T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VOLTAMETRİK YÖNTEM İLE KURŞUN (II) VE KADMİYUM (II) TAYİNİ

Shekiba MUHAMMADY

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VOLTAMETRİK YÖNTEM İLE KURŞUN (II) VE KADMİYUM (II) TAYİNİ

Shekiba MUHAMMADY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2020, 50 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Mukaddes CAN

Endüstrileşmenin ve kentleşmenin bir sonucu olarak ağır metallerin salınımı doğaya ve canlılara büyük tehdit oluşturmaktadır. Çevre kirliliğine yol açan ağır metallerin tayini son derece önemli olduğundan farklı yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi duyarlılığı ve seçiciliği oldukça iyi olduğundan ağır metal tayinlerinde tercih edilen elektrokimyasal bir yöntemdir.

Bu çalışmada, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) tekniği kullanılarak $ZnFe_2O_4$-rGO modifiye camsı karbon elektrot ($ZnFe_2O_4$-rGO/GCE) ile kurşun ve kadmiyum tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, elektrolit türü, derişimi ve pH'sı gibi kurşun ve kadmiyum pik akımını etkileyen deneysel parametreler incelennmiş, optimum çalışma koşulları ve performans kriterleri belirlenmiştir.

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

ABSTRACT

MS THESIS

LEAD (II) AND CADMIUM (II) DETERMINATION BY VOLTAMMETRIC METHOD

Shekiba MUHAMMADY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2020, 50 pages

Jury
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Mukaddes CAN

As a result of industrialization and urbanization, the release of heavy metals poses a great threat to nature and living organisms. Since the determination of heavy metals causing environmental pollution is extremely important, different methods are developed. Differential pulse anodic stripping voltammetry, which is one of these methods, is a preferred electrochemical method in heavy metal determinations since its sensitivity and selectivity are very good.

In this study, lead and cadmium determination was performed with $ZnFe_2O_4$-rGO modified glassy carbon electrode ($ZnFe_2O_4$-rGO/GCE) using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) technique. For this purpose; experimental parameters affecting lead and cadmium peak current such as deposition potential, deposition time, electrolyte type, concentration and pH were examined, optimum working conditions and performance criterias were determined.

Keywords: Cadmium, differential pulse anodic stripping voltammetry, electrochemical detection, heavy metal, lead.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim süresince çalışmalarıma yön veren, her türlü imkanı sağlayan, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN'e,

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

Tüm yaşamımı sevgileriyle donatan, beni maddi ve manevi olarak destekleyen, hayatımın her aşamasında yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Shekiba MUHAMMADY
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **ix**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1 GİRİŞ **1**

1.1 Çevre Kirliliği 1
1.2 Ağır Metal Kirliliği 1
1.3 Ağır Metallerin Toksik Etkileri 2
1.3.1 Kurşun 2
1.3.2 Kadmiyum 3
1.3.3 Cıva 3
1.3.4 Bakır 3
1.3.5 Krom 4
1.3.6 Çinko 4
1.4 Ağır Metallerin Avantajları 5
1.5 Ağır Metal Kirlilik Kaynakları 5
1.6 Ağır Metal Tayin Yöntemleri 6
1.7 Elektroanalitik Teknikler 7
1.7.1 Voltametrik analiz yöntemleri 8
1.7.2 Dönüşümlü voltametri 9
1.7.3 Diferansiyel puls voltametrisi 10
1.7.4 Sıyırma voltametrisi 10
1.8 Elektrokimyasal Hücreler ve Elektrotlar 13

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI **15**

3 MATERYAL VE YÖNTEM **19**

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler 19
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler 19
3.3 $ZnFe_2O_4$-rGO Kompozitin Sentezi 19
3.4 $ZnFe_2O_4$-rGO Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması 20
3.5 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar 20
3.6 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler 21

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **22**

4.1 $ZnFe_2O_4$-rGO Karakterizasyonu 22
4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları 24

4.3 Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi (DPSAV) Çalışmaları 25
4.3.1 Elektrolit türünün etkisi 26
4.3.2 Elektrolit derişiminin etkisi 27
4.3.3 Elektrolit pH etkisi 29
4.3.4 Biriktirme potansiyelinin etkisi 30
4.3.5 Biriktirme süresinin etkisi 32
4.3.6 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE'nin performans kriterleri 33

5 SONUÇLAR 41

KAYNAKLAR 44

ÖZGEÇMİŞ 50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 (a) Dönüşümlü voltametride potansiyelin zamana bağlı değişimi, ... 9
Şekil 1.2 Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyali ve diferansiyel puls voltamogramı. 10
Şekil 1.3 Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı. 12
Şekil 1.4 Eser metal analizi için kullanılan tekniklerin tayin limitleri (µg L^{-1})..... 12
Şekil 1.5 Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan elektrotlar (A) çalışma elektrodu , (B) referans elektrot ve (C) karşıt elektrot. 14
Şekil 3.1 Çalışma elektrodun $ZnFe_2O_4$-rGO ile modifikasyonu. 20
Şekil 4.1 $ZnFe_2O_4$ ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak hazırlanan kompozite ait TEM görüntüsü. 22
Şekil 4.2 Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen UV spektrumları. 23
Şekil 4.3 GO ve rGO'nun FT-IR spektrumları. 23
Şekil 4.4 $ZnFe_2O_4$'in XRD analizi. 24
Şekil 4.5 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE rGO/GCE ve GCE ile A) 0 µM Pb (II) ve 0 µM Cd (II), B) 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren 0,1 M HAc-NAc (pH 5,0)'de kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı:20 mV s^{-1})..... 25
Şekil 4.6 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s). 26
Şekil 4.7 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı destek elektrolitlerde (0,1 M HCl, HAc-NaAc, PBS) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s). 27
Şekil 4.8 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı derişimlerde (0,1-0,5 M) HAc-NaAc'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s). 28
Şekil 4.9 Elektrolit konsantrasyonu-akım grafiği. 28
Şekil 4.10 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı pH'larda (pH= 3,5-6,0) 0,1 M HAc-NaAc'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s). 29
Şekil 4.11 Elektrolit pH-akım grafiği. 30
Şekil 4.12 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı biriktirme potansiyellerinde ((-0,8)-(-1,4 V)) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 120 s). 31
Şekil 4.13 Biriktirme potansiyeli- akım grafiği. 31
Şekil 4.14 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı biriktirme sürelerinde (60-300 s) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,2 V). 32
Şekil 4.15 Biriktirme süresi-akım grafiği. 33
Şekil 4.16 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'ye artan derişimlerde Pb (II) ve Cd (II) eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s) 34
Şekil 4.17 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb(II) ve Cd (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s). 34

Şekil 4.18 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 36
Şekil 4.19 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 36
Şekil 4.20 $ZnFe_2O_4$-rGO modifiye GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'e artan derişimlerde Cd (II) eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 37
Şekil 4.21 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Cd (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 37
Şekil 4.22 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 µM Pb (II) ve artan Cd (II) derişimlerinde (0,01-1,0 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 38
Şekil 4.23 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 µM Cd (II) ve artan Pb (II) (0,01-0,5 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 39
Şekil 4.24 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,01 µM Cd (II) ve 0,01 µM Pb (II) ve artan Hg (II) derişimlerinde (0,01-0,6 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 40
Şekil 4.25 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,01 µM Cd (II) ve 0,01 µM Pb (II) ve artan Cu (II) derişimlerinde (0,01-0,6 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s)..... 40

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Ağır metalleri su kütlelerine tahliye eden ortak sanayi alanları. 6
Çizelge 1.2 Elektroanalitik Yöntemlerin Sınıflandırılması. 8
Çizelge 4.1 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Cd(II) ve Pb(II) tayini için performans kriterlerinin literatür ile karşılaştırılması. 35

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

AgCl:	Gümüş klorür
Cd:	Kadmiyum
Cu:	Bakır
Cr:	Krom
$Cd(NO_3)_2$. 4H2O	Kadmiyum nitrat tetrahidrat
Fe:	Demir
Hg:	Civa
HCl:	Hidroklorik asit
H_3PO_4:	Fosforik asit
NaAc-HAc:	Asetat tampon çözeltisi
NaOH:	Sodyum hidroksit
PBS:	Fosfat tampon çözeltisi
Ni:	Nikel
Pb:	Kurşun
$Pb(NO_3)_2$	Kurşun nitrat
Zn:	Çinko

Kısaltmalar

ASV:	Anodik sıyırma voltametrisi
CE:	Karşıt elektrot
CSV:	Katodik sıyırma voltametrisi
CV:	Dönüşümlü voltametri
DPV:	Diferansiyel puls voltammetrisi
DPASV:	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
RE:	Referans elektrot
SWASV:	Kare dalga anodik sıyırma voltametresi
WE:	Çalışma elektrodu
WHO:	Dünya Sağlık Örgütü
UNICEF:	Birleşmiş Milletler Uluslararası Çocuk Yardım Fonu
NGOs:	Sivil Toplum Kuruluşları

1 GİRİŞ

1.1 Çevre Kirliliği

"Sanayileşme ve kentleşme sosyo-ekonomik kalkınmayı artırmaktadır" (Hu ve Ding, 2009). Ancak sanayileşmenin günlük yaşamdaki tüm olumlu etkilerinin yanı sıra çevre üzerinde olumsuz etkileri vardır. Günümüzde herhangi bir işlem sonrasında maddelerin çevreye salınımının bir sonucu olarak çevre kirliliği meydana gelmekte ve insanları, organizmaları ve çevresel alıcıları etkilemektedir. Volkanik patlamalar, ormancılık, yıldırım ve kaya ayrışması gibi doğal kirlilik kaynakları, antropojenik kaynaklar sonucu oluşan kirlilikle kıyaslandığında önemsizdir (Navarro-Aviñó ve ark., 2007).

Dünyanın en ciddi sorunlardan biri çevrenin inorganik, organik ve organometalik türlerle kirlenmesidir. Kirlilik temel olarak endüstriyel faaliyetlerden, kentleşme, taşıtların yaydığı egzoz gazlarından, atık bertarafından ve yakılmasından kaynaklanmaktadır (McLaughlin ve ark., 1999; Lavado ve ark., 2007; Lofts, 2007).

Çevre kirliliğinden sadece gelişmekte olan ülkeler değil gelişmiş ülkeler de olumsuz olarak etkilenmektedir. Soluduğumuz hava, içtiğimiz su, yiyeceklerimizi yetişirdiğimiz toprak ve hatta artan gürültü seviyesi gibi kirlilik türleri sağlık sorunlarına ve düşük yaşam kalitesine yol açmaktadr. Özellikle su kaynaklarının kirlenmesi oldukça endişe vericidir. Atık su arıtım teknolojilerinin eksikliği nedeniyle yoksul ve gelişmekte olan ülkeler yüksek risk altındadır (Rai ve Taneja, 1998).

1.2 Ağır Metal Kirliliği

Şu anda bilinen kimyasal elementlerin dörtte üçü metallerdir. Bu elementler yoğunluklarına göre iki gruba ayrılmıştır. 5g/cm^{3}'ten daha düşük yoğunluğa sahip metallere hafif metaller, daha yüksek yoğunluğa sahip olan metaller ise ağır metallerdir. Bu metaller çevreyi kirleten ve gıda güvenliğimizi tehlikeye atan metal elementler olarak kabul edilmektedir (Lin ve ark., 2016).

Kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko gibi 60'dan fazla ağır metal yer kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. Metaller ve metaloidler toksisitelerine göre üç gruba ayrılmıştır. Birinci grubun metalleri (kurşun, kadmiyum ve cıva gibi) tüm derişimlerde toksiktir. Arsenik, bizmut, indiyum, antimon ve talyum

içeren ikinci grubun iyonları daha az toksiktir. Son grup bakır, çinko, kobalt, selenyum ve demir içermekte, çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik işlemler için gereklidir ve belirli derişimlerin üzerinde toksiktir (Bott, 1995).

Ağır metaller biyokimyasal özelliklerinden dolayı biyolojik olarak parçalanamadıklarından doğada birikmektedirler (Kabata-Pendias ve Pendias, 2011). Bunlar hem doğal hem de antropojenik kaynaklar yoluyla su kaynaklarına karışmakta ve canlıların hayatını etkilemektedir (Volesky, 1990).

Ağır metal birikimi, bireyin zihinsel, bilişsel ve fiziksel sağlığını etkilemekte, metal iyonu derişimi düşük bile olsa kronik zehirlenme, cilt, akciğer ve mesane kanserine neden olmakta ve daha yüksek seviyelerde ise ölüme bile neden olabilmektedir (Kim ve ark., 2000; Romero ve ark., 2004). Günümüzde ağır metaller hava, toprak ve içme sularında başta olmak üzere modern yaşamın hemen her alanında bulunmaktadırlar (Chen ve ark., 2008).

Bu metaller genellikle endüstriyel atıkların su kaynaklarına (akarsular, göller, nehirler ve yeraltı suları) salınması ile girmektedir. Birleşmiş Milletler Uluslararası Çocuk Yardım Fonu (UNICEF), Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Dünya Bankası ve Sivil Toplum Kuruluşları (NGOs) gibi çeşitli uluslararası ve ulusal kuruluşlar, özellikle Asya ülkelerinde içme suyunda ağır metal seviyelerini kontrol etmektedirler (Hossain ve ark., 2005).

1.3 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

1.3.1 Kurşun

Kurşun hem çocuklar hem de yetişkinler üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Özellikle çocuklar için fiziksel ve zihinsel büyümeyi azaltmaktadır (Simeonov ve ark., 2010). Kurşuna maruz kalan gebelerin kısırlık ve erken doğum oranları daha yüksektir (Edlin ve ark., 2000). Kurşun; anemiye, böbrek hasarına, baş ağrısına, işitme problemlerine, konuşma problemlerine, yorgunluğa neden olmaktadır (Simeonov ve ark., 2010). Kurşunun suda çözünen bileşikleri deniz canlıları için zehirlidir (Edlin ve ark., 2000). Kurşun yapı malzemelerinde, seramik üzerinde pigment olarak ve su taşıma borularında kullanılmaktadır.

1.3.2 Kadmiyum

Kadmiyum yüksek toksisiteye sahip bir ağır metal olduğundan düşük derişimlerde bile olumsuz etkilere neden olmaktadır. Böbrek fonksiyon bozukluğuna, kalsiyum metabolizması bozukluklarına ve bazı kanser türlerine neden olmaktadır.

Kadmiyum besinlerle, soluduğumuz hava ve içme suyu ile vücuda girebilmekte, böbrek ve karaciğerde birikebilmektedir. Yüksek miktarda kadmiyum, kusmaya ve ishale neden olmakta, kemikleri kırılgan hale getirmekte bazen ölüme bile yol açmaktadır. Kadmiyum; pigmentlerde, plastiklerde, stabilizatörlerde ve pil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Karvelas ve ark., 2003).

1.3.3 Cıva

Cıva, gümüş renkli oda sıcaklığında sıvı, yüksek ısıl iletkenliğine sahip, 3000'den fazla endüstriyel uygulamada kullanılan benzersiz özelliklere sahip bir metaldir (Clevenger ve ark., 1997). Cıva doğal olarak okyanuslarda, kayalarda ve toprakda az miktarda bulunmaktadır. Kayalar aşındığında, volkanlar patladığında ve toprak ayrıştığında havaya karışmaktadır.

Cıva benzersiz özellikleri nedeniyle yararlı bir kullanışlı bir element olmasına rağmen maruz kalındığında sağlık sorunları oluşmaktadır. Cıva depresyon, yorgunluk, saç dökülmesi, uykusuzluk, hafıza kaybı, titreme, halsizlik gibi etkilere sahiptir (Duffus, 2002; Karvelas ve ark., 2003).

Cıvanın organik ve inorganik formları bulunmaktadır ve farklı toksisiteye sahiptir. Genellikle organik formlar inorganik formlardan daha fazla toksiktir (Duffus, 2002).

1.3.4 Bakır

Bakır; kaya, toprak, su, tortu ve düşük seviyelerde havada doğal olarak oluşan kırmızımsı bir metaldir. Bakır bitkilerde ve hayvanlarda doğal olarak bulunan bilinen tüm canlı organizmalar için vazgeçilmez bir elementtir. Bakır süperoksit dismutaz, seruloplazmin, sitokrom-c oksidaz, tirosinaz, monoamin oksidaz enzimlerinin düzgün çalışması için gereklidir. Akciğer, karaciğer, böbrek ve beyin gibi vücudun çeşitli kısımlarında bakır bulunmaktadır (Linder ve Hazegh-Azam, 1996). Bakır vücuttan

safra, ter ve idrar yoluyla uzaklaşmaktadır (Luza ve Speisky, 1996). Düşük dozlarda bakıra maruz kalındığında baş ağrısı, ishal, mide bulantısı ve kusmaya neden olmaktadır (Agarwal ve ark., 1990). Yüksek bakır dozları ise gastrointestinal kanama, hepatoselüler toksisite, böbrek yetmezliği ve oligoüri ile sonuçlanabilir.

Bakır genellikle tel, sac, boru ve diğer metal ürünlerin imalatında kullanılmaktadır. Ayrıca tarımda bitki hastalıklarını tedavi amacı ile ahşapların birleştirilmesi için çivi olarak, deri ve kumaşlar için koruyucu madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektrik tesisatı, mutfak eşyaları, borular, inşaat malzemeleri, alaşımlar, elektrokaplama, petrol rafinasyonu ve azo boyalarının imalatında kullanılmaktadır (Landner ve Lindeström, 1999).

1.3.5 Krom

Endüstriyel büyüme sonucu özellikle metal ve kimya endüstrilerinin gelişimi nedeniyle doğadaki krom derişimi sürekli artan ağır metallerdendir (Adelekan ve Abegunde, 2011).En yaygın krom türleri krom VI ve krom III' tür (Hilgenkamp, 2006). İnsan ve hayvan diyetinin önemli bir bileşeni olan krom (III)'ün eksikliği insanlarda glikoz ve lipit metabolizmasını bozarken krom (VI) kanserojendir (Chernoff, 2006). Krom zehirlenmesi nadir görülmekle birlikte bazen insan sağlığı için risk oluşturmaktadır. Krom maruziyeti ciltde, kaslarda, karaciğerde, saçlarda, tırnaklarda ve plasentada çeşitli sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Adelekan ve Abegunde, 2011). Çimento, deri, plastik, tekstil, boyalar, fotoğraf malzemeleri, deterjanlar ve ahşap koruyucu maddeler başlıca krom kaynaklarıdır (Hilgenkamp, 2006). Krom biyolojik olarak parçalanamadığından doğada birikmekte ve farklı formlara dönüşmektedir (Adelekan ve Abegunde, 2011).

1.3.6 Çinko

Çinko, sağlıklı bir bağışıklık sistemi için gerekli olmakla birlikte yüksek miktarları zararlıdır. Yer kabuğunda bol miktarda bulunan çinko genellikle doğada ZnS olarak bulunmaktadır. Çinko madenciliği, ergitme işlemleri ve çinko ihtiva eden ticari ürünlerin kullanımı sonucu doğaya salınmaktadır.

Çinko maruziyeti sinir sistemine, iskelet, dolaşım, enzimatik, endokrin ve bağışıklık sistemlerine zarar vermektedir (Zhang ve ark., 2012). Boya ve ilaç gibi kimyasal ve farmasötik endüstrilerinde kullanılmaktadır.

