



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**EDTA VE ÇEŞİTLİ NANOYAPILAR İLE
KARBON YÜZEYLERİNİN
MODİFİKASYONU VE METAL SENSÖR
OLARAK UYGULANABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Şükriye NİLÜFER

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Ekim-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Şükriye NİLÜFER tarafından hazırlanan “*EDTA ve Çeşitli Nanoyapılar İle Karbon Yüzeylerinin Modifikasyonu ve Metal Sensör Olarak Uygulanabilirliğinin Araştırılması*” adlı tez çalışması 13/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI

.....

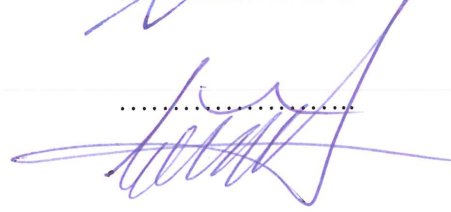
Danışman

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

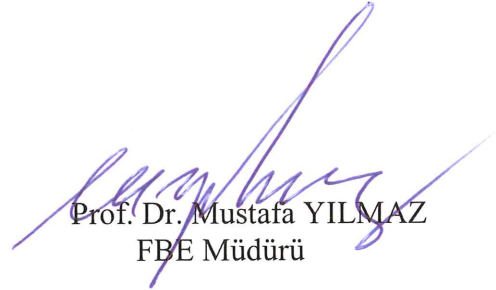
.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. İlker AKIN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 16201005 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.


Şükriye NİLÜFER

13/10/2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

EDTA VE ÇEŞİTLİ NANOYAPILAR İLE KARBON YÜZEYLERİNİN MODİFİKASYONU VE METAL SENSÖR OLARAK UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Şükriye NİLÜFER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN

2017, 48 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN
Doç. Dr. Semahat KÜÇÜKKOLBAŞI
Yrd. Doç. Dr. İlker AKIN

Bu tez çalışmasında camsı karbon elektrot yüzeyleri NaBH_4 , $(\text{COOH})_2$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varlığında sentezlenmiş şekilsel farklılıklara sahip 3 farklı bakır nanoyapı ve etilendiamin tetraasetik asit kullanılarak damlatma metodu ile modifiye edilmiş ve farklı modifiye yüzeyler bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri redoks problemler varlığında dönüşümlü voltametri tekniği, su temas açısı ölçüm tekniği, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskopisi ile karakterize edilmiş ve veriler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Modifiye yüzeylerin bakır (II) iyonlarının tayininde hassasiyet, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik, kararlılık ve seçicilik gibi karakteristik özellikleri araştırılmış ve bakır (II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyette, tekrarlanabilir, yeniden üretilebilir ve kararlı yüzeylerin hazırlanmış olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Camsı karbon elektrot, Metal tayini, Nanoyapı, Sensör, Yüzey karakterizasyonu, Yüzey modifikasyonu.

ABSTRACT

MS THESIS

**MODIFICATION OF CARBON SURFACES WITH EDTA AND DIFFERENT
NANOMATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR APPLICATIONS
AS METAL SENSOR**

Sukriye NILUFER

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yasemin OZTEKIN

2017, 48 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Yasemin OZTEKIN

Assoc. Prof. Dr. Semahat KUCUKKOLBASI

Assist. Prof. Dr. Ilker AKIN

In this thesis, glassy carbon electrode surfaces were modified by dropping method using different copper nanostructures synthesized in the presence of NaBH_4 , $(\text{COOH})_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and ethylenediamine tetraacetic acid, and different modified surfaces were used for determination of copper (II) ions. Bare and modified electrode surfaces were characterized by cyclic voltammetry technique in the presence of redox probes, contact angle measurement technique, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, and the data were compared with each other. Characteristic properties of the modified surfaces such as sensitivity, repeatability, reproducibility, stability and selectivity were investigated and it was determined that highly sensitive to copper (II) ions, reproducible, repeatable and stable surfaces were prepared.

Keywords: Glassy carbon electrode, Metal determination, Nanostructure, Sensor, Surface characterization, Surface modification.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Hoşgörüsü, samimiyeti, engin bilgisi ve tecrübesiyle yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak bana her zaman yol gösteren ve her konuda desteğini gördüğüm, değerli hocam Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN'e, yüksek lisans öğrenim süresince sevgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ü. İlknur KONAK, Öğr. Gör. Dr. Serpil KILIÇ ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına, yaşamımın her anında yanımda olan, sevgilerini ve başarıma olan inançlarını her zaman hissettiren, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen kıymetli annem Emine NİLÜFER, bir tanecik babam Atila NİLÜFER, bu dünyanın bana vermiş olduğu en güzel hediye olan kardeşim Cemre NİLÜFER'e ve tez çalışmasını 16201005 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Şükriye NİLÜFER
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM	8
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması	8
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	10
3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi	11
3.4. Farklı Şekillerdeki Bakır Nanoyapıların Sentez ve Karakterizasyonu	12
3.5. GC Elektrot Yüzeyinin Modifiye Edilmesi	12
3.6. Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu	15
3.6.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Yüzey Karakterizasyonu	15
3.6.2. Atomik Kuvvet Taramalı Mikroskopu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu	16
3.7. Bakır (II) Tayini Uygulaması	16
3.7.1. pH Optimizasyonu	17
3.7.2. Süre Optimizasyonu.....	17
3.7.3. Hassasiyet	18
3.7.4. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Karakterizasyonu	18
3.7.5. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Su Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu	18
3.7.6. Tekrarlanabilirlik	18
3.7.7. Yeniden Üretilebilirlik.....	19
3.7.8. Elektrot Kararlılığı.....	19
3.7.9. Metallerin Girişim Etkisi	20
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	21
4.1. Yalın ve Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	21
4.1.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyonu.....	21
4.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu.....	27
4.2. Bakır (II) İyonlarının Elektrokimyasal Tayini.....	29
4.2.1. pH Optimizasyonu	29
4.2.2. Süre Optimizasyonu.....	31
4.2.3. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Karakterizasyonu	32

4.2.4. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Su Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu	34
4.2.4. Hassasiyet	35
4.2.5. Elektrodun Çeşitliliğinin Artırılması ve Yeniden Üretilebilirliğinin İncelenmesi	36
4.2.6. Elektrot Tekrarlanabilirliği ve Yeniden Üretilebilirliğinin İncelenmesi	38
4.2.7. Elektrot Kararlılığının İncelenmesi	39
4.2.8. Metallerin Girişim Etkisi	40
5.1 Sonuçlar	41
5.2 Öneriler	42
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	48



SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu
BR: Britton-Robinson tampon çözeltisi
Cu⁰: Metalik bakır
Cu(NO₃)₂: Bakır (II) nitrat
CuNY: Farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar
CuNY(A): (NaBH₄) varlığında sentezlenen bakır nanoyapı
CuNY(B): (COOH)₂ varlığında sentezlenen bakır nanoyapı
CuNY(C): (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) varlığında sentezlenen bakır nanoyapı
CuNY(A)/GC: Bakır nanoyapı(A)-modifiye camsı karbon
CuNY(B)/GC: Bakır nanoyapı(B)-modifiye camsı karbon
CuNY(C)/GC: Bakır nanoyapı(C)-modifiye camsı karbon
CuNY(A)/EDTA/GC: Bakır nanopartikül(A)-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
CuNY(B)/EDTA/GC: Bakır nanopartikül(B)-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
CuNY(C)/EDTA/GC: Bakır nanopartikül(C)-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
Co(NO₃)₂: Kobalt (II) nitrat
(C₂H₅)₂Fe: Ferrosen
CH₃CN: Metil siyanür (Asetonitril)
C₆H₅Na₃O₇.2H₂O: Trisodyum sitrat dihidrat
(COOH)₂: Oksalik asit
DPV: Diferansiyel puls voltametri
EDTA: Etilendiamin tetraasetik asit
EDTA/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
EDTA/G/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-grafen-modifiye camsı karbon
EDTA/GO/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-grafen oksit-modifiye camsı karbon
EDTA/MWCNT/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-çok duvarlı karbon nanotüp-modifiye camsı karbon
EDTA/CuNY(A)/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-bakır nanopartikül(A)-modifiye camsı karbon
EDTA/CuNY(B)/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-bakır nanopartikül(B)-modifiye camsı karbon
EDTA/CuNY(C)/GC: Etilendiamin tetraasetik asit-bakır nanopartikül(C)-modifiye camsı karbon
Fe(NO₃)₃: Demir (III) nitrat
G: Grafen
GC: Camsı Karbon
GO: Grafen oksit
G/GC: Grafen-modifiye camsı karbon
G/EDTA/GC: Grafen-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
GO/GC: Grafen oksit-modifiye camsı karbon
GO/EDTA/GC: Grafen oksit-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon
K₃Fe(CN)₆: Potasyum ferrisiyanür
MWCNT: Çok duvarlı karbon nanotüp

MWCNT/EDTA/GC: Çok duvarlı karbon nanotüp-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camı karbon
MWCNT/GC: Çok duvarlı karbon nanotüp-modifiye camı karbon
NaBH₄: Sodyum borohidrit
Ni(NO₃)₂: Nikel (II) nitrat
SEM: Taramalı elektron mikroskobu
TBATFB: Tetrabütülamonyum tetrafloroborat



1. GİRİŞ

Yüzyılımızda gerek doğa bilimleri gerekse uygulamalı bilimler arasında, uygarlığı en derinden etkileyen bilim alanı içinde sayılabilen kimya, toplumsallaşma süreciyle yaşattır. İnsanlar ilkçağdan beri, doğayı tanımaya çalışmışlar, hayatta kalmanın, daha iyi yaşam koşullarında yaşamının yollarını araştırıp, günlük hayattaki mücadeleleri sonucu bilgi birikimine sahip olmuşlar ve bu bilgi birikimleri sayesinde bilimi oluşturmuşlardır. Uygulamaya yönelik bilimsel çalışmalar sonucu, insan hayatını kolaylaştıran ürünler üretilmeye başlanmıştır. Fiziksel evrende yer alan ya da alabilecek maddelerin temel yapılarını, bileşimlerini, dönüşümlerini, çözümüleme ve büyük ölçekli üretim yöntemlerini araştıran bilim olarak tanımlayabileceğimiz kimya; çeşitli gelişim evreleri geçirerek kavramları ve yöntemleri ile meteorolojiden kozmolojiye, psikolojiden paleontolojiye, felsefeden müziğe tüm insan uğraşları içinde rastlanabilen bir yaygınlık kazanmıştır.

Bilim ile karşılıklı etkileşim içerisinde olan “teknoloji”; günümüzde etkin biçimde kullanılan veri paylaşımının keşiflere yön vermesinin bir parçası olarak tanımlanabilmektedir. Bilimdeki gelişme teknolojiye gelişmeyi sağladığı gibi teknolojiye de bilimsel gelişmeyi desteklemektedir. Bu etkileşim sonucu artan nüfusun taleplerini karşılamaya çalışan teknolojik gelişmelerin yanı sıra bunların neden olduğu sağlık ve de ekolojik soruların ekonomik ve etik değerlere uygun araştırılması ve önlenmeleri konusunda çözümler üretilmesi de günümüzde ön plana çıkmıştır. Dolayısıyla teknolojiye gelişme, analitik tayin ve kontrol yöntemlerinin gelişim yönünü de etkilemiştir.

Analiz edilen türün varlığı ve konsantrasyonu hakkında bilginin hızlı ve güvenilir bir şekilde alınabilmesi insan hayatında büyük önem taşımaktadır. Bilimsel çalışmalarda kimyasal tayinlerde; kromatografi, spektrofotometri, kütle spektrometri, titrimetri gibi birçok analitik metot ve teknik kullanılıyor olmasına rağmen, bu metotların genellikle uzun zaman alıyor olmaları, düşük hassasiyet göstermeleri ve çok masraflı olmaları göz önüne alındığında, elektrokimyasal metotlar bir adım öne çıkmaktadır (Zhao ve ark., 2010; Oztekin ve ark., 2011a; Oztekin ve ark., 2011b; Deng ve ark., 2015; Leniart ve ark., 2016; Xu ve ark., 2016). Dolayısıyla elektrokimyasal sensörler pek çok sayıda maddenin tayinine imkân vererek uygulamalarıyla hayatımızın birer parçası olmuştur (Laramie ve ark., 2016; Luo ve ark., 2017; Nakadegawa ve ark.,

2017; Singh ve Park, 2017; Zhang ve ark., 2017). Metallerin seviyesinin sağlık açısından önemi göz önüne alındığında elektroanalitik kimya temelli kimyasal sensörler üzerine yapılan çalışmalara olan ilgi günden güne artmaktadır (Hevia ve ark., 2015; Lin ve ark., 2015; Lee ve ark., 2016; Kaushik ve ark., 2017; Wu ve ark., 2017). Metaller arasında yer alan bakırın vücudumuza yeterince alınmaması; kansızlık, vücut direncinin azalması, güçsüzlük, çarpıntı gibi problemlere yol açmakta ve ayrıca bağışıklık sistemini yavaşlatmaktadır. Bakırın aşırı dozda alınması, kanser riskini büyük oranda arttırmakta ve özellikle karaciğer ve beyin etkilendiği ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir (Mattie ve ark., 2008; Demir ve ark., 2011; Chaiyo ve ark., 2013; Ishida ve ark., 2013; Zhou ve ark., 2016).

Bakır (II) iyonlarının elektrokimyasal analizi için; camısı karbon (Oztekin ve ark., 2011b; Chaisiwamongkhol ve ark., 2017; Li ve ark., 2017; Yi ve ark., 2017), grafit (Heydari ve ark., 2016; Khataee ve ark., 2017; Li ve ark., 2017; Zelinsky ve Pirogov, 2017), karbon pasta (Nezhadali ve Sadeghzadeh, 2016; Ghaedi ve ark., 2017; Tanuja ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2017) ve platin (El Harmoudi ve ark., 2012; Briega-Martos ve ark., 2017; Cardenas ve ark., 2017) gibi çeşitli elektrotlar kullanılmıştır. Karbon elektrotlar arasında yer alan camısı karbon elektrotlar; inertliğine, düşük elektriksel direncine ve zemin akımına, geniş potansiyel aralığına, kolay üretimine, yenilenebilen yüzeyine ve düşük maliyetine bağlı olarak birçok avantaja sahip olmasından dolayı bakır (II) iyonlarının tayini için daha çok tercih edilmektedir (Oztekin ve ark., 2010a; Canales ve ark., 2016; Dorraji ve Jalali, 2016; Leniart ve ark., 2016). Bunun yanı sıra, camısı karbon elektrotlar; çeşitliliğini artırma ve de yüzeyi amacımıza göre hazırlama şansı yaratması nedeniyle yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir (Zhou ve ark., 2015; Chiavazza ve ark., 2016; Sharma ve ark., 2016; Li ve ark., 2017; Yi ve ark., 2017). Modifiye edilmiş elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış, modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlardır ve elektrokimyadaki aktif araştırma alanlarından birisidir (Dultz ve ark., 2016; Echeverría ve ark., 2016; Zhou ve ark., 2016; Buoro ve ark., 2017; Zhang ve ark., 2017). Modifiye elektrotların kullanılmasıyla gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının kantitatif tayini bilimsel çalışmalarda yerini almıştır (Oztekin ve ark., 2010a; Dai ve ark., 2014; Dedelaite ve ark., 2015; Lin ve ark., 2015). Bu amaç doğrultusunda fitikasit-polipirol (Wang ve ark., 2017), antimon film (Ashrafi ve Vyřas, 2012), altın nanopartikül (Fu ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014; Wan ve ark., 2015),

çok duvarlı karbon nanotüp (Lin ve ark., 2013; Heydari ve ark., 2016), grafen (Luo ve ark., 2012; Xie ve ark., 2015; Xing ve ark., 2016), tirozin gümüş nanoyapılar (Contino ve ark., 2016) ve altın/çinko oksit nanopartikül (Xu ve ark., 2016) gibi çeşitli nanoyapılar kullanılmıştır.

