

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLEN CAMSI KARBON
ELEKTROTLA Cd(II) İYONLARININ VOLTAMETRİK YÖNTEMLE
BELİRLENMESİ

GÜLŞEN DEMİRHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLEN
CAMSI KARBON ELEKTROTLA Cd(II) İYONLARININ
VOLTAMETRİK YÖNTEMLE BELİRLENMESİ

GÜLŞEN DEMİRHAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2018

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF Cd (II)
IONS USING ELECTROCHEMICALLY MODIFIED
GLASSY CARBON ELECTRODE**

GÜLŞEN DEMİRHAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

GEBZE
2018

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.01.2018 tarih ve 2018/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05.02.2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan GÜLŞEN DEMİRHAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ



ÜYE

: DOÇ. DR. BÜNYEMİN ÇOŞUT



ÜYE

: DOÇ. DR. SEYFULLAH MADAKBAŞ



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararı.

ÖZET

Son yıllarda artan sanayileşmenin sonucu olarak ağır metal kirliliği sıklıkla karşılaşılan sorunlardan biri haline gelmiştir. Suların ağır metal iyonlarıyla kirlenmesi ciddi çevre ve sağlık sorunlarına yol açması sebebiyle içme ve sulama sularında bulunan elementlerin anlık tayinleri büyük önem taşımaktadır. Doğaya karışan ağır metallerin yerinde analizleri için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bu çalışmada voltametrik tekniklerden biri olan diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanarak sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının varlığı ve konsantrasyon ölçümleri hassas olarak yapılmıştır.

Döngüsel voltametri tekniği kullanılarak camı karbon elektrotlar grafen oksit ve çok duvarlı karbon nanotüp ile yüzeyleri ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilen elektrot üzerine nafyon damlatılarak DPV tekniği ile kadmiyumun sınır konsantrasyon aralığı belirlenmiştir. Daha sonra üzerine pik akım şiddetini etkileyen parametrelerden pH (4-7), Bi^{3+} konsantrasyonu (0.4-1.0 ppm), ön şartlandırma süresi (30-210 sn), biriktirme süresi (60-780 sn) ve biriktirme potansiyelinin (0--1.8 V) etkileri çalışılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Geliştirilen metotla optimum şartlarda sentetik çözeltideki kadmiyum konsantrasyonları 0.105-0.873 ppb aralığında tayin edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Grafen Oksit, Çok Duvarlı Karbon Nanotüp, Nafyon, Camı Karbon Elektrot, Kadmiyum.

SUMMARY

The heavy metal pollutions as a result of increasing industrialization in recent years have become one of the most frequently encountered problems. Since contamination of waters with heavy metal ions leads to serious environmental and health problems, instant determination of elements in drinking and irrigation waters is of great importance. Various methods are being developed for in situ analysis of heavy metals in the environment. In this study, presence and concentration of cadmium ions from aqueous solutions were determined accurately using differential pulse voltammetry (DPV) which is one of the voltammetric techniques.

Glassy carbon electrodes were modified with graphene oxide and multi-walled carbon nanotube separately by cyclic voltammetric technique. The concentration range of cadmium was determined with DPV technique by dropping nafion on the coated electrode surface by graphene oxide and multi walled carbon nanotube. Moreover, the optimum operating conditions affecting peak current intensity were determined by studying the effects of pH (4-7), Bi^{3+} concentration (0.4-1.0 ppm), pre-conditioning time (30-210 sn), accumulation time (60-780 sn) and accumulation potential (0--1.8 V). The method can able to detect Cadmium concentrations in the range of (0.105-0.873 ppb) in the synthetic solution under the optimum conditions.

Keywords: Graphene Oxide, Multi Walled Carbon Nanotube, Nafion, Glassy Carbon Electrode, Cadmium.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten, bilimsel birikim ve deneyimleri ile çalışmamın her aşamasında yardımlarını gördüğüm değerli hocam sayın Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a,

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen Arş. Grv. Ahmet ŞENOCAK'a,

Tez çalışmalarım sırasında bana destek olan Prof. Dr. Mahmut DURMUŞ ve Durmuş Research Group'a,

Hayatım boyunca, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, emeği geçen tüm hocalarıma,

Hayatımın her döneminde yanımda olan ve her konuda beni destekleyen sevgili Anne ve Babama, her zaman yanımda olan çok değerli ablam ve abime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Voltametri	3
2.1.1. Voltametri Çalışma Prensibi	3
2.1.2. Voltametride Akımlar	4
2.1.3. Oksijenin Ortamdan Uzaklaştırılması	5
2.2. Voltametrik Yöntemler	6
2.2.1. Döngüsel Voltametri	6
2.2.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	9
2.2.3. Kare Dalga Voltametrisi	10
2.2.4. Kronoamperometri	11
2.2.5. Sıyırma Teknikleri	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler ve Hazırlanışları	13
3.1.1. Grafitin Yapısı ve Grafen Oksit Sentezi	13
3.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotübün Yapısı	14
3.1.3. Nafyon	15
3.1.4. Tampon Çözeltiler ve Diğer Kimyasallar	16
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar	16
3.3. Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi	16
3.4. Kullanılan Teknikler ve Elektrokimyasal Ölçümlerin Yapılması	17

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	18
4.1. Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması	18
4.2. Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu	18
4.2.1. pH Etkisi	18
4.2.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	19
4.2.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi	20
4.2.4. Biriktirme Süresinin Etkisi	21
4.2.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	22
4.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması	23
4.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu	24
4.4.1. pH Etkisi	24
4.4.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	25
4.4.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi	26
4.4.4. Biriktirme Süresinin Etkisi	26
4.4.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	27
4.5. Nafyon Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu	28
4.5.1. Nafyon Film Kalınlığının Etkisi	28
4.5.2. pH Etkisi	28
4.5.3. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	29
4.5.4. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi	30
4.5.5. Biriktirme Süresinin Etkisi	30
4.5.6. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	31
4.6. Nafyon/Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu	32
4.6.1. pH Etkisi	32
4.6.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	32
4.6.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi	33
4.6.4. Biriktirme Süresinin Etkisi	34
4.6.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	34
4.7. Nafyon/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot	35

Optimizasyonu	
4.7.1. pH Etkisi	35
4.7.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi	36
4.7.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi	37
4.7.4. Biriktirme Süresinin Etkisi	37
4.7.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	38
4.8. Modifiye Camsı Karbon Elektrot Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri	39
4.8.1. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)	39
4.8.2. UV-VIS (Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi)	40
4.8.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	40
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
5.1. Konsantrasyon Ölçümleri	42
5.1.1. Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri	42
5.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri	43
5.1.3. Nafyon Modifiye Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri	43
5.1.4. Nafyon/Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri	44
5.1.5. Nafyon/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri	45
5.2. Deney Sonuçların Literatürdeki Verilerle Karşılaştırılması	46
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Cd	: Kadmiyum
Hg	: Civa
Au	: Altın
Si	: Silisyum
OPFP	: n-Oktil Piridinyum Hekzaflorofosfat
MnO ₂	: Mangan Dioksit
CS	: Çitosan
CV	: Döngüsel Voltametri
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametrisi
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
CA	: Kronoamperometri
SV	: Sıyırma Voltametrisi
DPASV	: Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
DPAdSV	: Diferansiyel Puls Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
SWASV	: Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi
CKE	: Camsı Karbon Elektrot
SPE	: Karbon Baskılı Elektrot
SCE	: Standart Kalomel Elektrot
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
S	: Standart Sapma
m	: Eğim
LOD	: Tayin Sınırı
LOQ	: Tayin Limiti
i_p	: Pik Akımı, A
i_{pa}	: Anodik Pik Akımı, A
i_{pk}	: Katodik Pik Akımı, A
I_1	: Birincil Akım

I_2	: İkincil Akım
ΔI	: Akımdaki Fark
n	: Aktarılan Elektron Sayısı
A	: Elektrodun Alanı, cm^2
C	: Derişim, mol/cm^3
D	: Difüzyon Katsayı, cm^2/s
v	: Tarama Hızı, V/s
E_0	: Standart Potansiyel, V
E_p	: Pik Potansiyeli, V
E_{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli, V
E_{pk}	: Katodik Pik Potansiyeli, V
$E_{p/2}$	: Yarı -Pik Potansiyeli, V
ΔE_p	: Pik Potansiyelleri Arasındaki Fark, V
α	: Transfer Katsayısı
k_0	: Standart Hız Sabiti
F	: Faraday Sabiti, $\text{C}/\text{mol } e^-$
R	: Rydberg sabiti, m^{-1}
T	: Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$
sn	: Saniye
NMC	: Nitrojen Microporous Carbon
PCV	: Pyrocatechol Violet
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Kadmiyum kristali.	1
2.1: Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi.	6
2.2: Döngüsel voltametrizde potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü.	7
2.3: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen potansiyel-akım eğrileri.	7
2.4: Diferansiyel puls voltametrisinde uyarma sinyalinin dalga şekli.	10
2.5: Kare dalga voltametrizde uyarma sinyalinin dalga şekli.	10
2.6: Kronoamperometride uyarma sinyalinin dalga şekli.	11
2.7: Sıyırma teknikleride potansiyel- zaman grafiği.	12
3.1: Grafitten indirgenmiş grafen oksit sentezi.	14
3.2: Çok duvarlı karbon nanotüp.	15
3.3: Nafyon a) Açık formülü b) Geometrik yapısı.	15
3.4: Voltametri deney düzeneği a) Üçlü elektrot sistemi b) Cd(II) konsantrasyon ölçüm görüntüsü c) Potensiyotat.	17
4.1: Grafen oksit modifiye camı karbon elektrotun döngüsel voltametrisi.	18
4.2: Grafen oksit modifiye CKE üzerine pH etkisi.	19
4.3: Grafen oksit modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.	20
4.4: Grafen oksit modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.	21
4.5: Grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.	22
4.6: Grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.	23
4.7: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camı karbon elektrotun döngüsel voltametrisi.	24
4.8: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine pH etkisi.	25
4.9: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.	25
4.10: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.	26

4.11: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.	27
4.12: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.	27
4.13: CKE üzerine nafyon film kalınlığının etkisi.	28
4.14: Nafyon modifiye CKE üzerine pH etkisi.	29
4.15: Nafyon modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.	29
4.16: Nafyon modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.	30
4.17: Nafyon modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.	31
4.18: Nafyon modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.	32
4.19: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine pH etkisi.	32
4.20: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.	33
4.21: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.	33
4.22: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.	34
4.23: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.	35
4.24: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine pH etkisi.	36
4.25: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.	36
4.26: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.	37
4.27: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.	38
4.28: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.	38
4.29: a) Grafen oksit b) Çok duvarlı karbon nanotüp FTIR Sonuçları.	39
4.30: UV-VIS; a) Grafen oksit b) Çok duvarlı karbon nanotüp.	40
4.31: SEM görüntüleri (a) Grafen oksit, (b) Çok duvarlı karbon nanotüp, (c) Grafen oksit ve nafyon çözeltisi, (d) Çok duvarlı karbon nanotüp ve	41

nafyon çözeltisi ve (e) Nafyon çözeltisi.

