¹ ve 0,39 µA µg⁻¹ L⁻¹ olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırları ise Zn²⁺ ve Cd²⁺ için sırasıyla 0,20 µg L⁻¹ ve 0,10 µg L⁻¹ olduğu hesaplanmıştır. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile Zn²⁺ ve Cd²⁺ tayini için doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri ve duyarlılıkları literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında elde edilen performans değerlerinin iyi olduğu görülmektedir (Tablo 4.1).



Şekil 4.25. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,5) çözeltisine artan derişimlerde Zn^{+2} ve Cd^{+2} eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,4 V ve biriktirme süresi 310 s) .



Şekil 4.26. $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Zn^{+2} ve Cd^{+2} için elde edilen kalibrasyon grafiği (biriktirme potansiyeli: -1,4 V ve biriktirme süresi 310 s).

Tablo 4.1. CuFe₂O₄-rGO/GCE ile Cd⁺² ve Zn⁺² tayini için performans kriterlerinin literatür ile karşılaştırılması.

Çalışma Elektrodu	Doğrusal Çalışma Aralığı (µg L ⁻¹)		Gözlenebilme Sınırı (µg L ⁻¹)		Duyarlılık (µA µg ⁻¹ L ⁻¹)		Kaynaklar
	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Zn ⁺²	
SnNP/GSPEs	1-30	1-30	0,5	0,3	1,35	0,85	(Trachioti ve ark., 2018)
BDD	2 - 40	2 - 40	1,6	1,76	0,15	0,23	(Ferreira ve ark., 2021)
SnFES	4 - 60	4-60	0,7	0,9	1,150	0,367	(Czop ve ark., 2011)
Sn-Bi/GCE	2-80	2-80	0,86	0,31	0,21	0,28	(Li ve ark., 2012)
HSAPFAC/GCE	0.25-10	0,5-20	0,01	0,15	3,63	0,75	(Zheng ve ark., 2020)
CuFe ₂ O ₄ -rGO/GCE	1,0-35	1,0-40	0,10	0,20	1,06	0,39	Bu çalışmada

5. SONUÇLAR

Gelişen teknoloji ile birlikte farklı sanayi dallarında kullanılan organik ve anorganik türlerin gerek çevreyi gerekse insan sağlığını tehdit edecek seviyede doğal ortamlara geçme olasılığı her zaman bulunmaktadır. Fazla miktarda çinko, bağışıklık sisteminin zayıflaması, kilo kaybı, epigastrik ağrısı ve büyüme geriliği dâhil olmak üzere, insan vücuduna verilen bazı hasarların ilerlemesinde önemli rol oynayabilir. Kadmiyum ise böbreklerde birikerek süzme işlevini bozar, ayrıca mide ağrıları, şiddetli kusma, kemik hasarı gibi semptomlara, üremi ve kanser gibi başka hastalıklara neden olabilir. Bu nedenle, bu kirleticilerin tayini için son derece hassas, hızlı ve basit yöntemler geliştirmek gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan analitik yöntemlerin pahalı cihaz ve kalifiye personel gereksiniminden dolayı elektrokimyasal teknikler kullanılabilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler hızlı analiz, basit ölçüm, düşük maliyet ve yüksek duyarlılık gibi avantajlarından dolayı büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ modifiye GCE ile metal tayini için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. Biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, elektrolit türü, derişimi ve pH'ı gibi deneysel parametreler incelenerek optimum çalışma şartları bulunmuştur.

Zn^{+2} tayini için yapılan çalışmalar sonucu HAc-NaAc çözelti derişimi 0,1 M; elektrolit pH'ı 5,5; biriktirme potansiyeli -2,0 V ve biriktirme süresi 330 s olarak elde edilmiştir.

Zn^{+2} ve Cd^{+2} ağır metal iyonlarının tayini için yapılan voltametrik çalışmalar sonucunda; HAc-NaAc çözelti derişimi 0,1 M; elektrolit pH'ı 4,5; biriktirme potansiyeli -1,4 V ve biriktirme süresi 310 s bulunmuştur. Zn^{+2} ve Cd^{+2} için doğrusal çalışma aralığının $1,0\text{--}40\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ve $1,0\text{--}35\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, duyarlılıkların sırasıyla $0,39\text{ }\mu\text{A }\mu\text{g}^{-1}\text{ L}^{-1}$ ve $1,06\text{ }\mu\text{A }\mu\text{g}^{-1}\text{ L}^{-1}$ ve tayin limitlerinin ise $0,2\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

$\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-rGO/GCE}$ ile Zn^{+2} ve Cd^{+2} için metal iyonlarının bireysel ve eş zamanlı tayinler için doğrusal çalışma aralıkları, tayin limitleri ve duyarlılıkları literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında analitik performanslarının iyi olduğu görülmektedir.