1.4 Ağır Metallerin Avantajları

Bazı ağır metallerin eser miktarları sağlık için besleyici olarak kabul edilmekte ve genellikle gıda maddelerinde, meyvelerde ve sebzelerde doğal olarak bulunmakla birlikte piyasada bulunan multivitaminlerle de takviyesi yapılabilmektedir (Takala, 1999). Diagnostik tıbbi uygulamalarda, radyolojik işlemler sırasında, parenteral beslenme karışımında ve x-ışını cihazlarının çevresinde radyasyon kalkanı olarak kullanılmaktadır (Roberts, 1999). Ağır metaller, böcek ilaçlarında, pillerde, alaşımlarda, elektrolizle kaplı metal parçalarda, tekstil boyalarında, çelik ve endüstriyel uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır (Takala, 1999).

1.5 Ağır Metal Kirlilik Kaynakları

Ağır metal kirliliği esas olarak atık sulardan kaynaklanmaktadır. Bazı toksik ağır metallerin kaynakları Çizelge 1.1' de gösterilmiştir. Kağıt ve gübre fabrikalarının atık suları ile sulama yapılmasından dolayı alkaliler, amonyak, siyanür ve ağır metaller su kaynaklarına girmektedir (Singh ve Steinnes, 1994).

Ayrıca fotoğrafçılık, film, metal, elektrokaplama, deri, boya, pigment, madencilik endüstrilerinden çıkan atık su önemli miktarda ağır metal iyonları içermektedir (Singh ve Steinnes, 1994).

Çizelge 1.1 Ağır metalleri su kütlelerine tahliye eden ortak sanayi alanları.

Metal	Ortak kaynaklar
Krom	Krom kaplama, petrol rafinerisi, galvaniz endüstrisi, deri tabaklama, tekstil üretimi ve kağıt hamuru işleme üniteleri.
Kurşun	Benzin temelli malzemeler, böcek ilaçları, kurşunlu benzin ve mobil aküler.
Bakır	Galvaniz endüstrisi, plastik endüstrisi, metal rafineri ve sınai emisyonlar.
Çinko	Kauçuk endüstrisi, boya, ahşap koruyucu ve merhem.
Kadmiyum	Piller, galvaniz endüstrisi, fosfatlı gübreler, deterjanlar,rafine edilmiş petrol ürünleri, boya pigmentleri, böcek ilaçları, galvanizli borular, plastikler, polivinil ve bakır rafinerileri.

1.6 Ağır Metal Tayin Yöntemleri

Ağır metal ihtiva eden atık suların tayini insan sağlığı ve çevre için önemlidir. Çeşitli ülkelerde farklı şekilde atık su tayin ve giderim yöntemleri kullanılmaktadır, ancak amaç doğal su yollarına giren ağır metallerin kirliliğini en aza indirmektir. Eser seviyede toksik ağır metalin tespiti büyük önem arzetmektedir. Ortamdaki ağır metal derişimlerinin doğru belirlenmesi için atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), endüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), x-ışını floresan spektroskopisi (XRF), x- ışını fotoelektron spektroskopisi (XRS), nötron aktivasyon analizi (NAA), atomik floresans spektroskopisi (AFS), termal iyonizasyon kütle spektroskopisi (TIMS), kalitatif analiz için elektron mikroskobu ve elektrokimyasal yöntemler gibi geleneksel yöntemler bulunmaktadır (Chen ve ark., 2018).

Bu yöntemlerin birçoğu zaman alıcı, maliyetli ve analiz sonuçları açısından laboratuvar dışındaki gerçek numunelerin yerinde ve günlük analizi için uygun değildir. Tayin edilecek element sayısına, analit derişimine ve çalışılacak örnek sayısına bağlı olarak işletme gereksinimleri için en uygun teknik seçilmektedir (Locatelli ve ark., 1999).

Her ne kadar bu yöntemler yüksek hassasiyet ve seçimlilik avantajlarına sahip olsalar da, gerçek numunelerde ağır metallerin düşük derişimini belirlemek zordur (Chen ve ark., 2018).

Buna karşılık elektrokimyasal teknikler ağır metal iyonlarının tespiti için uygundur. Bu tekniklerle analit ölçümden önce herhangi bir önderiştirme basamağına gerek olmadan basit, ucuz, duyarlı, seçimli ve yerinde tespitini mümkün kılmaktadır (Locatelli ve ark., 1999). Ayrıca çeşitli ağır metallerin tayinine imkan veren elektrokimyasal cihazlar dikkat çekmektedir (Waheed ve ark., 2018).

En eski elektrokimyasal sensörler 1950'lere dayanır ve oksijen tespiti için kullanılmıştır. Son zamanlarda, iş güvenliği uygulamalarında toksik ve yanıcı gazların tayinine imkan veren yeni elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. 1980'lerin ortalarına gelindiğinde farklı toksik gazların tespiti için elektrokimyasal sensörler yapılmış, bu sensörler yüksek hassasiyet ve seçicilik göstermiştir.

Elektrokimyasal sensörün yapısı genellikle kullanım amacına bağlıdır. Elektrokimyasal sensörler analit ile elektrot arasında elektrokimyasal etkileşim sonucu oluşan elektriksel değişimin ölçümüne dayanmaktadır. Sensör bileşenleri sensörlerin genel özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Farklı elektrokimyasal sensörler birbirine benzemekle birlikte elektrot modifiye materyali, elektrolit bileşimi gibi özellikler değiştiğinden farklılık göstermektedirler.

1.7 Elektroanalitik Teknikler

Elektroanalitik kimya; elektrik ve kimya arasındaki etkileşimi akım, potansiyel, yük gibi elektriksel büyüklükler ile derişim gibi kimyasal parametrelerin ilişkilerini incelenmektedir. Elektroanalitik tekniklerin klinik teşhis, tıp, gıda, eczacılık, çevre kirliliği, endüstriyel kalite kontrolu ve biyomedikal analiz gibi geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Elektroanalitik tekniklerin diğer analitik yöntemlere göre bazı avantajları vardır.

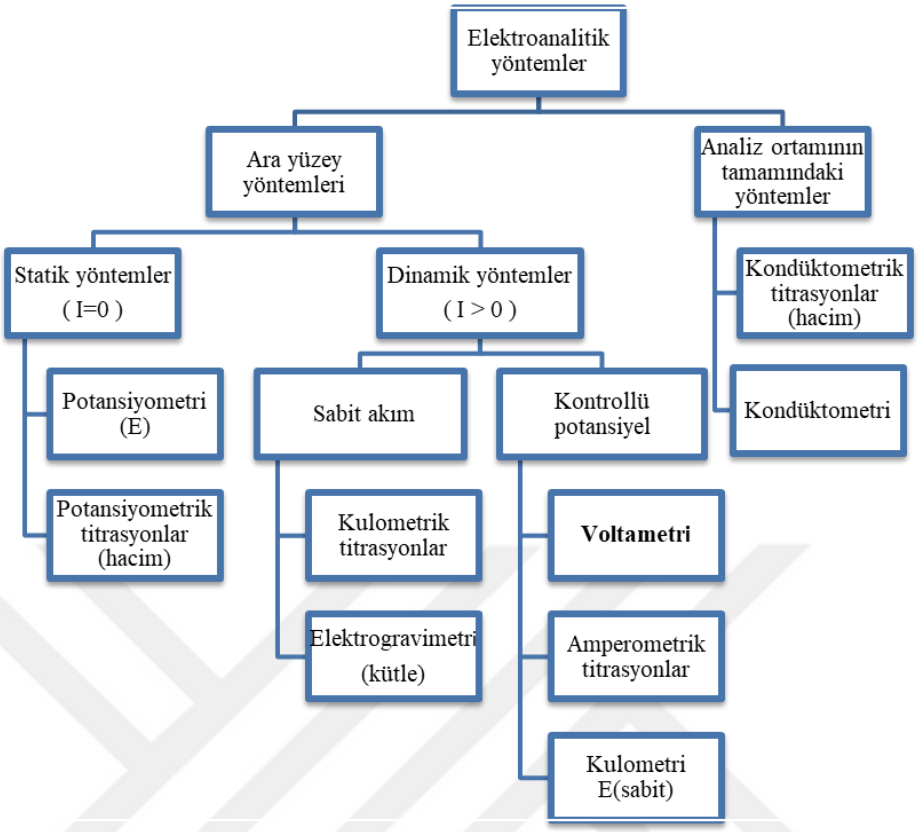
i. Elektrokimyasal yöntemler genellikle bir elementin toplam konsantrasyonunun yanısıra çözeltideki farklı yükseltgenme basamaklarındaki türlerin tayinine de imkan vermektedir.

ii. Elektroanalitik tekniklerle olağanüstü düşük tayin limitleri ve kimyasal kinetik gibi karakterizasyon bilgileri de elde edilebilmektedir.

iii. Elektrokimyasal yöntemlerin diğer önemli avantajı ise düşük maliyetli olmasıdır.

Elektrokimyasal yöntemlerin sınıflandırılması Çizelge 1.2' te gösterilmiştir.

Çizelge 1.2 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.



1.7.1 Voltametrik analiz yöntemleri

Voltametri, akımın elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü elektroanalitik tekniktir. Uygulanan bu potansiyel elektrodun indirgenmesini veya yükselgenmesini ve elektroaktif türlerin derişimini kontrol etmektedir (Wang, 1985). Tüm voltametrik teknikler aktif tekniklerdir, çünkü elektrot yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde değişim gerçekleşir ve zamanla değişen potansiyel sonucu akım ölçülmektedir. Farklı voltametrik teknikler kantitatif analiz, kimyasal reaksiyonların hız sabitleri, redoks reaksiyonlarında aktarılan elektron sayısı, difüzyon sabiti gibi çeşitli elektrokimyasal, fiziksel ve kimyasal bilgileri sağlamaktadır (Settle, 1997).

Voltametride iki farklı akım sinyali üretilmektedir. Bunlardan ilki analitin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi sonucu oluşan faradayik akımdır. Bu akımın büyüklüğü çözelti içindeki analit derişimine ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen kinetik basamaklara (elektron aktarım prosesine) bağlıdır. Diğer akım ise analitik ölçüm

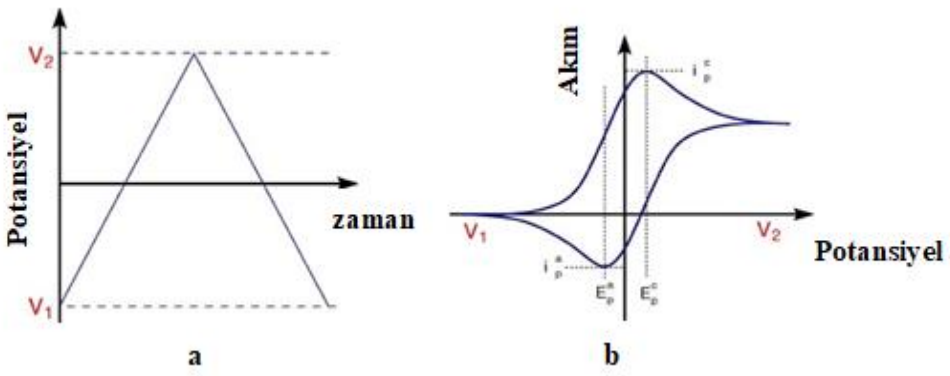
sırasında arka plan sinyalini etkileyen elektrot-çözelti arayüzeyinde üretilen, elektron aktarım prosesiyle ilgili olmayan kapasitif akımdır.

Kapasitif akım, faradayik akımdan ayrılmalı ya da puls teknikleri gibi farklı tekniklerin özellikleri göz önüne alınmalıdır ve en azından eser analiz için çok düşük olmalıdır (Barón-Jaimez ve ark., 2013). Analitik bir tekniğin faydalı olması için gereksinimler genellikle duyarlılık, hassasiyet, doğruluk, numune hazırlama kolaylığı, düşük maliyet ve uygulanabilirliğidir (Bott, 1995).

Bu çalışmada metal iyonlarının tayininde dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi gibi elektrokimyasal teknikler kulanılmıştır.

1.7.2 Dönüşümlü voltametri

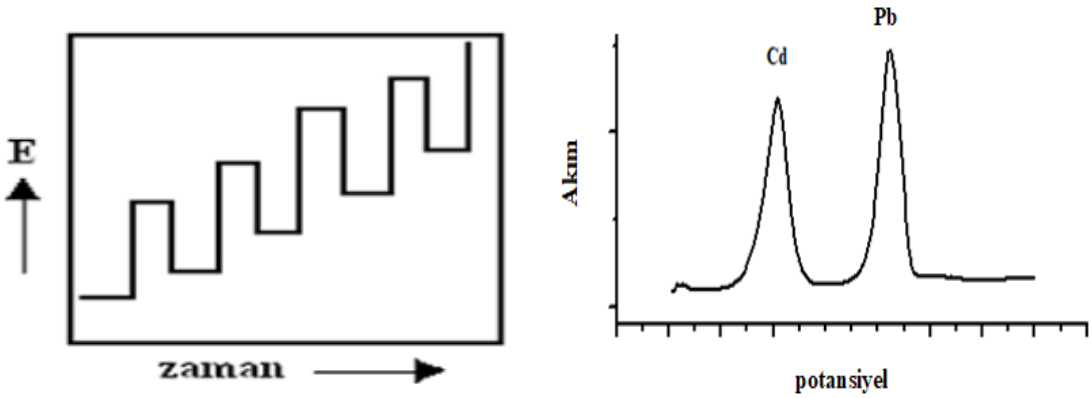
Dönüşümlü voltametri oldukça yaygın kullanılan bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde, uygulanan potansiyel önce bir yönde sonra ters yönde taranırken akım ölçülmektedir. Analitin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri aynı anda incelenebilir (Şekil 1.1). Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Potansiyel taraması bir ya da birden fazla yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen potansiyel-akım cevap eğrilerine dönüşümlü voltamogram denir. Bu teknik, çözelti ve elektrot karakterizasyonu için nispeten basit ve kullanışlıdır. Fakat yükseltgenme veya indirgenme prosesinin daha duyarlı izlenmesinde genellikle diferansiyel puls voltametrisi (DPV) gibi teknikler kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 (a) Dönüşümlü voltametride potansiyelin zamana bağlı değişimi,
(b) Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için elde edilen dönüşümlü voltamogram.

1.7.3 Diferansiyel puls voltametrisi

Diferansiyel puls voltametrisi eser miktardaki türlerin tayini için kullanılan en yaygın yöntemdir. Puls voltametrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif bileşen içerir. Kapasitif akımın artık akım içindeki payını azaltmak, duyarlılığı arttırmak amacıyla pulsun başlangıcında ve sonunda ölçülen akımların farkları alınır ve bu yönteme diferansiyel puls voltametrisi denir. Bu tekniğin duyarlılığı 10^{-7}-10^{-8} mol L^{-1} düzeyindedir, dönüşümlü voltametrilerden daha hassastır ve çok düşük derişimlerde iyi tanımlanmış pikler elde edilebilir (Mussini, 2008; Scholz, 2010). Giderek artan doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir (**Error! Reference source not found.**). Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasından sonra ölçülmekte ve iki akım arasındaki farkın potansiyele karşı grafiği çizildiğinde pik şeklinde bir voltamogram elde edilmektedir. Pik potansiyeli pikin tepe noktasındaki potansiyeldir ve pik yüksekliği analit derişimi veya kütlesi ile orantılıdır.



Şekil 1.2 Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyali ve diferansiyel puls voltamogramı.

1.7.4 Sıyırma voltametrisi

Bu tür teknikler özellikle sudaki ağır metallerin veya metal komplekslerinin tespitinde kullanılmaktadır. Sıyırma teknikleri; yaygın olarak kullanılan, daha düşük tayin sınırına sahip, duyarlılık ve seçimliliği mükemmel olan elektrokimyasal yöntemlerdir (Barón-Jaimez ve ark., 2013). Enstrümantasyonu ucuz ve küçük boyutludur.

Sıyırma yöntemleri, eser miktardaki elektro aktif türlerin analizi için geliştirilen, oldukça yüksek duyarlılığa sahip elektroanalitik yöntemlerdir. Sıyırma voltametrisi iki

aşamada gerçekleşmektedir. İlki, çözülen analitin çalışma elektrotunun yüzeyinde birikmesi ve ikincisi ise biriken maddenin elektrot yüzeyinden çözelti içine çıkarılmasıdır. Biriken maddenin etkinliği, numunedeki analitin derişimi ile ilişkilidir, biriken madde aktivitesi maksimum sıyırma akımıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle elektrot kapasitesi analit birikimi için sınırlandırılmıştır (Scholz ve ark., 2002).

Bu yöntemlerin yüksek duyarlılığa sahip olmasının en önemli sebebi elektro aktif türün yöntem sonucunda alınan ölçümde sinyal-gürültü oranını kayda değer derecede artıracak şekilde çalışma elektrodu yüzeyine biriktirilebilmesidir. Ön deriştirme basamağı olarak da kabul edilen bu biriktirme işleminden sonra belirli bir yönde (anodik veya katodik yönde) potansiyel taraması yapılarak sıyırma işlemi gerçekleştirilir.

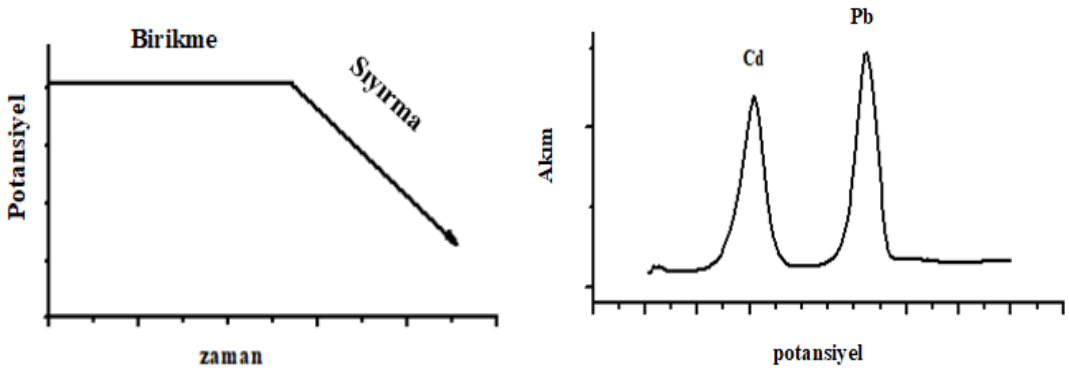
Sıyırma aşamasında yüzeyde biriktirilen tür yükseltgenerek sıyrılacaksa potansiyel taraması anodik yönde (yükseltgenme yönünde) yapılır ve bu yöntem anodik sıyırma voltametrisi (ASV) olarak adlandırılır. Eğer yüzeyde biriktirilen tür indirgenerek sıyrılacaksa potansiyel taraması katodik yönde (indirgenme yönünde) yapılır ve yöntem ise katodik sıyırma voltametrisi (KSV) olarak adlandırılır. Sıyırma voltametrisi, çevre numunelerinde çok düşük derişimlerdeki (10^{-10} M) metal iyonlarının eşzamanlı tespitinde kullanılabilmektedir (Bond, 1980; Pathakoti ve ark., 2018). Sıyırma teknikleri iki temel aşamada gerçekleşmektedir (Adeloju ve Lawal, 2005).