Yalın GC elektrot yüzeyinin modifikasyonu sayesinde metal tayini uygulamalarında gelecekte gelişmelere ön olabileceğine inanılan bu tez çalışmasında camsı karbon elektrot yüzeyleri Dr. Khatoon ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar ve etilendiamin tetraasetik asit kullanılarak damlatma metodu ile modifiye edilmiş ve farklı modifiye yüzeyler bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmıştır (Khatoon ve ark., 2013). Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri dönüşümlü voltametri tekniği ve atomik kuvvet taramalı mikroskobu (AFM) ile karakterize edilmiştir. Yüzeyde bakır (II) iyonlarının varlığı alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve ölçülen su temas açıları ile desteklenmiştir. Elektrokimyasal tayinde tasarlanan sensörün hassasiyet, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik, kararlılık ve seçicilik gibi karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında farklı şekillerdeki bakır nanoyapıların uygulamadaki etkisinin incelenmiş olması açısından özgün bir değere sahiptir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ashrafi ve Vytrás, (2012) “*New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes*” başlıklı çalışmalarında antimon kullanarak karbon pasta elektrot yüzeyini modifiye etmişlerdir. Anodik sıyırma voltametri tekniğini kullanarak -0,1/0,4 V potansiyel aralığında, 0,01 M HCl tampon çözeltisi ortamında bakır (II) iyonlarının tayinini modifiye yüzeyde gerçekleştirmişler ve tayin sınırını 1,10 ppb olarak hesaplamışlardır. Elde edilen veriler modifiye yüzeyin nehir su numunelerindeki bakır (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal analizlerden elde edilen verileri indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri tekniğine ait veriler ile karşılaştırmış ve sonuçların benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Chaiyo ve arkadaşları, (2013) “*Highly sensitive determination of trace copper in food by adsorptive stripping voltammetry in the presence of 1,10-phenanthroline*” başlıklı çalışmalarında 1,10-fenantrolin kullanarak camı karbon elektrot yüzeyini modifiye etmişlerdir. Kare dalga anodik sıyırma voltametri tekniğini kullanarak -0,2/0,4 V potansiyel aralığında, bakır (II) iyonlarının tayinini modifiye yüzeyde gerçekleştirmişler ve tayin sınırını $0,0185 \text{ ngmL}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Elde edilen veriler modifiye yüzeyin gıda numunelerindeki bakır (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal analizlerden elde edilen verileri indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri tekniğine ait veriler ile karşılaştırmış ve sonuçların benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Dai ve arkadaşları, (2014) “*Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper (II) determination*” başlıklı çalışmalarında amino-fonksiyonlu gözenekli silika ($\text{NH}_2\text{-MCM-41}$) kullanarak camı karbon elektrot yüzeyini modifiye etmişler ve hazırlanan modifiye yüzeyleri X-ışını difraktometrisi, fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi ve geçirmeli elektron mikroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Anodik sıyırma voltametri tekniğini kullanarak -0,4/0,4 V potansiyel aralığında, 0,2 M pH'ı 4,0 olan asetik asit tampon çözeltisi ortamında bakır (II) iyonlarının tayinini modifiye yüzeyde gerçekleştirmişler ve tayin sınırını 0,9 ng/L olarak hesaplamışlardır. $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$ -modifiye camı karbon elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir. Elektrokimyasal analizlerden elde edilen verileri indüktif eşleşmiş plazma-optik

emisyon spektrometri tekniğine ait veriler ile karşılaştırmış ve sonuçların benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Fan ve arkadaşları, (2017) “*Determination of copper (II) ion in food using an ionic liquids-carbon nanotubes-based ion-selective electrode*” başlıklı çalışmalarında karbon nanotüp esaslı iyon seçici elektrot kullanarak bakır (II) iyonlarının analizini gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınır değerini $7.9 \times 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$ olarak hesaplamışlar ve karbon nanotüp-modifiye camı karbon elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyet ve seçicilik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Elektrokimyasal analizlerden elde edilen verileri grafit-fırın atomik absorpsiyon spektrometre tekniğine ait veriler ile karşılaştırmış ve sonuçların benzerlik gösterdiğini rapor etmişlerdir. Gıda numulerinde bakır (II) iyonlarının analizlerinde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Lee ve arkadaşları, (2015) “*Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals*” başlıklı çalışmalarında kalay nanopartikül ve grafen oksit kullanarak karbon elektrot yüzeyini damlatma metodu ile modifiye etmişler ve kare dalga anodik sıyırma tekniğini kullanarak -1,0/0,2 V potansiyel aralığında, 0,1 M pH’ı 5,0 olan asetat tampon çözeltisi ortamında kadmiyum (II), kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının tayinini modifiye yüzeyde gerçekleştirmişlerdir. Gözlenebilme sınır değerlerini sırasıyla 0,63 nm, 0,60 nm ve 0,52 nm olarak hesaplamışlardır. Elde edilen veriler modifiye yüzeyin çevresel ve biyolojik numunelerinde kadmiyum (II), kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu göstermiştir.

Oztekin ve arkadaşları, (2010a) “*Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper(II)*” başlıklı çalışmalarında camı karbon elektrot yüzeyini susuz ortamda poli-4-nitroanilin maddesi ile modifiye etmişler, modifiye yüzeydeki poli-4-nitroanilin tabakasına ait nitro gruplarını asidik ortamda elektrokimyasal olarak indirgemişler ve bütün yüzeyleri karşılaştırmalı olarak bakır (II) iyonlarının tayini için kullanmışlardır. Yüzeyin elektrokimyasal olarak modifikasyonu için optimum şartları +0,9/+1,4 V potansiyel aralığı, 100 mV/s tarama hızı ve 100 döngü sayısı olarak belirlemişlerdir. Yüzeydeki nitro gruplarının indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak -0,1/-0,8 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı gerçekleştirilmiştir. Yüzeyler nitrilotriasetik asit çözeltisi ile muamele edilmiş

ardından bütün yüzeylerin bakır (II) iyonlarına karşı hassasiyeti potansiyometrik generik puls tekniği ile incelenmiştir. Modifiye yüzey kullanılarak yapılan bakır (II) iyonlarının belirlenmesinde tayin limiti ise 0.5×10^{-12} M olarak hesaplamışlardır. Elde edilen veriler modifiye yüzeylerin atık sulardaki bakır (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu göstermiştir.

Oztekin ve arkadaşları, (2011b) “*Polphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection*” başlıklı çalışmalarında camsı karbon elektrot yüzeylerini polifenol türevlerinden luteolin ve kaemferolün sulu ortamda elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu modifiye etmişler, modifiye yüzeyleri dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize etmişler ve modifiye elektrot yüzeylerinin bakır (II) iyonları ile etkileşimini diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Gözlenebilme sınır değerini 1.0×10^{-11} M olarak hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlardan her iki yüzeyin yüksek tekrarlanabilirlik ve kararlılıkla bakır (II) iyonlarına karşı hassasiyet gösterdiğini, kadmiyum (II) ve kurşun (II) iyonlarının varlığında yeterli seçicilikte olduğu rapor etmişlerdir.

Shin ve arkadaşları, (2011) “*Ion-exchange adsorption of copper (II) ions on functionalized single-wall carbon nanotubes immobilized on a glassy carbon electrode*” başlıklı çalışmalarında camsı karbon elektrot yüzeyini tek duvarlı karbon nanotüple modifiye ederek bakır (II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Bakır (II) iyonlarının tayinini anodik sıyırma voltametri tekniği kullanarak 0,3/0,45 V potansiyel aralığında 0,04 M pH’ı 5,2 olan tampon çözeltisi ortamında gerçekleştirmişlerdir. Bakır (II) iyonlarının tayininde lityum, sodyum ve potasyum iyonlarının girişim etkilerinin sırası ile lityum>sodyum~potasyum şeklinde olduğunu ve modifiye yüzeyin bakır (II) iyonlarına karşı yüksek seçicilikte olduğunu rapor etmişlerdir.

Wan ve arkadaşları, (2015) “*Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination lead and copper*” başlıklı çalışmalarında serigrafialtın elektrot yüzeyini altın nanopartikül ile modifiye ederek hazırlanan modifiye yüzeyi -0,2/0,6 V potansiyel aralığında, asetat tampon çözeltisi ortamında anodik sıyırma voltametri tekniği ile kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Gözlenebilme sınır değerlerini sırasıyla 0,154 ppb ve 0,084 ppb olarak hesaplamış ve modifiye elektrot yüzeyinin kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyet gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Wang ve arkadaşları, (2017) “*Determination of copper ions using a phytic acid/polypyrrole nanowires modified glassy carbon electrode*” başlıklı çalışmalarında camsı karbon elektrot yüzeyini fitik asit/polipirol ile modifiye ederek bakır (II) iyonlarının tayininde kullanmışlardır. Anodik sıyırma voltametri tekniğini kullanarak -0,5/0,5 V potansiyel aralığında, 0,01 M pH'ı 4,0 olan asetik asit tampon çözeltisi ortamında bakır (II) iyonlarını tayinini modifiye yüzeyde gerçekleştirmişler ve gözlenebilirlik sınırı değerini $0,9 \mu\text{L}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Elde edilen veriler modifiye yüzeyin su numunelerindeki bakır (II) iyonlarının tayini için uygun olduğunu göstermiştir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması karbon yüzeylerinin sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar ve etilendiamin tetraasetik asit ile modifiye edilmesini, yalın ve modifiye yüzeylerin karakterizasyonunu ve farklı modifiye yüzeylerin bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmasını kapsamaktadır. Tasarlanan metal sensörün hassasiyet, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik, kararlılık ve seçicilik gibi karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla araştırma süresince uygulanan materyal ve yöntem aşağıda detayları ile verilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltilerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında yüzeylerin hazırlanması, karakterize edilmesi ve uygulamalarının yapılması aşamalarında çeşitli kimyasal maddeler temin edildikleri şekilde ya da ön işlemlerden geçirilerek kullanılmıştır. Bu doğrultuda çalışma boyunca kullanılan kimyasallar, marka ve kullanım amaçları ile birlikte Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kimyasallar, marka ve kullanım amaçları

Kimyasal	Marka	Kullanım Amacı
Grafen	Sigma-Aldrich, 797774	Yüzey modifikasyonu
Grafen Oksit	Sigma-Aldrich, 763713	Yüzey modifikasyonu
Çok Duvarlı Karbon Nanotüp	Sigma-Aldrich, 724769	Yüzey modifikasyonu
Etilendiamin Tetraasetik Asit	Merck, %98,0	Yüzey modifikasyonu
Aktif Karbon	Darco	Asetonitrilde adsorban olarak
Asetonitril	Sigma-Aldrich, %100,0	Çözücü
Sodyum Hidroksit	Merck, pure	pH ayarlama
Hidroklorik Asit	Merck, %37,0	pH ayarlama
Borik Asit	Merck, %99,5-100,5	Tampon hazırlama
Fosforik Asit	Merck, %85,0	Tampon hazırlama
Asetik Asit	Merck, %96,0	Tampon hazırlama
Potasyum Klorür	Sigma-Aldrich, %99,0	Tampon hazırlama, çözücü ve elektrolit
Potasyum Ferrisiyanür	Aldrich, %99,99	Redoks prob

Tetrabütülamonyum tetrafloroborat	Aldrich, %99,0	Elektrolit
Ferrosen	Aldrich, %98,0	Redoks prob
Bakır (II) Nitrat	Merck, %99,5	Analit
Kobalt (II) Nitrat	Merck, %99,0	Analit
Nikel (II) Nitrat	Merck, %99,0	Analit
Demir (III) Nitrat	Merck, %99,0-101,0	Analit

Bunun yanı sıra pH metrenin kalibrasyonunda pH'ı 4,0; 7,0 ve 10,0 olan ticari tampon çözeltiler (WTW) ve gerek elektrokimyasal analizlerde gerekse çözeltilerin hazırlanmasında Britton-Robinson tampon çözeltisi kullanılmıştır.

- Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi hazırlanırken 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL %85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp hacim saf su ile litreye tamamlanmış ve ortamın iyonik şiddetinin sabit tutulması amacıyla ortama konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde potasyum klorür eklenmiştir. Hazırlanan BR tampon çözeltisi üzerine uygun hacimlerde 0,2 M sodyum hidroksit ve/veya 0,2 M hidroklorik asit ilave edilerek farklı pH değerlerine ayarlamalar yapılmıştır.

- Ticari olarak alınan grafen (G), grafen oksit (GO) ve çok duvarlı karbon nanotüplere (MWCNT) ait çözeltiler 1,0 mg/mL olacak şekilde saf suda hazırlanmıştır. Dr. Khatoon ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar çözelti ortamında temin edildiğinden aynı şekilde kullanımlarına devam edilmiştir (Khatoon ve ark., 2013).

- Yüzey modifikasyonunda kullanılmak üzere 1,0 M etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) çözeltisi hazırlamak için; 7,306 g EDTA bir miktar saf suda çözülmüş ve sonrasında saf su ile hacim 25 mL'ye tamamlanmıştır.

- Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmak üzere 1,0 mM potasyum ferrisiyanür ($K_3Fe(CN)_6$) çözeltisi hazırlamak için; 0,0165 g $K_3Fe(CN)_6$ pH'ı 2,0 olan BR tampon çözeltisinde çözülmüş ve sonrasında hacim ilgili tampon çözelti ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

- Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan bir diğer elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılmak üzere 1,0 mM Ferrosen ($(C_2H_5)_2Fe$) çözeltisi hazırlamak için; 0,0093 g $(C_2H_5)_2Fe$ 0,1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrilde (CH_3CN) çözülmüş ve sonrasında hacim ilgili çözelti ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. Çözücü olarak kullanılan asetonitril çalışmada kullanımından önce 20

gün süreyle aktif karbonla bekletilmiş, mavi bantlı süzgeç kâğıdından adi süzme sistemi ile süzölmüş ve en son filtre enjektöründen geçirilerek kullanılmıştır.

- Hazırlanan yüzeylere ait metal sensör uygulamasını yapmak üzere farklı pH değerlerine (1,0-10,0) sahip BR tampon çözeltisinde 10,0 mM olacak şekilde stok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi hazırlanmıştır.

- Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamasını yapmak üzere pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda (10,0-0,0005 mM) olacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ stok çözeltileri hazırlanmıştır.

- Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamasında girişim etkisini araştırmak üzere pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde 10,0 mM olacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve/veya $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Bu tez çalışması, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yapılan elektrokimyasal analizlerde elektrokimyasal tekniklerin uygulanması amacıyla Gamry Reference 3000 potantiyostat/galvonostat/ZRA cihazı kullanılmıştır.

Hücre sistemi olarak; çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi kullanılmıştır. BAS hücre sisteminin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için %99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılabilmektedir. C3 hücre sisteminde camı karbon (BAS Model MF-2012) çalışma elektrodu, platin tel (Pt) (BAS model MW-1032) yardımcı elektrot, sulu ortamlarda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ (BAS model MF-2052) ve susuz ortamlarda ise içerisinde CH_3CN 'de 10 mM AgNO_3 ve 100 mM TBATFB olacak şekilde hazırlanmış dolgu çözeltisiyle doldurulmuş Ag/Ag^+ elektrotları (BAS model MF-2062) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

- Tez çalışmalarında kullanılacak olan çözeltilerin hazırlanmasında tartım işlemleri AND GR Analytical Balance marka tartı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- pH ölçümleri, JENWAY 3010 model pH metre ile yapılmıştır.
- Camsı karbon elektrot yüzeyini temizlemek ve bazı maddeleri çözmek için BANDELIN marka RK 100 model sonikatör kullanılmıştır.
- Yüzeyleri karakterize etmek amacıyla yüzeylerin üç boyutlu görüntülenmesi NT-MDT marka Ntegra Solaris model Atomik Kuvvet Mikroskobu; su temas açısı ölçüm analizleri FM40MK2 model, Krüss Easy Drop cihazı ve yüzeylerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesi Zeiss Evo Is10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu; elektrot yüzeylerinin nanoölçekte topografik incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir.
- Tez çalışması süresince yapılan çalışmalarda kullanılan cihazların kalibrasyonu periyodik aralıklarla yapılmıştır.

3.3. Çalışmada Kullanılan Elektrot Yüzeyinin Temizlenmesi

Elektrokimyasal analizlerde; elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olmaması durumunda pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelmekte ve bu da analiz sonucunu olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden elektrot yüzeyinin temizliği önem arz etmektedir (Oztekin ve ark., 2010a; Oztekin ve ark., 2010b; Oztekin ve ark., 2011b) Elektrot yüzeyinin analizden önce temizlemedeki amaç elektron transferini engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılmasını ve buna bağlı olarak analiz sonuçlarının doğru ve güvenilir çıkmasını sağlamaktır. Bu amaçla; çalışma elektrodu olarak kullanılan GC elektrot yüzeyi saf su ile yıkandıktan sonra, sırasıyla kadife yüzeylere uygulanmış 0,30 ve 0,05 μm boyutlarına sahip süspansiyon şeklindeki alümina tozları ile eşit sayıda dairesel hareketlerle parlak ve düzgün hale getirilerek temizlenmiştir. Burada farklı boyuttaki alümina tozlarının karışmaması önemlidir. Bu nedenle alümina tozu ile temizlenen elektrot yüzeyindeki alümina tozları yüzeyin saf su ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmış ve yüzey saf suda 3 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar ise yüzeyin asetonitrilde 3 dakika sonikasyon işlemi sonucunda uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.

Voltametrik ölçümlere başlamadan önce çalışma elektrotlarının yeterince temizlenip temizlenmediğini ve sulu ya da susuz ortam referans elektrotlarının ölçümlerinin ne derece doğru olduğunu kontrol etmek üzere; sulu ortamda 1,0 mM

$K_3Fe(CN)_6$ çözeltisi ile negatif tarama ve susuz ortamda ise 1,0 mM $(C_2H_5)_2Fe$ çözeltisi ile pozitif tarama sonucu yüzey testleri yapılmıştır. Bu işlem elektrot kalibrasyonu olarak adlandırılıp ve çalışmada belirli aralıklarla tekrarlanmıştır.