5.1:	Grafen oksit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) <i>dpasv</i> ölçümleri b) eğim grafiği.	42
5.2:	Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) <i>dpasv</i> ölçümleri b) eğim grafiği.	43
5.3:	Nafyon ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) <i>dpasv</i> ölçümleri b) eğim grafiği.	44
5.4:	Nafyon/grafen oksit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) <i>dpasv</i> ölçümleri b) eğim grafiği.	45
5.5:	Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) <i>dpasv</i> ölçümleri b) eğim grafiği.	46

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

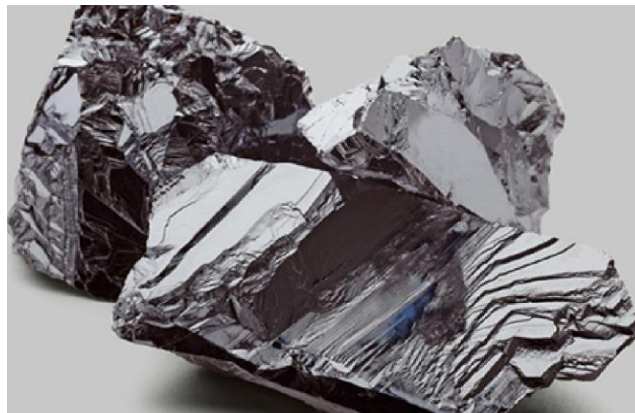
5.1: Deney sonuçlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

48



1. GİRİŞ

Kadmiyum 1817 yılında Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilmiştir. Kimyasal sembolü Cd olan bu element periyodik cetvelin 2B grubunda yer almaktadır. Atom numarası 48 ($Kr\ 4d^{10}\ 5s^2$), atom ağırlığı 112.41 a.b'dir. Erime noktası $320.9\ ^\circ C$, kaynama noktası $765\ ^\circ C$ 'dir. Elektriksel iletkenlik $146\ \mu S/cm$, yoğunluğu $8.65\ g/cm^3$ 'tür. Gümüş beyaz ve mavimtrak renkte olan bu metal tatsız ve kokusuzdur (Şekil 1.1). Kristal yapısı hekzagonalıdır. Kimyasal özellikleri bakımından çinko ile cıva arasında benzerlikler gösterir. Bazı bileşikler floresans ve fosforesans özelliklere sahiptir. Sürtünmeye ve oksidasyona dirençli, elektropozitifliği oldukça yüksektir. Bileşiklerinde +2 değerliklidir. Klorür, sülfat ve nitrat tuzları suda çözünür. Doğada saf olarak bulunmaz. Minerallerde genellikle çinko ile beraber oluşumları vardır. Başlıca bir kadmiyum minerali bulunmamakla birlikte en çok grinokit (CdS) adı verilen çinko sülfid mineralinde %0,5-2 oranında kadmiyum vardır. Sfalerit mineralinde de az miktarda bulunur. Kurşun ve bakır minerallerinde de çinko ile birlikte bulunabilmektedir. Cevherdeki metallerin üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilir. Yüksek saflıkta kadmiyum elde etmek için kadmiyum oksit kullanılır. Tabiatta 8 kararlı izotopun karışımı olarak bulunur. Bu izotoplardan Kadmiyum-113 ve Kadmiyum-116 izotopları radyoaktiftir. İzotopları iyi bir nötron emicidir [1-2].



Şekil1.1: Kadmiyum kristali

Kadmiyum, birçok ürünün üretiminde faydalı olsa da insan sağlığı açısından zararlı bir elementtir. Ekosistemdeki en tehlikeli ağır metal kirleticilerinden biridir ve canlı organizmalar için toksik özellik gösterir. Çevreye; çinko fabrikaları, sigara dumanları, boyalar ve plastik katkı ürünleri aracılığı ile yayılabilir. Plastik maddeler, metal alaşımları ve gübreler kadmiyum kaynağıdır. Kadmiyum içeren piller doğaya atıldığında bileşikler serbest duruma geçerek suya karışabilir. Oluşan bu zehirli su, gıda zinciri ve içme suları ile insan vücuduna girebilir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda tolere edilebilir kadmiyum seviyesini 0.005 µg/L olarak belirlemiştir. Fosforlu gübreler ve arıtma çamurlarının uzun süreli kullanılması sebebiyle dünyanın birçok bölgesindeki tarım toprakları kadmiyum birikimine maruz kalır. Toprak ve bitki sistemindeki yüksek mobilitesi sebebiyle de besin zincirine dâhil olabilir. Böylece bitki, insan ve hayvan sağlığı için riskler oluşturur. İyon yarıçapı kalsiyumunkine çok yakın olduğundan bağırsaklardaki kalsiyum pompalarında emilerek kemik dokusunda depolanır. Böbrekte üretilen ve kemiklerimiz için gerekli olan D vitaminin sentez proteinlerinden birini inhibe ederek kemik dokularının yenilenme sürecini yavaşlatır. İlerleyen süreçte kemiklerde fazlaca depolandığında kemikler kırılganlaşır ve “itai itai sendromu” adı verilen hastalık ortaya çıkar. Kemik kırılması ve ufalanmasına kadar giden bu süreç ölümle sonuçlanabilir. Sigara içen insanların karaciğer ve böbreklerinde kadmiyum birikir. Kadmiyum ve bileşiklerinin teneffüs edilmesi de ağız, solunum yolları ve akciğerde tahrişlere neden olur. Kabuklu deniz ürünleri, deniz yosunu, midye, mantar, karaciğer, kakao tozu gibi gıdalarda yüksek oranda kadmiyum bulunur. Bu gıdaları tüketenlerin vücutlarındaki kadmiyum oranı daha yüksektir. Kadmiyumun vücuttan atılması uzun sürer [1-2].

Bu çalışmada en toksik metallerden biri olan kadmiyumun sulu çözeltilerdeki konsantrasyonu elektrokimyasal olarak döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar redoks olarak bilinen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlardır. Ara yüzeyde meydana gelen olayları inceler.

2.1. Voltametri

Voltametri, elektroda gönderilen potansiyelin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesi esasına dayanır. Voltaj-akım-derişim eğrilerinin incelendiği elektroanalitik yöntemlere voltametri, bu ilişkiyi gösteren potansiyel-akım eğrilerine ise voltamogram denir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel uyarıcı sinyal olarak nitelendirilirse sinyalin zamana bağlı olarak değişimi bize sinyalin dalga şeklini verir. Voltametri deneylerinde elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak analit minimum miktarda harcanır. Voltametri, bir kimyasal reaksiyon sonucunda indirgenebilen veya yükseltgenebilen bir türe dönüşebilen inorganik, organik, iyonik veya moleküler maddelere uygulanabilir [3]. Günümüzde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon ve elektrot aktarım mekanizmasının açıklanmasında sıkça kullanılmaktadır.

2.1.1. Voltametri Çalışma Prensibi

Voltametride hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrotlu sistemden oluşur. Üç elektrottan biri çalışma elektrotudur ve zamanla potansiyel değeri doğrusal olarak değişir. Hücrede katot olarak işlev görür. Bu elektrotun polarizasyonunu artırmak için yüzey alanı olabildiğince küçük tutulur. Çalışma elektrotu olarak civa kökenli, modifiye ve katı elektrotlar (platin, karbon, altın, bizmut) kullanılır. Sabit ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralıkları farklıdır. Bu

aralık çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'ya bağlıdır. Çalışma aralığının katodik sınırını hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi belirlerken, anodik sınırını ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans (karşılaştırma) elektrottur. Hücrede anot olarak işletilir. Küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. Akım şiddetinin artmasıyla ideallikten sapma gösterirler. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve aşırı klorür ile çökeltirler. Böylece elektrot yüzeyindeki derişimler etkilenmez ve potansiyel değerleri akımdan bağımsızdır. Aynı şekilde elektrotlardan katodik akım geçtiğinde çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir ve elektrot yüzeyinde çökelek ayrılarak tekrar denge pozisyonuna gelir. Referans elektrot için genellikle Ag/AgCl veya SCE (standart kalomel elektrot) kullanılır. Üçüncü elektrot, elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek elektroda aktarılmasını sağlayan karşıt (yardımcı) elektrottur. İki elektrotlu sistemlerde çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyelinin hatalı okunmasından dolayı bu elektroda ihtiyaç duyulur. Bunun için genellikle platin tel kullanılır. Yüzeyi çalışma elektrotunun en az 50 katı olmalıdır.

2.1.2. Voltametric Akımlar

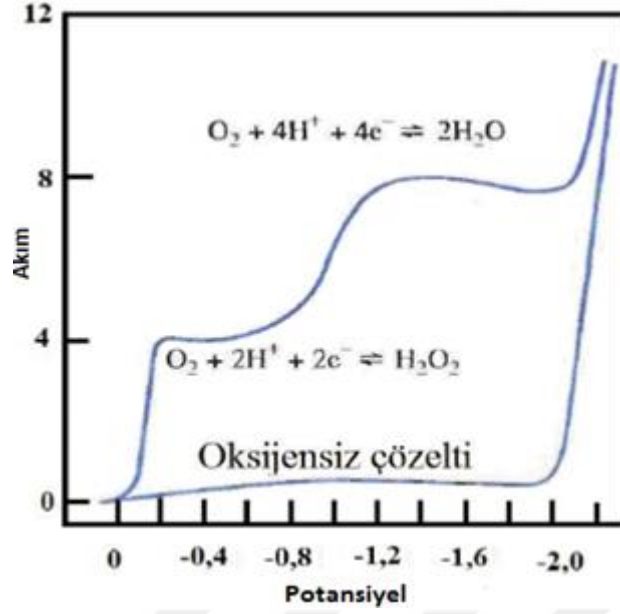
Potansiyel negatif yöne doğru tarandığında elektrot yüzeyine indirgeme başlar ve potansiyel değişimi ile birlikte sınır akımına ulaşıldığında elektrot yüzeyine gelen aktif tür anında indirgemeye uğrar. Elektrot yüzeyine kütle taşınımı üç şekilde gerçekleşir. Çözelti derişiminin yüksek olduğu yerde elektrot tepkimesi nedeniyle derişimin düşük olduğu bölgeye olan taşınım difüzyon ile taşınım, çözelti içerisindeki türlerin fiziksel etkisiyle meydana gelen taşınım konveksiyon ile taşınım ve yüklü taneciklerin elektriksel alanın etkisi ile zıt yüklü kutba doğru çekilmesinden kaynaklanan taşınım migrasyon ile taşınım denir. Çözelti içerisine elektroaktif türden daha yüksek derişimde bir tür ilave edildiğinde elektriksel alanda bu yeni iyonlar taşınacağından elektroaktif tür migrasyon ile de taşınmaz. Eğer elektroaktif tür yüzeyde kimyasal bir tepkime ile gerçekleşir ve bu tepkimenin hızı elektrot tepkimesinin hızını belirler ise akım kinetik kontrollüdür ve kinetik akım adını alır.

Elektroaktif bir tür içermeyen, sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş destek elektroliti içeren bir çözeltide oluşan akıma artık akım denir. Artık akım, elektriksel çift tabakanın yüklenme akımı olan kapasitif akım ile çözeltide bulunan safsızlıkların (kullanılan tuzlar, çözünmüş oksijen, distile sudaki ağır metal iyonları) meydana getirdiği akımın toplamıdır.