Biriktirme aşaması: Tayin edilecek olan ağır metal çalışma elektrodu üzerinde birikmektedir. Bu basamak genelde biriktirme basamağı olarak adlandırılır. Biriktirme basamağında çözeltinin karışması önemlidir, çünkü analitin elektrot yüzeyine gidişini normalden 10.000 kat daha hızlandırır. Biriktirme aşaması, sıyırma voltametrisinin duyarlılığını belirleyen önemli basamaktır (Barón-Jaimez ve ark., 2013).

$$M^{+n} + ne^{-} \rightarrow M \qquad (1.1)$$

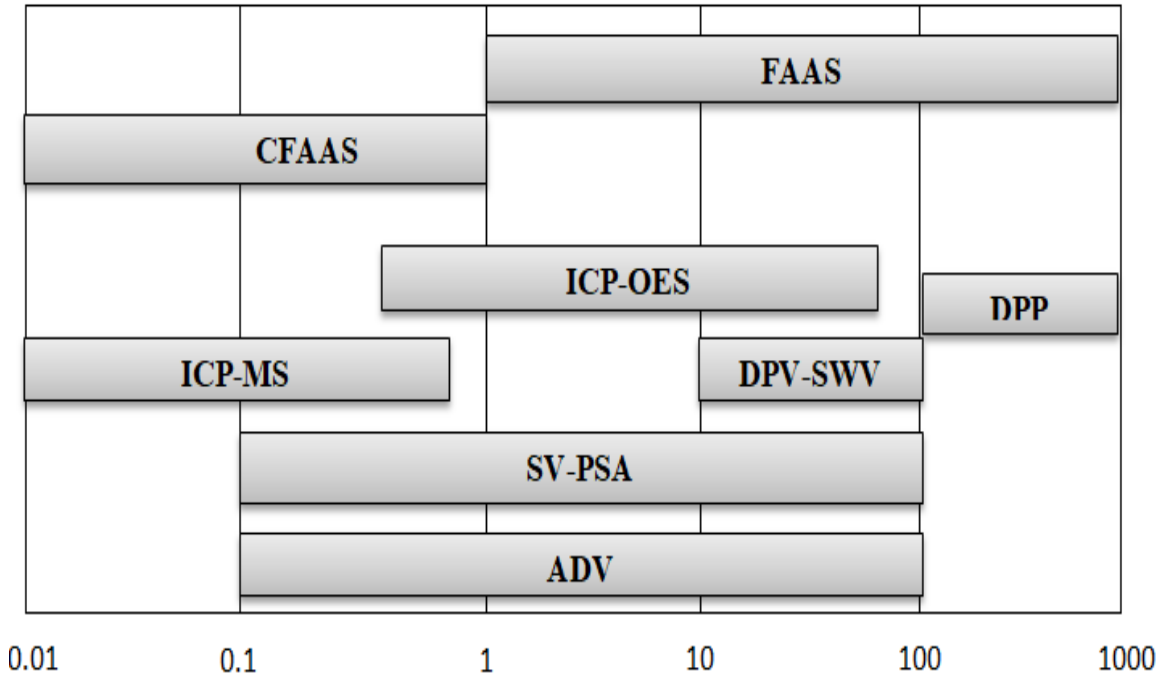
Sıyırma aşaması: Bu basamakta elektrot yüzeyine biriktirilen ağır metal yüzeyden sıyrılır genellikle kare dalga ve diferansiyel puls voltametriler ile tayin edilmektedir. Sıyırma aşamasında uygulanacak potansiyel, biriktirme işleminin yapıldığı potansiyele göre pozitif ya da negatif olabilmektedir. Şekil 1.3'te biriktirme ve sıyırma basamağı gösterilmektedir.

$$M \rightarrow M^{n+} + ne- \qquad (1.2)$$



Şekil 1.3 Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı.

Sıyırma teknikleri, yaygın olarak kullanılan ve daha düşük tayin sınırına sahiptir, ayrıca duyarlılık ve seçimliliğide mükemmeldir (Barón-Jaimez ve ark., 2013). Sıyırma analizi ile altı eser metal aynı anda tayin edilebilmekte ve enstrümantasyonu ucuz ve küçük boyutludur. Şekil 1.4' farklı metal analiz teknikleri için tayin limitlerini göstermektedir.



Şekil 1.4 Eser metal analizi için kullanılan tekniklerin tayin limitleri (µg L^{-1}).

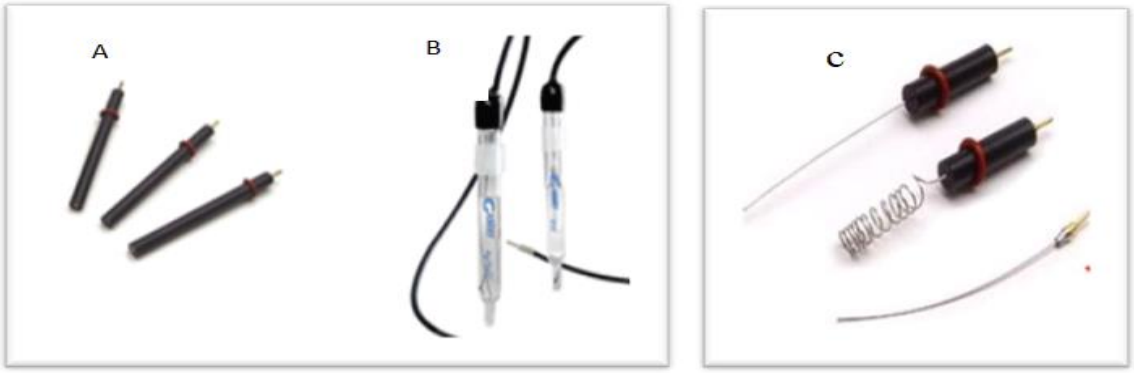
1.8 Elektrokimyasal Hücreler ve Elektrotlar

Elektrokimyasal hücreler; çözücü içinde çözünen numune, iyonik elektrolit ve üç elektrottan (Şekil 1.5) oluşan elektrik enerjisi ile kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği sistemlerdir (Wang, 1985). Cam ya da polietilenden yapılan hücre genellikle, referans, çalışma ve karşıt elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemidir. Çalışma elektrodu olarak genellikle karbon, platin, altın; karşıt elektrot olarak platin, altın, nikel; referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot (SCE) ve Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır.

Çalışma elektrodu (WE): Yüzeyinde deney süresince ilgilenilen reaksiyonun meydana geldiği, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrokimyasal sistemdeki elektrottur. Çalışma elektrodunun özellikleri iletken olmalı, çalışılan potansiyel aralığında inert olmalı ve negatif potansiyel sınırı yüksek olmalıdır. Çalışma elektrotlarının potansiyel aralığı seçilen elektroda göre değişmektedir. Bu aralık sadece elektrot türüne göre değil aynı zamanda çözücü türü ve pH'ya göre de değişiklik göstermektedir. Farklı çalışma elektrotlarının olması ve modifikasyon işlemlerine tabi tutulabilmeleri çalışılacak maddeler açısından da geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır.

Referans elektrot (RE): Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan referans elektrotların potansiyeli sabit olmalı ve çözelti bileşimiyle değişmemelidir. Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, potansiyeli sıcaklık değişimlerinden etkilenmemeli, belli bir akım aralığında tersinir davranmalı yani içinden küçük akımlar geçtiğinde dahi potansiyeli sabit kalmalıdır. Bu koşullar dikkate alındığında, cıva (Hg) ve gümüş (Ag) gibi metaller ile bu metallerin az çözünen tuzundan yapılmış elektrotlar referans elektrot kullanılabilmektedir. Gümüş gümüş klorür (Ag/ AgCl) referans elektrot, gümüş klorür ile doygun potasyum klorür çözeltisine daldırılmış bir gümüş elektrottur ve potansiyeli 25 ^{o}C'de 0,244 V'dir. Referans elektrottan anodik akım geçtiğinde Ag yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorür iyonları ile AgCl çökelmektedir. Katodik akım geçtiğinde ise metal iyonları indirgenir ve AgCl çökeleği ayrışarak tekrar aynı denge kurulur, gümüş oluşur. Her iki durumda da elektrot yüzeyinde derişim değişmez ve potansiyel değişmeden kalmaktadır.

Karşıt elektrot (CE): Karşıt elektrodun görevi sinyal kaynağından gelen akımının çözeltinin içinden geçerek veya çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasına uygulanan gerilim farkını sağlamaktır. Potansiyel, referans elektrot ile çalışma elektrot arasında ve karşıt elektrodun varlığı ile sabit kalmaktadır. Akım çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasından geçebilmektedir. Karşıt elektrot genellikle spiral şeklinde olan platin gibi bir soy metalden oluşmuştur.



Şekil 1.5 Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan elektrotlar (A) çalışma elektrodu , (B) referans elektrot ve (C) karşıt elektrot.

2 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Elektrokimyasal cihazlara entegre edilebilen nanomalzemeler elektrokimyasal tayin için kullanılabilen ilgi çekici alternatif malzemelerdir. Literatür incelendiğinde elektrokimyasal yöntemlerle ağır metal tayini için çeşitli çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda inorganik, organik ve biyolojik malzemelerle modifiye edilmiş elektrotlarla ağır metal iyonlarının elektrokimyasal tayininin başarılı olduğu görülmektedir. Özellikle karbon nanopartiküller, karbon nanotüpler, grafen ve metal nanoparçacıklar gibi çeşitli malzemeler elektrot modifikasyonu için kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır.

Laio ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada $NiCo_2O_4$ nanoparçacıklar ile modifiye edilen camsı karbon elektrot kullanılarak deniz suyundaki Pb (II), Cd (II), Hg (II), Cu (II) gibi ağır metal iyonlarını tayin etmişlerdir (Liao ve ark., 2018).

Simpson ve arkadaşları karbon nanoparçacıklar kullanarak Pb^{+2} ve Cu^{+2} tayini gerçekleştirmişlerdir. Camsı karbon elektrotları, karbon nanoparçacıklar ile modifiye ederek kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile ağır metal tayini gerçekleştirmişlerdir. Biriktirme süresi, karbon nanoparçacık miktarı, indirgeme süresi ve potansiyeli gibi parametreleri optimize ederek musluk suyunda Pb^{+2} ve Cu^{+2}'nin tayinini gerçekleştirmişlerdir (Simpson ve ark., 2018).

Bir başka çalışmada ise $MnFe_2O_4$@Cys kullanılarak bazı ağır metallerin tayini için elektrokimyasal sensör tasarlanmış ve kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) tekniği kullanılmıştır. Pb (II), Hg (II), Cu (II) ve Cd (II) için bireysel ve eş zamanlı olarak dört hedef iyon başarıyla tayin edilmiştir. Hazırlanan sensörün ağır metal iyonlarını tespit etmek için girişim etkisinin olmadığı, kararlılığının ve tekrarlanabilirliliğinin oldukça iyi olduğu bulunmuştur (Zhou ve ark., 2017).

Lee ve grubu yaptıkları bir çalışmada $Zn^{+2,}$ Cd^{+2} ve Pb^{+2} tayini için bizmut ve grafen destekli demir oksit temelli kompozit kullanarak elektrokimyasal sensör tasarlamışlardır. Grafen ile Fe_2O_3 nanoparçacıkları arasındaki sinerjik etki nedeniyle ağır metal iyonlarına karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Bizmut derişimi, pH, ön deriştirme potansiyeli ve süresi gibi bazı parametreleri hedef metal iyonlarını belirlemek için optimize etmişlerdir. Fe_2O_3/G/Bi kompozit elektrotu, gerçek numunelerdeki eser metal iyonlarının analizi için başarıyla uygulamışlardır (Lee ve ark., 2016).

Yapılan bir diğer çalışmada ise bizmut modifiye edilmiş, çalışma elektrodu kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) kullanılarak su numunelerinde ağır metal iyonlarının As (III), Hg (II) ve Pb (II) tayini için kullanılmıştır. Bu yöntemle bulunan sonuçlar, indüktif eşleşmiş plazma - optik emisyon spektroskopi tekniği ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Mafa ve ark., 2016).

Dutta ve grubu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise kare dalga sıyırma voltametrisi (SWASV) tekniği kullanılarak altın nanoyıldız (AuNS) ve nanoparçacıklar (AuNP) ile çalışma elektrodu modifiye edilerek sudaki arsenik (III), cıva (II) ve kurşun (II) tayini gerçekleştirilmiştir. As (III) için, AuNS'ler aynı yüklemedeki AuNP'lerden daha yüksek akım cevabı verdiğini bulmuşlardır. Bu sonuç ile altın nanoparçacık yapısının elektrokimyasal ağır metal tayinini etkileyebileceğini ve dikkate alınması gerektiğini göstermişlerdir (Dutta ve ark., 2019).

Zhang ve grubu tarafından yapılan çalışmada, Fe (III) temelli metal-organik (Fe-MOF) ve Fe_3O_4@C nanokapsüllerinden oluşan yeni çekirdek kabuk nanoyapılı kompozitler sentezlenmiştir. Metal iyonlarının (Pb^{+2} ve As^{+3}) derişimlerinin logaritmasıyla akımın geniş bir ölçüm aralığında (0,01-10,0 nM) doğrusal olduğunu, tayin sınırlarını ise Pb^{+2} ve As^{+2} için sırasıyla 2,27 ve 6,73 pM olduğunu bulmuşlardır (Zhang ve ark., 2017).

Yukird ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ZnO@grafen nanokompoziti ile çalışma elektrot yüzeyini modifiye ederek ilk kez Cd^{+2} ve Pb^{+2} tayininde kullanmışlardır. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle yapılan çalışmalarda Cd^{+2} ve Pb^{+2} için tayin sınırları sırasıyla 0,6 ve 0,8 μg L^{-1}, doğrusal çalışma aralığı ise 10–200 μg L^{-1} olarak bulmuşlardır. Gerçek atık su numunelerinde Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'nin eş zamanlı tayinini başarıyla gerçekleştirmişler ve sonuçların standart indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi ile iyi uyum içinde olduğunu gözlemişlerdir (Yukird ve ark., 2018).

Wei ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise sentezlenen poliprol/karbon nanoküreler (PPy/CNS'ler) çalışma elektroduna modifiye edilerek Hg (II) ve Pb (II) tayini için kullanmışlardır. Geliştirilen elektrodun tayin sınırlarını Pb (II) için 0,0041 nM ve Hg (II) için 0,0214 nM olarak bulmuşlar ve gerçek numunelerde metal iyonlarının tayinine yönelik analitik uygulamalarda oldukça başarılı olduğunu görmüşlerdir (Wei ve ark., 2013).

Ting ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada ise olağanüstü fizikokimyasal özellikleri nedeniyle grafen kuantum noktaları (GQD'ler) ve altın

nanopartiküllerden (AuNP'ler) yeni bir katalizör sentezleyerek ağır metal iyonlarının (Hg^{+2} ve Cu^{+2}) elektrokimyasal tespiti için kullanmışlardır. Çok düşük tayin limiti (S/N =0,05 nM, Hg^{+2} için ve S/N=4,81 Cu^{+2} için) ve yüksek duyarlılık (Hg^{+2} için 2,47 mA/nM ve Cu^{+2} için 3,69 mA/nM) elde etmişlerdir (Ting ve ark., 2015).

Zhu ve çalışma grubu Alk-Ti_3C_2 ve Ti_3C_2 modifiye elektrotları eser ağır metallerin tayininde kullanmış, eşsiz morfoloji ve yüzey kimyası özellikleri nedeniyle Alk-Ti_3C_2 modifiye elektrotu Ti_3C_2 modifiye elektrot ile karşılaştırıldığında duyarlılığının daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve pH gibi parametreler optimize edilerek tayin limitleri sırasıyla Cd (II), Pb (II), Cu (II) ve Hg (II) için 0,098 mM, 0,041 mM, 0,032 mM 0,130 mM olarak bulunmuştur (Zhu ve ark., 2017).

Wang ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise azot ve kükürt katkılı karbon malzemeler (N, S-YSPCMS'ler) kurşun tayini için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. N, S-YSPCMS modifiye elektrotlarda Pb (II) için 4-160 μg L^{-1} doğrusal çalışma aralığı ve 0,49 μg L^{-1} tayin sınırı bulmuşlardır (Wang ve ark., 2018).

Priya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, heparin, kitosan ve grafin oksit içeren (hep/CS-rGO) yeni bir makro-makromoleküler kompozit malzeme ile GCE modifiye elektrot kullanarak kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) ile Pb^{+2}'nin elektrokimyasal tayinini gerçekleştirilmiştir. Destek elektrolit, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi çeşitli elektrokimyasal parametreler optimize edilmiş, doğrusal çalışma aralığı 1,25-8,25 g L^{-1}, tayin limiti 0,03 g L^{-1} ve duyarlılık 1,34 A/nM olarak bulunmuştur (Priya ve ark., 2017).

Guo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise tiyol ve amino fonksiyonlaştırılmış gözenekli Si nanotellerle Cd (II) ve Pb (II) kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) yöntemiyle yüksek duyarlılıkla seçici olarak tespit edildiğini gösterilmiştir. Sonuçlar Cd (II) ve Pb (II)'nin, tiyol ve amino gruplarının kuvvetli kompleks kapasitesi nedeniyle yüksek duyarlılıkta tespit edilebileceğini göstermiş ve farklı fonksiyonel organik grupların da kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Guo ve ark., 2016).

Fort ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise kullanılarak Pb (II) ve Cd (II) ağır metallerin tayini için elektrokimyasal sensör tasarlanmış ve kare dalga anodik sıyırma voltametrisi tekniği kullanılmıştır. Pb (II) ve Cd (II) tek ve eş zamanlı olarak başarıyla tayin edilmiştir. Hazırlanan sensörün ağır metal iyonlarının tayininde girişim etkisinin olmadığı, kararlılığının ve tekrarlanabilirliliğinin oldukça iyi olduğu

bulunmuştur. Bu sensörün doğrusal çalışma aralığı Pb (II) ve Cd (II) için sırasıyla (0,2-2) ppb ve (11,2–124) olarak bulunmuştur (Fort ve ark., 2015).

Yapılan diğer bir çalışmada ise iletken azot katkılı elmas benzeri karbon (N-DLC) film elektrotlar, diferansiyel plus anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile kurşun, bakır ve kadmiyum gibi ağır metallerin tespiti için kullanılmıştır. Ön deriştirme koşulları (birikme potansiyeli, birikim süresi) ve çözelti pH'ı, sulu çözelti içindeki kurşunun belirlenmesi için optimize edilmiştir. Kurşun için sıyırma pik akımının, derişim (5×10^{-7}–2×10^{-6} M Pb^{+2}) ve biriktirme süresi (30-300 s) ile doğrusal olduğunu bulmuşlardır (Zeng ve ark., 2002).

Chooto ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bor katkılı elmas (BDD) elektrodu ile kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile musluk suyunda kurşun tayini için basit ve hızlı bir yöntem araştırılmıştır. İncelenen parametreler arasında elektrolit etkisi, pH, biriktirme potansiyeli ve süresi bulunmaktadır. Tayin sınırının 0,3 μg L^{-1} olduğunu bulmuşlardır (Chooto ve ark., 2010).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda $Pb(NO_3)_2$ (%99.9), H_3PO_4 (% 85), NaH_2PO_4 (%99.5), Na_2HPO_4(≥ %99.9), NaOH (% 97) ve HCl (≥ % 99) Aldrich, $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (%99.999) , $NaCH_3COO$ (%99.9), COOH (%99.9) Alfa Aesar marka kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Asetat tampon çözeltisi: Sodyum asetat ($NaCH_3COO$) ve asetik asit (CH_3COOH) uygun miktarda tartılıp ultra saf suda çözülerek istenilen derişimde çözeltiler hazırlanmıştır. Asetat tampon çözeltilerin pH'ları HCl ve NaOH kullanılarak ayarlanmıştır.