3.4. Farklı Şekillerdeki Bakır Nanoyapıların Sentez ve Karakterizasyonu

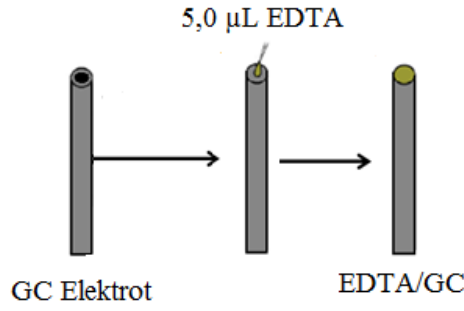
Yüzey modifikasyonunda kullanılmak üzere; farklı şekillerdeki bakır nanoyapıların sentezleri Dr. Khatoon ve arkadaşları tarafından şu şekilde yapılmıştır: İndirgenme maddeleri ($NaBH_4$; $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ veya $(COOH)_2$) manyetik bir karıştırıcı üzerinde $85^\circ C$ 'de 10 dakika karıştırılmış üzerine 50 mL gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Renk değişikliği meydana geldikten sonra reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika daha karıştırma işlemine devam edilip, indirgenme oranı artırılmıştır. Sentezlenen farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar UV-Vis spektroskopisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu ve zeta potansiyel ölçüm cihazları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler Dr. Khatoon ve arkadaşları tarafından 2013 yılında Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies adlı uluslararası konferansta paylaşılmıştır (Khatoon ve ark., 2013). Sentezlenen farklı şekillere sahip bakır nanoyapılar bu tez çalışmasında aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

- ($NaBH_4$) varlığında sentezlenen bakır nanoyapı : CuNY(A)
- $(COOH)_2$ varlığında sentezlenen bakır nanoyapı : CuNY(B)
- $(C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O)$ varlığında sentezlenen bakır nanoyapı : CuNY(C)

3.5. GC Elektrot Yüzeyinin Modifiye Edilmesi

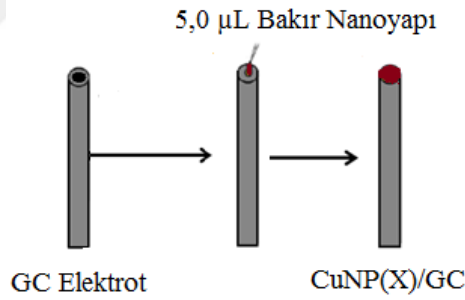
Bu çalışma; damlatma tekniği ile hazırlanan modifiye elektrot yüzeylerinin bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmasına dair analizleri ve verileri içermektedir. Tasarlanan modifiye elektrotlar 16 çeşit olup, hazırlık aşamaları aşağıda verilmiştir:

- Yalın GC yüzeyine her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez EDTA çözeltisinin (1,0 M) damlatılmasıyla ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumamasının ardından yapılmasına dikkat edilerek etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camı karbon (EDTA/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.1.). EDTA çözeltisine ait her bir damla için kuruma süresi 19 dakika olarak belirlenmiştir.



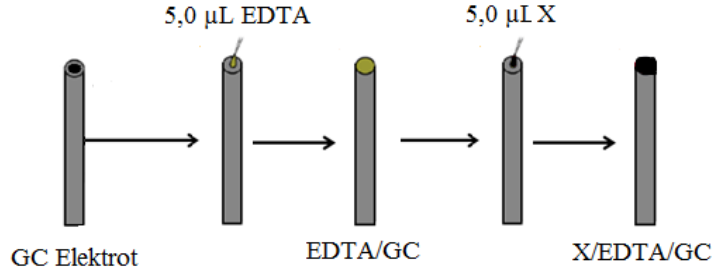
Şekil 3.1. Damlatma yöntemi ile elde edilen EDTA/GC elektrot

- Yalın GC yüzeyine her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez CuNY(X) çözeltisinin damlatılması ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurummasının ardından yapılmasına dikkat edilerek bakır nanoyapı(X)-modifiye camı karbon (CuNP(X)/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.2.). CuNY(X) çözeltisine ait her bir damla için kuruma süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.



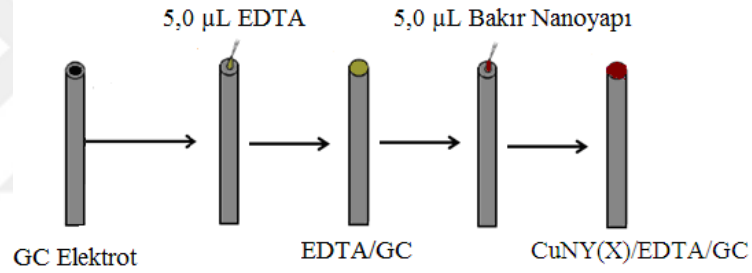
Şekil 3.2. Damlatma yöntemi ile elde edilen CuNP(X)/GC elektrot; X=A, B veya C

- EDTA/GC yüzeye her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez X (G, GO veya MWCNT) süspansiyonunun (10 mg/mL) damlatılması ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurummasının ardından yapılmasına dikkat edilerek X-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camı karbon (X/EDTA/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.3.). X süspansiyonuna ait her bir damla için kuruma süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.



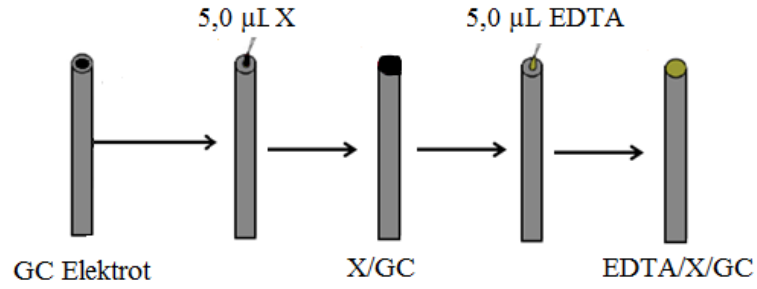
Şekil 3.3. Damlatma yöntemi ile elde edilen X/EDTA/GC elektrot; X=G, GO veya MWCNT

• EDTA/GC yüzeye her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez CuNY(X) çözeltisinin damlatılmasıyla ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumasının ardından yapılmasına dikkat edilerek bakır nanoyapı(X)-etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camısı karbon (CuNY(X)/EDTA/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.4.). CuNY(X) çözeltisine ait her bir damla için kuruma süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.



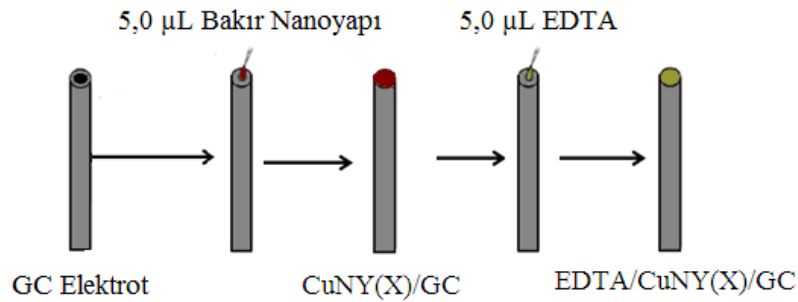
Şekil 3.4. Damlatma yöntemi ile elde edilen CuNY(X)/EDTA/GC elektrot; X=A, B veya C

• Yalın GC yüzeyine her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez X (G, GO veya MWCNT) süspansiyonunun (10 mg/mL) damlatılmasıyla ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumasının ardından yapılmasına dikkat edilerek X-modifiye camısı karbon (X/GC) elektrot hazırlanmıştır. X süspansiyonuna ait her bir damla için kuruma süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir. X/GC yüzeye her defasında 5,0 μL hacimde olmak üzere 2 kez EDTA çözeltisinin (1,0 M) damlatılmasıyla ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumasının ardından yapılmasına dikkat edilerek etilendiamin tetraasetik asit-X-modifiye camısı karbon (EDTA/X/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.5.). EDTA çözeltisine ait her bir damla için kuruma süresi 19 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Damlatma yöntemi ile elde edilen EDTA/X/GC elektrot; X=G, GO veya MWCNT

• CuNY(X)/GC yüzeye her defasında 5,0 μ L hacimde olmak üzere 2 kez EDTA çözeltisinin (1,0 M) damlatılmasıyla ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurumasının ardından yapılmasına dikkat edilerek etilendiamin tetraasetik asit-bakır nanoyapı(X)-modifiye camsı karbon (EDTA/CuNY(X)/GC) elektrot hazırlanmıştır (Şekil 3.6.). EDTA çözeltisine ait her bir damla için kuruma süresi 19 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Damlatma yöntemi ile elde edilen EDTA/CuNY(X)/GC elektrot; X=A, B veya C

3.6. Yalın ve Modifiye Yüzeylerin Karakterizasyonu

Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri dönüşümlü voltametri tekniği ve atomik kuvvet taramalı mikroskobu ile karakterize edilmiş, elde edilen veriler birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

3.6.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Yüzey Karakterizasyonu

Yalın ve modifiye elektrotlar redoks proplar varlığında elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiştir. Yalın ve modifiye elektrotların $K_3Fe(CN_6)$ ve $(C_2H_5)_2Fe$ redoks problemlerinde sırasıyla $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ ve $Ag/AgNO_3$

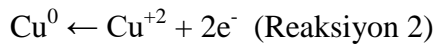
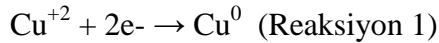
referans elektrotlarına karşı Pt yardımcı elektrot varlığında voltamogramları kaydedilmiş ve veriler pik potansiyel farkları ve akım değerleri açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

3.6.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu

Yalın, EDTA/CuNY(A)GC, EDTA/CuNY(B)GC ve EDTA/CuNY(C)GC yüzeylerinin AFM ile atomik çözünürlükte 3 boyutlu yüzey haritaları çıkartılmış ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

3.7. Bakır (II) Tayini Uygulaması

EDTA/GC elektrodunun bakır (II) iyonlarının tayininde uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla EDTA/GC elektrot 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiş ve bakır (II) iyonlarının yüzeydeki EDTA ile etkileşimi sonucu elde edilen yüzey; $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ şeklinde tanımlanmıştır. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmış ve hazırlanan yüzey $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ şeklinde tanımlanmıştır (Reaksiyon 1). $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan metalik bakırlar anodik sıyırma yöntemi ile yüzeyden sıyrılmıştır. Bu işlem, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu gerçekleştirilmiş ve hazırlanan yüzey $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ şeklinde tanımlanmıştır (Reaksiyon 2).



Tüm modifiye elektrotlar için bakır (II) tayini uygulamasını yapabilmek amacıyla bu prosedür uygulanmıştır. İlgili elektrotların kod olarak kısaltmaları Şekil 3.1.-3.6. arasında hazırlanışları anlatılmış olan sistematikler baz alınarak yapılmıştır.

3.7.1. pH Optimizasyonu

EDTA/GC elektrodunun bakır (II) iyonlarının tayininde uygulanabilirliğine dair 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin pH değerinin bakır (II) iyonlarının tayinine etkisini değerlendirebilmek amacıyla EDTA/GC elektrot pH'ı 1,0-10,0 olan BR tampon çözeltilerinde hazırlanmış 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 1,0-10,0 olan BR tampon çözeltilerinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan metalik bakırlar anodik sıyırma yöntemi ile yüzeyden sıyrılmıştır. Bu işlem, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 1,0-10,0 olan BR tampon çözeltileri içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu gerçekleştirilmiştir. Bakırın anodik sıyırma voltamogramındaki pik akım yüksekliklerinin çözücünün farklı pH değerleri ile ilişkisi incelenmiş ve en yüksek pik akım değerine ulaşılan pH değeri tespit edilmiştir.

3.7.2. Süre Optimizasyonu

EDTA/GC elektrodun 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde bekletilme süresinin bakır (II) iyonlarının tayinine etkisini değerlendirebilmek amacıyla EDTA/GC elektrot pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisindeki 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 ve 120 dakika bekletilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu diferansiyel puls voltamogramları kaydedilmiştir. Böylelikle, bakırın anodik sıyırma voltamogramındaki pik akım yükseklikleri ile bekletilme süreleri arasındaki ilişki incelenmiş ve en yüksek pik akım değerine ulaşılan bekletilme süresi tespit edilmiştir.

3.7.3. Hassasiyet

EDTA/GC elektrot pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisindeki 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 ve 20,0 mM konsantrasyon değerlerine sahip $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde bekletilmiştir. Yüzeyde biriken bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltilerinde içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu diferansiyel puls voltamogramları kaydedilmiş ve veriler $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin farklı konsantrasyonlarına karşı oluşan akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle değerlendirilmiştir.

3.7.4. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu

Yalın, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerinin SEM ile görüntüleri alınarak yüzeylerin morfolojik yapıları incelenmiş ve elde edilen sonuçların birbirleriyle karşılaştırılması yapılarak değerlendirilmiştir.

3.7.5. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Su Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Yalın, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerinin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğunun belirlenmesi amacıyla saf su ile su temas açıları ölçülmüştür. Otomatik şırınga yardımıyla su damlası aktif yüzeyin tam ortasına gelecek şekilde ölçüm yapılmıştır. Elde edilen su temas açısı ölçüm sonuçları ile yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğu tespit edilmiş ve yüzeylerin birbirleriyle karşılaştırılması yapılarak değerlendirilmiştir.

3.7.6. Tekrarlanabilirlik

Bakır (II) iyonlarının tayininde EDTA/GC elektrodun tekrarlanabilirliğini incelemek amacıyla EDTA/GC elektrot pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisindeki

10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulslar uygulanmış ve diferansiyel puls voltamogramı kaydedilmiştir. Bu işleme tabi tutulan modifiye elektrot yüzeyi bakır metali ve iyonlarından arındırılarak tekrar 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine daldırılmış, yüzeyde biriken bakır (II) iyonları elektrokimyasal olarak metalik bakıra indirgenmiş ve anodik sıyırma voltametri tekniği ile yüzeyden sıyrılmıştır. Sırasıyla bu işlemlerin 5 kez tekrarlanması sonucu elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarına ait pik akımları değerlendirilmiştir.

3.7.7. Yeniden Üretilirlik

Bakır (II) iyonlarının tayininde EDTA/GC elektrodun yeniden üretilebilirliğini incelemek amacıyla hazırlanan 3 farklı EDTA/GC elektrot sırasıyla pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisindeki 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarına ait pik akımları istatistiksel hesaplamalar yapılarak değerlendirilmiştir.

3.7.8. Elektrot Kararlılığı

Bakır (II) iyonlarının tayininde EDTA/GC elektrodun kararlılığını incelemek amacıyla hazırlanan EDTA/GC yüzeylerinden birincisi açık ortamda, ikincisi saf suda ve üçüncüsü pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde 12 saat ve sonrasında 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmişlerdir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeylerinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel

uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmeleri sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrotlarına pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarına ait pik akımları değerlendirilmiştir.

3.7.9. Metallerin Girişim Etkisi

EDTA/GC elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarının tayinindeki etkinliği nikel (II), demir (III) ve kobalt (II) iyonlarının varlığında araştırılmıştır. Bunun için EDTA/GC elektrot pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde 10,0 mM olacak şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözelti karışımının içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması yapılarak metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesi sağlanmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektroda pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu farklı iyonlar varlığında EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik incelenmiştir.

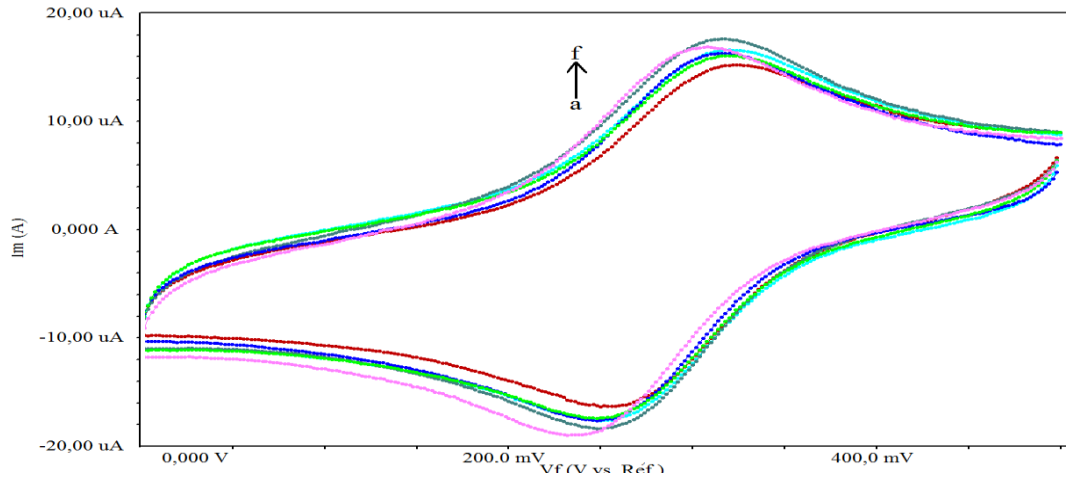
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında karbon yüzeyleri Dr. Khatoon ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar ve etilendiamin tetraasetik asit ile modifiye edilmiştir (Khatoon ve ark., 2013). Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri dönüşümlü voltametri tekniği ve atomik kuvvet taramalı mikroskobu (AFM) ile karakterize edilmiş, elde edilen veriler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Modifiye yüzeylerin bakır (II) iyonlarının tayininde uygulanacak olan şartlar optimizasyon sonucunda belirlenmiş ve diferansiyel puls voltametri tekniği ile yüzeylerin analitik uygulama çalışmaları yapılmıştır. Modifiye yüzeyde bakır (II) iyonlarının varlığı taramalı elektron mikroskobu ve su temas açısı ölçüm tekniği ile takip edilmiştir. Tasarlanan metal sensörün hassasiyet, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik, kararlılık ve seçicilik gibi karakteristik özellikleri incelenmiştir.