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



KAYNAKLAR

- Adimalla, Narsimha, Jie Chen, and Hui Qian. "Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: a case study from an urban region of South India." *Ecotoxicology and environmental safety* 194 (2020): 110406.
- Anderson, Jeanette MJ. The effect of dietary cadmium on kidney function in cats: a thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science in Animal Science at Massey University, Palmerston North, New Zealand. Diss. Massey University, 2017.
- Alghamdi, A. H. J. A. J. o. C., 2010, Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis, 3 (1), 1-7.
- Anderson, J. M., 2017, The effect of dietary cadmium on kidney function in cats: a thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science in Animal Science at Massey University, Palmerston North, New Zealand, *Massey University*.
- Asati, A., Pichhode, M., Nikhil, K. J. I. J. o. A. o. I. i. E. ve Management, 2016, Effect of heavy metals on plants: an overview, 5 (3), 56-66.
- Atacan, K., Özacar, M. ve Özacar, M. J. I. j. o. b. m., 2018, Investigation of antibacterial properties of novel papain immobilized on tannic acid modified Ag/CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles, 109, 720-731.
- Azmi, N. ve Low, S. J. J. o. W. P. E., 2017, Investigating film structure of membrane-based colorimetric sensor for heavy metal detection, 15, 37-42.
- Bard, A. J. ve Faulkner, L. R. J. E. M., 2001, Fundamentals and applications, 2 (482), 580-632.
- Barón-Jaimez, J., Joya, M. ve Barba-Ortega, J., 2013, Anodic stripping voltammetry–ASV for determination of heavy metals, *Journal of Physics: Conference Series*, 012023.
- Bernardelli, J. K. B., Lapolli, F. R., Cruz, C. M. G. d. S. ve Floriano, J. B. J. M. R., 2011, Determination of zinc and cadmium with characterized electrodes of carbon and polyurethane modified by a bismuth film, 14 (3), 366-371.
- Bhowmik, D., Chiranjib, K. ve Kumar, S. J. I. J. P., 2010, A potential medicinal importance of zinc in human health and chronic, 1 (1), 05-11.
- Chaiyo, S., Mehmeti, E., Žagar, K., Siangproh, W., Chailapakul, O. ve Kalcher, K. J. A. c. a., 2016, Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode, 918, 26-34.
- Cherif, J., Mediouni, C., Ammar, W. B. ve Jemal, F. J. J. o. E. S., 2011, Interactions of zinc and cadmium toxicity in their effects on growth and in antioxidative systems in tomato plants (*Solanum lycopersicum*), 23 (5), 837-844.
- Coco, F. L., Ceccon, L., Ciruolo, L. ve Novelli, V. J. F. c., 2003, Determination of cadmium (II) and zinc (II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis, 14 (1), 55-59.