Fosfat tampon çözeltisi: NaH_2PO_4 ve Na_2HPO_4 belirli miktarlarda tartılıp ultra saf suda çözülerek istenilen derişimde çözeltiler hazırlanmıştır. NaOH ve H_3PO_4 kullanılarak fosfat tampon çözeltiler istenilen pH'a ayarlanmıştır.

Hidroklorik asit çözeltisi: Hidroklorik asitden uygun miktarda alınıp ultra saf su ile hazırlanmıştır.

10^{-3} M Pb(II) stok çözeltisi: $Pb(NO_3)_2$ metal tuzundan 3,312 mg alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

10^{-3} M Cd (II) stok çözeltisi: $Cd(NO_3)_2$. $4H_2O$ metal tuzundan 3,085 mg alınarak ultra saf su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

3.3 $ZnFe_2O_4$-rGO Kompozitin Sentezi

0,1 g grafen oksit 50 mL saf su içerisinde 1 saat ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. Elde edilen karışım üzerine 3 mL NH_3 ve 200 µL hidrazin ilave edilerek, geri soğutucu altında 60 ^oC' de 5 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Karışım santrifüj edildikten sonra elde edilen indirgenmiş grafen oksit saf su ile birkaç defa yıkanmış ve sonra 80^oC'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur (Zor ve ark., 2015).

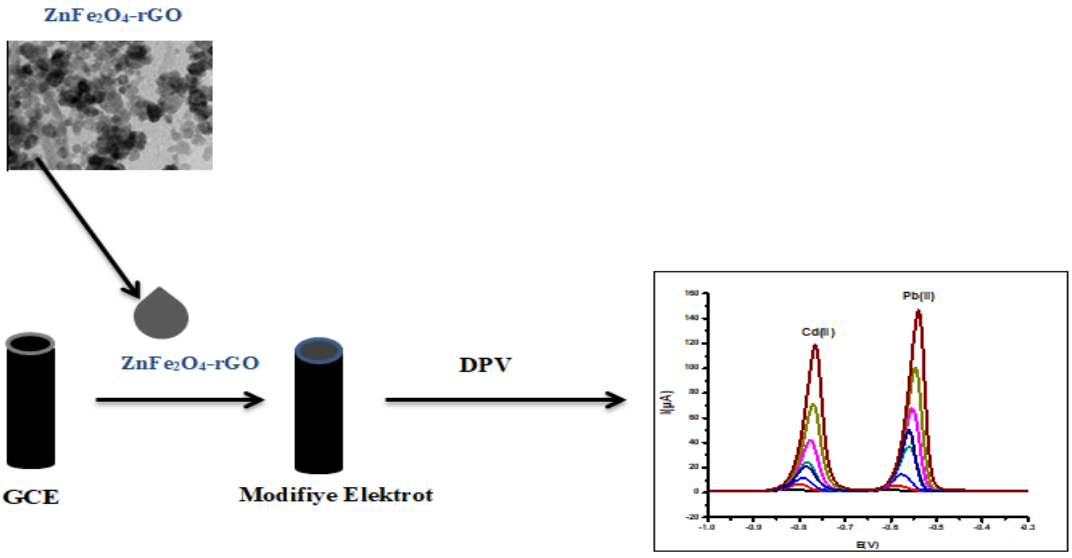
Daha sonra $ZnFe_2O_4$ manyetik nanopartiküller, küçük modifikasyonlarla solvotermal yöntemle sentezlenmiştir (Guo ve ark., 2016).

1 mmol $ZnCl_2$, 2 mmol $FeCl_3.6H_2O$ ve 4 mmol sodyum asetat (NaAc) 30 mL etilen glikol içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırılarak çözülmüş, teflon kaplı otoklav (1000 mL) içine aktarılarak 18 saat fırın içinde 180 °C'de tutulmuştur. Son olarak, $ZnFe_2O_4$ manyetik nanopartiküller birkaç kez deiyonize su ile yıkandı, mıknatıs tarafından toplandı ve daha sonra etanol ile yıkanarak 24 saat 70 ° C'de kurutulmuştur (Atacan ve ark., 2018).

Konsantrasyonları 0,002 g/mL rGO ve 0,002 g/mL $ZnFe_2O_4$ olacak şekilde $ZnFe_2O_4$-rGO kompoziti saf su içerisinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda muamele edilerek hazırlanmıştır.

3.4 $ZnFe_2O_4$-rGO Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması

Elektrokimyasal çalışmalardan önce, elektrotların yüzeyleri alümina tozu ile parlatılıp hemen ardından sırasıyla ultra saf su ve etanol ile yıkanmıştır. $ZnFe_2O_4$-rGO kompozitinden belirli bir miktar alınıp camsı karbon elektrot yüzeyine mikropipet yardımı ile damlatılarak kurutulmuştur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Çalışma elektrodun $ZnFe_2O_4$-rGO ile modifikasyonu.

3.5 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal ölçümler için CHI 6043d potansiyostat cihazı kullanılmıştır. TEM görüntüleri JEOL JEM-2100 (200 kV, UHR) geçirimli elektron mikroskopu ile XRD ölçümleri Bruker D8 Advance X ışınları kırınım cihazı ile UV spektrumları UV-

1800 marka spektrofotometre ve IR ölçümleri ise Bruker Vertex ATR-FTIR marka spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. pH ölçümleri Mettler Toledo seven2go pH metre ile gerçekleştirildi. Sentezlenen kompoziti saf suda dağıtma ve elektrot temizleme işlemleri Branson 1510-MTH ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırıcı olarak Scilogex MS-H-S kullanılmıştır.

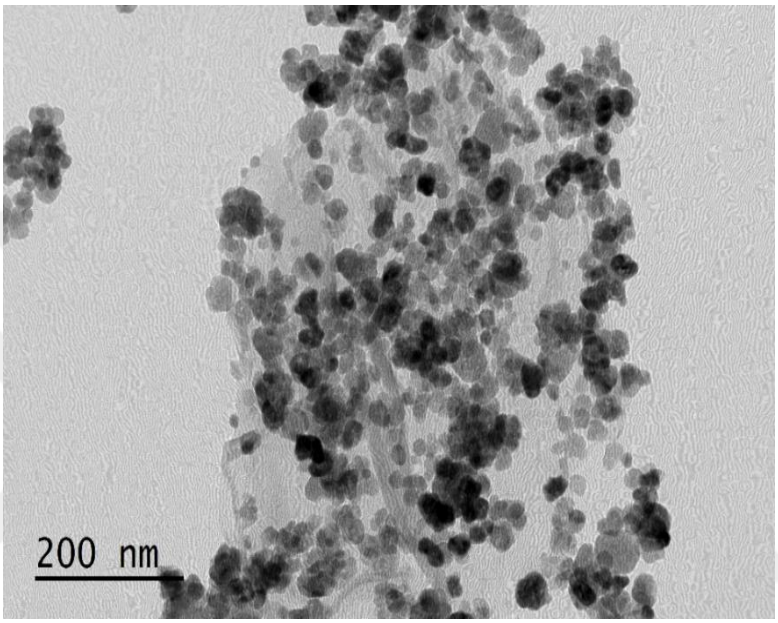
3.6 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

Çalışma elektrodu olarak 3 mm çapında camsı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücreye 20 mL destek elektrolit çözeltisi ve çalışılacak ağır metal çözeltileri ilave edilmiş ve hücreden saf azot gazı geçirilerek çözelti içerisindeki çözünmüş gazlar uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

4 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

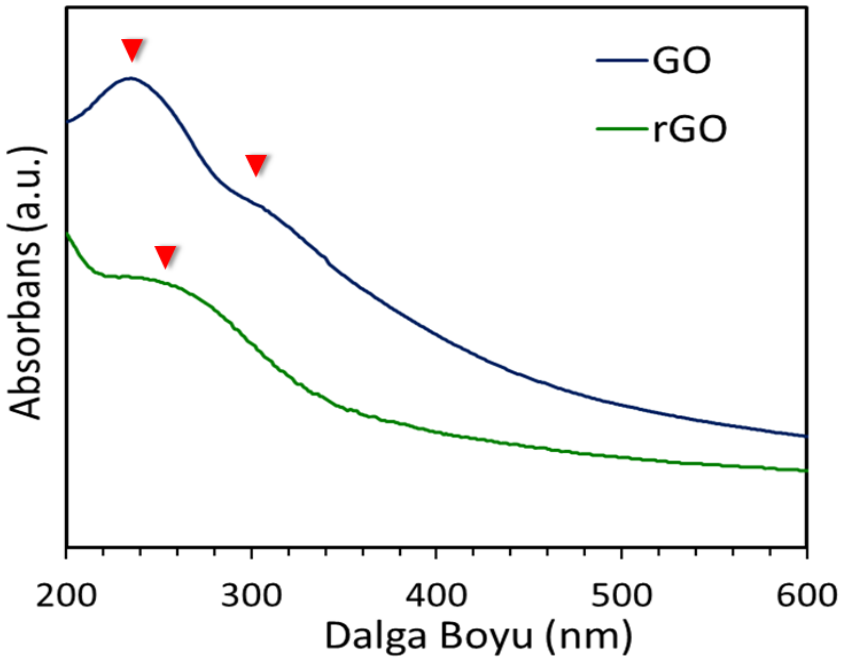
4.1 $ZnFe_2O_4$-rGO Karakterizasyonu

Şekil 4.1'de $ZnFe_2O_4$'in TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde $ZnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen oksit üzerinde oldukça iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



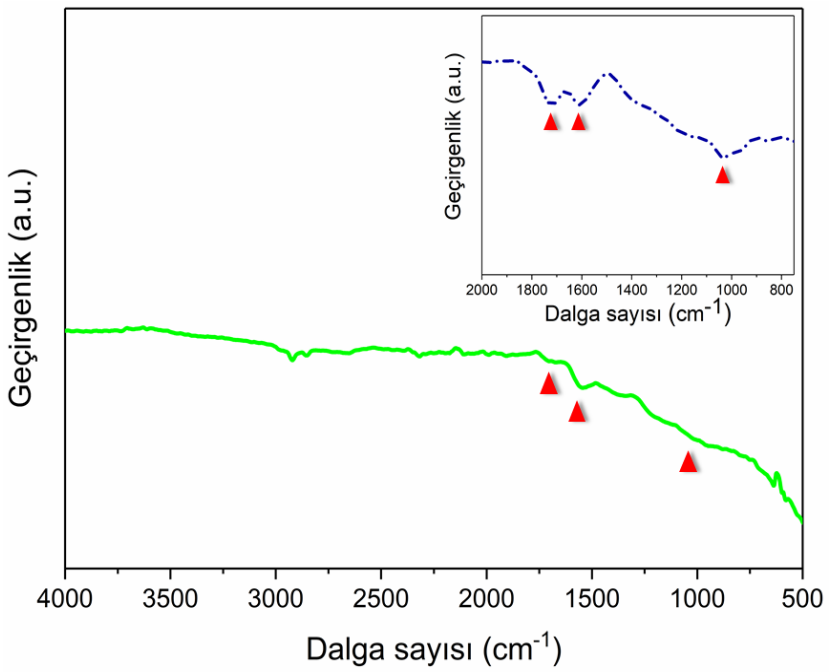
Şekil 4.1 $ZnFe_2O_4$ ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak hazırlanan kompozite ait TEM görüntüsü.

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)'in yapısal karakterizasyonu UV ve FT-IR spektrumları karşılaştırılarak incelenmiştir. Şekil 4.2'de verilen UV spekturumunda GO için C=C bağının π–π* geçişine karşılık gelen 232 nm'de bir pik ve C=O bağının n–π* geçişine karşılık gelen 304 nm'de bir pik gözlenmektedir. rGO'nun UV spektrumunda ise GO için 232 nm'de gözlenen pik 258 nm'ye kayarken, GO için 304 nm'de gözlenen pik kaybolmaktadır. Bu durum GO'nun indirgenmesi ile birlikte GO'nun yapısında yer alan oksijen gruplarının kaybolduğunu işaret etmektedir (Muthoosamy ve ark., 2015).



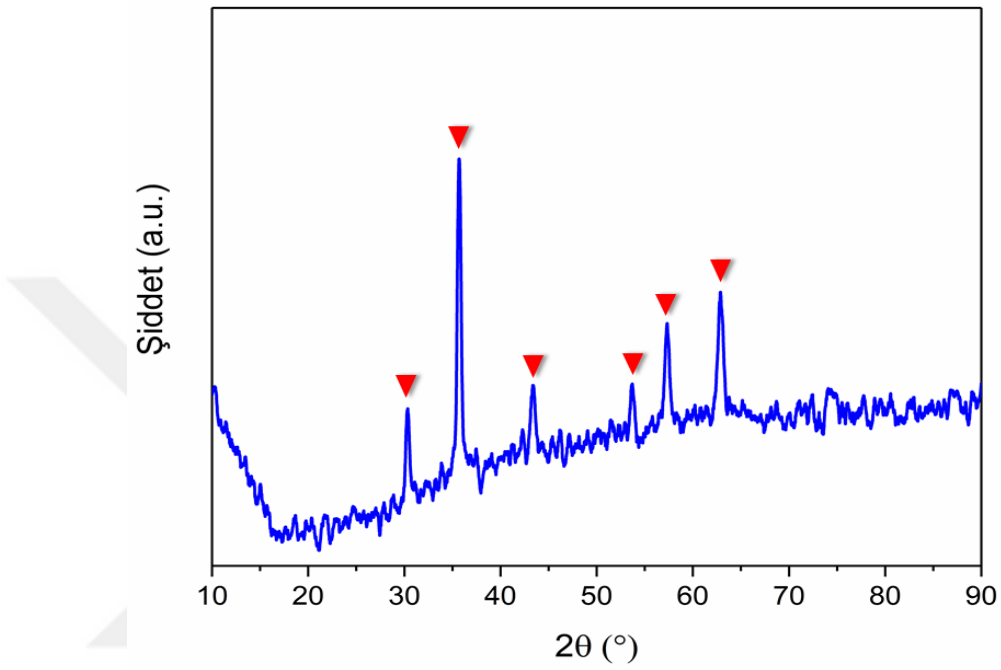
Şekil 4.2 Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) için elde edilen UV spektrumları.

Şekil 4.3'te verilen grafen oksit'in FT-IR spektrumunda 1030 cm^{-1}, 1612 cm^{-1} ve 1722 cm^{-1}'de gözlenen pikler sırasıyla C–O, C=C ve C=O bağlarına işaret etmektedir. GO'nun indirgenmesi ile birlikte rGO'nun yapısında yer alan oksijen içeren grupların azalması ya da kaybolması rGO'nun FT-IR spektrumunda bu gruplara ait piklerin ya kaybolmasına ya da pik şiddetlerinin düşmesine neden olmaktadır (Emiru ve Ayele, 2017).



Şekil 4.3 GO ve rGO'nun FT-IR spektrumları.

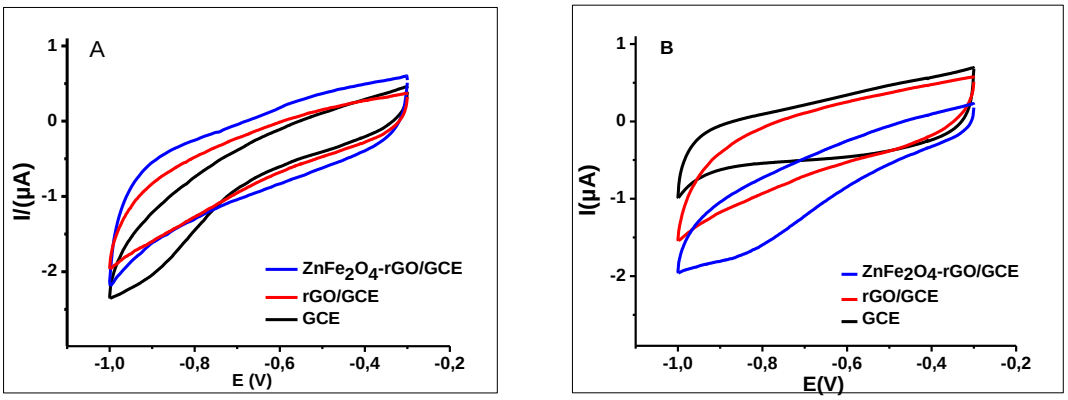
$ZnFe_2O_4$ nanomalzemesinin Şekil 4.4'te gösterilen XRD analizinde 30,4°, 35,7°, 43,5°, 53,8°, 57,3° ve 62,9°'de gözlenen 2θ değerleri sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu değerler literatürde verilen $ZnFe_2O_4$ (JCPDS Card no. 79-1150) için elde edilen XRD sonuçları ile uyumludur (Valenzuela-Zapata ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2017).



Şekil 4.4 $ZnFe_2O_4$'in XRD analizi.

4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 0,1 M NaAc-Hac (pH 5,0) 0,5 µM Cd (II) ve 0,5 µM Pb varlığında ve yokluğunda 20 mV s^{-1} tarama hızında –1,0 V ile –0,3 arasında potansiyel taraması yapılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramları (**Error! Reference source not found.**) kaydedilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde elektrolit ortamına Cd (II) ve Pb (II) eklenmesiyle akımda çok fazla bir değişim gözlenmemiştir.

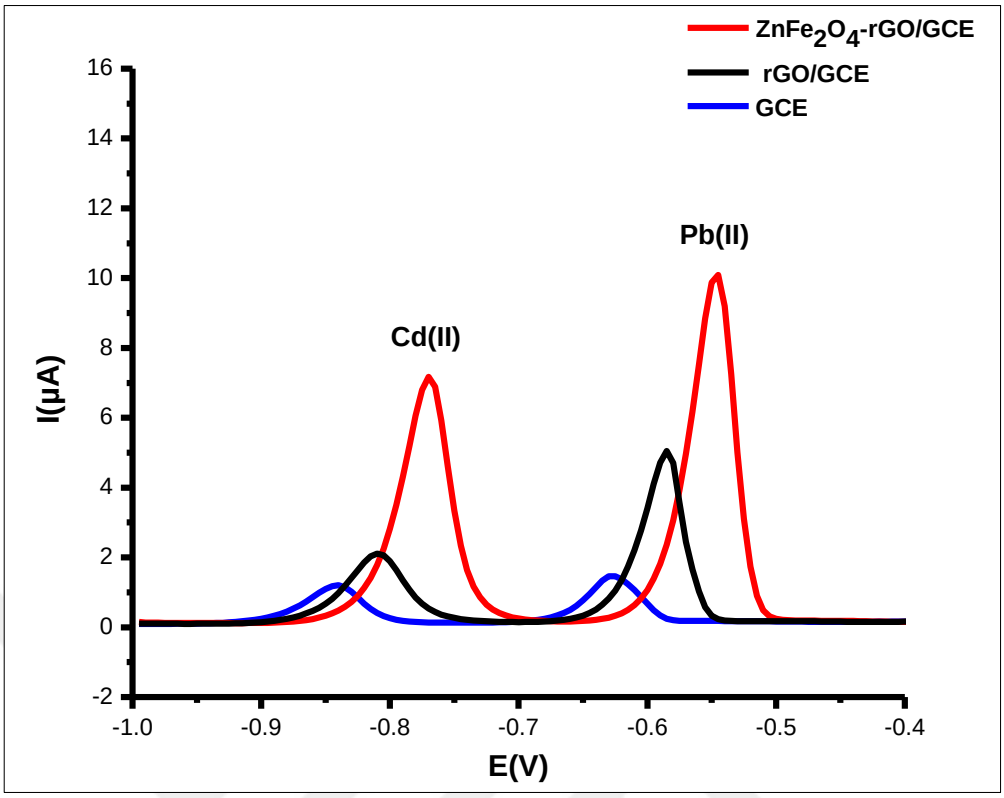


Şekil 4.5 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE rGO/GCE ve GCE ile A) 0 µM Pb (II) ve 0 µM Cd (II), B) 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren 0,1 M HAc-NAc (pH 5,0)'de kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (tarama hızı:20 mV s^{-1}).