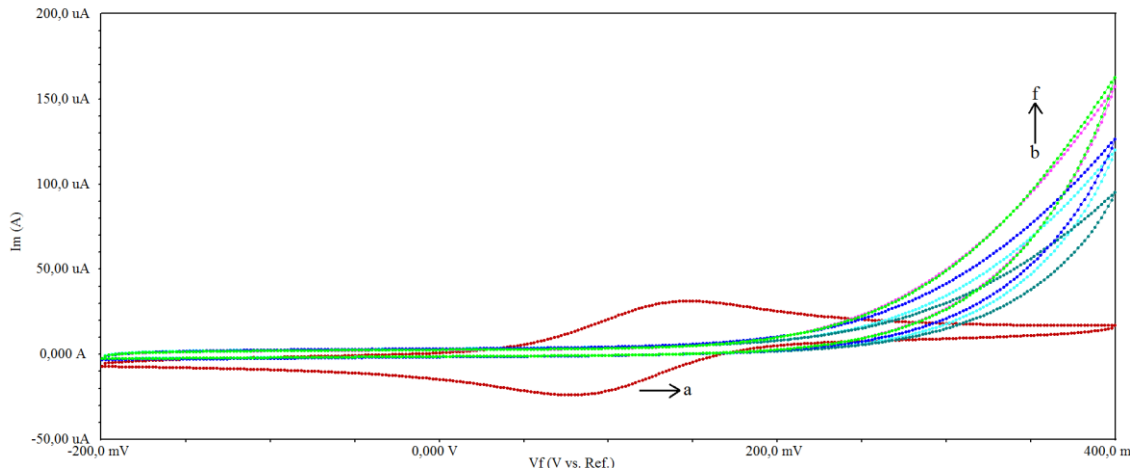
4.1. Yalın ve Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

4.1.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Karakterizasyonu

GC elektrot yüzeyinin modifiye edilmesinde kullanılacak olan 1,0 M EDTA çözeltisinin yalın elektrot yüzeyine kaç defa 5,0 μ L olarak damlatılacağına karar vermek amacıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sulu ortamda Ag/AgCl/KCl_{doy} ve susuz ortamda Ag/AgNO₃ referans elektrotlarına karşı K₃Fe(CN)₆ ve (C₂H₅)₂Fe redoks problemlerinde alınan voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir.



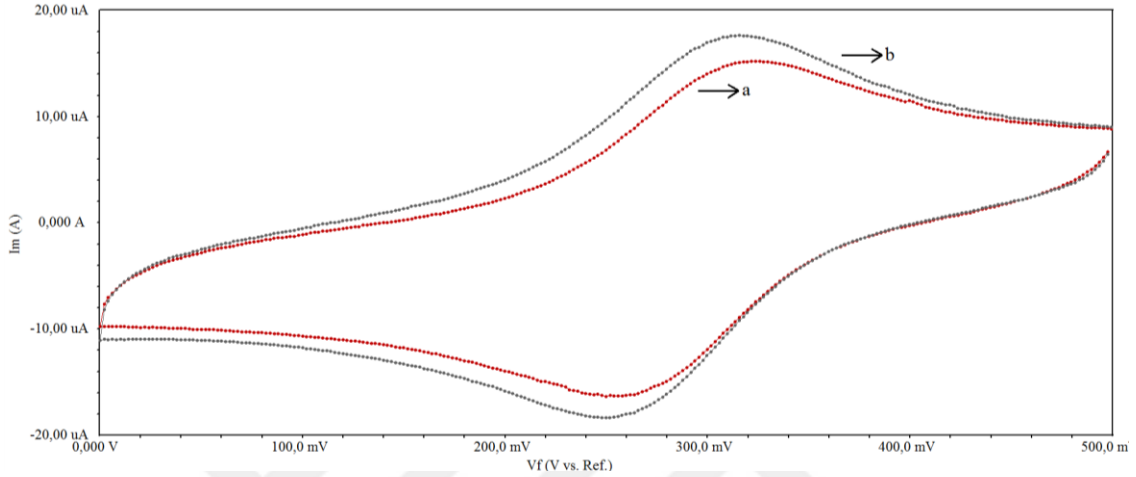
Şekil 4.1. (a) yalın GC, (b) 1 damla, (c) 2 damla, (d) 3 damla, (e) 4 damla ve (f) 5 damla şeklinde EDTA çözeltisinin damla sayısına bağlı olarak hazırlanan EDTA/GC yüzeylerde Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı alınan K₃Fe(CN)₆ voltamogramları



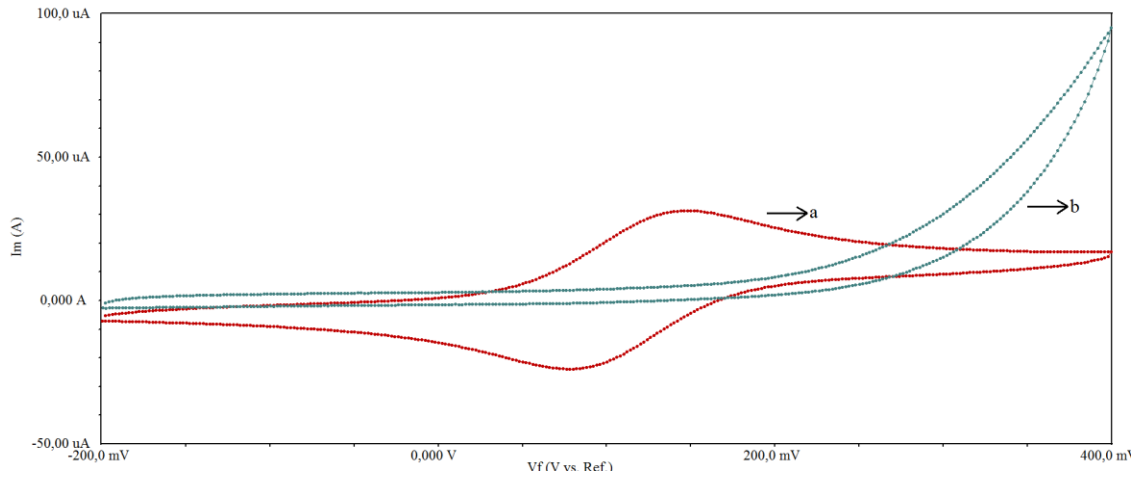
Şekil 4.2. (a) yalın GC, (b) 1 damla, (c) 2 damla, (d) 3 damla, (e) 4 damla ve (f) 5 damla şeklinde EDTA çözeltisinin damla sayısına bağlı olarak hazırlanan EDTA/GC yüzeylerde Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı alınan (C₂H₅)₂Fe voltamogramları

Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde redoks problemleri ile sulu ve susuz ortamda yapılan yüzey testlerinde yalın GC elektrodun K₃Fe(CN)₆ ve (C₂H₅)₂Fe için elektron transferine izin verdiği, EDTA/GC elektrodun ise K₃Fe(CN)₆ için iletken özellikte iken, (C₂H₅)₂Fe için elektron transferine izin vermediği görülmektedir. Ayrıca hem K₃Fe(CN)₆ hem de (C₂H₅)₂Fe redoks probunda EDTA/GC elektrodunda alınan voltamogramlarda grup içinde tüm modifiye yüzeyler aynı sonucu verdiği için fazla EDTA çözeltisi damlatmaya gerek görülmemiş ve az olan damla sayısı tercih edilmiştir. Ancak yüzeye 1 damla EDTA çözeltisi damlatılması halinde

yüzeyde boşluklar kalabileceği düşünülerek, 2 damla EDTA çözeltisi damlatılmasına karar verilmiştir. Yalın ve 2 damla EDTA çözeltisinin damlatılmasıyla hazırlanan EDTA/GC elektrotlarını karşılaştırmak amacıyla sulu ortamda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ ve susuz ortamda Ag/AgNO_3 referans elektrotlarına karşı $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ redoks problemlerinde alınan voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.3. (a) yalın GC ve (b) 2 damla EDTA çözeltisinin damlatılmasıyla hazırlanan EDTA/GC yüzeyde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı alınan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ voltamogramları

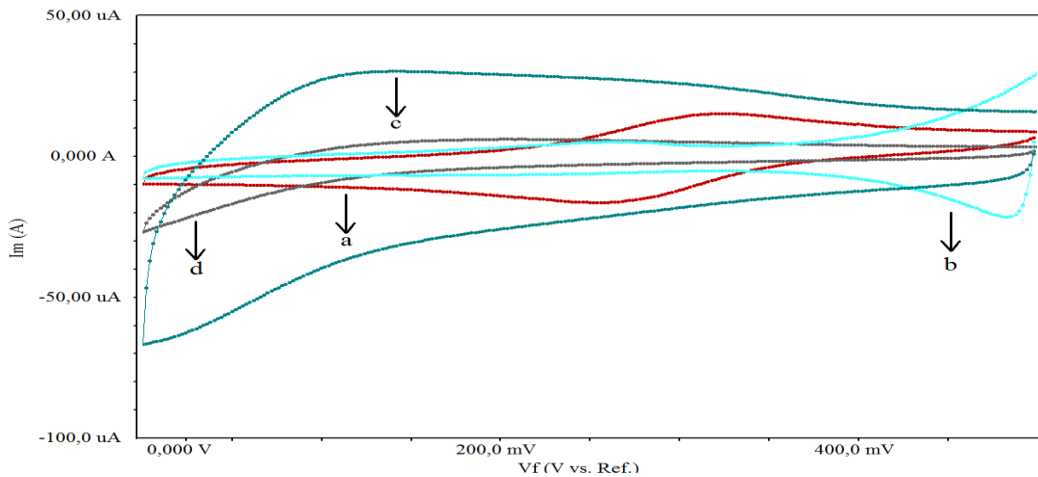


Şekil 4.4. (a) yalın GC ve (b) 2 damla EDTA çözeltisinin damlatılmasıyla hazırlanan EDTA/GC yüzeyde Ag/AgNO_3 referans elektroduna karşı alınan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$ voltamogramları

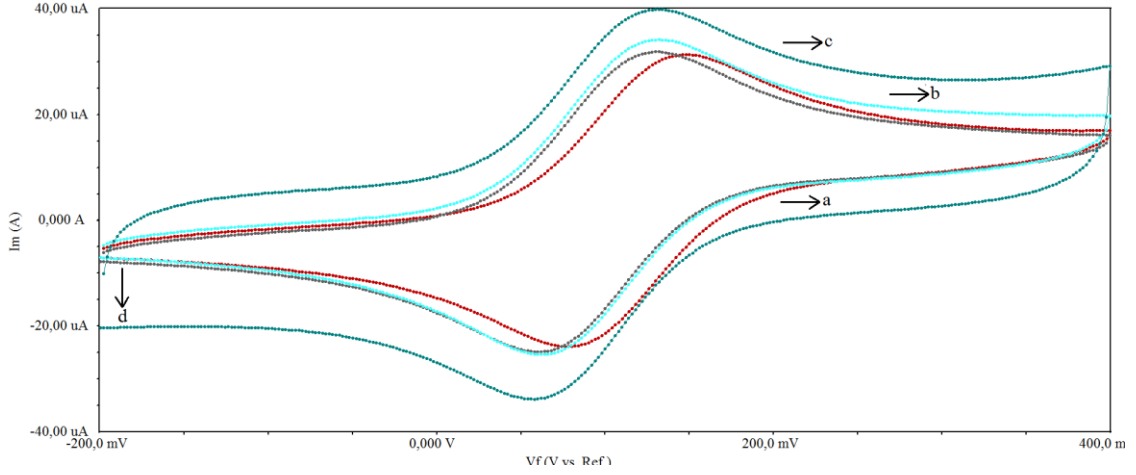
Şekil 4.3.'te verilen voltamogramlar incelendiğinde $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ için hem yalın GC hem de EDTA/GC elektrotta elektron transferinin mümkün olabildiği görülmektedir. Ancak ilgili redoks problemlere ait çözelti ortamında EDTA/GC elektrotta yalın elektrodada benzer elektrokimyasal yanıtın alınması sık karşılaşılan bir durum değildir. Bu durum yalın elektrot yüzeyinin modifiye olmamış olması ya da yüzeyde

oluşturulan filmin ilgili redoks prob için yalın elektrot yüzeyinden farklı bir yüzey oluşturmamış olmasından kaynaklanmış olabileceğini düşündürmüştür. Aynı şekilde yalın ve modifiye elektrotlarda alınan ve Şekil 4.4.'te verilen bir diğer redoks prob testine ait voltamogramlar incelendiğinde ise $(C_2H_5)_2Fe$ için yalın GC elektrotta elektron transferi gözlenirken, EDTA/GC elektrodun elektron transferine izin vermediği gözlenmiştir. Bilici ve arkadaşlarının hazırladığı 1-aminoindan modifiye, Öztekin ve arkadaşlarının hazırladığı polifenantrolin modifiye ve Yola ve arkadaşlarının hazırladığı etodolak modifiye elektrotlarda da $Ag/AgNO_3$ referans elektroduna karşı $(C_2H_5)_2Fe$ için bloke etkisi gözlenmiştir. Dolayısıyla $(C_2H_5)_2Fe$ testinde elde edilen sonucumuz benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Oztekin ve ark., 2011a; Oztekin ve ark., 2011b; Bilici ve ark., 2012; Oztekin ve ark., 2012; Yola ve ark., 2012). Dönüşümlü voltametri tekniği ile EDTA/GC elektrotta $Ag/AgNO_3$ referans elektroduna karşı $(C_2H_5)_2Fe$ redoks probunda alınan voltamogramlar sonucunda GC elektrot yüzeyinde etilendiamin tetraasetik aside ait bir filmin oluştuğu ve yeni elektrodun yalın GC elektrottan farklı özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı şekillere sahip bakır nanoyapılar ile hazırlanan CuNY/GC ve EDTA/CuNY/GC elektrotları dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edebilmek amacıyla sulu ortamda $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ ve susuz ortamda $Ag/AgNO_3$ referans elektrotlarına karşı $K_3Fe(CN)_6$ ve $(C_2H_5)_2Fe$ redoks problemlerinde alınan voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.5. - 4.8.'de verilmiştir.