- Cui, L., Wu, J., Ju, H. J. B. ve Bioelectronics, 2015, Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials, 63, 276-286.
- Czop, E., Economou, A. ve Bobrowski, A. J. E. A., 2011, A study of in situ plated tin-film electrodes for the determination of trace metals by means of square-wave anodic stripping voltammetry, 56 (5), 2206-2212.
- da Silva, S. M., Squissato, A. L., Rocha, D. P., Vasconcellos, M. L., Ferreira, R. d. Q., Richter, E. M. ve Munoz, R. A. J. I., 2020, Improved anodic stripping voltammetric detection of zinc on a disposable screen-printed gold electrode, 26 (5), 2611-2621.
- Deshmukh, S., Kandasamy, G., Upadhyay, R. K., Bhattacharya, G., Banerjee, D., Maity, D., Deshusses, M. A. ve Roy, S. S. J. J. o. E. C., 2017, Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water, 788, 91-98.
- Dueraning, A., Kanatharana, P., Thavarungkul, P. ve Limbut, W. J. E. A., 2016, An environmental friendly electrode and extended cathodic potential window for anodic stripping voltammetry of zinc detection, 221, 133-143.
- Emiru, T. F., Ayele, D. W. J. E. J. o. B. ve Sciences, A., 2017, Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production, 4 (1), 74-79.
- Engwa, G. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N. ve Unachukwu, M. N. J. P. i. t. m. w.-n. t. f. a. o. d., 2019, Mechanism and health effects of heavy metal toxicity in humans, 10.
- Eranjaneya, H., Adarakatti, P. S., Siddaramanna, A., Malingappa, P. ve Chandrappa, G. T. J. M. S. i. S. P., 2018, Citric acid assisted synthesis of manganese tungstate nanoparticles for simultaneous electrochemical sensing of heavy metal ions, 86, 85-92.
- Ferreira, R., Chaar, J., Baldan, M. ve Braga, N. J. F., 2021, Simultaneous voltammetric detection of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes, 291, 120104.
- Fomo, G., Nwaji, N. ve Nyokong, T. J. J. o. E. C., 2018, Low symmetric metallophthalocyanine modified electrode via click chemistry for simultaneous detection of heavy metals, 813, 58-66.
- Guo, Z., Seol, M.-L., Gao, C., Kim, M.-S., Ahn, J.-H., Choi, Y.-K. ve Huang, X.-J. J. E. A., 2016, Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd (II) and Pb (II) ions, 211, 998-1005.
- Hassan, K. M., Gaber, S. E., Altahan, M. F., Azzem, M. A. J. S. ve Research, B.-S., 2020, Single and simultaneous voltammetric sensing of lead (II), cadmium (II) and zinc (II) using a bimetallic Hg-Bi supported on poly (1, 2-diaminoanthraquinone)/glassy carbon modified electrode, 29, 100369.
- Hassine, C. B. A. ve Barhoumi, H. J. A. B., 2018, Electrochemical study of a glassy carbon electrode modified by poly-4-nitroaniline-reduced/murexide and its sensitivity for metal ions, 560, 30-38.
- Honeychurch, K. C., Rymansaib, Z., Iravani, P. J. S. ve Chemical, A. B., 2018, Anodic stripping voltammetric determination of zinc at a 3-D printed carbon nanofiber–

- graphite–polystyrene electrode using a carbon pseudo-reference electrode, 267, 476-482.
- Huang, M., Zhu, H., Zhang, J., Tang, D., Han, X., Chen, L., Du, D., Yao, J., Chen, K. ve Sun, J. J. S. r., 2017, Toxic effects of cadmium on tall fescue and different responses of the photosynthetic activities in the photosystem electron donor and acceptor sides, 7 (1), 1-10.
- Hwang, G. H., Han, W. K., Park, J. S. ve Kang, S. G. J. T., 2008, Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, 76 (2), 301-308.
- Izutsu, K., 2009, Electrochemistry in nonaqueous solutions, John Wiley & Sons, p.
- Jaiswal, A., Das, S., Kumar, V., Gupta, M. ve Singh, N. J. I. J. o. E. R., 2015, Simultaneous Determination of Zinc (Zn), Cadmium (Cd), Lead (Pb) and Copper (Cu) in Blood Using Differential-Pulse Anodic-Stripping Voltammetry, 4 (5), 235-239.
- Järup, L. J. B. m. b., 2003, Hazards of heavy metal contamination, 68 (1), 167-182.
- Kadara, R., 2004, Development fo electrochemical sensors for heavy metal ions detection in environmental samples.
- Kant, R. J. E. A., 2013, Theory for staircase voltammetry and linear scan voltammetry on fractal electrodes: Emergence of anomalous Randles–Sevc̃ ik behavior, 111, 223-233.
- Khan, M. S., Zaidi, A., Goel, R. ve Musarrat, J., 2011, Biomanagement of metal-contaminated soils, Springer Science & Business Media, p.
- Kounaves, S. P. J. H. o. i. t. f. a. c., 1997, Voltammetric techniques, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA: 709-726.
- Kurbanoglu, S., Uslu, B. ve Ozkan, S. A., 2017, Carbon-based nanostructures for electrochemical analysis of oral medicines, In: Nanostructures for Oral Medicine, Eds: Elsevier, p. 885-938.
- Lee, S., Bong, S., Ha, J., Kwak, M., Park, S.-K., Piao, Y. J. S. ve Chemical, A. B., 2015, Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals, 215, 62-69.
- Li, N. B., Zhu, W. W., Luo, J. H. ve Luo, H. Q. J. A., 2012, A stannum–bismuth composite film electrode for simultaneous determination of zinc (II) and cadmium (II) using differential pulse anodic stripping voltammetry, 137 (3), 614-617.
- Locatelli, C. ve Melucci, D. J. C. E. J. o. C., 2013, Voltammetric method for ultra-trace determination of total mercury and toxic metals in vegetables. Comparison with spectroscopy, 11 (5), 790-800.
- Mandadi, K., 2012, Removal of heavy metals using modified limestone media: Zinc and cadmium.
- Moutcine, A., Chtaini, A. J. S. ve research, b.-s., 2018, Electrochemical determination of trace mercury in water sample using EDTA-CPE modified electrode, 17, 30-35.