4.3 Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi (DPSAV) Çalışmaları

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile Pb(II) ve Cd(II) tayini için yapılan çalışmalar sonucunda elektrolit ortamına kurşun ve kadmiyum eklenmesi ile pik akımlarında belirgin bir artış gözlenmediğinden çalışmalara diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle devam edilmiştir $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile DPASV'ler kaydedilmiştir(Şekil 4.6). Pb (II) ve Cd (II) için yaklaşık -0,55 ve 0,80 V civarında $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE için en yüksek sıyırma pik akımları görülmüştür.

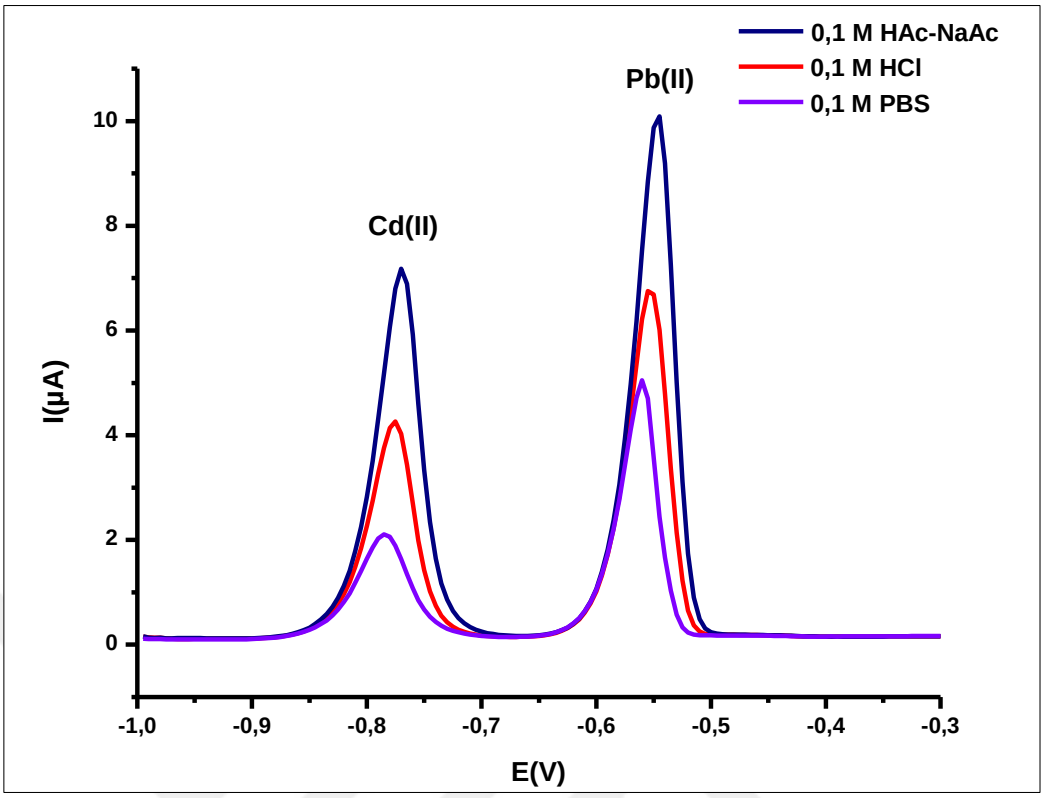
Destek elektrolit türü, derişimi ve pH'sı, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenerek optimum çalışma şartları belirlenmiştir. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltamogramları -1.0 ile -0.4 V potansiyel aralığında 5 mV basamak potansiyelinde, 15 Hz frekansta ve 25 mV genlikte kaydedilmiştir. Ayrıca, $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE için doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti ve duyarlılık gibi performans kriterleri incelenmiştir.



Şekil 4.6 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE, rGO/GCE ve GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren 0,1 M HAc-NaAc (pH 4,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s).

4.3.1 Elektrolit türünün etkisi

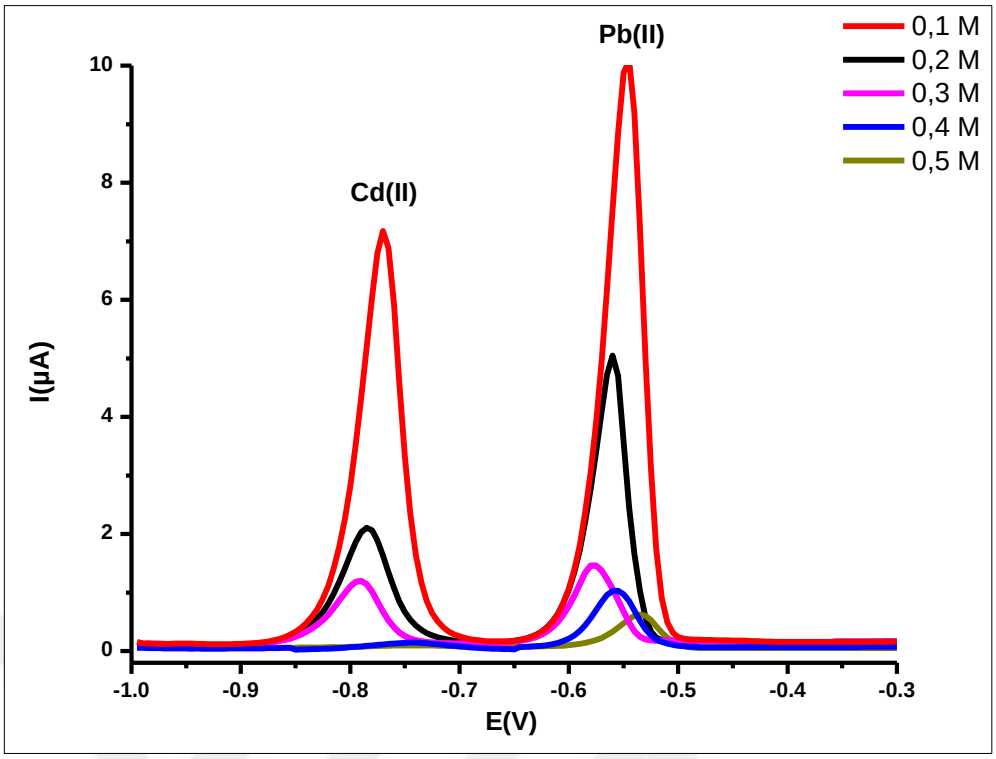
Destek elektrolit türünün akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla, $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile farklı elektrolitlere (0,1 M HCl, HAc-NaAc, PBS) 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,1 V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.7). Pb (II) ve Cd (II) için akım cevapları incelendiğinde 0,1 M HAc-NaAc için maksimum pik akımları elde edilmiştir.



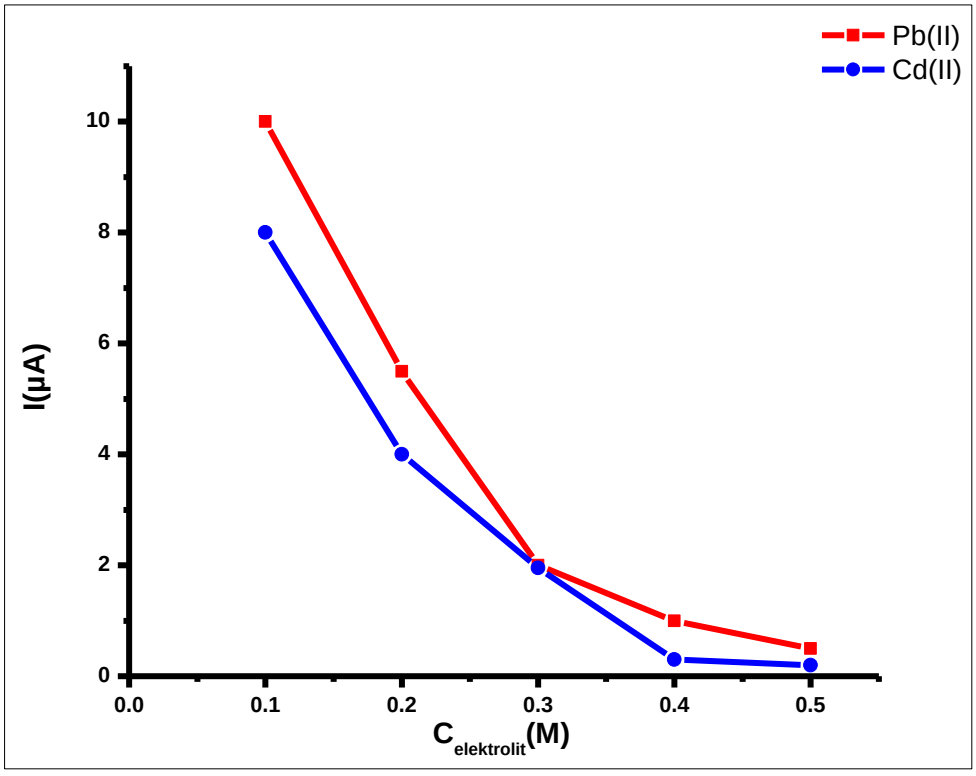
Şekil 4.7 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı destek elektrolitlerde (0,1 M HCl, HAc-NaAc, PBS) kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s).

4.3.2 Elektrolit derişiminin etkisi

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile destek elektrolit çözeltisi derişiminin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla, farklı HAc-NaAc derişimlerinde (0,1-0,5 M) 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,1 V'da, biriktirme süresi 120 s'de voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.8). HAc-NaAc derişimine karşı Pb (II) ve Cd (II) pik akımlarının grafiği çizildiğinde 0,1 M HAc-NaAc için maksimum akım cevaplarının elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.9).



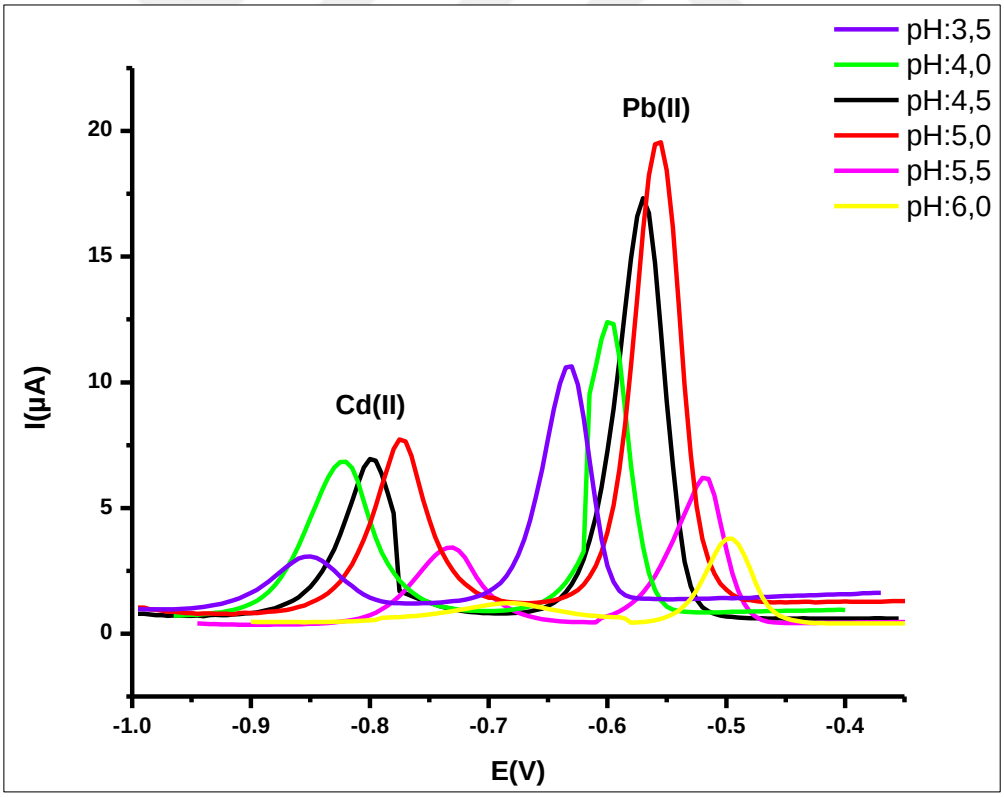
Şekil 4.8 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı derişimlerde (0,1-0,5 M) HAc-NaAc'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s).



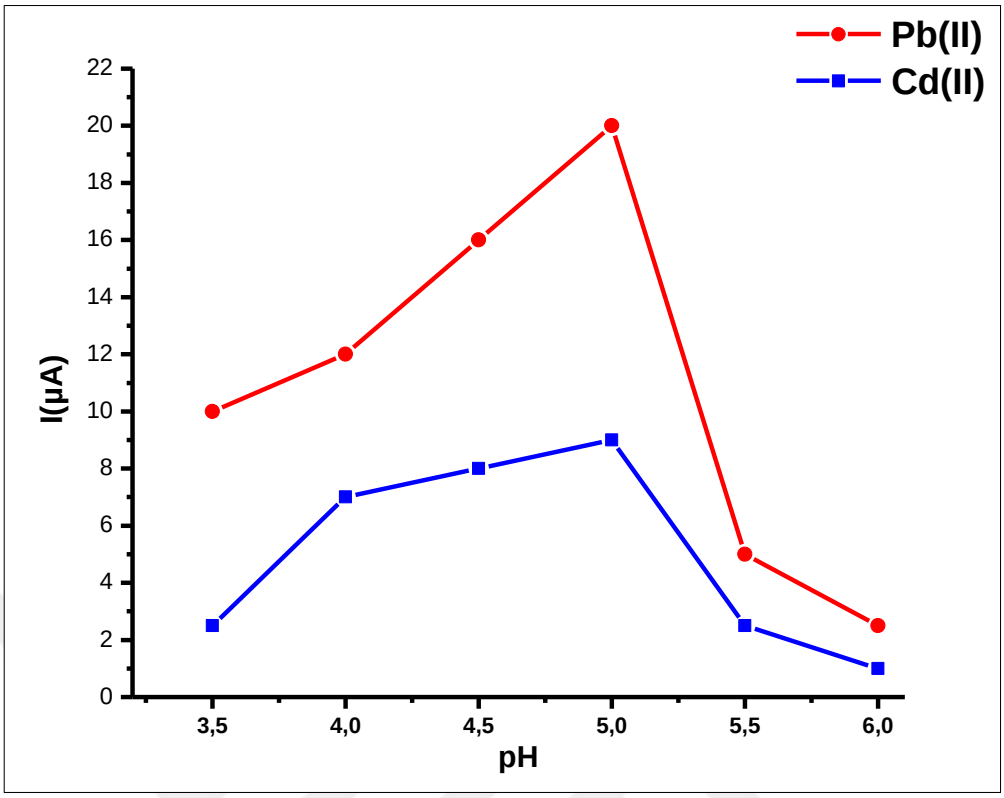
Şekil 4.9 Elektrolit konsantrasyonu-akım grafiği.

4.3.3 Elektrolit pH etkisi

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile destek elektrolit çözelti pH'sının akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,1 V, biriktirme süresi 120 s'de voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.10). pH artışı ile Pb (II) ve Cd (II) pik akımlarının pH 5,0'a kadar arttığı daha yüksek pH'larda ise azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.11). Ayrıca pik potansiyellerinin artan pH ile daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. 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 nedeniyle pik akımlarının azaldığı düşünülmektedir. Pb (II) ve Cd (II) için maksimum akım cevapları 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'da elde edildiğinden çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0) kullanılmıştır.



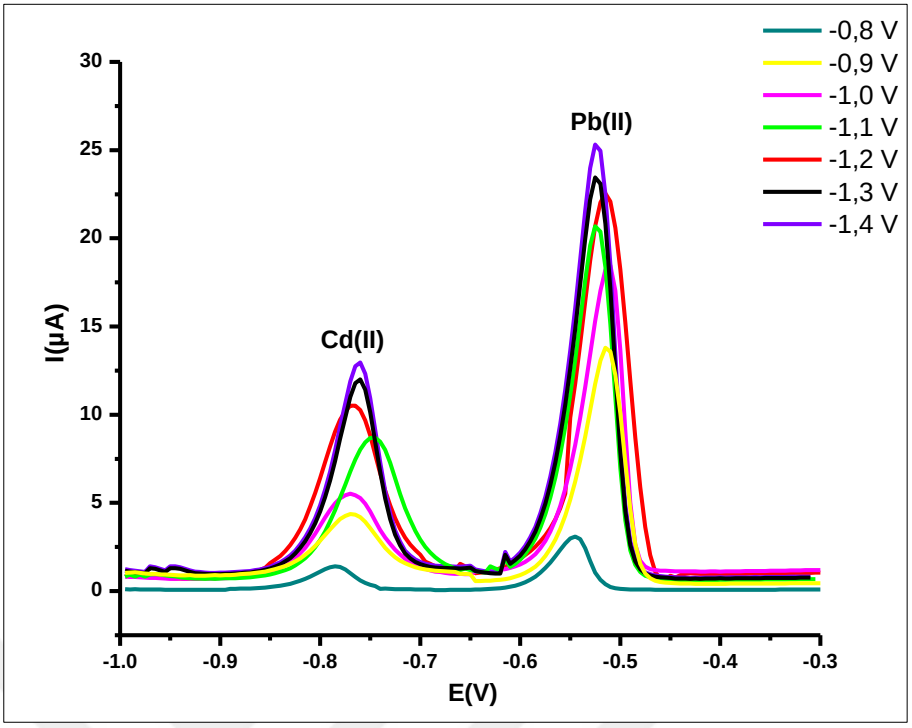
Şekil 4.10 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı pH'larda (pH= 3,5-6,0) 0,1 M HAc-NaAc'da kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,1 V, biriktirme süresi 120 s).



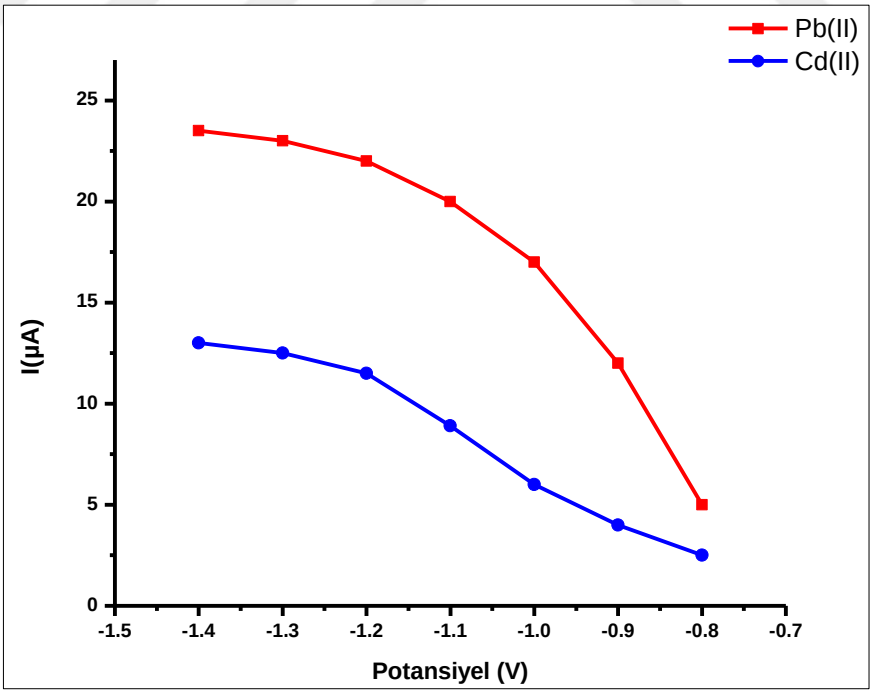
Şekil 4.11 Elektrolit pH-akım grafiği.