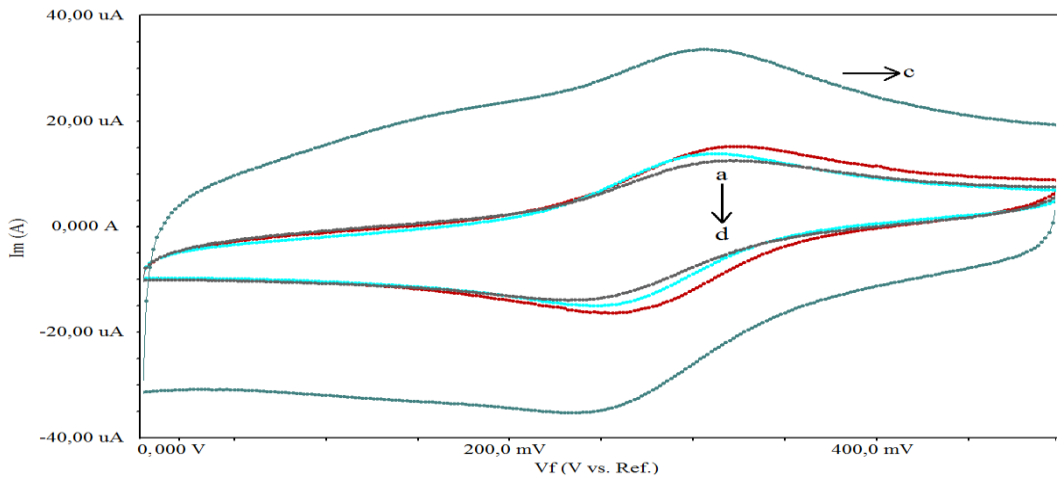


Şekil 4.5. (a) yalın GC ve (b) CuNY(A)/GC, (c) CuNY(B)/GC ve (d) CuNY(C)/GC yüzeylerinde $Ag/AgCl/KCl_{doy}$ referans elektroduna karşı alınan $K_3Fe(CN)_6$ voltamogramları

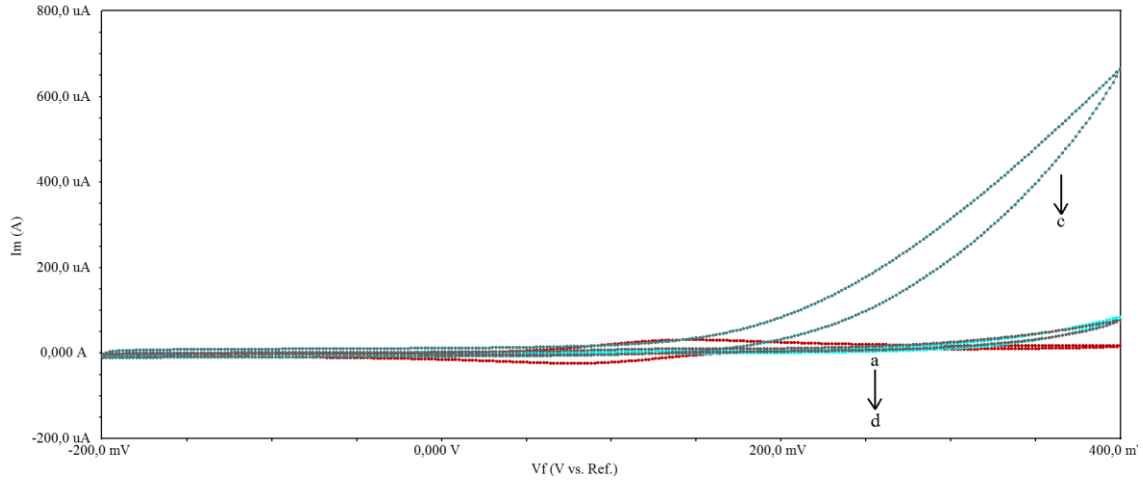


Şekil 4.6. (a) yalnız GC ve (b) CuNY(A)/GC, (c) CuNY(B)/GC ve (d) CuNY(C)/GC yüzeylerinde Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı alınan (C₂H₅)₂Fe voltamogramları

Şekil 4.5.'te verilen voltamogramlar incelendiğinde K₃Fe(CN)₆ için yalnız (Şekil 4.5., voltamogram a) ve CuNY(B)/GC elektrotlar (Şekil 4.5., voltamogram c) elektron transferine izin verirken, CuNY(A)/GC ve CuNY(C)/GC elektrotların (Şekil 4.5., voltamogram b ve d) izin vermediği görülmektedir. Şekil 4.6.'da ise (C₂H₅)₂Fe için hem yalnız hem de modifiye elektrotlarda alınan voltamogramlarda (Şekil 4.6., voltamogram a-d) elektron transferleri gözlenebilmektedir. CuNY(A)/GC ve CuNY(C)/GC elektrotlarda alınan voltamogramların (Şekil 4.6., voltamogram b ve d) yalnız GC elektroda ait voltamograma (Şekil 4.6., voltamogram a) benzer olduğu ancak CuNY(B)/GC elektrodunda (Şekil 4.6., voltamogram c) yalnız elektroda (Şekil 4.6., voltamogram a) kıyasla daha fazla katalizleme etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. (a) yalnız GC ve (b) EDTA/CuNY(A)/GC, (c) EDTA/CuNY(B)/GC ve (d) EDTA/CuNY(C)/GC yüzeylerinde Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı alınan K₃Fe(CN)₆ voltamogramları



Şekil 4.8. (a) yalnız GC ve (b) EDTA/CuNY(A)/GC, (c) EDTA/CuNY(B)/GC ve (d) EDTA/CuNY(C)/GC Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı alınan (C₂H₅)₂Fe voltamogramları

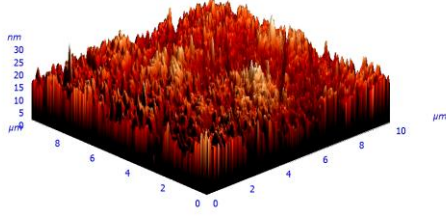
Şekil 4.7.'de verilen voltamogramlar incelendiğinde K₃Fe(CN)₆ için hem yalnız GC hem de modifiye elektrotlarda elektron transferi gözlenmesine rağmen EDTA/CuNY(B)/GC elektrotta (Şekil 4.7., voltamogram c) elektron transferi diğer elektrotlardakine nazaran daha da katalizlenmiş durumdadır. Şekil 4.8.'de ise (C₂H₅)₂Fe için yalnız GC elektrotta elektron transferi gözlenirken, EDTA/CuNY(A)/GC ve EDTA/CuNY(C)/GC elektrotlarda alınan voltamogramlarda (Şekil 4.8., voltamogram b ve d) pik gözlenmemektedir. Bu durum ise GC elektrot yüzeyinde bir film oluşması ve bu filmin elektron transferine izin vermemesinden dolayı olabileceği düşüncesini uyandırmıştır. Öztekin ve arkadaşlarının hazırladığı bakır nanoyapı-modifiye ve Heydari ve arkadaşlarının hazırladığı altın-karbon nanotüp nanokompozit modifiye elektrotlarda da Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı K₃Fe(CN)₆ için bloke etkisi gözlenmiştir. Dolayısıyla K₃Fe(CN)₆ testinde elde edilen sonucumuz benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Oztekin ve ark., 2012; Heydari ve ark., 2016). EDTA/CuNY(B)/GC yüzeyinde alınan voltamogramda (Şekil 4.8., voltamogram c) ise elektron transferine izin verdiği gözlenmiştir. Do ve arkadaşlarının hazırladığı grafen ve altın nanoyapının polimer kompoziti ile modifiye edilmiş elektrodun da Ag/AgNO₃ referans elektroduna karşı (C₂H₅)₂Fe için elektron transferine izin verdiği gözlenmiştir (Do ve ark., 2014). Dolayısıyla (C₂H₅)₂Fe testinde elde edilen sonucumuz benzer çalışmalarla uyum içerisindedir. Bunun yanı sıra yüzeyin özelliklerinde EDTA olmasına bağlı bir değişim olduğu tespit edilmiş ve hem K₃Fe(CN)₆ hem de (C₂H₅)₂Fe redoks probunda EDTA/CuNY(X)/GC yüzeylerinde alınan voltamogramlar sonucunda CuNY(X)/GC yüzeylerinden farklı yüzeyler elde edildiği gözlenmiştir. Dönüşümlü

voltametri tekniği ile redoks problemler varlığında yapılan karakterizasyon sonucu GC elektrot yüzeyinde etilendiamin tetraasetik asit ve bakır nanoyapılara ait bir filmin oluştuğu ve yalnız GC elektrot yüzeyinden farklı yüzeyler elde edildiği tespit edilmiştir.

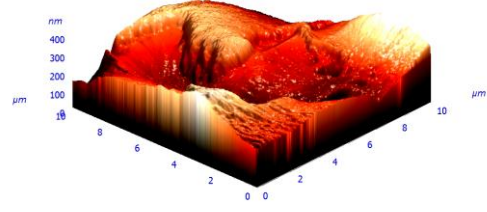
4.1.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) kuvvete karşı duyarlı ve ucu iğneli olan denge çubuğu; tüm numune yüzeyini raster düzeninde taramaktadır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan kuvvet, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Taramalı tünelleme mikroskobunda olduğu gibi, ucun veya bazen numunenin hareketi bir piezoelektrik tüple sağlanır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. Sırasıyla yalnız GC, EDTA/CuNY(A)/GC, EDTA/CuNY(B)/GC ve EDTA/CuNY(C)/GC modifiye yüzeylerin karakterizasyonu için alınan AFM görüntüleri Şekil 4.9. - 4.12.'de verilmiştir.

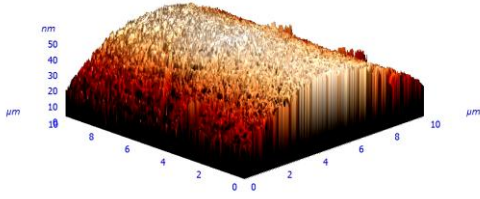
Şekil 4.9. - 4.12.'de üç boyutlu görüntüleri verilen AFM ölçümlerinden yalnız GC elektrot yüzeyinin (Şekil 4.9.) ortalama pürüzlük değerinin 2,8003 nm, modifiye elektrot yüzeylerinin (Şekil 4.10. - 4.12.) ise sırasıyla 51,9605; 8,5613 ve 53,3463 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu durum modifiye yüzeylerin (Şekil 4.10. - 4.12.) yalnız GC (Şekil 4.9.) elektrot yüzeyinden farklı bir karakterde olduğunu göstermektedir. EDTA/CuNY(A)/GC (Şekil 4.10.) ve EDTA/CuNY(C)/GC (Şekil.4.12.) yüzeylerinin ortalama pürüzlük değerleri birbirlerine yakın değerler iken EDTA/CuNY(B)/GC (Şekil 4.11.) yüzeyinin ise ortalama pürüzlük değerinin diğer iki modifiye yüzeye kıyasla oldukça düşük ve neredeyse yalnız yüzeye ait değere yakın bir değer olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bunun nedeni olarak CuNY(B)'nin kar tanesi şeklindeki kristalimsi yapısı ile bağlantılı yüzeyde yatay büyümede ve CuNY(A) ve CuNY(C)'nin sırasıyla ovalimsi çubuk şekillerine bağlı olarak yüzeyde dikey büyümede olabileceği düşünölmüştür.



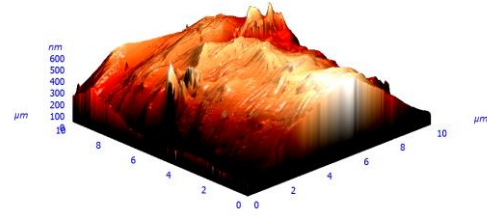
Şekil 4.9. Yalın GC yüzeyinin 10 μm, üç boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.10. EDTA/CuNY(A)/GC yüzeyinin 10 μm, üç boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.11. EDTA/CuNY(B)/GC yüzeyinin 10 μm, üç boyutlu AFM görüntüsü



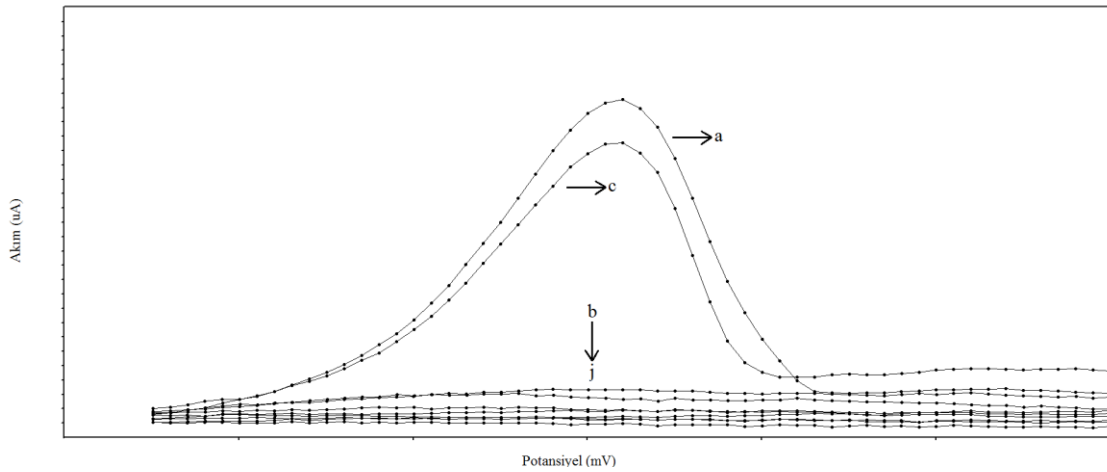
Şekil 4.12. EDTA/CuNY(C)/GC yüzeyinin 10 μm, üç boyutlu AFM görüntüsü

Şekil 4.9.'da yalın GC yüzeyinin diğer yüzeylere nazaran beklenildiği gibi daha pürüzsüz olduğu, Şekil 4.11.'de CuNY(B)'in kar tanesi gibi kristalimsi yapısına bağlı olarak EDTA/CuNY(B)/GC yüzeyin sivri hatlara sahip olduğu; Şekil 4.10.'da CuNY(A) yapısının daha yumuşak köşelere sahip ovalimsi yapısına bağlı olarak EDTA/CuNY(A)/GC yüzeyin daha yuvarlak hatlara sahip olduğu ve Şekil 4.12.'de CuNY(C)'ün yapısının daha sert ve net hatlara sahip çubuk görünümünde olmasına bağlı olarak EDTA/CuNY(C)/GC yüzeyin EDTA/CuNY(B)/GC yüzey gibi kristalimsi bir yapıya sahip olmadığı fakat çubuk şeklinde keskin hatlara sahip olduğu görülmüştür.

4.2. Bakır (II) İyonlarının Elektrokimyasal Tayini

4.2.1. pH Optimizasyonu

EDTA/GC elektrot ile bakır (II) iyonlarının tayinini en hassas düzeyde gerçekleştirebilmek amacıyla bakır (II) iyonlarını içeren çözelti için pH optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; farklı pH değerlerine sahip olan BR tampon çözeltilerinde $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrotta $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı alınan bakırın anodik sıyrılma pik akım değerleri incelenmiştir. $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrotta kaydedilen bakırın anodik sıyrılma voltamogramları Şekil 4.13.'te verilmiştir.

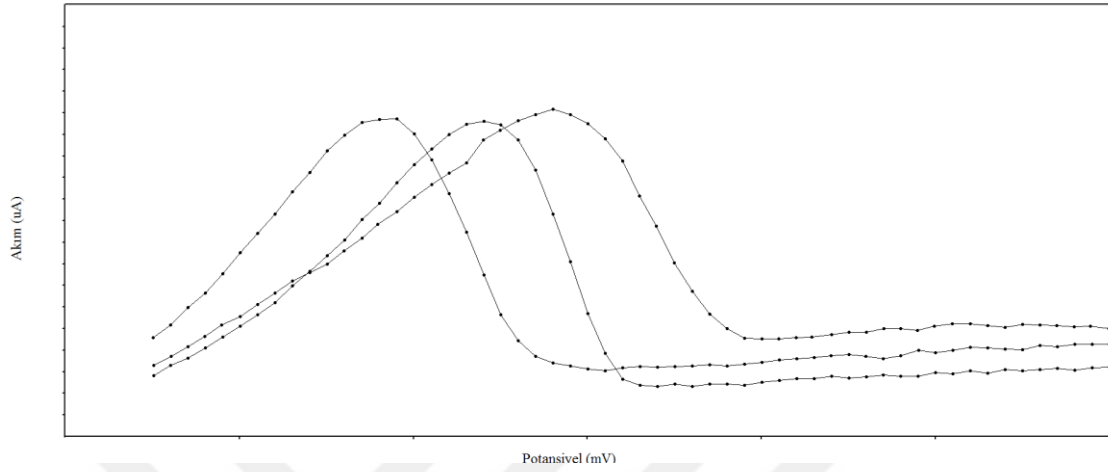


Şekil 4.13. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrottaki bakırın pH'ı 1,0-10,0 aralığında olan BR tampon çözeltilerinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı alınan anodik sıyrılma voltamogramları, (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0; (d) 4,0; (e) 5,0; (f) 6,0; (g) 7,0; (h) 8,0; (i) 9,0 ve (j) 10,0

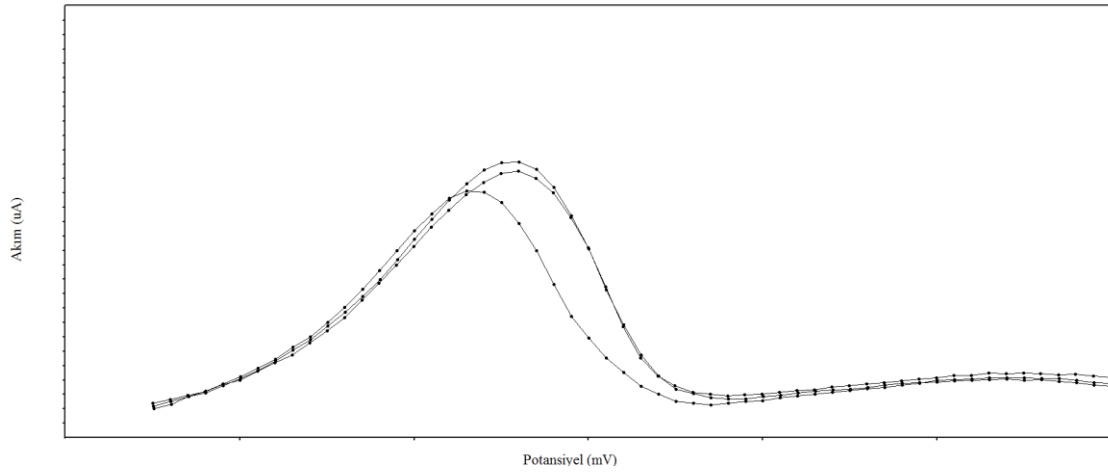
Şekil 4.13.'te verilen voltamogramlar incelendiğinde $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot yüzeyinde bakırın sıyrılma pik akım değeri pH'ı 1,0 ve pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltilerinde (Şekil 4.13., voltamogram a) ortamlarında en yüksek akım değerine ulaşırken, pH'ı 4,0 değerinden itibaren (Şekil 4.13., voltamogram d – j) EDTA/GC elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarına duyarlılığının azaldığı görülmektedir. Bu durum ise 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltilerindeki bakır (II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesinden kaynaklanabileceği düşüncesini uyandırmıştır.