- Nguyen, P. K. Q. ve Lunsford, S. K. J. T., 2012, Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium, 101, 110-121.
- Nordberg, G. F., Bernard, A., Diamond, G. L., Duffus, J. H., Illing, P., Nordberg, M., Bergdahl, I. A., Jin, T., Skerfving, S. J. P. ve Chemistry, A., 2018, Risk assessment of effects of cadmium on human health (IUPAC Technical Report), 90 (4), 755-808.
- Nriagu, J., 2019, Zinc toxicity in humans.
- Ogoyi, D. O., Mwita, C., Nguu, E. K. ve Shiundu, P. M., 2011, Determination of heavy metal content in water, sediment and microalgae from Lake Victoria, East Africa.
- Peng, B., Fang, S., Tang, L., Ouyang, X. ve Zeng, G., 2019, Nanohybrid Materials Based Biosensors for Heavy Metal Detection, In: Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control, Eds: Elsevier, p. 233-264.
- Pokpas, K., Zbeda, S., Jahed, N., Mohamed, N., Baker, P. ve Iwuoha, E. I., 2014, Electrochemically reduced graphene oxide pencil-graphite in situ plated bismuth-film electrode for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry.
- Priya, T., Dhanalakshmi, N., Thennarasu, S. ve Thinakaran, N. J. C. p., 2018, Ultra sensitive detection of Cd (II) using reduced graphene oxide/carboxymethyl cellulose/glutathione modified electrode, 197, 366-374.
- Proshad, R., Kormoker, T., Mursheed, N., Islam, M. M., Bhuyan, M. I., Islam, M. S. ve Mithu, T. N. J. I. J. o. A. G., 2018, Heavy metal toxicity in agricultural soil due to rapid industrialization in Bangladesh: a review, 6 (1), 83-88.
- Pujol, L., Evrard, D., Groenen-Serrano, K., Freyssinier, M., Ruffien-Cizsak, A. ve Gros, P. J. F. i. c., 2014, Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution, 2, 19.
- Ramalingam, M., Ponnusamy, V. K. ve Sangilimuthu, S. N. J. M. A., 2019, A nanocomposite consisting of porous graphitic carbon nitride nanosheets and oxidized multiwalled carbon nanotubes for simultaneous stripping voltammetric determination of cadmium (II), mercury (II), lead (II) and zinc (II), 186 (2), 1-10.
- Roy, S., Prasad, A., Tevatia, R. ve Saraf, R. F. J. E. C., 2018, Heavy metal ion detection on a microspot electrode using an optical electrochemical probe, 86, 94-98.
- Ruecha, N., Rodthongkum, N., Cate, D. M., Volckens, J., Chailapakul, O. ve Henry, C. S. J. A. c. a., 2015, Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn (II), Cd (II), and Pb (II), 874, 40-48.
- Ruslan, N., Lim, D., Ahmad, S. A., Aziz, S. A., Supian, F. ve Yusof, N. J. J. o. E. C., 2017, Ultrasensitive electrochemical detection of metal ions using dicarboethoxycalixarene-based sensor, 799, 497-504.
- Scholz, F. J. C., 2015, Voltammetric techniques of analysis: the essentials, 1 (4), 1-24.
- Sharma, H., Rawal, N., Mathew, B. B. J. I. j. o. n. ve nanoscience, 2015, The characteristics, toxicity and effects of cadmium, 3, 1-9.