4.3.4 Biriktirme potansiyelinin etkisi

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile biriktirme potansiyelinin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'a 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) eklenerek biriktirme süresi 120 s'de biriktirme potansiyeli -0,8 ile -1,4 V aralığında değiştirilerek voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.12). Şekil 4.13' de görüldüğü üzere -0,8'dan -1,2 V'a kadar artan akımlar, -1,2 V'dan daha negatif potansiyellerde hidrojen oluşumundan dolayı akımlardaki artış azalmaktadır. Bu potansiyelden sonra elektrot yüzeyi hidrojen kabarcığı ile kapladığından biriktirme potansiyeli olarak -1,2 V seçilmiştir.



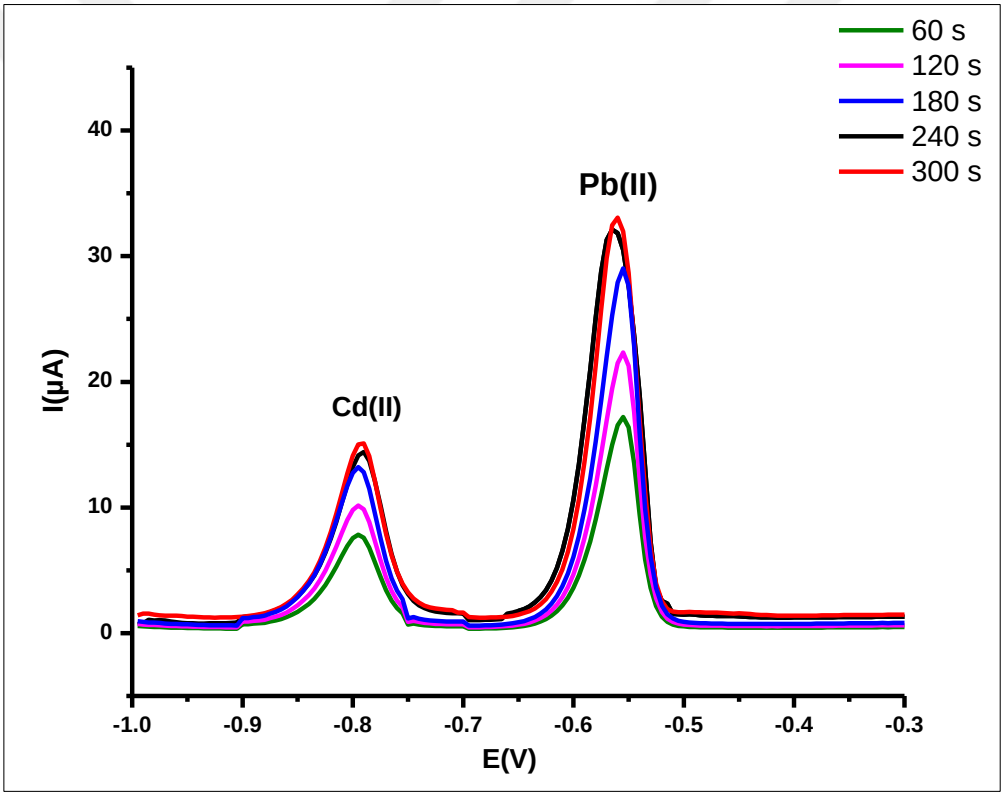
Şekil 4.12 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı biriktirme potansiyellerinde ((-0,8)-(-1,4 V)) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme süresi: 120 s).



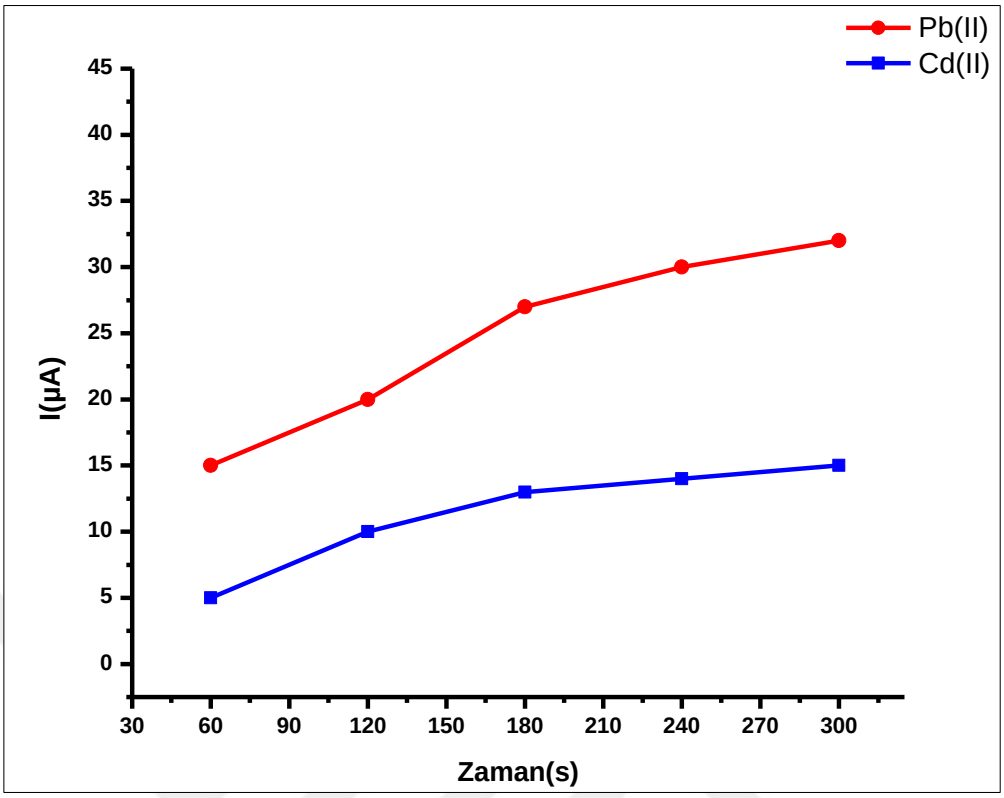
Şekil 4.13 Biriktirme potansiyeli- akım grafiği.

4.3.5 Biriktirme süresinin etkisi

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile biriktirme süresinin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacıyla 0,1 M HAc-NaAc'ye 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,2 V, biriktirme süresi 60-300 s arasında değiştirilerek voltomogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.14). Biriktirme süresinin artışıyla sıyırma pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.15). Artan biriktirme süresi ile $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE yüzeyinde biriken analit miktarının artmasından dolayı yüzey doygunluğa ulaştığından 180 s'den daha yüksek sürelerde artışın daha az olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda biriktirme süresi olarak 180 s alınmıştır.



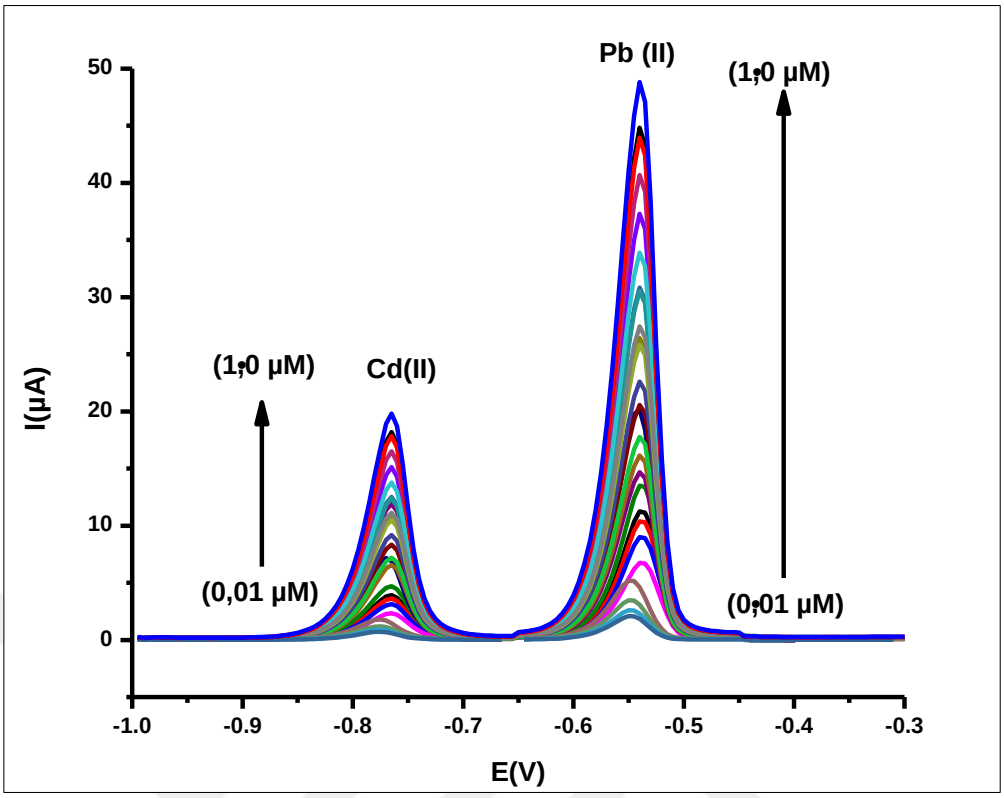
Şekil 4.14 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,5 µM Pb (II) ve 0,5 µM Cd (II) içeren farklı biriktirme sürelerinde (60-300 s) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: −1,2 V).



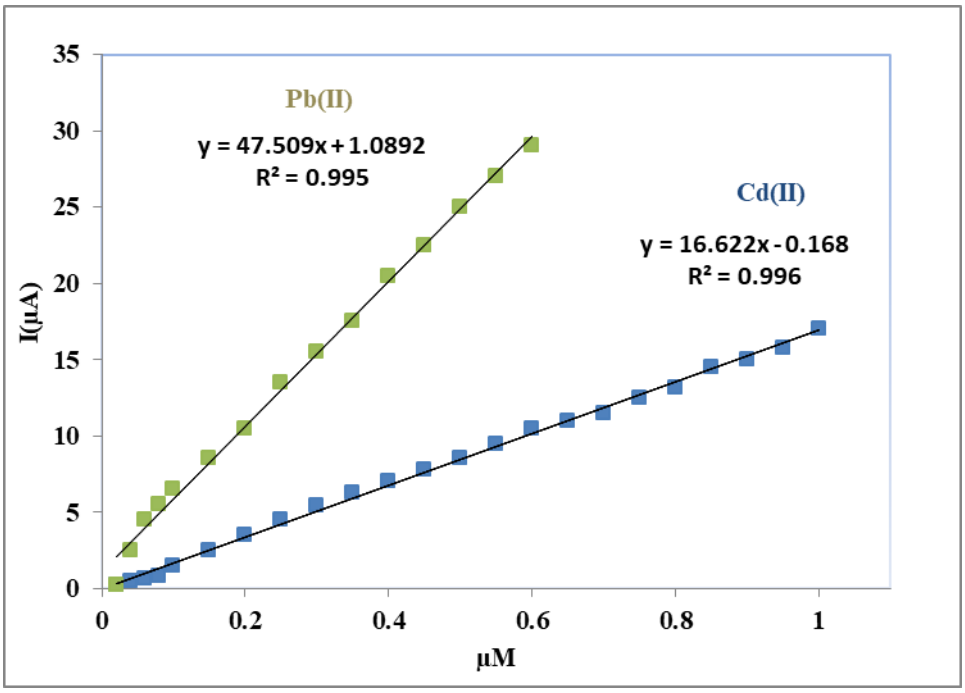
Şekil 4.15 Biriktirme süresi-akım grafiği.

4.3.6 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE'nin performans kriterleri

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile optimum şartlarda farklı derişimlerde Pb (II) ve Cd (II) için DPASV'ler kaydedilmiştir (Şekil 4.16). Pb (II) ve Cd (II) için yaklaşık -0,55 ve -0,80 V civarında sıyırma pik akımları görülmüş ve derişiminin artmasıyla pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. Pb (II) ve Cd (II) için sırasıyla pik akımlarının 0,01-0,6 µM (2-124 µg L^{-1}) ve 0,01-1,0 µM (1–112 µg L^{-1}) aralığında doğrusal olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). Ayrıca $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb (II) ve Cd (II) için duyarlılıklar sırasıyla 47,509 µA μM^{-1} (0,229 µA/µg) ve 16,622 µA μM^{-1} (0,148 µA/µg) olduğu bulunmuştur. Tayin limitleri ise Pb (II) için 0,001 µM (0,207 µg L^{-1}) ve Cd (II) için ise 0,002 µ M (0,224 µg L^{-1}) olarak hesaplanmıştır. $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb (II) ve Cd (II) tayini için performans kriterleri literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.16 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'ye artan derişimlerde Pb (II) ve Cd (II) eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s) .

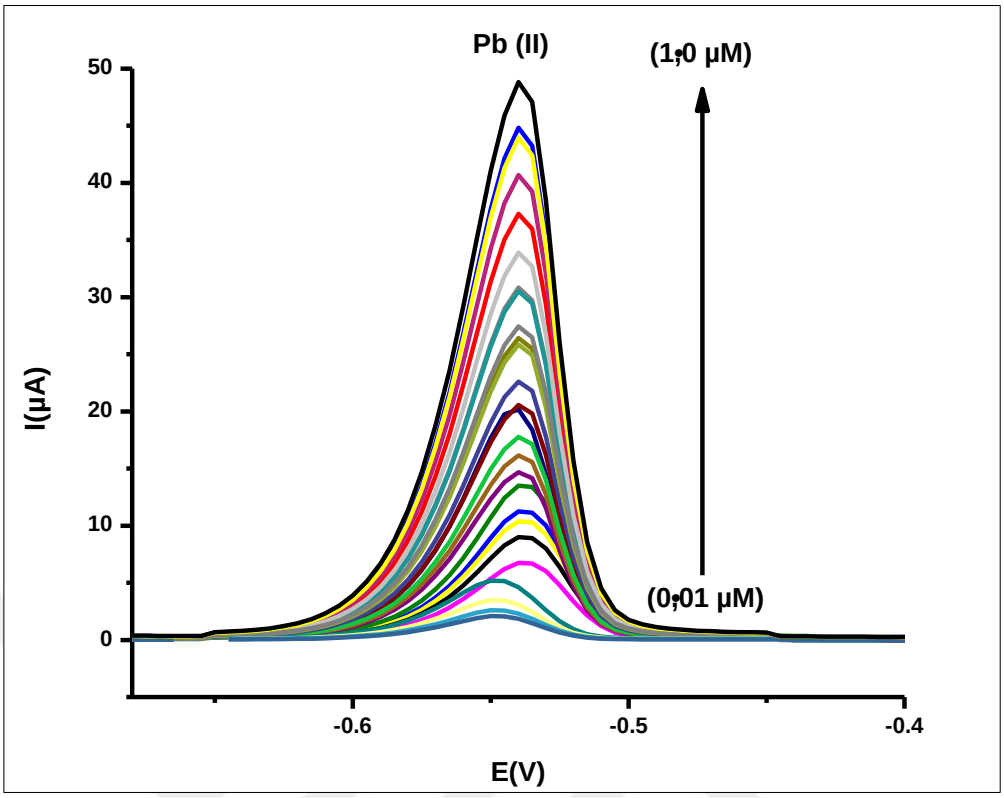


Şekil 4.17 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb(II) ve Cd (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

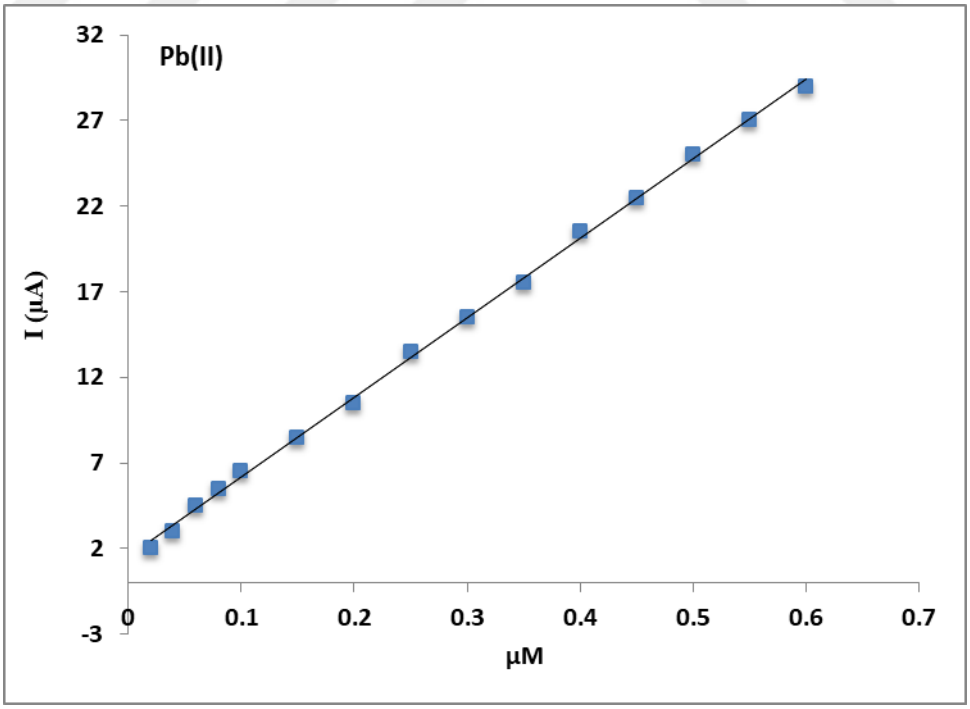
Çizelge 4.1 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Cd(II) ve Pb(II) tayini için performans kriterlerinin literatür ile karşılaştırılması.