pH'ı 1,0 (Şekil 4.13., voltamogram a) ve pH'ı 3,0 (Şekil 4.13., voltamogram c) olan BR tampon çözeltilerinde bakıra ait sıyrılma pikleri net bir şekilde gözlenmiştir. Dolayısıyla bakır (II) iyonlarının tayininde iki farklı pH değeri arasından en uygun pH değerini belirleyebilmek için EDTA/GC elektrodun pH'ı 1,0 ve 3,0 olan BR tampon

çözeltileri ortamında tekrarlanabilirliği incelenmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'te ve bakırın sıyrılma pik akım sonuçlarının ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Cu⁰/EDTA/GC yüzeyindeki bakırın pH'ı 1,0 olan BR tampon çözeltisinde Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı alınan anodik sıyrılma voltamogramları



Şekil 4.15. Cu⁰/EDTA/GC yüzeyindeki bakırın pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı alınan anodik sıyrılma voltamogramları

Tablo 4.1. Bakırın pH'ı 1,0 ve pH' 3,0 olan BR tampon çözeltilerine karşı bakırın sıyrılma pik akımlarının ortalama ve standart sapma değerleri

pH	DPV Pik Akım 1	DPV Pik Akım 2	DPV Pik Akım 3	Ortalama	Standart Sapma
1,0	22,35	22,21	23,04	22,53	0,45
3,0	33,69	35,39	38,01	35,70	2,17

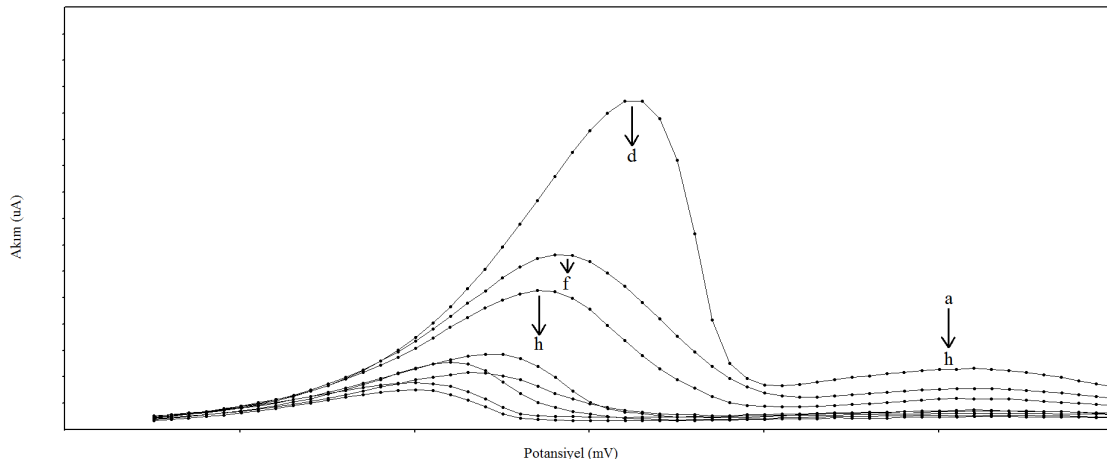
Şekil 4.14. ve 4.15.'te verilen voltamogramlar ve bu voltamogramlara ait Tablo 4.1.'de verilen sonuçlar incelendiğinde pH'ı 1,0 olan BR çözelti ortamında elde edilen

bakırın sıyırılma pik akımlarının standart sapması 0,45 olmasına rağmen pik potansiyellerindeki (Şekil 4.14.) kaymalar nedeniyle çalışmamızda pH'ı 3,0 olan BR çözelti (Şekil 4.15.) ortamının kullanılmasına karar verilmiştir.

Literatür çalışmalarında bakır için anodik sıyırılma voltamogramlarında en yüksek pik akım değerlerine; Dai ve arkadaşlarının hazırladığı amino-fonksiyonlu gözenekli silika-modifiye elektrotta pH'ı 4,1 olan sodyum asetat-asetik asit tampon çözelti ortamında, Dedelaite ve arkadaşlarının hazırladığı 3-nitroanilin-modifiye elektrotta pH'ı 5,0 olan BR tampon çözelti ortamında, Shi ve Shiu hazırladığı antrakinon disülfanat-modifiye elektrotta pH'ı 4,5 olan 0,1 mM asetat tampon çözelti ortamında ulaştıkları rapor edilmiştir (Shi ve Shiu, 2006; Dai ve ark., 2014; Dedelaite ve ark., 2015). Dolayısıyla EDTA/GC yüzeye ait analitik uygulamada pH olarak orta asidik seviye olan tampon çözelti ortamının seçilmiş olması benzer çalışmalarla uyum içerisindedir.

4.2.2. Süre Optimizasyonu

EDTA/GC elektrot ile bakır (II) iyonlarının tayinini en hassas düzeyde gerçekleştirebilmek amacıyla bakır (II) iyonlarını içeren pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde modifiye elektrodu bekletme süresi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; 5-120 dakika arasında mihtelif zaman dilimlerinde bakır (II) iyonlarını içeren pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde bekletilen EDTA/GC elektrotta Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı alınan bakırın anodik sıyırılma pik akım değerleri incelenmiştir. Cu⁰_{ox}/EDTA/GC elektrotta kaydedilen bakırın anodik sıyırılma voltamogramları Şekil 4.16.'de verilmiştir. Şekil 4.16.'da verilen voltamogramlar incelendiğinde, bakırın anodik sıyırılma voltamogramlarının 30 dakikada en yüksek akım değerine ulaştığı, 60 ve 120 dakikada bakırın anodik sıyırılma voltamogramında pik akımının %50'lere kadar düştüğü, 5; 10; 15; 45 ve 90 dakikada ise bakırın sıyırılma pik akım değerlerinin birbirlerine çok yakın ve oldukça düşük seviyede oldukları tespit edilmiştir. Bakırın anodik sıyırılma voltamogramlarının 30 dakikada en yüksek akım değerine ulaşması ve belirgin pik akım sinyallerinin bu süre değerinde elde edilmesinden dolayı tez çalışmasında EDTA/GC elektrodun 10,0 mM Cu(NO₃)₂ içeren pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde 30 dakika bekletilmesine karar verilmiştir.

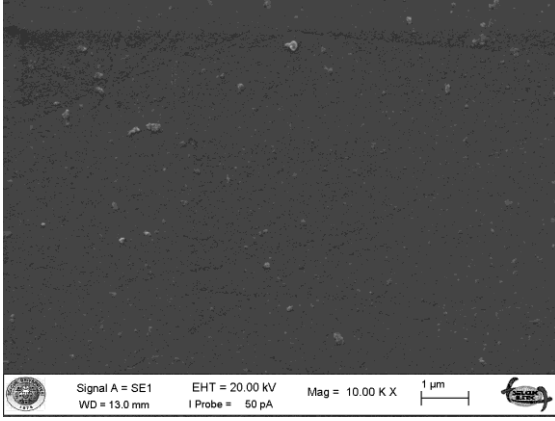


Şekil 4.16. EDTA/GC elektrodun 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde farklı sürelerde bekletilmesi sonucu elde edilen $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyindeki bakırın pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı alınan anodik sıyırma voltamogramları (a) 5 dk, (b) 10 dk, (c) 15 dk, (d) 30 dk, (e) 45 dk, (f) 60 dk, (g) 90 dk ve (h) 120 dk

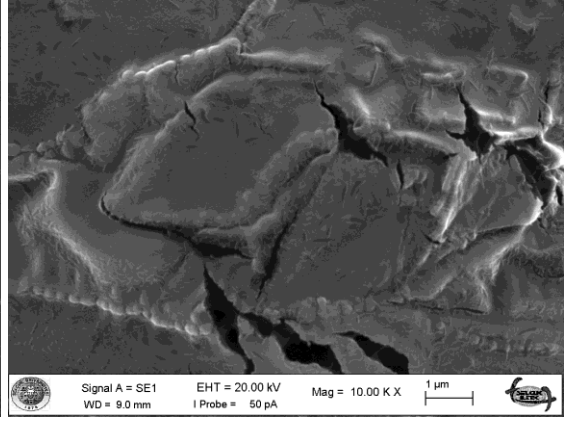
Bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılan 4-formilfenilboromik asit-modifiye altın elektrodu bakır (II) iyonlarının çözeltisinde 30 dakika bekleten Öztekin ve arkadaşlarının çalışmalarına ait bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değeri çalışmamıza kıyasla düşük kalmıştır (Öztekin ve ark., 2012). Bunun yanı sıra; kalay nanopartikül ve grafen oksit-modifiye karbon elektrodu bakır (II) iyonlarının çözeltisinde 5 dakika bekleten Lee ve arkadaşlarının çalışmalarına kıyasla bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değeri daha yüksek ve bekletme süremiz uzun çıkmıştır (Lee ve ark., 2015). 2-amino-4-tiazolasetik asit-karbon nanotüp-modifiye karbon elektrodu bakır (II) iyonlarının çözeltisinde 10 dakika bekleten Zhao ve arkadaşlarının çalışmalarına kıyasla bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değeri daha yüksek ve bekletme süremiz uzun çıkmıştır (Zhao ve ark., 2010).

4.2.3. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu

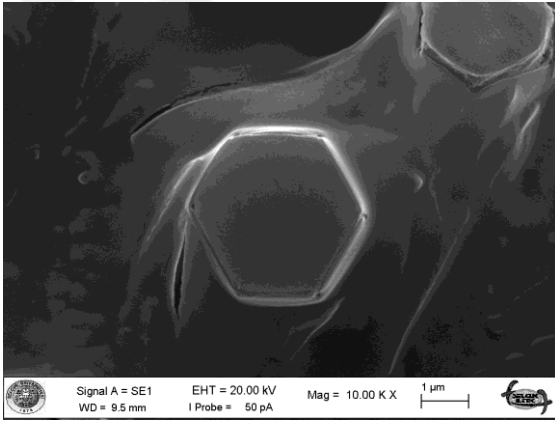
Taramalı elektron mikroskobu (SEM); çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibine dayanan ve yüzey morfolojilerinin belirlenmesinde sıkça başvurulan bir yöntemdir (Devasenathipathy ve ark., 2016; Santos ve ark., 2016; Terzi ve ark., 2016). Sırasıyla yalın GC, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerin morfolojik karakterizasyonları için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.17. - 4.21.'de verilmiştir.



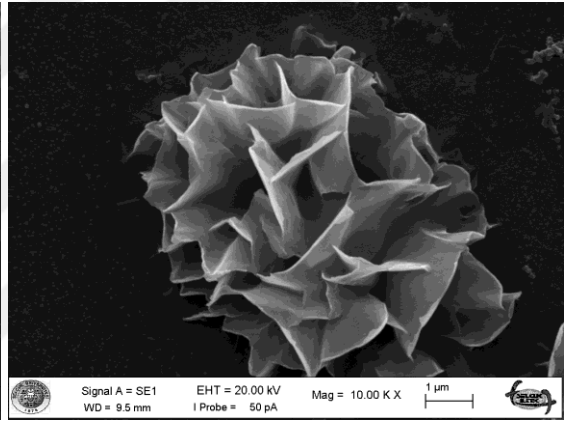
Şekil 4.17. Yalın GC yüzeyinin SEM görüntüsü



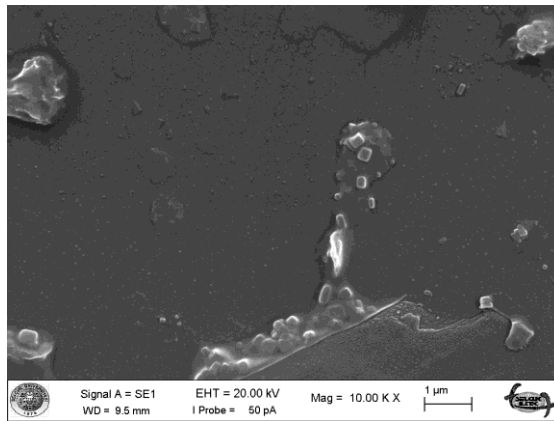
Şekil 4.18. EDTA/GC yüzeyinin SEM görüntüsü



Şekil 4.19. Cu²⁺/EDTA/GC yüzeyinin SEM görüntüsü



Şekil 4.20. Cu⁰/EDTA/GC yüzeyinin SEM görüntüsü



Şekil 4.21. Cu⁰_{ox}/EDTA/GC yüzeyinin SEM görüntüsü

Şekil 4.17. - 4.21.'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde yalın GC yüzeyi (Şekil 4.17.) düz bir yüzey özelliği gösterirken, EDTA/GC yüzeyinde (Şekil 4.18.)

EDTA katmanlı sünger yapısı gözlenmektedir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinde (Şekil 4.19.) bakır (II) iyonları tuz görünümlü bir görüntü sergilerken $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinde (Şekil 4.20.) bakır (II) iyonları metalik bakıra (Cu^0) indirgenmiş halde bulunduğundan daha belirgin yaprakçıklar görünümündedir. $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinin (Şekil 4.21.) ise $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılması sonucu elde edilen bir yüzey olmasından dolayı uygulanan potansiyele bağlı olarak EDTA/GC yüzey ile benzer hatta yalın yüzeye yakın bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla bakır (II) iyonlarının bağlanması için EDTA/GC yüzeyi etkili bir ortam olmuştur. Yalın GC, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerin birbirlerinden farklı yüzeyler olduğu morfolojik olarak açıkça görülmektedir.

4.2.4. Yalın ve Bakır (II) İyonları ile Etkileşen EDTA/GC Yüzeylerin Su Temas Açısı Ölçüm Tekniği ile Karakterizasyonu

Su temas açısı ölçümleri; yüzeylerin hidrofobik mi hidrofilik mi olduğunun belirlenmesi için uygulanmış bir karakterizasyon tekniğidir. Su damlası hidrofilik özelliklere sahip bir yüzeyde yayılma eğilimi gösterirken hidrofobik yüzeylerde damla özelliğini korumaktadır. Su temas açısı ölçüm yöntemi ile yalın GC, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerinde ölçümler alınmış ve yalın GC yüzeyine ait su temas açısı değeri ile modifiye yüzeylere ait su temas açısı değerleri arasında karşılaştırma yapılarak yüzeyler hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Yalın GC, EDTA/GC, $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerin su ile su temas açısı değerleri ve standart sapma verileri

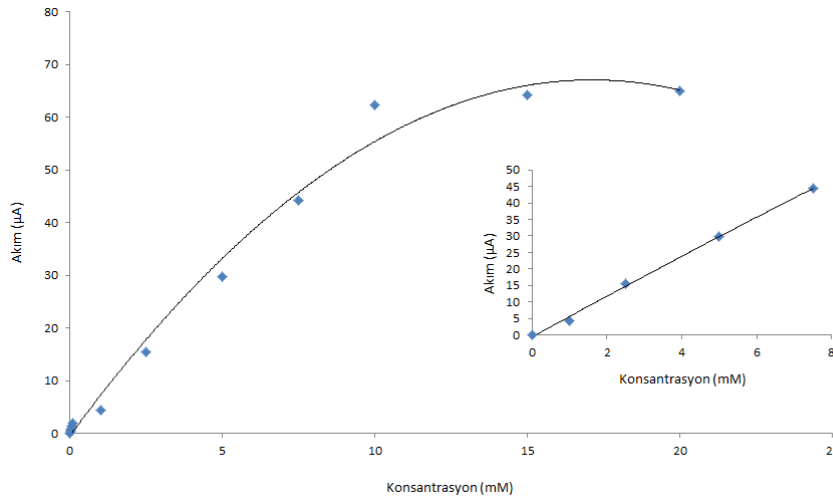
Yüzey	Su Temas Açısı (°)	Standart Sapma
Yalın GC	93,1	0,45
EDTA/GC	54,6	0,67
$\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$	46,5	0,58
$\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$	46,6	0,47
$\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$	57,0	1,27

Tablo 4.2.'de verilen su temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde yalın GC elektrot yüzeyi ($93,1^\circ$) hidrofobik özellik sergilerken, EDTA ile modifiye edilmiş yüzeyler ise yalın GC yüzeyine kıyasla hidrofilik özellik göstermektedir. Bu durum ise modifiye yüzeylerin, yalın GC yüzeyinden farklı bir karakterde olduğunu ve yalın

yüzeyin modifikasyonunun ardından hidrofobik özelliğini kaybettiği tespit edilmiştir. $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyi $46,5^\circ$ lık su temas açısı değeri ile hidrofilik özellik gösterirken, $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinin de hidrofilik özellikte olduğu ($46,6^\circ$) ve $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyine benzer özellik gösterdiği net bir şekilde görülmektedir. $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinde ($57,0^\circ$) ise bakırın anodik sıyrılmasından dolayı su temas açısı değerinin $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ ve $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeylerine nazaran kısmen hidrofobikliğe kaydığı ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinin EDTA/GC yüzeyine ($54,6^\circ$) benzer özellik gösterdiği gözlenmiş böylece yüzeydeki bakırın büyük bir çoğunluğunun ya da tamamının sıyrılmış olduğu kanaatine varılmıştır. Dolayısıyla su ile ölçülen su temas açısı değerleri, modifiye yüzeylerin kendine özgü özelliklerini ortaya çıkarmış olup, yalın GC yüzeyinden farklı özellikler taşıdıklarını göstermiştir.