2.1.3. Oksijenin Ortamdan Uzaklaştırılması

Oksijenin güçlü bir yükseltgen olması ve geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesinden dolayı voltametrik çalışmalarda bazı sorunlar oluşturur. İndirgenme dolayısıyla oluşan ek Faradayik akım, artık akımı artırır. İndirgenme geniş bir potansiyel aralığında gerçekleştiğinden analit dalgaları ile örtüşüp girişim yaparak diğer türlerin belirlenmesine engel olur. Sıyırma tekniklerinde toplanan metalleri yükseltger. Oksijenin indirgenme ürünleri elektrokimyasal süreçte etkileyebilir. Bundan dolayı çözünmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

O₂ elektrokimyasal olarak indirgenmesi (Şekil 2.1); her biri iki elektronlu olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. İlk basamak oksijenin hidrojen perokside indirgenmesine, ikinci basamak hidrojen peroksidin suya indirgenmesine karşılık gelir.



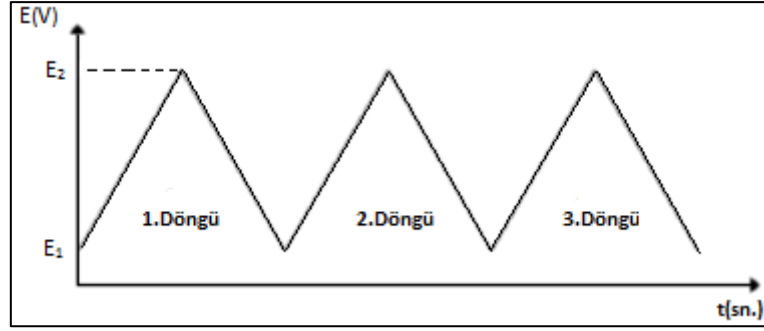
Şekil 2.1: Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi.

2.2. Voltametrik Yöntemler

Voltametrizde kullanılan yöntemler potansiyel kaynağın türüne göre değişiklik göstermektedir. Kullanılan kaynak ve elektrot çeşidine göre yöntemin ismi belirlenir. Bunlardan CV, DPV, SWV (kare dalga voltametrisi), CA (kronoamperometri) ve SV (sıyırma voltametrisi) aşağıda anlatılmıştır.

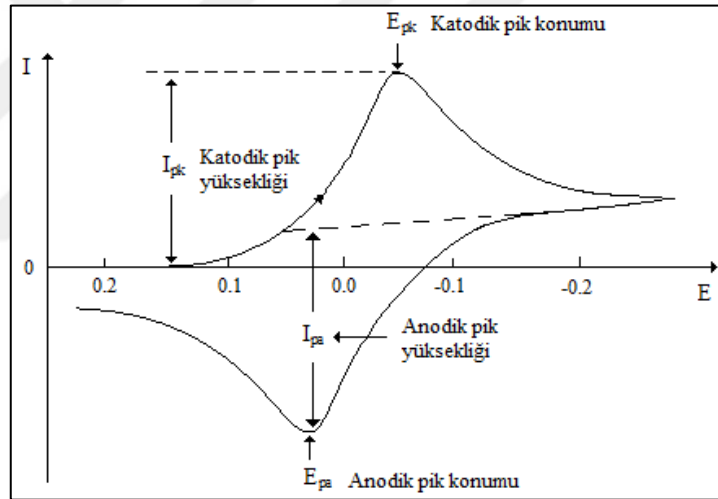
2.2.1. Döngüsel Voltametri

CV elektrokimyasal tekniklerden en yaygın olanıdır. Bu teknikte potansiyel zaman ile doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir. Potansiyel, başlangıç noktası olan E_1 değerinden itibaren doğrusal olarak E_2 değerine kadar artırılır ve çoğunlukla aynı hızda başlangıç noktasına kadar düşürülür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Döngüsel voltametri potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü.

Bir döngü, saniyenin herhangi bir kesrinde olabildiği gibi, birkaç saniye içinde de gerçekleştirilebilir. Tersinir bir elektrot olayı için elde edilen potansiyel-akım eğrisi Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen potansiyel-akım eğrileri.

Tersinir bir reaksiyonda redoks çifti için akım (25 °C) Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada n aktarılan elektron sayısını, A elektrotun alanını (cm^2), C derişimi (mol/cm^3), D difüzyon katsayısını (cm^2/s) ve v tarama hızını (V/s) gösterir.

Tersinir bir sistem için potansiyel, aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$E_0 = (E_{pa} + E_{pk}) / 2 \quad (2.2)$$

Tersinir bir sistemde pik potansiyelleri arasındaki fark aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0.059 / n \text{ V} \quad (2.3)$$

Pik potansiyelleri farkı, aktarılan elektron sayısının hesaplanmasında ve redoks çiftinin Nerst davranışı gösterip göstermediğinin belirlenmesinde kullanılır. Katodik ve anodik piklerin her ikisi de tarama hızından bağımsızdır. Çok elektronlu bir indirgenme gerçekleşiyorsa, sistemin tersinir olması için voltamogramda, birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış ve E_0 değerleri birbirinden sırayla artış gösteren çok sayıda pikin olması gerekir [4].

Tepkimenin tersinir olduğunu belirlemek için cv çalışmalarından yararlanılır ve bazı kriterlerin sağlanması elektrot tepkimesinin tersinir olduğunu gösterir. Bu kriterler aşağıda sıralanmıştır.

- $E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$ veya $E_p - E_{p/2} = 57/n \text{ mV}$ 'tur.
- E_p tarama hızı ile değişmez.
- $i_{pa}/i_{pk} = 1$ 'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
- Dalga şekli tarama hızı ile değişmez.

Tersinmez bir reaksiyonda ise elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından elektrot yüzeyinde denge sağlanamaz ve Nerst eşitliği geçersiz olur. Tarama hızı ile pik potansiyelindeki kayma izlenerek karakterize edilir.

$$E_p = E_0 - RT/\alpha n a F [0.78 - \ln k_0 / D^{1/2} + \ln (\alpha n a F v / RT)^{1/2}] \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte; α , transfer katsayısı, na yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Bu sebeple E_p , E_0 'dan daha yüksek potansiyellerde gözlemlenir. Pik potansiyeli ve yarı-pik potansiyeli arasındaki fark $(48/\alpha n)$ mV'dur.

Tersinmez sistemler için pik akımı aşağıdaki görüldüğü gibi çözeltinin derişimi ile orantılıdır ancak α transfer kat sayısına bağlı olarak pik yüksekliği daha düşüktür.

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n a)^{1/2} A C D^{1/2} \theta^{1/2} \quad (2.5)$$

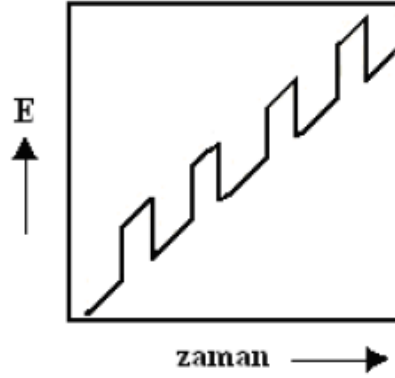
Yarı tersinir sistemlerde ($10^{-1} > k_0 > 10^{-5}$ cm/s) akım, yük ve kütle transferinin her ikisi ile birlikte kontrol edilmektedir. Dönüşümlü voltamogramın şekli, $k_0/\sqrt{\pi \alpha D}$ bir fonksiyonudur ($\alpha = nFv/RT$). Bu değer arttığında sistem tersinire doğru kayar. Bu değer küçük olduğu durumlarda (yani oldukça hızlı taramalarda) sistem tersinmezdir. Sonuç olarak yarı tersinir sistemlerin voltamogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri, tersinir olanlara göre daha ayırık gözlemlenir.

2.2.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi

En çok kullanılan voltametrik tekniklerden biridir. Diferansiyel puls voltametrisinde ilk olarak puls gönderilmeden önce akım ölçülür (I_1). Sonrasında doğrusal olarak artan potansiyele ayarlanmış sabit büyüklükteki pulslar, çalışma elektroduna belirli bir süre gönderilerek ikincil akım (I_2) ölçülür ve puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir (Şekil 2.4).

$$\Delta I = \frac{n F A C D^{1/2} (1 - \sigma)}{\sqrt{\pi t} (1 + \sigma)} \quad (2.6)$$

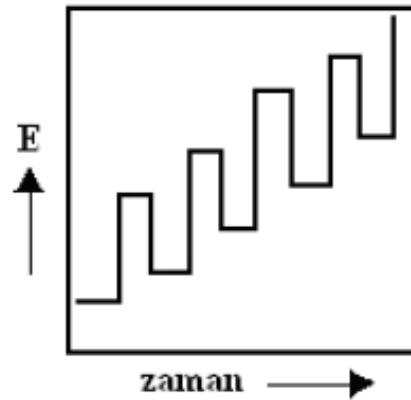
$$\sigma = \exp [(nF/ RT)(\Delta E/2)] \quad (2.7)$$



Şekil 2.4: Diferansiyel puls voltametrisinde uyarma sinyalinin dalga şekli.

2.2.3. Kare Dalga Voltametrisi

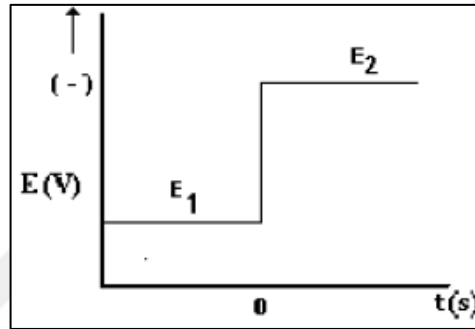
Kare dalga voltametrisi simetrik dalgalardan oluşur ve her bir kare dalgası boyunca ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ve geri yöndeki pulsun sonunda (t_2) akım ölçülür. Aradaki fark (Δt) potansiyelin fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 2.5). Potansiyel periyodun bir yarısında pozitif değer alırken, diğer yarısında negatif değer almaktadır.



Şekil 2.5: Kare dalga voltametriye uyarma sinyalinin dalga şekli.

2.2.4. Kronoamperometri

Kronoamperometride karıştırılmayan bir çözeltide çalışma elektroduna indirgenmenin gerçekleşmediği bir potansiyel (E_1) gönderilir. Bu potansiyel aniden değiştirilerek (E_2) durgun ortamdaki akım-zaman ilişkisi incelenir. Genellikle çalışma elektrotunun yüzey alanının hesaplanması, difüzyon katsayısının bulunması ve aktarılan elektron katsayısını bulmak için bu yöntemden yararlanılır (Şekil 2.6)



Şekil 2.6: Kronoamperometride uyarma sinyalinin dalga şekli.