- Silva, L. A. J., da Silva, W. P., Giuliani, J. G., Canobre, S. C., Garcia, C. D., Munoz, R. A. A. ve Richter, E. M. J. T., 2017, Use of pyrolyzed paper as disposable substrates for voltammetric determination of trace metals, 165, 33-38.
- Singh, J., Kalamdhad, A. S. J. I. j. o. R. i. C. ve Environment, 2011, Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life, 1 (2), 15-21.
- Singhal, R., Jain, M. J. B. o. e. c. ve toxicology, 1997, Cadmium-induced changes in the histology of kidneys in common carp, *Cyprinus carpio* (Cyprinidae), 58 (3).
- Sun, M., Li, Z., Wu, S., Gu, Y. ve Li, Y. J. E. A., 2018, Simultaneous detection of Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ by differential pulse voltammetry at an indium tin oxide glass electrode modified by hydroxyapatite, 283, 1223-1230.
- Swaminathan, S., Seshadri, M., Kanagasabapathy, A. J. J. o. P. ve Sciences, B., 2011, Effect of Tannery effluent on the Zinc content of ground water, 11, 13.
- Taherpour, A. A. ve Mousavi, F., 2018, Carbon nanomaterials for electroanalysis in pharmaceutical applications, In: Fullerenes, Graphenes and Nanotubes, Eds: Elsevier, p. 169-225.
- Teng, Y., Singh, C. K., Sadak, O., Ahmad, N. ve Gunasekaran, S. J. J. o. E. C., 2019, Electrochemical detection of mobile zinc ions for early diagnosis of prostate cancer, 833, 269-274.
- Tian, Y. Q., Li, N. B., Luo, H. Q. J. E. A. I. J. D. t. F. ve Electroanalysis, P. A. o., 2009, Simultaneous determination of trace zinc (II) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a MWCNTs–NaDBS modified stannum film electrode, 21 (23), 2584-2589.
- Ting, S. L., Ee, S. J., Ananthanarayanan, A., Leong, K. C. ve Chen, P. J. E. A., 2015, Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions, 172, 7-11.
- Trachioti, M. G., Hrbac, J., Prodromidis, M. I. J. S. ve Chemical, A. B., 2018, Determination of Cd and Zn with “green” screen-printed electrodes modified with instantly prepared sparked tin nanoparticles, 260, 1076-1083.
- Verplanck, P. L., 2003, Frederic R. Siegel: environmental geochemistry of potentially toxic metals, Springer Nature BV.
- Willemse, C. M., Tlhomelang, K., Jahed, N., Baker, P. G. ve Iwuoha, E. I. J. S., 2011, Metallo-graphene nanocomposite electrocatalytic platform for the determination of toxic metal ions, 11 (4), 3970-3987.
- Xhanari, K., Ramot, A., Petovar, B. ve Finšgar, M., 2018, IN-SITU MODIFIED ANTIMONY-FILM GLASSY CARBON ELECTRODE FOR METAL TRACE ANALYSIS, *International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS)*, 483-488.
- Yashona, D., Mishra, U. ve Aher, S. J. J. S. C., 2018, Response of pulse crops to sole and combined mode of zinc application: A review, 28, 249-258.
- Zhai, Z., Huang, N., Zhuang, H., Liu, L., Yang, B., Wang, C., Gai, Z., Guo, F., Li, Z. ve Jiang, X. J. A. S. S., 2018, A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II), 457, 1192-1201.

- Zhang, B., Chen, J., Zhu, H., Yang, T., Zou, M., Zhang, M. ve Du, M. J. E. A., 2016, Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions, 196, 422-430.
- Zheng, L., Chen, J., Wan, L., Zheng, X. ve Ke, Z. J. C. J. o. C., 2020, Determination of Zn^{+2} and Cd^{+2} by glassy carbon electrode modified with *Perilla frutescens* activated carbon, 98 (4), 184-190.
- Zhou, S.-F., Wang, J.-J., Gan, L., Han, X.-J., Fan, H.-L., Mei, L.-Y., Huang, J., Liu, Y.-Q. J. J. o. A. ve Compounds, 2017, Individual and simultaneous electrochemical detection toward heavy metal ions based on L-cysteine modified mesoporous MnFe_2O_4 nanocrystal clusters, 721, 492-500.