4.2.5. Hassasiyet

Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin etkisini görebilmek amacıyla EDTA/GC elektrot pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında farklı konsantrasyonlardaki $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiş ve $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrottaki bakırın anodik sıyrılma akım değerleri ile konsantrasyon arasındaki ilişki Şekil 4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. EDTA/GC yüzeyinin içerisinde bekletildiği $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin konsantrasyonu ile pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı alınan $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyindeki bakırın anodik sıyrılma pik akımları arasındaki ilişki **İçeride sunulan grafik:** İlgili grafiğin lineer bölgesi

Şekil 4.22.'de verilen sonuçlar incelendiğinde, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin artan konsantrasyonu ile $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerinde artış olduğu ancak 10,0 mM değerinden itibaren grafiğin lineerliğini ($y = -0,4248x + 6,2545$) kaybederek konsantrasyona bağlı akım değerindeki değişimin sabit bir hal aldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak pH'ı 3,0 olan BR tampon çözelti ortamında 10,0 mM konsantrasyonunda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin kullanılmasına karar verilmiştir. EDTA/GC yüzeyde bakır (II) iyonlarının gözlenebilirlik sınırı değeri $0,82 \text{ ngL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Ndlovu ve arkadaşlarının hazırladığı kobalt oksit nanopartikülü-modifiye, Wang ve arkadaşlarının hazırladığı altın nanopartikül/grafen-modifiye, Zhihua ve arkadaşlarının hazırladığı seçici molekül baskılı polimer ve non-baskılı polimer-modifiye, Gao ve arkadaşlarının hazırladığı karbon nanotüp/poli (1,2-diaminobenzen)-modifiye elektrotlarda bakır (II) iyonlarının gözlenebilirlik sınırı değeri bizim çalışmamıza kıyasla daha yüksek çıkmıştır (Gao ve ark., 2011; Zhihua ve ark., 2011; Ndlovu ve ark., 2012; Wang ve ark., 2014). Dolayısıyla EDTA/GC yüzeyi bakır (II) iyonlarına karşı yeterli hassasiyette olduğunu göstermiştir.

4.2.6. Elektrodun Çeşitliliğinin Artırılması ve Yeniden Üretilirliğinin İncelenmesi

$\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrot ile diferansiyel puls voltametri tekniği uygulanarak -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında bakır (II) iyonlarının tayininde elde edilen pik akımı $62,24 \mu\text{A}$ olarak tespit edilmiştir. Farklı modifiye elektrotların pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanan 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmesinin ardından, pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı kaydedilen bakırın anodik sıyrılma pik akım değerleri, ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanarak Tablo 4.3. - 4.7.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/X/EDTA/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri. X=G; GO ve MWCNT

Yüzey	Pik Akım 1 (μ A)	Pik Akım 2 (μ A)	Pik Akım 3 (μ A)	Ortalama Değer	Standart Sapma
Cu ⁰ /G/EDTA/GC	10,60	8,08	10,19	9,62	1,35
Cu ⁰ /GO/EDTA/GC	7,12	7,17	8,57	7,62	0,82
Cu ⁰ /MWCNT/EDTA/GC	6,79	8,34	7,36	7,49	0,78

Tablo 4.4. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/CuNY(X)/EDTA/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri. X=A; B veya C

Yüzey	Pik Akım 1 (μ A)	Pik Akım 2 (μ A)	Pik Akım 3 (μ A)	Ortalama Değer	Standart Sapma
Cu ⁰ /CuNY(A)/EDTA/GC	36,86	34,63	36,21	35,90	1,15
Cu ⁰ /CuNY(B)/EDTA/GC	41,15	42,28	42,62	42,02	0,77
Cu ⁰ /CuNY(C)/EDTA/GC	20,65	20,37	22,07	21,03	0,91

Tablo 4.3. ve 4.4.'te verilen sonuçlar incelendiğinde G/EDTA/GC, GO/EDTA/GC ve MWCNT/EDTA/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerleri CuNY(X)/EDTA/GC yüzeylerine kıyasla daha düşük kaldığı görülmüş ve bu durum yüzeyin ilk EDTA ile modifiye edilmesiyle EDTA moleküllerinin; grafen, grafen oksit ve MWCNT nanoyapıları için kalın bir tabaka oluşturmuş olabileceği ve ligand altta kaldığı için bakırın tutunmasının zorlaşabileceği düşüncelerini uyandırmıştır. Bu nedenle EDTA'nın bakır (II) iyonlarıyla doğrudan etkileşebileceği şekilde hazırlanan EDTA/X/GC (X=G; GO ve MWCNT) ve EDTA/CuNY(A)/GC (X=A; B ve C) yüzeylerin uygulamalarına ait bakır sıyrılma pik akım değerleri sırasıyla Tablo 4.5. ve 4.6.'da verilmiştir.

Tablo 4.5. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/EDTA/G/GC, Cu⁰/EDTA/GO/GC ve Cu⁰/EDTA/MWCNT/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri

Yüzey	Pik Akım 1 (μ A)	Pik Akım 2 (μ A)	Pik Akım 3 (μ A)	Ortalama Değer	Standart Sapma
Cu ⁰ /EDTA/G/GC	29,77	31,69	30,65	30,70	0,96
Cu ⁰ /EDTA/GO/GC	41,92	42,88	41,62	42,14	0,66
Cu ⁰ /EDTA/MWCNT/GC	43,17	43,11	44,45	43,58	0,76

Tablo 4.5. ve 4.6.'da verilen sonuçlar incelendiğinde Cu⁰/EDTA/G/GC, Cu⁰/EDTA/GO/GC ve Cu⁰/EDTA/MWCNT/GC elektrot yüzeylerindeki bakırın sıyrılma pik akım değerinin Cu⁰/EDTA/CuNY(X)/GC elektrot yüzeylerine kıyasla daha

yüksek çıktığı görülmektedir. Bu durumda karbon nanoyapıların aktifliğinin daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 4.6. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/EDTA/CuNY(X)/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri. X=A; B veya C

Yüzey	Pik Akım 1 (μ A)	Pik Akım 2 (μ A)	Pik Akım 3 (μ A)	Ortalama Değer	Standart Sapma
Cu ⁰ /EDTA/CuNY(A)/GC	23,05	23,35	24,80	23,75	0,94
Cu ⁰ /EDTA/CuNY(B)/GC	22,51	26,73	25,86	25,03	2,23
Cu ⁰ /EDTA/CuNY(C)/GC	22,51	22,19	20,23	21,64	1,23

Yüzeyde CuNY'lerin bakır (II) iyonlarının tayinindeki etkinliğini araştırmak amacıyla sadece CuNY ile modifiye edilmiş GC yüzeylerin uygulamalarına ait bakır sıyrılma pik akım değerleri sırasıyla Tablo 4.7.'de verilmiştir. İlgili sonuçlar incelendiğinde CuNY(X)/GC elektrotlarda X'in durumuna göre farklı sonuçlar elde edildiği, bunun yanı sıra diğer elektrotlardan da daha yüksek sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir.

Tablo 4.7. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/CuNY(X)/GC yüzeylerindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri. X=A; B veya C

Yüzey	Pik Akım 1 (μ A)	Pik Akım 2 (μ A)	Pik Akım 3 (μ A)	Ortalama Değer	Standart Sapma
Cu ⁰ /CuNY(A)/GC	51,49	53,34	53,83	52,89	1,23
Cu ⁰ /CuNY(B)/GC	77,47	75,03	76,93	76,48	1,28
Cu ⁰ /CuNY(C)/GC	32,85	32,93	32,75	32,84	0,09

Bakıra ait sıyrılma pik akım değerleri göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada en yüksek akım değerine CuNY(B)/GC yüzeyi ile ulaşmış olduğu ve en düşük akım değerinin MWCNT/EDTA/GC yüzeyi ile elde edildiği görülmektedir. Buna bağlı olarak standart sapma değerlerinin küçük çıkması ile yüzeylerin bakır (II) iyonlarına karşı yüksek tekrarlanabilirlikte olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.7. Elektrot Tekrarlanabilirliği ve Yeniden Üretilebilirliğinin İncelenmesi

Bakır (II) iyonlarının tayininde EDTA/GC elektrot yüzeyinin tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰/EDTA/GC yüzeyde ard arda 5 kez aynı elektrodun ölçümü alınarak kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları incelendiğinde bakırın sıyrılma pik akımlarının ortalaması 34,80 ve varyasyon katsayısı %1,96 olarak

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre EDTA/GC elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarına karşı tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Hazırlanan 3 farklı EDTA/GC elektrot yüzeyi ile yapılan bakır (II) iyonlarının tayininde elde edilen bakırın sıyrılma pik akımlarının ortalaması 34,69 ve varyasyon katsayısı %0,147 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak EDTA/GC elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarına karşı hassasiyetinde yeniden üretilebilirliğinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.8. Elektrot Kararlılığının İncelenmesi

Kararlılık çalışması için 12 saat boyunca açık ortam, saf su ve pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamlarında bekletilen EDTA/GC elektrot yüzeyi ile diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu bakır (II) iyonlarının tayini yapılmıştır. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰_{ox}/EDTA/GC bakırın sıyrılma pik akım değerleri Tablo 4.8.'de verilmiştir.

Tablo 4.8. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde, Ag/AgCl/KCl_{doy} referans elektroduna karşı Cu⁰_{ox}/EDTA/GC yüzeydeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerleri

EDTA/GC yüzeylerinin bekletildiği ortam	Akım (μA)
pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi	62,38
Hava	52,13
Saf su	119,94

Tablo 4.8.'de verilen sonuçlar incelendiğinde Cu⁰_{ox}/EDTA/GC yüzeyindeki bakırın sıyrılma pik akım değeri 62,24 μA iken, hava ortamında bekletilen yüzeyde (52,13 μA) azalma, saf su ortamında bekletilen yüzeyde (119,94 μA) ise artma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum EDTA/GC yüzeyinin saf su ortamında bekletildiğinde maksimum kararsızlıkta olduğunu göstermiştir. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında bekletilen EDTA/GC yüzey (62,38 μA) ise kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Dolayısıyla EDTA/GC elektrodun kararlılık özelliğini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada EDTA/GC yüzeyin pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında; saf su ve hava ortamlarına kıyasla daha yüksek kararlılıkta olduğu gözlenmiştir.

4.2.9. Metallerin Girişim Etkisi

Metal iyonlarının girişimi; elektrot yüzeyinde tayini yapılacak metal iyonunun pik akım değeri ve potansiyeline etki etmektedir. Bu tez çalışmasında EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı gösterdiği seçiciliği incelemek için nikel, demir ve kobalt iyonlarının girişim etkisi araştırılmıştır. $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyindeki bakırın anodik sıyrılma pik akım değerinin % değişimi Tablo 4.9.'da verilmiştir.

Tablo 4.9. Girişim etkisi sonucunda $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$ yüzeyinde bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerinin % değişimi

Metal İyon Çözeltileri	Pik Akım Değerinin % Değişimi
10 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	75
10 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	-
10 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	42

("-" ilgili akım verinin değişmediğini ifade etmektedir.)

Tablo 4.9.'da verilen sonuçlar incelendiğinde bakırın anodik pik akım değerinde en yüksek değişimin 10,0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile elde edildiği tespit edilmiştir. Nikel (II) iyonlarının ciddi bir girişim etkisi yaratmasının nedeni bakır (II) iyonları ile intermetalik bileşik oluşturmamasından kaynaklanmaktadır (Zhao ve ark., 2010). Kobalt (II) iyonlarının; bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerinde kaymalara neden olduğu gözlemlenmiştir. 10,0 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile elde edilen bu durum başka çalışmalardaki sonuçlar ile uyum içerisindedir (Dai ve ark., 2014; Dedelaite ve ark., 2015). Demir (III) iyonlarının kompleks oluşum denge sabiti ise bakır (II) iyonlarının kompleks oluşum denge sabitine kıyasla düşük kalmasından dolayı demir (III) iyonları girişim etkisi yapmamış ve demir (III) iyonları varlığında EDTA/GC yüzey bakır (II) iyonlarının tayininde mükemmel seçicilik göstermiştir (Tablo 4.9.). Ortamda aynı anda farklı metallerin bulunması halinde girişim etkilerinin sırası ile nikel>kobalt>demir şeklinde olduğu ve EDTA/GC elektrot yüzeyi bakır (II) iyonlarının tayininde yeterli seçiciliğe sahip olduğu tespit edilmiş ve bu durumun kompleks oluşum sabitleriyle ters orantılı olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Artan nüfusa bağlı olarak hızla yol kateden nanoteknoloji; gıda, tekstil, ilaç-kozmetik, kimya, malzeme, otomobil ve metal endüstrileri gibi birçok sektörde kendisine uygulama alanı bulmuş ve insan hayatının vazgeçilmezi haline gelmiştir. Bu süreçte kaybedilen değerler arasında bulunan sağlıklı çevre ve kaliteli yaşam için en önemli gereksinimlerden biri zararlı kimyasal türlerin saptanmasıdır. Yaygın olmaları sebebiyle kirlilik yaratan ve insan sağlığını tehdit eden metallerin tayin edilmesine dair pek çok çalışmanın yapılmış olduğu, bazılarının uygulamalarıyla sensörler şeklinde hayatımızın birer parçası haline gelmiş olduğu ve farklı yüzeylerin sensör tasarımında kullanılmasına dair yapılan multidisipliner çalışmaların sayısında da her geçen gün artış olduğu tespit edilmiştir. Buradan yola çıkılarak yapılan bu tez çalışması, karbon yüzeylerinin sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapılar ve EDTA ile modifiye edilmesi ve modifiye yüzeylerin bakır (II) iyonlarının tayini üzerine uygulamalarına dair çeşitli işlem basamaklarını kapsamaktadır. Yalın GC yüzeyine her defasında 5,0'er μL hacimde yapılan damlatmalar sonucu farklı modifiye yüzeyler hazırlanmıştır. Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri dönüşümlü voltametri tekniği, su temas açısı ölçüm tekniği, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiş, elde edilen veriler birbirleriyle karşılaştırıldığında yüzeylerin birbirinden farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Modifiye yüzeylerin pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde hazırlanan 10,0 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmesinin ardından, pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$ referans elektroduna karşı kaydedilen voltamogramlarda yüzeyde tutunan bakırın anodik sıyrılması net bir şekilde gözlenmiştir. Bakırın en yüksek sıyrılma pik akım değerinin $\text{CuNY}(\text{B})/\text{GC}$ elektrodu ile elde edildiği, bakırın anodik sıyrılma pik akım değerlerinin yüzeyler arasında birbirlerinden farklı olmasının bakır nanoyapıların şekilsel farklılıklara sahip olmasından kaynaklandığı ve aynı metale ait farklı şekle sahip olan nanoyapıların değişken karakterlerde olduğu tespit edilmiştir. Bakır (II) iyonlarının tayininde EDTA/GC elektrodun tayin limiti $0,82 \text{ ngL}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında yeterli hassasiyette olduğu sonucuna varılmıştır. EDTA/GC elektrodun kararlılık özelliğini incelemek amacıyla 3 farklı ortamda 12 saat bekletilen EDTA/GC elektrodun pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi

ortamında bakırın anodik sıyrılma pik akım değerleri kaydedilmiş, pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisi ortamında 12 saatlik bekleme sonucunda EDTA/GC elektrodun elektrokimyasal yanıtında hiçbir kaybın olmadığı ve modifiye elektrodun kararlı olduğu gözlenmiştir. pH'ı 3,0 olan BR tampon çözeltisinde aynı $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$ elektrotta ard arda 5 kez ölçüm alınarak kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları incelendiğinde bakırın sıyrılma pik akımlarının ortalaması 34,80 ve varyasyon katsayısı %1,96 olarak hesaplanmış elde edilen sonuçlara göre EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Hazırlanan 3 farklı EDTA/GC elektrot ile yapılan bakır (II) iyonlarının tayininde elde edilen bakırın sıyrılma pik akımlarının ortalaması 34,69 ve varyasyon katsayısı %0,147 olarak hesaplanmış ve EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı duyarlılığında yeniden üretilebilirliğinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Ortamda aynı anda farklı metallerin bulunması halinde girişim etkisinin sırası nikel>kobalt>demir olarak belirlenmiş, EDTA/GC elektrot yüzeyinin bakır (II) iyonlarının tayininde yeterli seçiciliğe sahip olmadığı ve özellikle nikel ve kobalt varlığında kalitatif tayinin sağlıklı olmayacağı sonucuna varılmıştır.

5.2. Öneriler

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş farklı şekillerdeki bakır nanoyapıların camı karbon elektrot yüzeyine etilendiamin tetraasetik asit ile modifiye edilmesi ve bakır (II) iyonlarının tayini üzerine uygulamaları sunulmuştur. Çalışma farklı şekillerdeki bakır nanoyapıların etkisinin araştırılmış olması açısından özgün bir değere sahiptir. Bakır nanoyapıların şekilsel farklılıklarının metal sensör uygulanabilirliği üzerine etkilerinin araştırılması üzerine kurulu olan bu çalışmanın metal nanoyapılar ile çalışmalar yapan araştırmacılara faydalı olacağını ümit ediyoruz. Bu düşüncemiz doğrultusunda tüm sensör araştırmalarında nanoyapıların şekilsel farklılıklarının sensör tasarımları üzerine etkilerinin araştırılması önerilerimiz arasındadır.