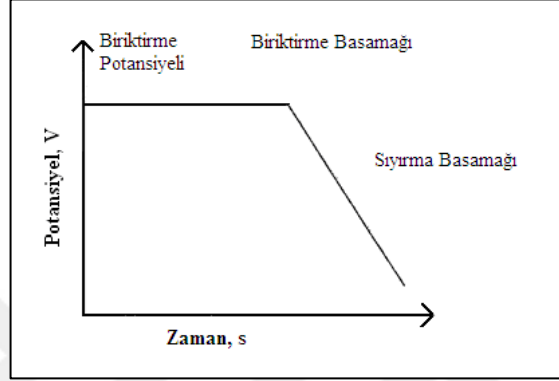
2.2.5. Sıyırma Teknikleri

Sıyırma teknikleri biriktirme, durulma ve sıyırma basamaklarından oluşur (Şekil 2.7). Eser miktarda madde tayinlerinde en çok kullanılan iki yöntemden biridir. Voltametrik sıyırma teknikleri ile anorganik ve organik tayin yapılabilirken atomik absorpsiyon sadece anorganik tayinlerde kullanılır. Diğer üstünlükleri tekrarlanabilirliği, kullanılan cihazların ucuz ve basit olmasıdır. Elektroanalitik yöntemler içerisinde en duyarlı olanıdır.

Sıyırma tekniği iki farklı şekilde uygulanabilir. Birincisinde analit indirgenme veya yükseltgenme yolu ile elektrot yüzeyine biriktirilir yani önderiştirilir. Elektroda sabit bir potansiyel uygulanarak analit elektrot yüzeyinde çözünemez duruma getirilir. Daha sonra elektroda anodik veya katodik yönde bir potansiyel taraması uygulanır. Bu taramada elektrot yüzeyinde toplanan madde yüzeyden sıyrılarak tekrar çözeltiye geçer. Taramanın yapıldığı yöne göre anodik sıyırma voltametrisi

(ASV) veya katodik sıyırma voltameterisi (KSV) adını alır. Yönteme sıyırma voltameterisi adı verilmesinin sebebi bu basamaktır.

İkincisi adsorptif sıyırma voltameterisidir (*AdSV*). Bu teknikte analit uygun sabit bir potansiyelde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğratılmadan elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla toplanır. Toplanan bu maddeye yine bir potansiyel taraması uygulanarak indirgenmeye veya yükseltgenme ile oluşan akım ölçülür [5].



Şekil 2.7: Sıyırma teknikleride potansiyel- zaman grafiği.

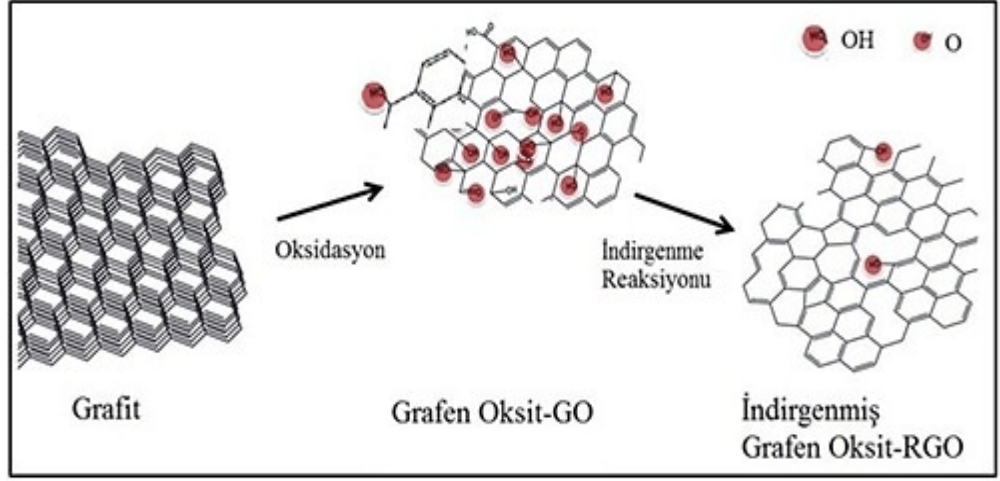
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler ve Hazırlanışları

3.1.1. Grafitin Yapısı ve Grafen Oksit Sentezi

Grafit, karbonun üç ana allotropik şekillerinden biri olup, yatay tabakalardan oluşmuştur. Yumuşak, dokunumu yağsı ve ince levhalar halinde bükülme özelliğine sahiptir. Kimyasal yapısı sayesinde çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir aynı zamanda çok iyi bir elektrik iletkenidir. Yağlayıcı olarak, elektrik sanayiinde, dökümcülükte, boyacılıkta, elektronik malzeme yapımında, motorlarda, izole tesislerinde, kurşun kalem yapımında ve daha birçok alanda grafitten yararlanır. En önemli kullanım alanı ise, çelik sanayii ve elektrometalurji sanayidir.

Grafit Hummers yöntemi ile grafen okside yükseltgenmiştir [6]. 1000 mg grafit ($< 20 \mu\text{m}$, toz; Sigma-Aldrich) ve 500 mg sodyum nitrat (NaNO_3 ; Rokim) buz banyosuna konularak üzerine 23 mL konsantre sülfürik asit (H_2SO_4 ; Sigma-Aldrich) eklenerek 1 saat karıştırıldı. Karışım sıcaklığının 5°C 'yi geçmemesine dikkat edilerek azar azar 300 mg potasyum permanganat (K_2MnO_4 ; Riedel) eklenerek 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 500 mL deiyonize su eklenip karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım üzerine 4 mL % 35'lik hidrojen peroksit (H_2O_2 ; Sigma-Aldrich) sıcaklık 40°C 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiştir. Bu aşamada rengin siyahtan kahverengine döndüğü gözlemlenmiştir. Süzildükten sonra 100 mL hidroklorik asit (HCl ; Merck) ve 100 mL deiyonize su ile yıkanarak santrifüjlenmiştir. Etüvde 24 saat 50°C 'de kurutularak katı grafen oksit elde edilmiştir.

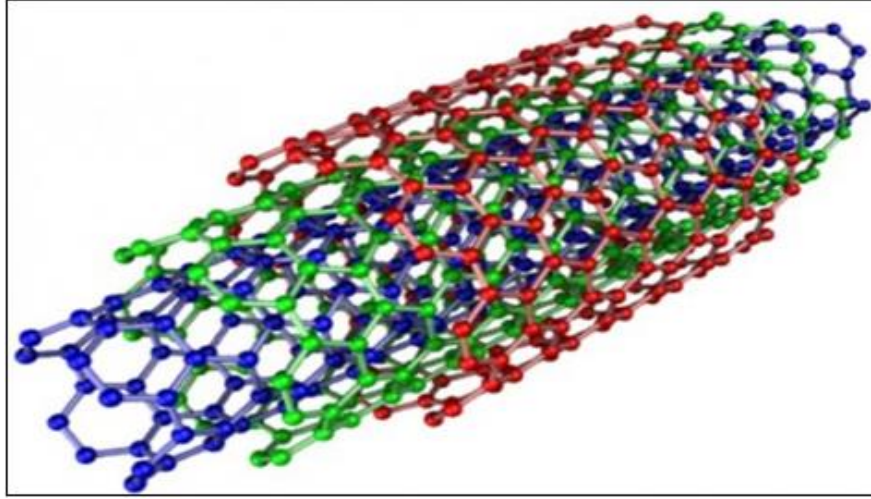


Şekil 3.1: Grafitten indirgenmiş grafen oksit sentezi.

3.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotübün Yapısı

Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılması ile oluşturulur. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması en önemli özelliklerindendir.

Günümüzde çok duvarlı karbon nanotüpler (Mwcnt-COOH; CNTM 0002, Nanocs Inc.) elektron yayılımı temelli cihazlar, kimyasal ve bio-sensörler, katalizör desteği, kapasitörler, yakıt hücreleri, gaz depolama, abzorbanlar ve kompozit malzemelerin yapımında kullanılmaktadır.

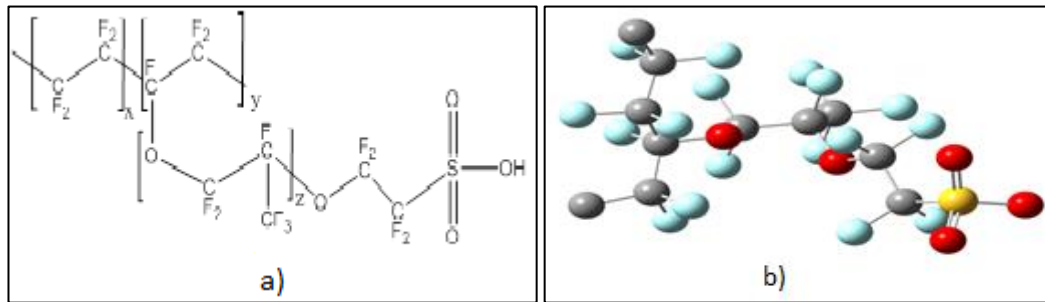


Şekil 3.2: Çok duvarlı karbon nanotüp.

3.1.3. Nafyon

Nafyon (perfluoro sülfonik asit) 1960'ların sonlarında Du Pont'ta Dr. Walther G. Grot tarafından teflonun (PTFE) modifiye edilmesi ile keşfedilen sülfonatlanmış tetrafluoroetilen kopolimeridir.

İyonik özelliklere sahip geliştirilen ilk sentetik polimerdir. Oldukça yüksek proton iletkenliğine, yüksek mekanik dayanıklılığa, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir. En yaygın kullanım alanı yakıt hücreleridir. Atıkların geri kazanımı, enerji depolama, hidrojen üretimi ve metal kaplama endüstrisinde de kullanılmaktadır [7].



Şekil 3.3: Nafyon a) Açık formülü b) Geometrik yapısı.

Deneylerde 0.5 mL D1020 Nafyon çözeltisi ($C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$; Dupont D1020) 0.5 mL etil alkol (C_2H_5OH ; Riedel %99.9) ile karıştırılarak kullanılmıştır.

3.1.4. Tampon Çözeltiler ve Diğer Kimyasallar

Yapılan çalışmada fosfat tamponu (0.1 M, pH 7); 8 g sodyum klorür (NaCl; Merck), 0.2 g potasyum klorür (KCl; Ateks Kimya), 1.44 g di sodyum fosfat (Na_2HPO_4 ; Merck) ve 0.24 g potasyum di hidrojen fosfatın (KH_2PO_4 ; Sigma-Aldrich) saf su ile 1 L'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.5); 1.45 g sodyum asetat (CH_3COONa ; Riedel %100.0) ve 1.85 mL asetik asidin (CH_3COOH ; Riedel %100.0) 500 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. 1.0 M HCl ve 1.0 M sodyum klorür (NaOH ; Merck) çözeltileri kullanılarak, pH 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 ve 6.0 olan tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

Diğer kimyasallar; kadmiyum klorür (CdCl_2 ; Riedel) ve bizmut (III) nitrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Carlo Erba).