Elektrotlar	Ağır Metaller	Doğrusal aralık (µg L^{-1})	Duyarlılık (µA/µg)	LOD (µg L^{-1})	Kaynaklar
G-MWCNTs/GC	Cd(II) Pb(II)	0,5–30 0,5–3	0,2358 0,1914	1,0 0,2	(Huang ve ark., 2014)
Bi_2O_3/PSS/CnP/SPCE	Cd(II) Pb(II)	5–40 5–40	0,1 0,195	0,1 0,3	(María-Hormigos ve ark., 2016)
NH_2-MCM-41-nafion/ GCE	Cd(II) Pb(II)	50–450 0,5–250	0,045 0,482	1,0 0,2	(Dai ve ark., 2014)
ERGNO film/SPCE	Cd(II) Pb(II)	1–60 1–60	0,023 0,018	0,50 0,80	(Ping ve ark., 2014)
G/PANI/PS nanoporous fiber/SPCE	Cd(II) Pb(II)	10–500 10–500	1,2336 0,7348	4,43 3,30	(Promphet ve ark., 2015)
$ZnFe_2O_4$/rGO/GCE	Cd(II) Pb(II)	1–112 2-124	0,148 0,229	0,224 0,207	Bu çalışma

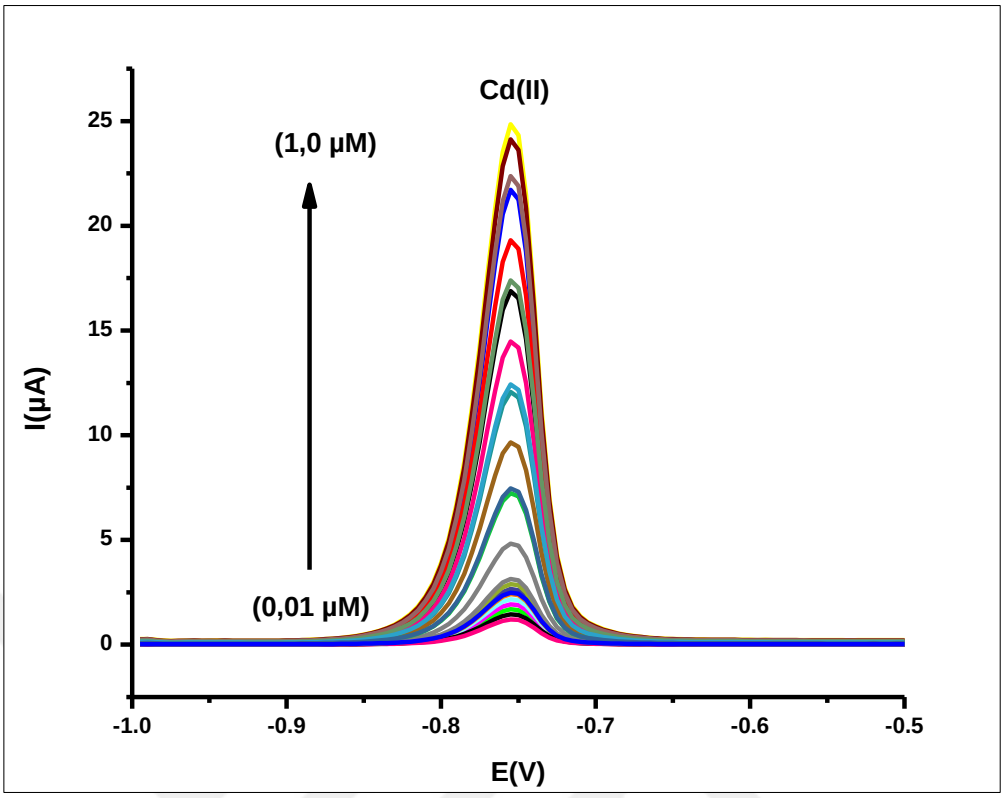
Cd (II) ve Pb (II)'nin eş zamanlı analizinden sonra bireysel analiz çalışmaları da yapılmıştır. Bireysel analiz, her bir metal iyonu çalışma ortamına tek eklenerek yapılmıştır. Pb (II) artan derişimlerde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'a eklenerek voltamogramlar kaydedilmiş (Şekil 4.18) ve kalibrasyon grafiği (Şekil 4.19) çizilmiştir. Cd (II) için de benzer çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21). Yapılan bu çalışmalar performans kriterlerinin bireysel ve eş zamanlı analizde çok az değiştiğini göstermektedir. Bireysel olarak belirlenen metallerin tayin limitlerinin eşzamanlı olarak belirlenenlerden biraz daha düşük olabilmektedir. Çünkü metallerden sadece biri modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki sınırlı sayıda aktif bölgeye bağlanır. Eş zamanlı analiz sırasında, çözelti içinde bulunan tüm farklı metal iyonları sınırlı sayıda aktif bölge için rekabet ettiği düşünülmektedir (Zbeda, 2013).



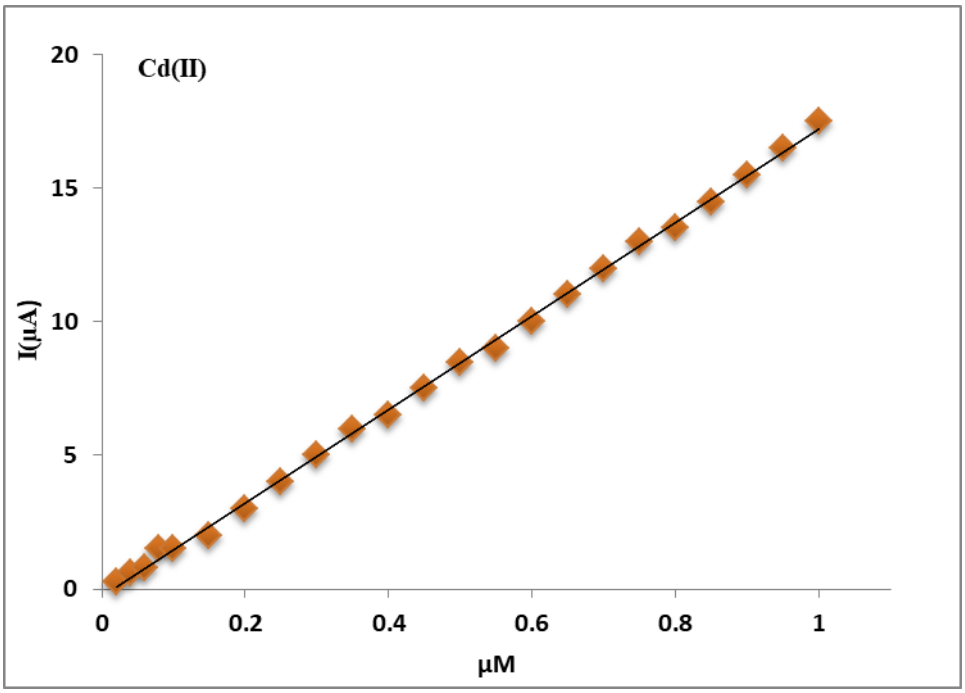
Şekil 4.18 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).



Şekil 4.19 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Pb (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

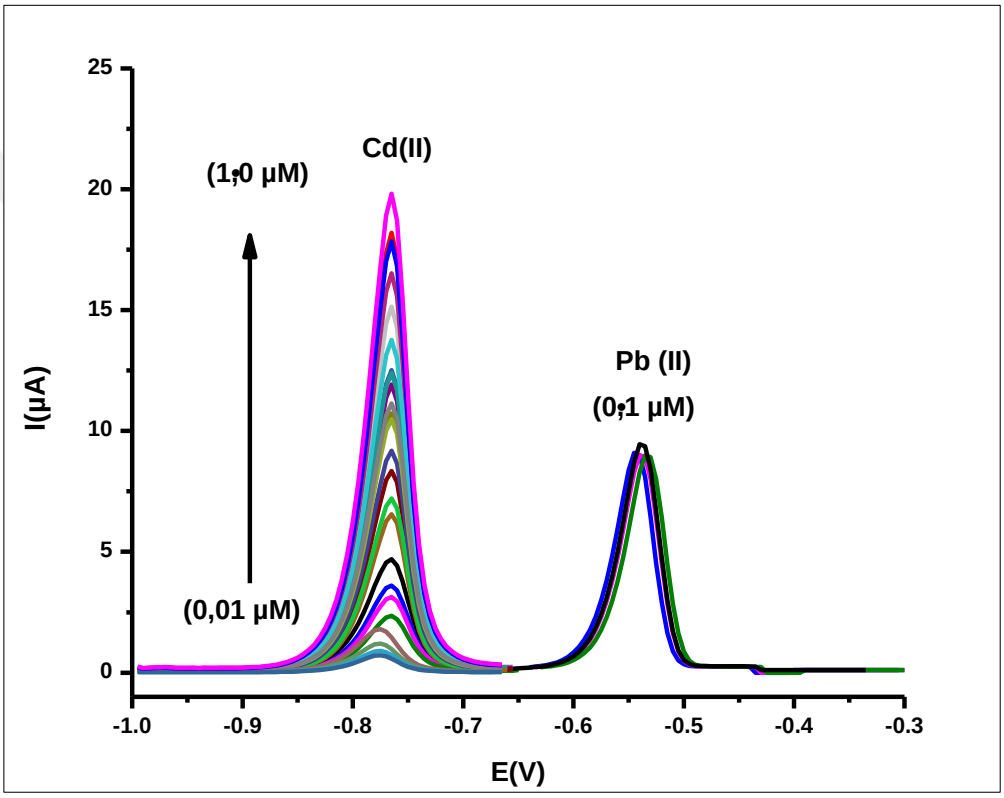


Şekil 4.20 $ZnFe_2O_4$-rGO modifiye GCE ile 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'e artan derişimlerde Cd (II) eklenerek kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

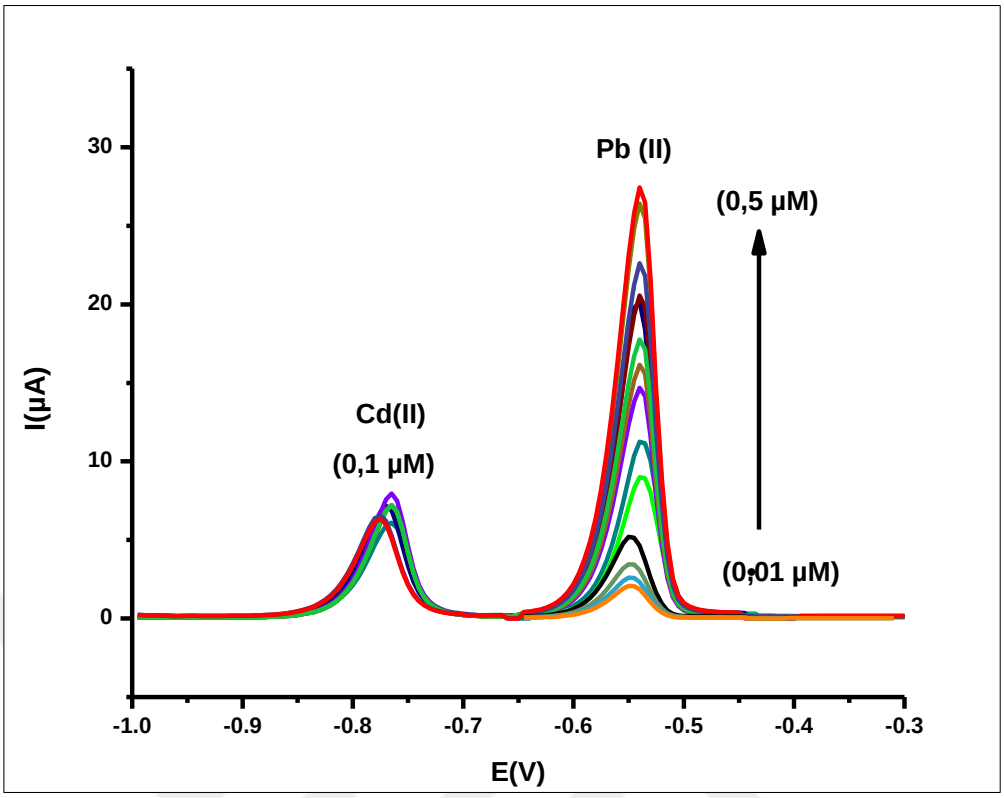


Şekil 4.21 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile artan Cd (II) derişimleri için elde edilen kalibrasyon grafiği (0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0), biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

Ortamda bulunan diğer metal iyonunun tayini etkileyip etkilemediğinin araştırılması için bir metal iyonunun derişimi sabit tutularak diğeri artırılmıştır. Bu amaçla 0,1 M HAc-NaAc'ye 0,1 µM Pb eklenmiş ve ortama artan derişimlerde Cd (II) eklenerek voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.22). Pb akımının sabit kaldığı Cd (II) akımının arttığı gözlenmiştir. Benzer davranış Pb (II) derişimi sabit (0,1 µM) tutulup artan derişimlerde Pb(II) eklenerek de incelenmiştir (Şekil 4.23). Sonuçlar göstermektedir ki $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb(II) ya da Cd(II) tayininde elde edilen elektrokimyasal cevaplar ortamda bulunan diğer iyonun varlığından etkilenmemektedir.



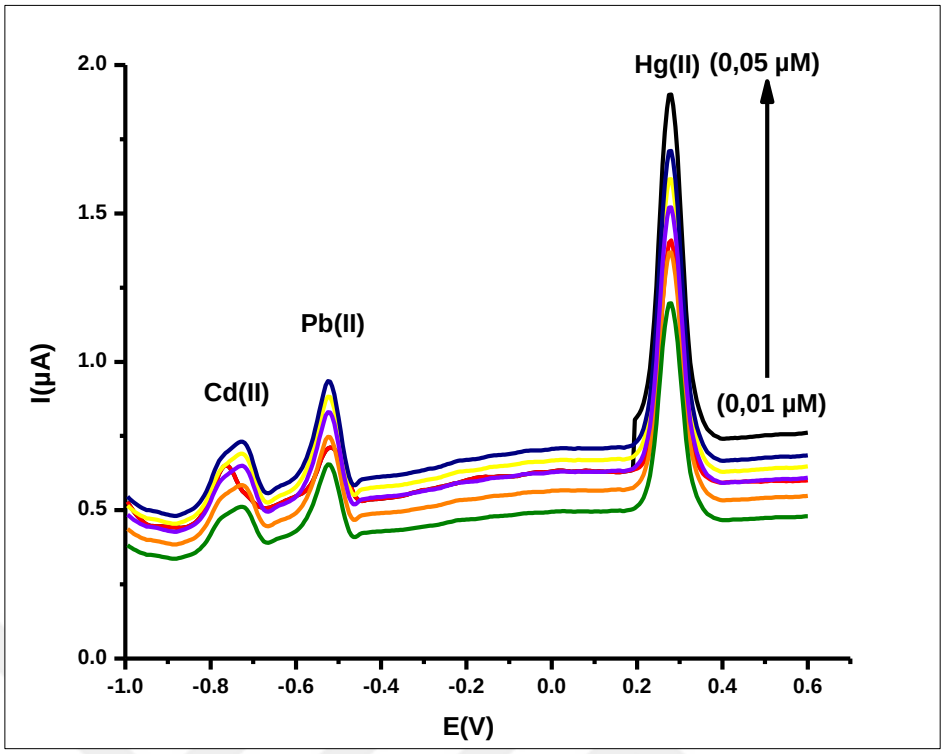
Şekil 4.22 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 µM Pb (II) ve artan Cd (II) derişimlerinde (0,01-1,0 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).



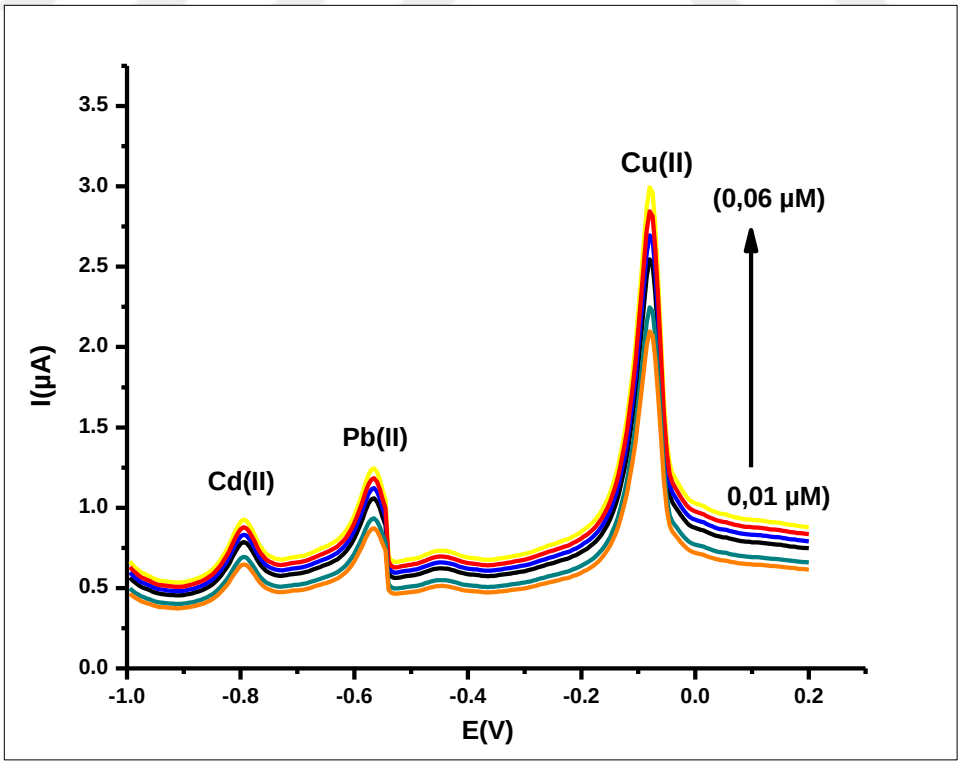
Şekil 4.23 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,1 µM Cd (II) ve artan Pb (II) (0,01-0,5 µM) derişimlerinde 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

Daha sonraki çalışmalarda ise çalışma ortamında muhtemel girişim etkisi yapabilecek farklı metaller (Cu (II) ve Hg (II)) çözelti ortamına eklenmiştir. 0,01 µM Pb (II) ve 0,01 µM Cd (II) varlığında Hg (II) derişiminin arttırılmasıyla (Şekil 4.24), Hg (II) için sıyırma pik akımının artmasına karşın derişimleri sabit tutulan Pb (II) ve Cd (II)'nin sıyırma pik akımlarında belirgin bir artış olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.25'de gösterildiği gibi 0,01 µM Cd (II) ve 0,01 µM Pb (II) varlığında farklı Cu (II) derişimleri için benzer deney yapılmış ve Cu (II) için sıyırma pik akımının artmasına karşın derişimleri sabit tutulan Pb (II) ve Cd (II)'nin sıyırma pik akımlarında belirgin bir artış olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple, farklı metallerin akım cevaplarını önemli ölçüde etkilemediğini düşündürmektedir.

Çalışmalar $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb (II) ve Cd (II) tayininin, duyarlılığının yüksek, tayin limitinin düşük, doğrusal aralığının geniş olduğunu göstermektedir. Geliştirilen bu elektrodun ticarileşmesi halinde ağır metal tayininde oldukça başarılı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.



Şekil 4.24 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,01 µM Cd (II) ve 0,01 µM Pb (II) ve artan Hg (II) derişimlerinde (0,01-0,6 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).



Şekil 4.25 $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile 0,01 µM Cd (II) ve 0,01 µM Pb (II) ve artan Cu (II) derişimlerinde (0,01-0,6 µM) 0,1 M HAc-NaAc (pH 5,0)'de kaydedilen voltamogramlar (biriktirme potansiyeli: -1,2 V ve biriktirme süresi 180 s).

5 SONUÇLAR

Kadmiyum, besin zincirine kolay giren, çok düşük derişimlerde alınması bile insan organlarının kronik/akut bozulmasına neden olabilir. Kurşun, genellikle kemiklerde birikerek ve vücut sistemini etkilemektedir. 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 hassasiyet gibi avantajlarından dolayı büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada $ZnFe_2O_4$-rGO modifiye GCE ile Pb (II) ve Cd (II) tayini dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemleri kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile tayini yapılacak metallere ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sebeple çalışmalara diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak devam edilmiştir. Biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, elektrolit türü, derişimi ve pH'sı gibi deneysel parametreler incelenerek optimum çalışma koşulları bulunmuştur.

Destek elektrolit türünün akım cevapları üzerine etkisinin araştırılması amacı ile üç farklı destek elektrolit (0,1 M fosfat tampon, asetat tampon ve HCl) çözeltisi ile deneyler yapılmıştır. Elektrolit ortamına 0,5 μmol L^{-1} Pb (II) ve 0,5 μmol L^{-1} Cd (II) eklenerek, biriktirme potansiyeli -1,1 V, biriktirme süresi 120 s'de voltamogramlar kaydedilmiştir. Pb (II) ve Cd (II) için maksimum pik akımı 0,1 M asetat tampon çözeltisi için elde edilmiştir.