KAYNAKLAR

- Ashrafi, A. M. ve Vytrás, K., 2012, New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes, *Electrochimica Acta*, 73, 112-117.
- Bilici, E., Yazicigil, Z., Tok, M. ve Oztekin, Y., 2012, Electrochemical determination of copper (II) using modified glassy carbon electrodes, *Desalination and Water Treatment*, 50 (1-3), 198-205.
- Briega-Martos, V., Herrero, E. ve Feliu, J. M., 2017, Effect of pH and Water Structure on the Oxygen Reduction Reaction on platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 241, 497-509.
- Buoro, R. M., Bacil, R. P., Sanz, C. G., Campos, O. S. ve Serrano, S. H. P., 2017, Biomimetic behavior and nanomolar detection of hydrogen peroxide on an electrochemically pre-treated hematin modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 250 (Supplement C), 169-178.
- Canales, C., Varas-Concha, F., Mallouk, T. E. ve Ramírez, G., 2016, Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction: Supramolecular assemblies of metalloporphyrins on glassy carbon electrodes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 169-176.
- Cardenas, B., Climent, V. ve Feliu, J. M., 2017, Effect of surface structure of platinum single crystal electrodes on the electrochemical reduction of CO₂ in methanol-water mixtures, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 793 (Supplement C), 157-163.
- Chaisiwamongkhol, K., Batchelor-McAuley, C., Sokolov, S. V., Holter, J., Young, N. P. ve Compton, R. G., 2017, Optimising carbon electrode materials for adsorptive stripping voltammetry, *Applied Materials Today*, 7, 60-66.
- Chaiyo, S., Chailapakul, O., Sakai, T., Teshima, N. ve Siangproh, W., 2013, Highly sensitive determination of trace copper in food by adsorptive stripping voltammetry in the presence of 1, 10-phenanthroline, *Talanta*, 108, 1-6.
- Chiavazza, E., Berto, S., Giacomino, A., Malandrino, M., Barolo, C., Prenesti, E., Vione, D. ve Abollino, O., 2016, Electrocatalysis in the oxidation of acetaminophen with an electrochemically activated glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 192, 139-147.
- Contino, A., Maccarrone, G., Zimbone, M., Reitano, R., Musumeci, P., Calcagno, L. ve Oliveri, I. P., 2016, Tyrosine capped silver nanoparticles: A new fluorescent sensor for the quantitative determination of copper (II) and cobalt (II) ions, *Journal of colloid and interface science*, 462, 216-222.
- Dai, X., Qiu, F., Zhou, X., Long, Y., Li, W. ve Tu, Y., 2014, Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper(II) determination, *Analytica Chimica Acta*, 848 (Supplement C), 25-31.
- Dedelaite, L., Kizilkaya, S., Incebay, H., Ciftci, H., Ersoz, M., Yazicigil, Z., Oztekin, Y., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., 2015, Electrochemical determination of Cu (II) ions using glassy carbon electrode modified by some nanomaterials and 3-nitroaniline, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 483, 279-284.
- Demir, C., Demir, H., Esen, R., Sehitoğullari, A., Atmaca, M. ve Alay, M., 2011, Altered serum levels of elements in acute leukemia cases in Turkey, *Asian Pac J Cancer Prev*, 12 (12), 3471-3474.

- Deng, P., Xu, Z., Zeng, R. ve Ding, C., 2015, Electrochemical behavior and voltammetric determination of vanillin based on an acetylene black paste electrode modified with graphene–polyvinylpyrrolidone composite film, *Food chemistry*, 180, 156-163.
- Devasenathipathy, R., Kohilarani, K., Chen, S.-M., Wang, S.-F., Wang, S.-C. ve Chen, C.-K., 2016, Electrochemical preparation of biomolecule stabilized copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the sensitive and selective determination of hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*, 191, 55-61.
- Do, P. T., Do, P. Q., Nguyen, H. B., Nguyen, V. C., Tran, D. L., Le, T. H., Nguyen, L. H., Pham, H. V., Nguyen, T. L. ve Tran, Q. H., 2014, A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine, *Journal of Molecular Liquids*, 198 (Supplement C), 307-312.
- Dorraj, P. S. ve Jalali, F., 2016, Differential pulse voltammetric determination of nanomolar concentrations of antiviral drug acyclovir at polymer film modified glassy carbon electrode, *Materials Science and Engineering: C*, 61, 858-864.
- Dultz, S., Behrens, H., Hensch, G. ve Deubener, J., 2016, Electrolyte effects on surface chemistry of basaltic glass in the initial stages of dissolution, *Chemical Geology*, 426, 71-84.
- Echeverría, J. C., Faustini, M. ve Garrido, J. J., 2016, Effects of the porous texture and surface chemistry of silica xerogels on the sensitivity of fiber-optic sensors toward VOCs, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 1166-1174.
- El Harmoudi, H., Achak, M., Lahrich, S., Farahi, A., El Gaini, L., Bakasse, M. ve El Mhammedi, M., 2012, Square wave voltammetric determination of diquat using natural phosphate modified platinum electrode, *Arabian Journal of Chemistry*.
- Fan, Y., Xu, C., Wang, R., Hu, G., Miao, J., Hai, K. ve Lin, C., 2017, Determination of copper(II) ion in food using an ionic liquids-carbon nanotubes-based ion-selective electrode, *Journal of Food Composition and Analysis*, 62 (Supplement C), 63-68.
- Fu, X.-C., Wu, J., Li, J., Xie, C.-G., Liu, Y.-S., Zhong, Y. ve Liu, J.-H., 2013, Electrochemical determination of trace copper (II) with enhanced sensitivity and selectivity by gold nanoparticle/single-wall carbon nanotube hybrids containing three-dimensional l-cysteine molecular adapters, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 382-389.
- Gao, Q., Guo, Y., Liu, J., Yuan, X., Qi, H. ve Zhang, C., 2011, A biosensor prepared by co-entrapment of a glucose oxidase and a carbon nanotube within an electrochemically deposited redox polymer multilayer, *Bioelectrochemistry*, 81 (2), 109-113.
- Ghaedi, M., Naderi, S., Montazerzohori, M., Taghizadeh, F. ve Asghari, A., 2017, Chemically modified multiwalled carbon nanotube carbon paste electrode for copper determination, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (Supplement 2), S2934-S2943.
- Hevia, K., Arancibia, V. ve Rojas-Romo, C., 2015, Levels of copper in sweeteners, sugar, tea, coffee and mate infusions. Determination by adsorptive stripping voltammetry in the presence of α -lipoic acid, *Microchemical Journal*, 119, 11-16.
- Heydari, H., Gholivand, M. B. ve Abdolmaleki, A., 2016, Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: an ultra-sensitive hydrazine sensor, *Materials Science and Engineering: C*, 66, 16-24.

- Ishida, S., Andreux, P., Poitry-Yamate, C., Auwerx, J. ve Hanahan, D., 2013, Bioavailable copper modulates oxidative phosphorylation and growth of tumors, *Proc Natl Acad Sci U S A*, 110 (48), 19507-19512.
- Kaushik, R., Ghosh, A. ve Jose, D. A., 2017, Recent progress in hydrogen sulphide (H₂S) sensors by metal displacement approach, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 141-157.
- Khataee, A., Sajjadi, S., Hasanzadeh, A., Vahid, B. ve Joo, S. W., 2017, One-step preparation of nanostructured martite catalyst and graphite electrode by glow discharge plasma for heterogeneous electro-Fenton like process, *Journal of Environmental Management*, 199, 31-45.
- Khatoun, U. T., Rao, G. N. ve Mohan, M., 2013, Synthesis and characterization of copper nanoparticles by chemical reduction method, *Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (ICANMEET), 2013 International Conference on*, 11-14.
- Laramie, M. D., Levitz, A. ve Henary, M., 2016, Cyanine and Squaric Acid Metal Sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- Lee, P. M., Chen, Z., Li, L. ve Liu, E., 2015, Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals, *Electrochimica Acta*, 174, 207-214.
- Lee, S., Park, S.-K., Choi, E. ve Piao, Y., 2016, Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 766, 120-127.
- Leniart, A., Brycht, M., Burnat, B. ve Skrzypek, S., 2016, Voltammetric determination of the herbicide protham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 54-63.
- Li, N., An, J., Wang, X., Wang, H., Lu, L. ve Ren, Z. J., 2017, Resin-enhanced rolling activated carbon electrode for efficient capacitive deionization, *Desalination*, 419, 20-28.
- Lin, H., Li, M. ve Mihailovič, D., 2015, Simultaneous determination of copper, lead, and cadmium ions at a Mo 6 S 9-x I x nanowires modified glassy carbon electrode using differential pulse anodic stripping voltammetry, *Electrochimica Acta*, 154, 184-189.
- Lin, K.-C., Lin, Y.-C. ve Chen, S.-M., 2013, A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and copper nanoparticles, *Electrochimica Acta*, 96 (Supplement C), 164-172.
- Luo, J., Jiang, S., Zhang, H., Jiang, J. ve Liu, X., 2012, A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode, *Analytica Chimica Acta*, 709 (Supplement C), 47-53.
- Luo, Y., Zhang, C., Zheng, B., Geng, X. ve Debliquy, M., 2017, Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (31), 20386-20397.
- Mattie, M. D., McElwee, M. K. ve Freedman, J. H., 2008, Mechanism of copper-activated transcription: activation of AP-1, and the JNK/SAPK and p38 signal transduction pathways, *Journal of molecular biology*, 383 (5), 1008-1018.
- Nakadegawa, T., Ishizuka, H. ve Miki, N., 2017, Three-axis scanning force sensor with liquid metal electrodes, *Sensors and Actuators A: Physical*, 264, 260-267.
- Ndlovu, T., Arotiba, O., Sampath, S., Krause, R. ve Mamba, B., 2012, Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified

- exfoliated graphite electrode, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50, 127-131.
- Nezhadali, A. ve Sadeghzadeh, S., 2016, Optimization of stripping voltammetric sensor by mixture design-artificial neural network-genetic algorithm for determination of trace copper (II) based on iodoquinol-carbon nanotube modified carbon paste electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 134-142.
- Oztekin, Y., Tok, M., Nalvuran, H., Kiyak, S., Gover, T., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., 2010a, Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper (II), *Electrochimica Acta*, 56 (1), 387-395.
- Oztekin, Y., Yazicigil, Z., Duran, T., Dumrul, H., Guler, E. ve Kocyigit, O., 2010b, Development of new electrochemical surfaces for the detection of metals in waste water, *Clean-Soil, Air, Water*, 38 (10), 921-926.
- Oztekin, Y., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., 2011a, Electrochemical Determination of Cu (II) Ions by 4-Formylphenylboronic Acid Modified Gold Electrode, *Electroanalysis*, 23 (7), 1645-1653.
- Oztekin, Y., Yazicigil, Z., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., 2011b, Polyphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 152 (1), 37-48.
- Oztekin, Y., Yazicigil, Z., Solak, A. O., Ustundag, Z., Okumus, A., Kilic, Z., Ramanaviciene, A. ve Ramanavicius, A., 2012, Phenanthroline derivatives electrochemically grafted to glassy carbon for Cu (II) ion detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166, 117-127.
- Santos, F. C. U., Paim, L. L., da Silva, J. L. ve Stradiotto, N. R., 2016, Electrochemical determination of total reducing sugars from bioethanol production using glassy carbon electrode modified with graphene oxide containing copper nanoparticles, *Fuel*, 163, 112-121.
- Sharma, V. V., Guadagnini, L., Giorgetti, M. ve Tonelli, D., 2016, Electrocatalytic determination of thiols using hybrid copper cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, 16-24.
- Shi, K. ve Shiu, K.-K., 2006, Adsorption of copper and lead species at electrochemically activated glassy carbon electrodes, *Electrochimica Acta*, 51 (13), 2631-2638.
- Shin, H., Song, J., Shin, E. ve Kang, C., 2011, Ion-exchange adsorption of copper (II) ions on functionalized single-wall carbon nanotubes immobilized on a glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 56 (3), 1082-1088.
- Singh, S. ve Park, S.-H., 2017, A study of Al: ZnO based MSM UV sensors with Ni metal electrodes, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 145, 576-581.
- Tanuja, S., Swamy, B. K. ve Pai, K. V., 2017, Electrochemical determination of paracetamol in presence of folic acid at nevirapine modified carbon paste electrode: A cyclic voltammetric study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 798, 17-23.
- Terzi, F., Zanfognini, B., Dossi, N., Ruggeri, S. ve Maccaferri, G., 2016, Voltammetric determination of hydrogen peroxide at high concentration level using a copper electrode, *Electrochimica Acta*, 188, 327-335.
- Wan, H., Sun, Q., Li, H., Sun, F., Hu, N. ve Wang, P., 2015, Screen-printed gold electrode with gold nanoparticles modification for simultaneous electrochemical determination of lead and copper, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 336-342.

- Wang, N., Dai, H., Wang, D., Ma, H. ve Lin, M., 2017, Determination of copper ions using a phytic acid/polypyrrole nanowires modified glassy carbon electrode, *Materials Science and Engineering: C*, 76, 139-143.
- Wang, S., Wang, Y., Zhou, L., Li, J., Wang, S. ve Liu, H., 2014, Fabrication of an effective electrochemical platform based on graphene and AuNPs for high sensitive detection of trace Cu 2+, *Electrochimica Acta*, 132, 7-14.
- Wu, Y., Liu, X., Wu, Q., Yi, J. ve Zhang, G., 2017, Differentiation and determination of metal ions using fluorescent sensor array based on carbon nanodots, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 246, 680-685.
- Xie, Y.-L., Zhao, S.-Q., Ye, H.-L., Yuan, J., Song, P. ve Hu, S.-Q., 2015, Graphene/CeO₂ hybrid materials for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 757, 235-242.
- Xing, H., Xu, J., Zhu, X., Duan, X., Lu, L., Wang, W., Zhang, Y. ve Yang, T., 2016, Highly sensitive simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II) ions on N-doped graphene modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 760, 52-58.
- Xu, Y., Zhang, W., Shi, J., Zou, X., Li, Z. ve Zhu, Y., 2016, Microfabricated interdigitated Au electrode for voltammetric determination of lead and cadmium in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*), *Food chemistry*, 201, 190-196.
- Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Greiner, M., Heumann, S., Becker, S. ve Schlögl, R., 2017, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catalysis Today*, 295, 32-40.
- Yola, M. L., Atar, N., Qureshi, M. S., Üstündağ, Z. ve Solak, A. O., 2012, Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb (II) determination, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 1207-1215.
- Zelinsky, A. ve Pirogov, B. Y., 2017, Electrochemical oxidation of sulfite and sulfur dioxide at a renewable graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 231, 371-378.
- Zhang, Y., Yuan, S., Day, G., Wang, X., Yang, X. ve Zhou, H.-C., 2017, Luminescent sensors based on metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews*.
- Zhao, H., Jiang, Y., Ma, Y., Wu, Z., Cao, Q., He, Y., Li, X. ve Yuan, Z., 2010, Poly (2-amino-4-thiazoleacetic acid)/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes for the electrochemical detection of copper (II), *Electrochimica Acta*, 55 (7), 2518-2521.
- Zhihua, W., Xiaole, L., Jianming, Y., Yaxin, Q. ve Xiaoquan, L., 2011, Copper (II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer, *Electrochimica Acta*, 58, 750-756.
- Zhou, W., Li, C., Sun, C. ve Yang, X., 2016, Simultaneously determination of trace Cd 2+ and Pb 2+ based on l-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode, *Food chemistry*, 192, 351-357.
- Zhou, X., Tan, B., Zheng, X., Kong, D. ve Li, Q., 2015, Interfacial electron transfer of glucose oxidase on poly (glutamic acid)-modified glassy carbon electrode and glucose sensing, *Analytical biochemistry*, 489, 9-16.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şükriye NİLÜFER
Uyruğu : T. C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Antalya/23.05.1990
Telefon : 0506 464 57 71
Faks :
e-mail : sukriye.nil@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Antalya Lisesi-Muratpaşa-Antalya	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi-Selçuklu-Konya	2011
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi-Selçuklu-Konya	Devam Ediyor

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012	Akdeniz Üniversitesi	Kimyager

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE

YAYINLAR

- Cengiz, M. F., Durak, M. Z., Nilüfer, Ş. ve Bilgin, A. K., 2015, Ion chromatographic determination of free cyanide in different classes of bottled natural mineral water consumed in Turkey, *International Journal of Food Properties*, 18, 746-756.
- Cengiz, M. F., Nilüfer, Ş. ve Durak, M. Z., 2013, Determination Of Glyphosate Residues In Drinking Water, *EuroFoodChem XVII, İSTANBUL, TÜRKİYE*, 7, 456-456.
- Nilüfer, Ş. ve Öztekin, Y., 2016, Etilendiamin tetraasetik asit varlığında yeni yüzeylerin hazırlanması, karakterizasyonu ve metal sensör olarak uygulanabilirliği, *Fen Dergisi*, 42 (2), 161-177.