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde terazi (Shimadzu), ultrasonik banyo (Kudos SK 3310HP), pH metre (Mettler Toledo), kütle akış ölçer (Aalborg GFM), elektrokimyasal analizör (CH Instruments 440B), camsı karbon elektrot, Ag/AgCl referans elektrot, platin elektrot, elektrokimyasal hücre standı, FTIR spektrofotometre (Perkin Elmer 100) ve UV/Vis spektrofotometre (PG Instruments T80+) kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Elektrotların Temizlenmesi

Elektrokimyasal modifikasyon yapılmadan önce kullanılacak olan çalışma elektrotun temizliği sonuçların güvenilirliği açısından önemlidir. Elektrot yüzeyi temiz olmadığında pik potansiyelinde kayma ve pik akımında azalma meydana gelir. Elektrot yüzeyinin temizlenerek aktive edilmesi için çeşitli ön işlem metotları mevcuttur. Bu işlemlerin amacı reaksiyonun tersinirliğini artırmaktır. Temizleme işlemiyle elektrot yüzeyinin mikro yapısının değiştirilmesi ve elektrot transferini

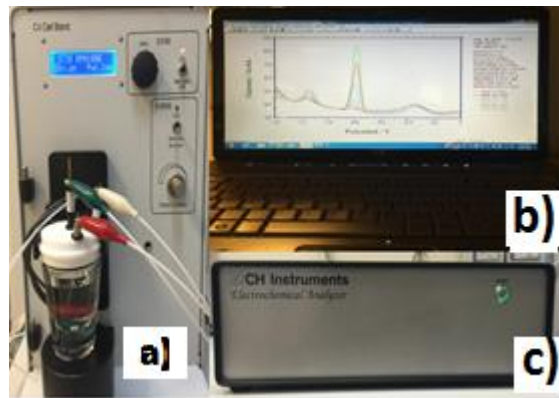
engelleyen adsorplanmış maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır. Deneylerde kullanılacak elektrotların temizleme işlemi her deneyden önce yapılmalıdır.

Camsı karbon elektrot sırasıyla 1.0, 0.3 ve 0.05 mikron alümina tozları ile dairesel hareketler çizerek temizlenmiştir. Ultra saf su: etil alkol (1:1) karışımında 30 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. 0.05 M H_2SO_4 ile 50 defa dönüşümlü voltametrede ölçüm alınmıştır. Ultra saf sudan geçirildikten sonra yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir.

CKE temizliğini kontrol etmek için 1 mM ferrisiyanür çözeltisi kullanılmıştır. Bunun için dönüşümlü voltametrede anot ve katot potansiyelleri arasındaki fark esas alınmıştır. Temiz bir elektrotun yüzeyinde ferrisiyanür çözeltisinin dönüşümlü voltametrede 100 mV/s tarama hızında anot-katot pik potansiyelleri arasındaki fark 60 mV olmalıdır. Bu fark elektrotun kirliliği hakkında bir fikir vermektedir. Bu işlem ayda bir kez tekrar edilmiştir.

3.4. Kullanılan Teknikler ve Elektrokimyasal Ölçümlerin Yapılması

Bu çalışmada CV ve DPASV teknikleri kullanılmıştır. Deneyler minimum üç tekrarlı olarak yapılmıştır. Deney süresince oksijeni ortamdan uzaklaştırmak amacıyla çözeltiden her bir mililitre için bir dakika saf azot gazı geçirilmiştir. Voltametri deneyler Şekil 3.42'te gösterilen düzende gerçekleştirilmiştir.

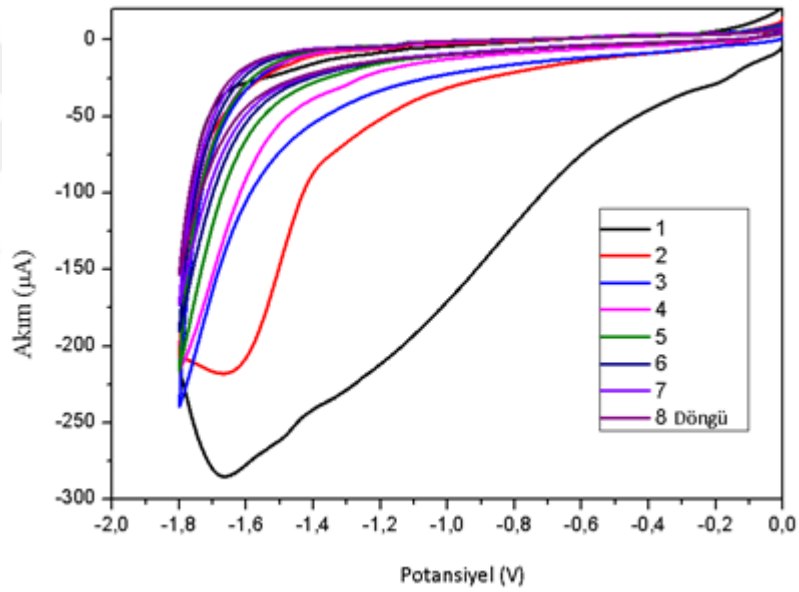


Şekil 3.4: Voltametri deney düzeneği a) Üçlü elektrot sistemi b) Cd(II) konsantrasyon ölçüm görüntüsü c) Potensiyostat.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Hazırlanması

5 mg grafen oksit/mL içeren 0.1 M pH 7 fosfat tamponunda optimize şartlarda (başlangıç, son ve en yüksek potansiyel değerleri 0 V, en düşük potansiyel -1.8 V, tarama hızı 0.05 V/sn, bekleme süresi 2 sn, hassaslık 10^{-4} A/V) CV tekniği ile ortalama 8 tekrar yapılarak CKE elektrokimyasal olarak kaplanmıştır (Şekil 4.1). -1.2 ve -1.8 V arasında görülen pikin azalması grafen oksidin CKE üzerine kaplandığını göstermektedir. Grafen oksit ile kaplanan CKE ultra saf su ile yıkanarak desikatörde kurutulmuştur.

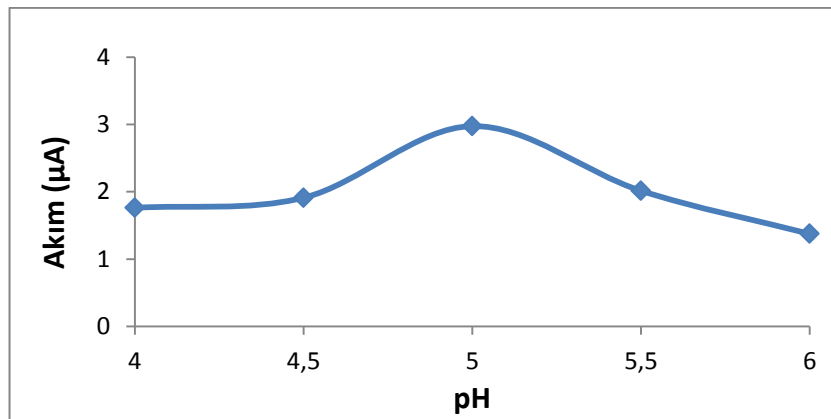


Şekil 4.1: Grafen oksit modifiye camsı karbon elektrotun döngüsel voltametri.

4.2. Grafen Oksit Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu

4.2.1. pH Etkisi

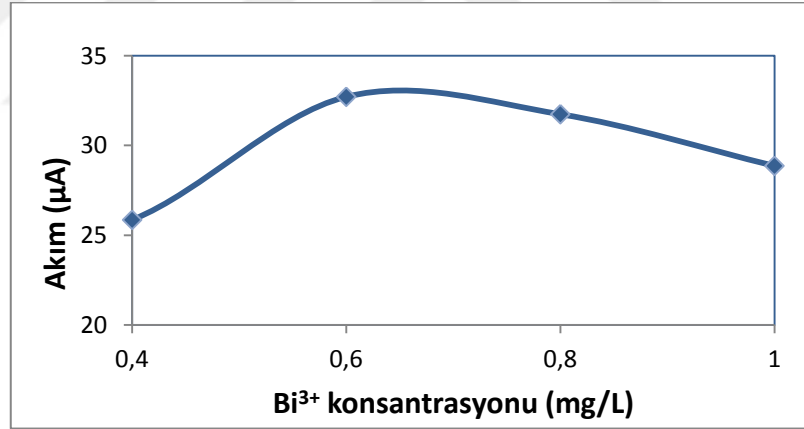
CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 ve 6.0 asetat tamponlarında, $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ konsantrasyonunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPSAV* tekniği kullanılarak pH etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.2) . En yüksek akım değeri pH 5.0 olarak elde edilmiştir ve pH 5.0 değerinin üzerine çıkıldığında sıyırma akım değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Jianfeng ve arkadaşları sıyırma pikinin hızlıca düşmesini bizmut iyonlarının hidrolizi sonucunda kadmiyum iyonlarının indirgenme oranındaki düşüşten kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir [8]. Diğer bir çalışmada, Wenshu ve arkadaşları pH düşükken akımdaki düşüklüğün grafen oksidin donör olan atomlarına proton iyonu ve metal iyonlarının bağlanmasındaki rekabetten ileri geldiğini, yüksek pH değerlerinde pik azalmasının katyonun hidrolizinden kaynaklandığını belirtmişlerdir [9]. Bundan sonraki çalışmalar pH 5.0 değerinde yapılmıştır. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ kimyasal dengesinde, Cd/Cd^{2+} ye dönüştüğünden $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nin çözeltide kalan miktarında azalma meydana gelmiştir. Dolayısıyla kadmiyumun yükseltgenmesi sırasında geçen akım değerinde azalmaya sebep olmuştur. Benzer bir çalışmada, Yu-Feng ve arkadaşları *SWASV* tekniği kullanarak grafen oksit modifiye CKE ile kadmiyum tayininde pH değerini 5.0 olarak belirlemişlerdir [10].



Şekil 4.2: Grafen oksit modifiye CKE üzerine pH etkisi.

4.2.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.0 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, in situ kaplama yapmak amacıyla Bi^{3+} konsantrasyonu $0.4, 0.6, 0.8$ ve 1.0 mg/L alınarak -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği ile Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.3). Şekil 4.3 de görüldüğü gibi $0.4 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ den $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ ye kadar konsantrasyon artırıldığında sıyırma pik akımı değerlerinde artma, sonrasında azalma gözlemlenmiştir. En yüksek akım değeri $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ konsantrasyonunda elde edilmiştir. CKE elektrot yüzeyinde bizmut film kalınlığının belirli bir değerin üzerine çıkması Cd^{2+} iyonlarının difüzyon hızında azalma göstermesine neden olmaktadır [11]. Sohee ve arkadaşları *DPASV* tekniğini kullanarak grafen oksit modifiye CKE ile kadmiyum tayininde Bi^{3+} konsantrasyonunu 0.6 mg/L bulmuşlardır. Deneyden elde edilen sonuçlar Sohee ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlarla uyum göstermektedir [12].