Asetat tampon çözeltisi derişiminin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacı ile farklı derişimlerde (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) pH 4,0 asetat tampon çözeltilerine 0,5 μmol L^{-1} Pb (II) ve 0,5 μmol L^{-1} Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,1 V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde voltamogramlar kaydedilerek Pb (II) ve Cd (II) için akım cevapları incelendiğinde 0,1 M asetat tampon çözeltisi için maksimum akım cevapları elde edilmiştir.

Asetat tampon çözeltisi derişiminin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacı ile farklı derşimlerdeki (0,1−0,5) asetat tampon çözeltilerine 0,5 μmol L^{-1} Pb (II) ve 0,5 μmol L^{-1} Cd (II) eklenerek biriktirme potansiyeli -1,1 V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde voltamogramlar kaydedilerek Pb (II) ve Cd (II) için akım cevapları

incelendiğinde 0,1 M pH 5,0 asetat tampon çözeltisi için maksimum akım cevapları elde edilmiştir. pH değeri düşük olduğunda, çözelti daha fazla hidrojen iyonu içermektedir. Bu sebeple, hidrojen iyonu elektrot yüzeyindeki aktif bölge için ağır metal iyonları ile rekabete girdiği ve yüksek pH'larda ise metal hidroksit komplekslerinin oluşumu nedeniyle pik akımlarının azaldığı düşünülmektedir.

Biriktirme potansiyelinin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacı ile farklı biritirme potansiyellerinde (-0,8)−(-1,4)V 0,1 M pH 5,0 asetat tampon çözeltisine 0,5 μmol L^{-1} Pb (II) ve 0,5 μmol L^{-1} Cd (II) eklenerek voltamogramlar kaydedilerek Pb (II) ve Cd (II) için akım cevapları incelendiğinde -1,2 V için maksimum akım cevapları elde edilmiştir.

Biriktirme süresinin akım cevaplarına etkisinin araştırılması amacı ile farklı biriktirme sürelerinde (60−300 s) 0,1 M pH 5,0 asetat tampon çözeltisine 0,5 μmol L^{-1} Pb (II) ve 0,5 μmol L^{-1} Cd (II) eklenerek -1,2 V biriktirme potansiyelinde voltamogramlar kaydedilerek Pb (II) ve Cd (II) için akım cevapları incelendiğinde 180 s için maksimum akım cevapları elde edilmiştir.

$ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile optimum şartlarda çalışmalar yapılarak performans kriterleri incelenmiştir. Pb (II) ve Cd (II) için sırasıyla pik akımlarının 0,01-0,6 μM ve 0,01-1,0 μM aralığında doğrusal olduğu, duyarlılıkların sırasıyla 47,509 μA μM^{-1} ve 16,622 μA μM^{-1} olduğu, tayin limitlerinin ise Pb (II) için 0,001 μM ve Cd (II) için ise 0,002 μM olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürde verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görülmektedir.

Ortamda bulunan diğer metal iyonunun tayini etkileyip etkilemediğinin araştırılması için bir metal iyonunun derişimi sabit tutularak diğeri artırılmıştır. Pb(II) ve Cd(II) tayininde elde edilen elektrokimyasal cevaplar Pb (II) ya da Cd (II)'nin birbirlerinin akım cevaplarını etkilemediğini göstermiştir.

Ayrıca çalışma ortamında bulunabilecek muhtemel girişim yapabilecek farklı metallerin (Cu (II) ve Hg (II)) etkisi incelenmiş ve $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb (II) veya Cd (II) tayinine ortamda bulunabilecek farklı metallerin akım cevaplarını önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Bu sonuçlar $ZnFe_2O_4$-rGO/GCE ile Pb (II) ve Cd (II) tayininin, duyarlılığının yüksek, tayin limitinin düşük, doğrusal aralığının geniş olduğunu göstermektedir. Geliştirilen bu elektrotun ticarileşmesi halinde ağır metal tayininde oldukça başarılı sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adelekan, B. ve Abegunde, K., 2011, Heavy metals contamination of soil and groundwater at automobile mechanic villages in Ibadan, Nigeria, *International journal of physical sciences*, 6 (5), 1045-1058.

Adeloju, S. B. ve Lawal, A., 2005, Polypyrrole-based bilayer biosensor for potentiometric determination of phosphate in natural waters, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85 (9-11), 771-780.

Agarwal, K., Sharma, A. ve Talukder, G., 1990, Clastogenic effects of copper sulphate on the bone marrow chromosomes of mice in vivo, *Mutation Research Letters*, 243 (1), 1-6.

Atacan, K., Güy, N. ve Çakar, S., 2018, Preparation and antibacterial activity of solvothermal synthesized ZnFe2O4/Ag-TiO2 nanocomposite, *Sakarya University Journal of Science*, 22 (6), 1720-1726.

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.

Bond, A. M., 1980, Modern polarographic methods in analytical chemistry, CRC Press,.

Bott, A. W., 1995, Voltammetric determination of trace concentrations of metals in the environment, *Current Separations*, 14 (1), 24-30.

Chen, H., Shao, M. ve Li, Y., 2008, The characteristics of soil water cycle and water balance on steep grassland under natural and simulated rainfall conditions in the Loess Plateau of China, *Journal of hydrology*, 360 (1-4), 242-251.

Chen, S.-H., Li, Y.-X., Li, P.-H., Xiao, X.-Y., Jiang, M., Li, S.-S., Zhou, W.-Y., Yang, M., Huang, X.-J. ve Liu, W.-Q., 2018, Electrochemical spectral methods for trace detection of heavy metals: A review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 106, 139-150.

Chernoff, R., 2006, Geriatric nutrition: the health professional's handbook, Jones & Bartlett Learning,.

Chooto, P., Wararatananurak, P. ve Innuphat, C., 2010, Determination of trace levels of Pb (II) in tap water by anodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode, *Sci. Asia*, 36 (2), 143-157.

Clevenger, W., Smith, B. ve Winefordner, J., 1997, Trace determination of mercury: a review, *Critical reviews in analytical Chemistry*, 27 (1), 1-26.

Dai, X., Qiu, F., Zhou, X., Long, Y., Li, W. ve Tu, Y., 2014, Amino-functionalized MCM-41 for the simultaneous electrochemical determination of trace lead and cadmium, *Electrochimica Acta*, 144, 161-167.

Duffus, J. H., 2002, " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry*, 74 (5), 793-807.

Dutta, S., Strack, G. ve Kurup, P., 2019, Gold nanostar electrodes for heavy metal detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281, 383-391.

Edlin, G., Golanty, E. ve Brown, K. M., 2000, Essentials for health and wellness, Jones & Bartlett Learning,.

Emiru, T. F. ve Ayele, D. W., 2017, Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4 (1), 74-79.

Fort, C. I., Cotet, L. C., Vulpoi, A., Turdean, G. L., Danciu, V., Baia, L. ve Popescu, I. C., 2015, Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb (II) and Cd (II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 712-719.

Gao, F., Gao, N., Nishitani, A. ve Tanaka, H., 2016, Rod-like hydroxyapatite and Nafion nanocomposite as an electrochemical matrix for simultaneous and sensitive detection of Hg2+, Cu2+, Pb2+ and Cd2+, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 212-218.

Guo, Z., Seol, M.-L., Gao, C., Kim, M.-S., Ahn, J.-H., Choi, Y.-K. ve Huang, X.-J., 2016, Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd (II) and Pb (II) ions, *Electrochimica Acta*, 211, 998-1005.

Hilgenkamp, K., 2006, Environmental health: Ecological perspectives, Jones & Bartlett Learning,.

Hossain, M. A., Sengupta, M. K., Ahamed, S., Rahman, M. M., Mondal, D., Lodh, D., Das, B., Nayak, B., Roy, B. K. ve Mukherjee, A., 2005, Ineffectiveness and poor reliability of arsenic removal plants in West Bengal, India, *Environmental science & technology*, 39 (11), 4300-4306.

Hu, X. ve Ding, Z., 2009, Lead/cadmium contamination and lead isotopic ratios in vegetables grown in peri-urban and mining/smelting contaminated sites in Nanjing, China, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 82 (1), 80-84.

Huang, H., Chen, T., Liu, X. ve Ma, H., 2014, Ultrasensitive and simultaneous detection of heavy metal ions based on three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid electrode materials, *Analytica chimica acta*, 852, 45-54.

Hwang, G. H., Han, W. K., Park, J. S. ve Kang, S. G., 2008, Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode, *Talanta*, 76 (2), 301-308.

Kabata-Pendias, A. ve Pendias, H., 2011, Trace elements in soils and plants . Boca Raton: CRC, Taylor & Francis Group.

Karthik, R. ve Thambidurai, S., 2017, Synthesis of cobalt doped ZnO/reduced graphene oxide nanorods as active material for heavy metal ions sensor and antibacterial activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 715, 254-265.

Karvelas, M., Katsoyiannis, A. ve Samara, C., 2003, Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere*, 53 (10), 1201-1210.

Kim, M.-J., Nriagu, J. ve Haack, S., 2000, Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater, *Environmental science & technology*, 34 (15), 3094-3100.

Landner, L. ve Lindeström, L., 1999, Copper in society and in the environment, *Environmental Research Group (MFG)*, 2.

Lavado, R. S., Rodríguez, M., Alvarez, R., Taboada, M. A. ve Zubillaga, M. S., 2007, Transfer of potentially toxic elements from biosolid-treated soils to maize and wheat crops, *Agriculture, ecosystems & environment*, 118 (1-4), 312-318.

Lee, S., Oh, J., Kim, D. ve Piao, Y., 2016, A sensitive electrochemical sensor using an iron oxide/graphene composite for the simultaneous detection of heavy metal ions, *Talanta*, 160, 528-536.

Liao, J., Zhang, J., Wang, C.-Z. ve Lin, S., 2018, Electrochemical and density functional theory investigation on the differential behaviors of core-ring structured NiCo2O4 nanoplatelets toward heavy metal ions, *Analytica chimica acta*, 1022, 37-44.

Lin, Y., Gritsenko, D., Feng, S., Teh, Y. C., Lu, X. ve Xu, J., 2016, Detection of heavy metal by paper-based microfluidics, *Biosensors and Bioelectronics*, 83, 256-266.

Linder, M. C. ve Hazegh-Azam, M., 1996, Copper biochemistry and molecular biology, *The American journal of clinical nutrition*, 63 (5), 797S-811S.

Locatelli, C., Astara, A., Vasca, E. ve Campanella, V., 1999, Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf, *Environmental monitoring and assessment*, 58 (1), 23-37.

Lofts, S., 2007, Critical loads of metals and other trace elements to terrestrial environments.

Luza, S. C. ve Speisky, H. C., 1996, Liver copper storage and transport during development: implications for cytotoxicity, *The American journal of clinical nutrition*, 63 (5), 812S-820S.

Mafa, P. J., Idris, A. O., Mabuba, N. ve Arotiba, O. A., 2016, Electrochemical co-detection of As (III), Hg (II) and Pb (II) on a bismuth modified exfoliated graphite electrode, *Talanta*, 153, 99-106.

María-Hormigos, R., Gismera, M. J., Procopio, J. R. ve Sevilla, M. T., 2016, Disposable screen-printed electrode modified with bismuth–PSS composites as high sensitive sensor for cadmium and lead determination, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 767, 114-122.

McLaughlin, M. J., Parker, D. ve Clarke, J., 1999, Metals and micronutrients–food safety issues, *Field crops research*, 60 (1-2), 143-163.

Mussini, P. R., 2008, Wang J., Analytical Electrochemistry, (2006), Wiley–VCH, New York. A Volume of xvi+ 250 pages, ISBN-10: 0-471-67879-1, ISBN-13: 978-0-471-67879-3.

Muthoosamy, K., Bai, R. G., Abubakar, I. B., Sudheer, S. M., Lim, H. N., Loh, H.-S., Huang, N. M., Chia, C. H. ve Manickam, S., 2015, Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy, *International journal of nanomedicine*, 10, 1505.

Navarro-Aviñó, J. P., Alonso, I. A. ve López-Moya, J., 2007, Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas, *Revista Ecosistemas*, 16 (2).

Nguyen, P. K. Q. ve Lunsford, S. K., 2013, Square wave anodic stripping voltammetric analysis of lead and cadmium utilizing titanium dioxide/zirconium dioxide carbon paste composite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 711, 45-52.

Pathakoti, K., Manubolu, M. ve Hwang, H.-M., 2018, Nanotechnology applications for environmental industry, In: Handbook of nanomaterials for industrial applications, Eds: Elsevier, p. 894-907.

Ping, J., Wang, Y., Wu, J. ve Ying, Y., 2014, Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk, *Food Chemistry*, 151, 65-71.

Priya, T., Dhanalakshmi, N. ve Thinakaran, N., 2017, Electrochemical behavior of Pb (II) on a heparin modified chitosan/graphene nanocomposite film coated glassy carbon electrode and its sensitive detection, *International journal of biological macromolecules*, 104, 672-680.

Promphet, N., Rattanarat, P., Rangkupan, R., Chailapakul, O. ve Rodthongkum, N., 2015, An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 526-534.

Rai, R. ve Taneja, V., 1998, Production of D-amino acids using immobilized D-hydantoinase from lentil, Lens esculenta, seeds, *Applied microbiology and biotechnology*, 50 (6), 658-662.

Roberts, J. R., 1999, Metal toxicity in children, *Training manual on pediatric environmental health: Putting it into practice*.

Romero, F., Armienta, M. ve Carrillo-Chavez, A., 2004, Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapan, Mexico, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 47 (1), 1-13.

Scholz, F., Gulaboski, R., Mirčeski, V. ve Langer, P., 2002, Quantification of the chiral recognition in electrochemically driven ion transfer across the interface water/chiral liquid, *Electrochemistry communications*, 4 (8), 659-662.

Scholz, F., 2010, Electroanalytical methods, Springer.

Settle, F., 1997, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. 1997, *National Science Foundation, Arlington*.

Simeonov, L. I., Kochubovski, M. V. ve Simeonova, B. G., 2010, Environmental heavy metal pollution and effects on child mental development: Risk assessment and prevention strategies, Springer.

Simpson, A., Pandey, R., Chusuei, C. C., Ghosh, K., Patel, R. ve Wanekaya, A. K., 2018, Fabrication characterization and potential applications of carbon nanoparticles in the detection of heavy metal ions in aqueous media, *Carbon*, 127, 122-130.

Singh, B. R. ve Steinnes, E., 1994, Soil and water contamination by heavy metals, *Soil processes and water quality*, 233-272.

Takala, J., 1999, Introductory report of the International Labour Office, International Occupational Safety and Health Information Centre, Geneva, *International Labour Office*, 10.

Ting, S. L., Ee, S. J., Ananthanarayanan, A., Leong, K. C. ve Chen, P., 2015, Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions, *Electrochimica Acta*, 172, 7-11.

Valenzuela-Zapata, M. A., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O. ve Páez, A., 2002, Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe 2 O 3 and ZnFe 2 O 4, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (1-3), 177-182.

Volesky, B., 1990, Removal and recovery of heavy metals by biosorption, *Biosorption of heavy metals*, 7-43.

Waheed, A., Mansha, M. ve Ullah, N., 2018, Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: current status, challenges and future direction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 37-51.

Wang, H., Xu, R., Chen, H. ve Yuan, Q., 2018, Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped yolk-shell porous carbon microspheres and their application for Pb (II) detection in fish serum, *Journal of Solid State Chemistry*, 266, 63-69.

Wang, J., 1985, Stripping analysis: Principles, instrumentation, and applications, Vch Pub.

Wei, Y., Yang, R., Liu, J.-H. ve Huang, X.-J., 2013, Selective detection toward Hg (II) and Pb (II) using polypyrrole/carbonaceous nanospheres modified screen-printed electrode, *Electrochimica Acta*, 105, 218-223.

Yukird, J., Kongsittikul, P., Qin, J., Chailapakul, O. ve Rodthongkum, N., 2018, ZnO@ graphene nanocomposite modified electrode for sensitive and simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II), *Synthetic Metals*, 245, 251-259.

Zeng, A., Liu, E., Tan, S., Zhang, S. ve Gao, J., 2002, Stripping Voltammetric Analysis of Heavy Metals at Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Film Electrodes, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 14 (18), 1294-1298.

Zhang, X., Yang, L., Li, Y., Li, H., Wang, W. ve Ye, B., 2012, Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China, *Environmental monitoring and assessment*, 184 (4), 2261-2273.

Zhang, Z., Ji, H., Song, Y., Zhang, S., Wang, M., Jia, C., Tian, J.-Y., He, L., Zhang, X. ve Liu, C.-S., 2017, Fe (III)-based metal–organic framework-derived core–shell nanostructure: Sensitive electrochemical platform for high trace determination of heavy metal ions, *Biosensors and Bioelectronics*, 94, 358-364.

Zhou, S.-F., Wang, J.-J., Gan, L., Han, X.-J., Fan, H.-L., Mei, L.-Y., Huang, J. ve Liu, Y.-Q., 2017, Individual and simultaneous electrochemical detection toward heavy metal ions based on L-cysteine modified mesoporous MnFe2O4 nanocrystal clusters, *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 492-500.

Zhu, X., Liu, B., Hou, H., Huang, Z., Zeinu, K. M., Huang, L., Yuan, X., Guo, D., Hu, J. ve Yang, J., 2017, Alkaline intercalation of Ti3C2 MXene for simultaneous electrochemical detection of Cd (II), Pb (II), Cu (II) and Hg (II), *Electrochimica Acta*, 248, 46-57.

Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. ve Ersoz, M., 2015, An electrochemical and computational study for discrimination of d-and l-cystine by reduced graphene oxide/β-cyclodextrin, *Analyst*, 140 (1), 313-321.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Shekiba MUHAMMADY
Uyruğu	**:**	Afganistan
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	29.08.1993 Jowzjan/Afganistan
Telefon	**:**	+905530473487
Faks	**:**	
E-Posta	**:**	shekibamohammady@gmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı (İl/Ülke)**		**Bitirme Yılı**
Lise	Khadije Lisesi	(Jowzjan/Afganistan)	2010
Lisans	Jowzjan Üniversitesi	(Jowzjan/Afganistan)	2014
Yüksek Lisans	Konya Teknik Üniversitesi	(Konya/Türkiye)	2020

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2019	Konya İl Göç İdaresi Müdürlüğü	Tercüman (Farsça/Türkçe)

YABANCI DİLLER

İngilizce, Türkçe, Farsça, Paştuca, Özbekçe, Urduca

YAYINLAR

1. Hilal Demir Kivrak, Ebru Ozkan, Burak Yapıcı, Sumeyye Dogan, **Shekiba Muhammady**, Ozlem Sahin "Bimetallic Particles for Ethanol Electro-oxidation", 3rd International Hydrogen Technologies Congress, Alanya, Turkey, 15-18 March, 2018.

2. Aykut Caglar, Berdan Ulas, **Shekiba Muhammady,** Hilal Kivrak, Ozlem Sahin, "Synthesis of in-situ s doped few layer graphene by chemical vapor deposıtıon technique and their superior glucose electrooxidation activity", ISESER 25-27.05.2019 Konya, Türkiye.

3. **Shekiba Muhammady**, Keziban Atacan, Özlem Sahin, "Electrochemical determination of cadmium and lead on $ZnFe_2O_4$/rGO/GCE", ISESER 25-27.05.2019 Konya, Türkiye.