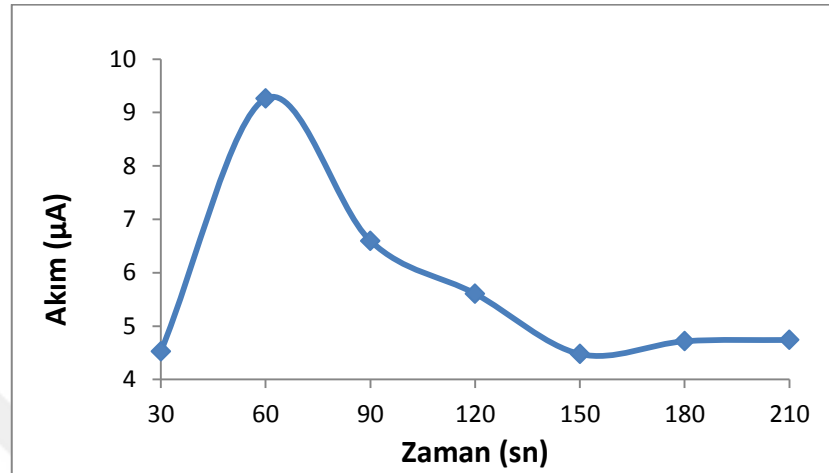


Şekil 4.3: Grafen oksit modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

4.2.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi

CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.0 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresi, 0.3 V ve $30, 60, 90, 120, 150, 180$ ve 210 sn ön şartlandırma sürelerinde, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak ön şartlandırma

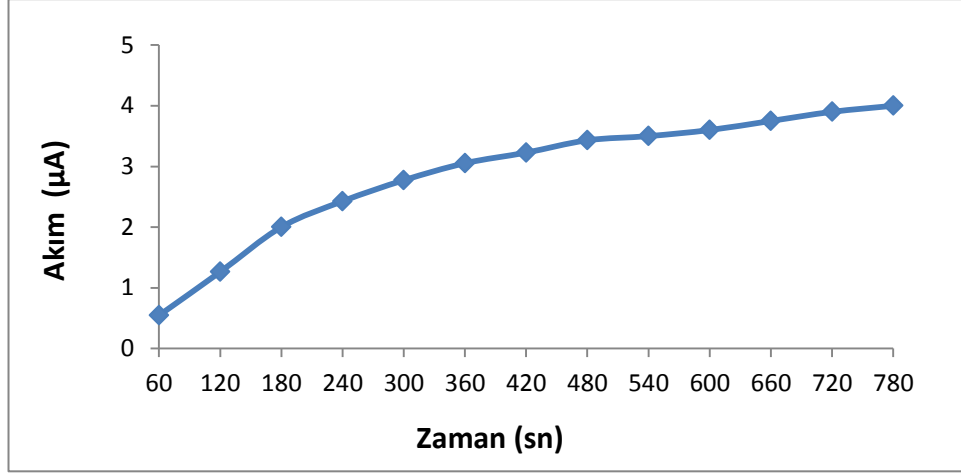
süresi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.4). En yüksek akım değeri 60. saniyede 9.262 μA elde edilmiştir. 60-150 sn arasında akım değerlerinde dikkate değer azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4: Grafen oksit modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.

4.2.4. Biriktirme Süresinin Etkisi

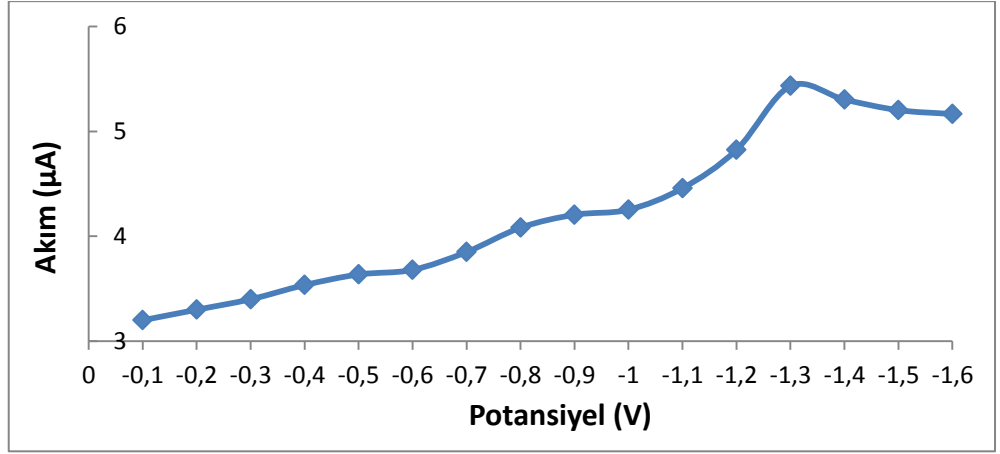
CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra 80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 0.6 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.0 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 12 dakika boyunca 60 sn aralıklarla -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme süresinin etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.5). Pik akım değerleri zaman ile doğru orantılı olarak artmıştır. 300. saniyeden sonra pik akımında önemli bir değişim gözlemlenmediğinden biriktirme süresi 300 sn olarak belirtilmiştir. 300 sn üzerinde pik akımlarında az değişimin olması bizmut film kalınlığının artmasıyla ilişkilidir [13].



Şekil 4.5: Grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.

4.2.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

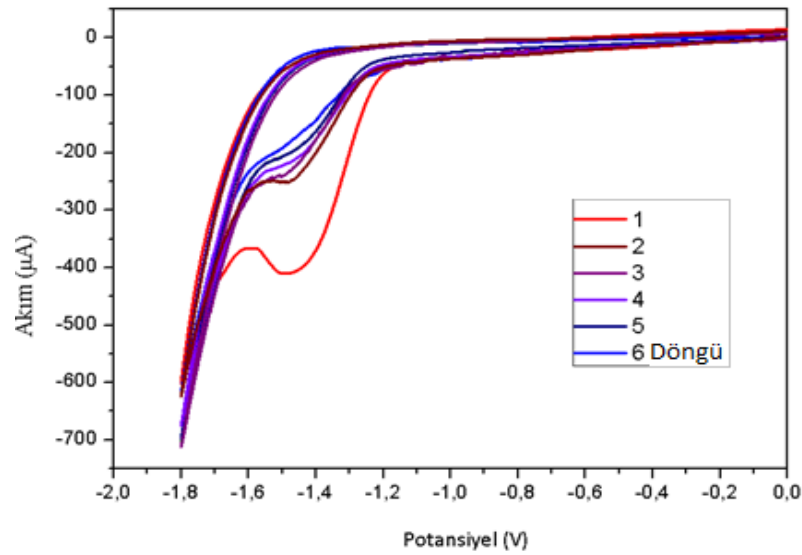
CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.0 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, 300 sn biriktirme süresinde, her bir potansiyel değerine ($-0.1, -0.2, -0.3, -0.4, -0.5, -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, -1.0, -1.1, -1.2, -1.3, -1.4, -1.5$ ve -1.6 V) karşılık, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak biriktirme potansiyelinin etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.6). Oksidasyon pikinde -0.1 V değerinden -1.3 V değerine kadar artma ve sonrasında ise düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun elektrot yüzey aktivitesinin azalmasında rol oynayacak hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olduğu rapor edilmiştir [14]. Optimum potansiyel değeri -1.3 V belirlenmiştir. Xing ve arkadaşları *SWASV* tekniği kullanarak grafen oksit modifiye CKE ile kadmiyum tayininde biriktirme potansiyelini -1.3 V olarak belirlemişlerdir. Literatür değerleri deneysel sonuçlarla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.6: Grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

4.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camı Karbon Elektrot Hazırlanması

5 mg çok duvarlı karbon nanotüp/mL içeren 0.1 M pH 7 fosfat tamponunda optimize edilmiş standart şartlar (başlangıç potansiyeli, son potansiyel ve en yüksek potansiyel değerleri 0 V, en düşük potansiyel -1.8 V, tarama hızı 0.05 V/sn, bekleme süresi 2 sn, hassaslık 10^{-4} A/V) alınarak CV tekniği ile ortalama 6 tekrar yapılarak CKE elektrokimyasal olarak kaplanmıştır (Şekil 4.7). -1.3 ve -1.6 V arasındaki pikin azalması çok duvarlı karbon nanotüp CKE üzerine kaplandığını göstermektedir. Çok duvarlı karbon nanotüp ile kaplanan CKE ultra saf su ile yıkanarak desikatörde kurutulmuştur.

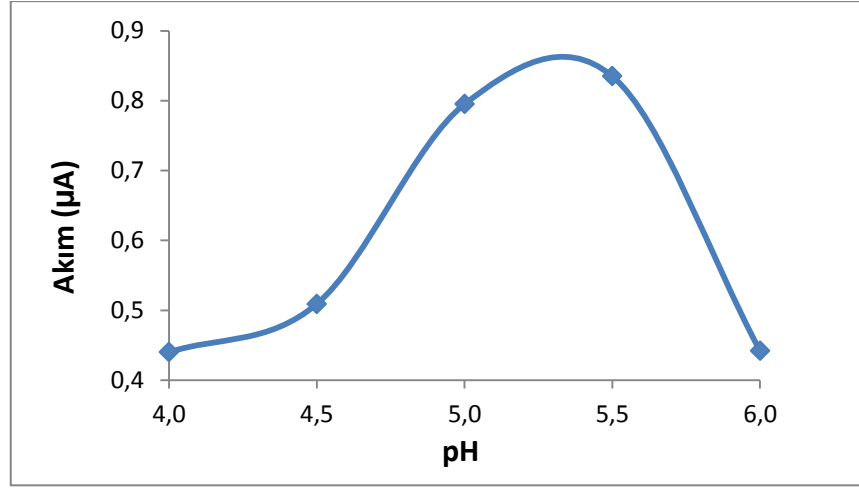


Şekil 4.7: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camı karbon elektrotun döngüsel voltametrisi.

4.4. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camı Karbon Elektrot Optimizasyonu

4.4.1. pH Etkisi

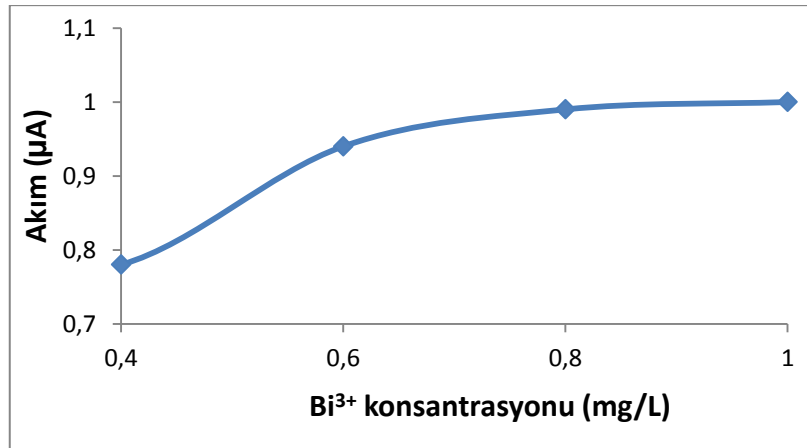
CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra grafen oksiti modifiye etmek için kullanılan sabit deney şartlarında *DPASV* tekniği kullanılarak pH etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.8). Yapılan deneylerde en yüksek akım değerine karşılık gelen pH değeri 5.3 bulunmuştur. Elektrot yüzeyinin kaplanmasında etkili olan diğer parametreler için yapılan deneylerde pH 5.3 alınmıştır.



Şekil 4.8: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine pH etkisi.

4.4.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

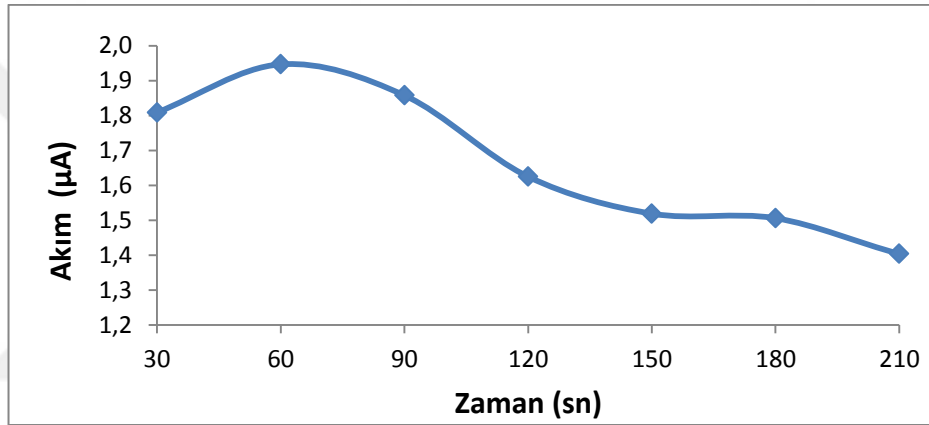
CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.3 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresi, $0.2\text{-}1.0 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$, -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Optimum konsantrasyon değeri $1.0 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ dir (Şekil 4.9). Gil Ho ve arkadaşları Cd^{2+} tayininde Bi^{3+} konsantrasyonunu 1.0 mg/L olarak belirlemişlerdir [15]. Deneysel çalışmadan elde edilen değer literatürde bulunan değerlerle benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.9: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

4.4.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi

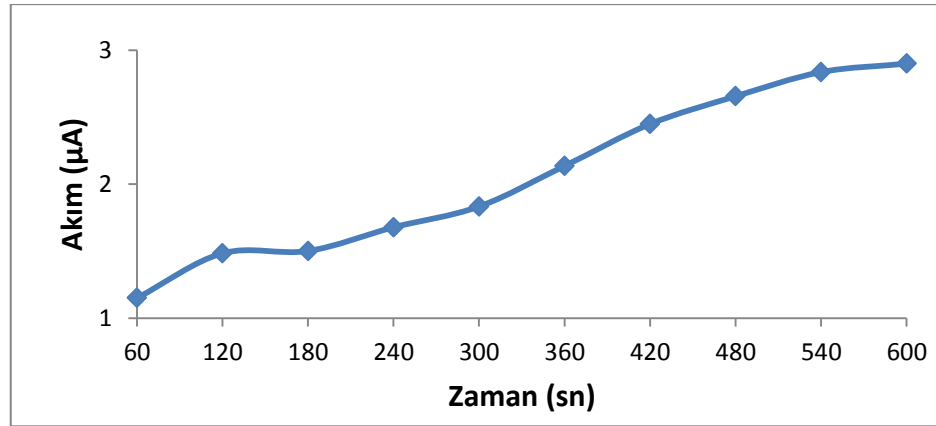
CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, $0.8 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.3 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, 0.3 V ve 30-210 sn aralığında ön şartlandırma süresi alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak ön şartlandırma süresi üzerine çalışılmıştır (Şekil 4.10). En yüksek akım değeri 60. saniyede elde edilmiştir. 60 sn sonrasında ölçülen akım değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.

4.4.4. Biriktirme Süresinin Etkisi

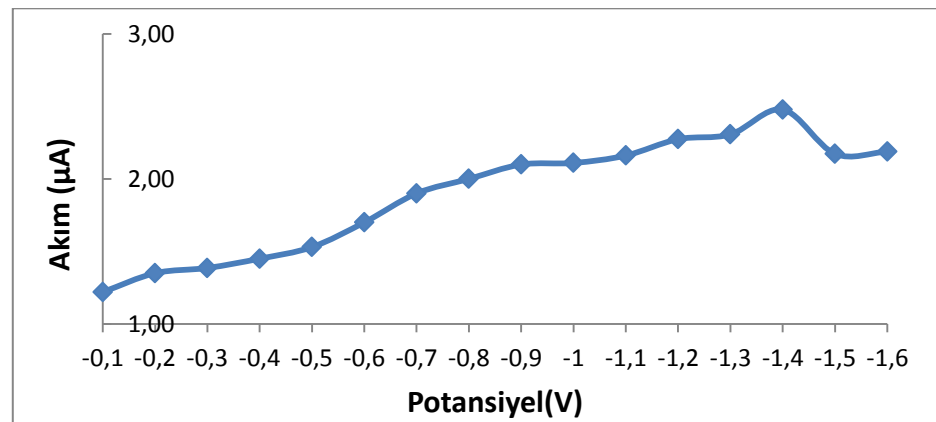
CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, $0.8 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.3 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 12 dakika boyunca 60 sn aralıklarla biriktirme süresi alınarak, 1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme süresinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.11). Biriktirme süresi 120 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.

4.4.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra $80 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, $0.8 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.3 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 120 sn biriktirme süresinde, her bir biriktirme potansiyel değeri için -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme potansiyelinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.12). En yüksek akım değeri -1.4 V ta elde edilmiştir. Daha sonraki değerlerde azalma gözlemlenmiştir. Sandra ve arkadaşları bizmut modifiye çok duvarlı karbon nanotüp kaplı CKE ile SWASV tekniği kullanarak yaptıkları Cd^{2+} tayininde biriktirme potansiyelini -1.4 V olarak belirlemişlerdir [16].

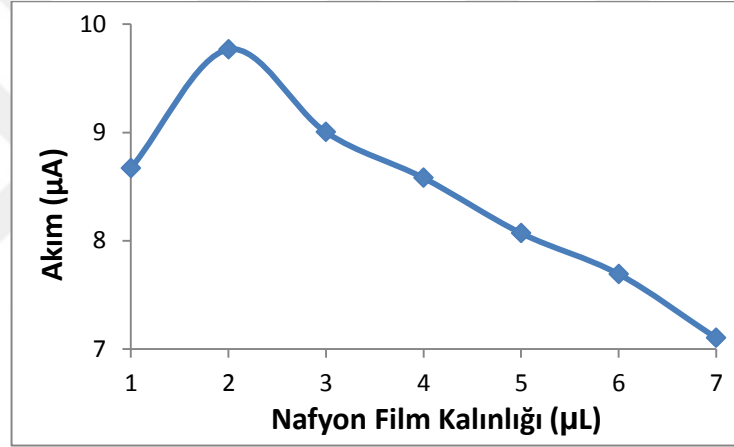


Şekil 4.12: Çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

4.5. Nafyon Modifiye Camı Karbon Elektrot Optimizasyonu

4.5.1. Nafyon Film Kalınlığının Etkisi

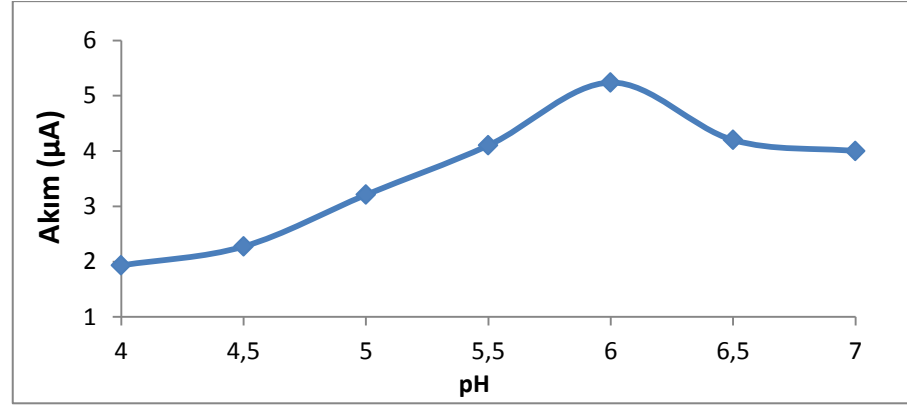
1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 μL nafyon çözeltisi mikropipet ile CKE üzerine damlatıldı. Nafyonlu CKE 24 saat desikatörde bekletilerek kurutuldu. Sabit deney şartlarında *DPASV* tekniği ile eklenen her bir hacim için ölçümler alındı (Şekil 4.13). Nafyon film kalınlığı artışı ile hassasiyetin azaldığı tespit edilmiştir. Nafyon film kalınlığı arttıkça daralma kuvvetleri nedeniyle çatlama olur ve aktif elektrot yüzeyi azalır [17]. En yüksek akım değerleri nafyon hacmi 2 μL olduğunda elde edilmiştir.



Şekil 4.13: CKE üzerine nafyon film kalınlığının etkisi.

4.5.2. pH Etkisi

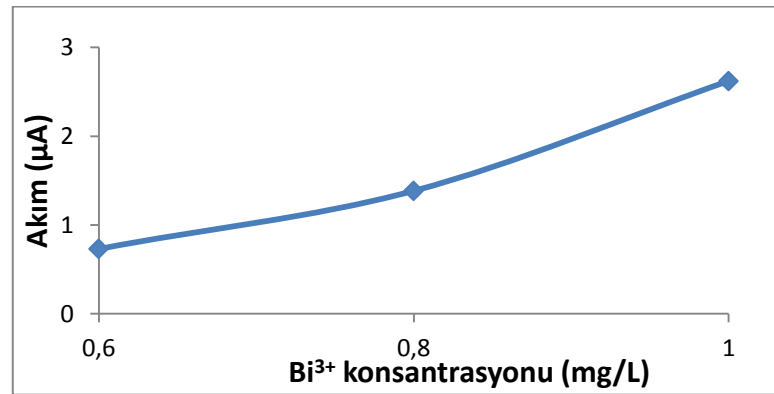
CKE üzerine 2 μL nafyon çözeltisi eklenerek sabit deney şartlarında *DPASV* tekniği kullanılarak pH etkisi incelenmiştir (Şekil 4.14). Şekilden görüldüğü gibi pH 6 da en yüksek akım değeri elde edilmiştir.



Şekil 4.14: Nafyon modifiye CKE üzerine pH etkisi.

4.5.3. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

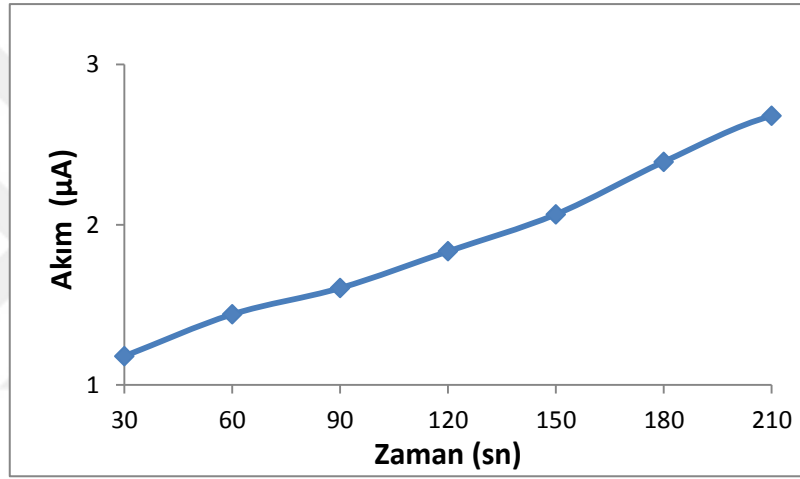
CKE üzerine 2 μL nafyon çözeltisi eklendikten sonra 80 Cd^{2+} $\mu\text{g/L}$ içeren 0.1 M pH 6.0 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresi, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, 0.6- 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ konsantrasyon aralığı alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir (Şekil 4.15). Bi^{3+} konsantrasyonu arttıkça akım değerinde artış olmuştur. En yüksek akım değeri 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ de elde edilmiştir. Daha ileri çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.



Şekil 4.15: Nafyon modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

4.5.4. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi

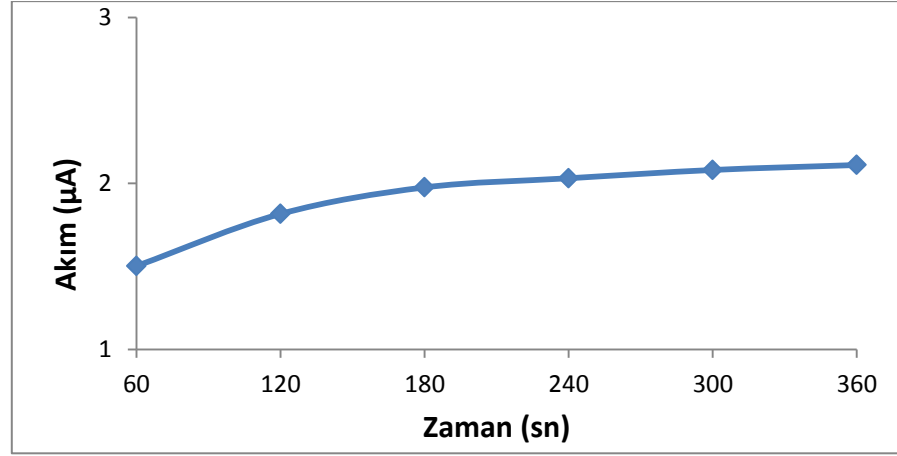
CKE üzerine 2µL nafyon çözeltisi eklendikten sonra 80 Cd²⁺ µg/L, 1.0 mgBi³⁺/L içeren 0.1 M pH 6.0 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, 0.3 V ve 30-210 sn aralığında ön şartlandırma süresi alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak ön şartlandırma süresinin etkisi incelenmiştir (Şekil 4.16). Ön şartlandırma deneylerinde zamana karşılık gelen akım değerlerinin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu nedenle ön şartlandırma süresi 60 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.16: Nafyon modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.

4.5.5. Biriktirme Süresinin Etkisi

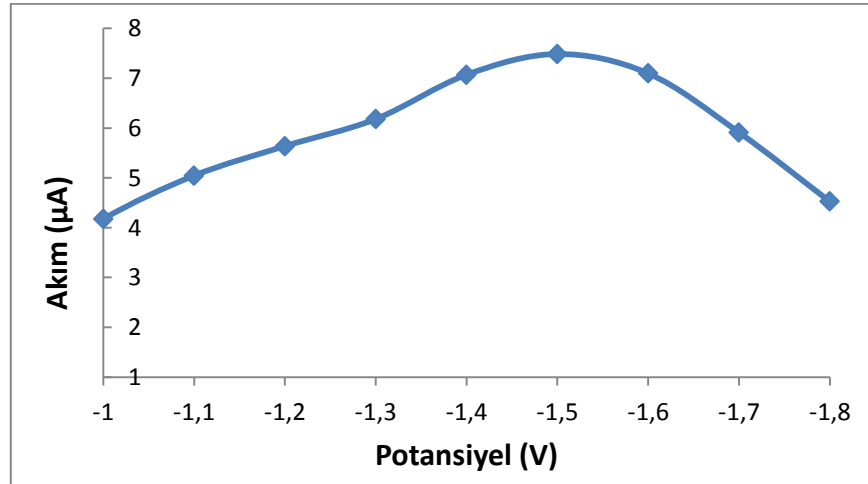
CKE üzerine 2µL nafyon çözeltisi eklendikten sonra 80 Cd²⁺ µg/L, 1.0 mgBi³⁺/L içeren 0.1 M pH 6.0 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 6 dakika boyunca 60 sn aralıklarla, -1.4 V ve 0.0 V aralığında, *DPASV* tekniği kullanılarak biriktirme süresinin etkisi incelenmiştir (Şekil 4.17). 180. saniyeden sonra dikkate değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Biriktirme süresi 180 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.17: Nafyon modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.

4.5.6. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

CKE üzerine 2µL nafyon çözeltisi eklendikten sonra 80 Cd²⁺ µg/L, 1.0 mgBi³⁺/L içeren 0.1 M pH 6.0 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 180 sn, her bir biriktirme potansiyel değeri için -1.4 V ve 0.0 V aralığında, DPASV tekniği kullanılarak biriktirme potansiyelinin etkisi incelenmiştir (Şekil 4.18). Biriktirme potansiyeli -1.5 V olarak belirlenmiştir.



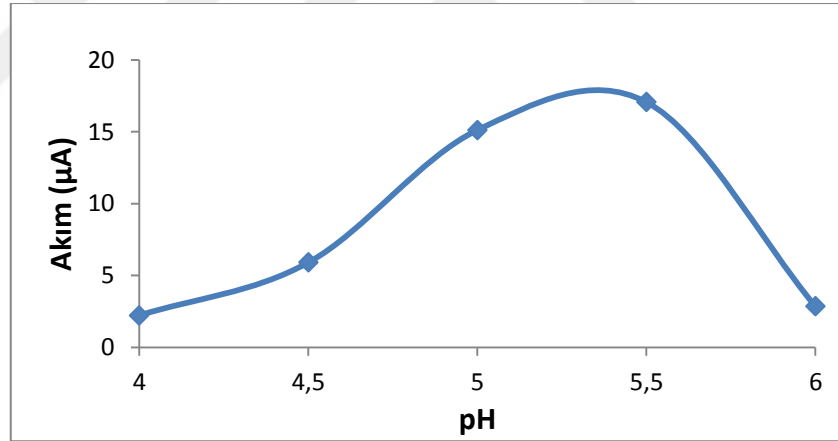
Şekil 4.18: Nafyon modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

4.6. Nafyon/Grafen Oksit Modifiye Camı Karbon Elektrot Optimizasyonu

CKE grafen oksit ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra üzerine 2 μL nafyon çözeltisinden damlatılarak aşağıdaki parametreler çalışılmıştır.

4.6.1. pH Etkisi

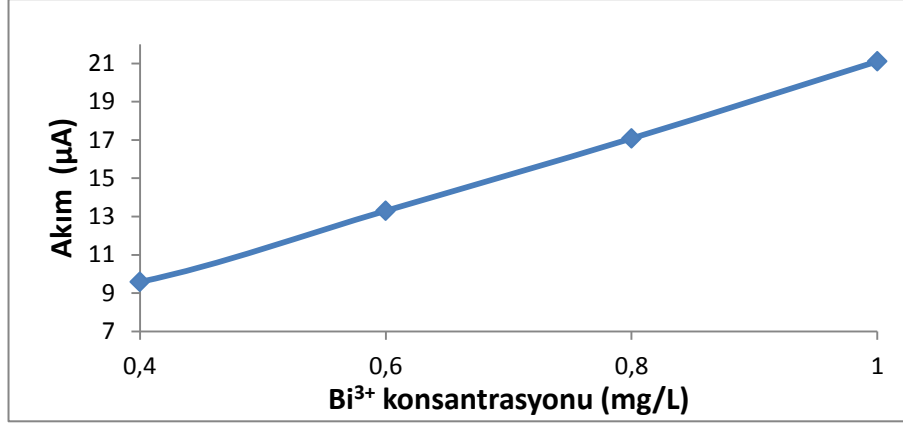
Sabit deney şartlarında *DPASV* tekniği kullanılarak pH etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.19). En yüksek akım değeri pH 5.4 te elde edilmiş, daha sonrasında düşüş gözlemlenmiştir. Bundan sonraki deneyler bu pH ta yapılmıştır. Çözeltinin pH ı arttıkça Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ dönüşmektedir ve nafyon/grafen oksit CKE negatif yüklü nafyon içerir bu da çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonunu engeller.



Şekil 4.19: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine pH etkisi.

4.6.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

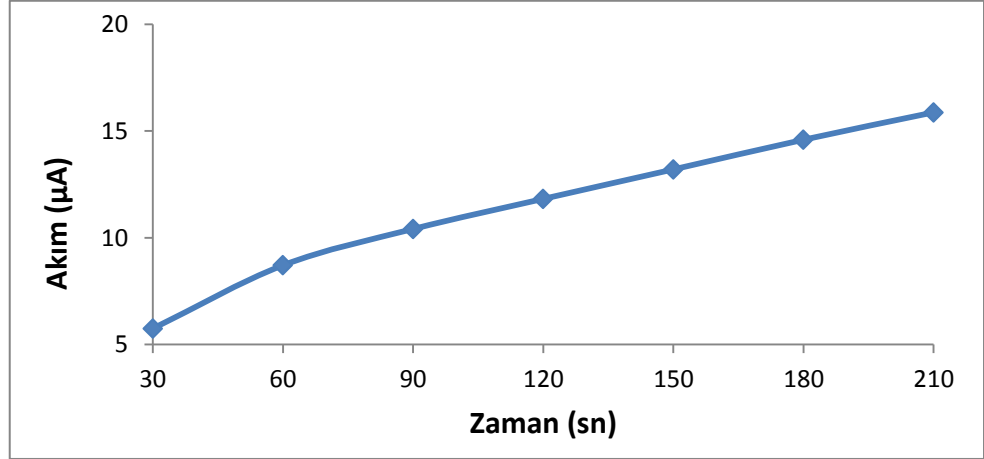
80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, 0.2- 1.0 mg/L arasında Bi^{3+} konsantrasyonu alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.20). En yüksek akım değeri 1.0 mg/L Bi^{3+} konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.20: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine Bi³⁺ konsantrasyonunun etkisi.

4.6.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi

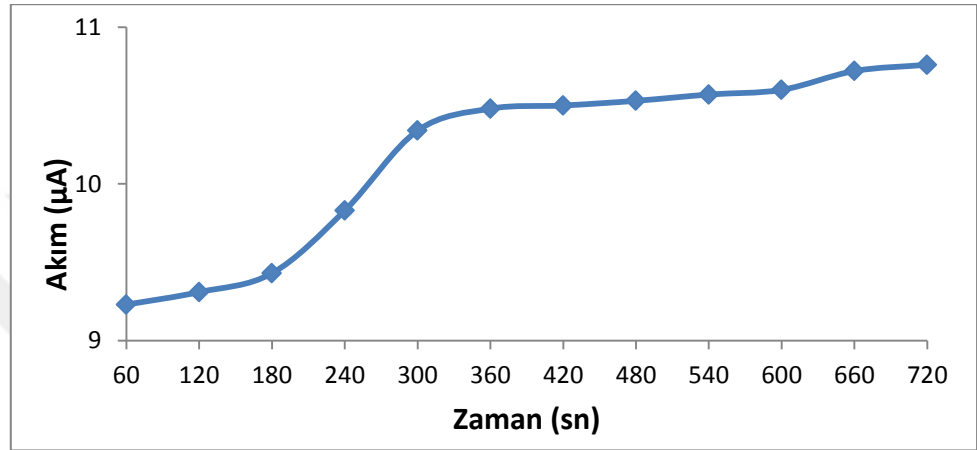
80 µgCd²⁺/L, 1.0 mgBi³⁺/L içeren 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, 0.3 V ve 30-210 sn aralığında ön şartlandırma süresi alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak ön şartlandırma süresinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.21). Ön şartlandırma süresi 60 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.21: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.

4.6.4. Biriktirme Süresinin Etkisi

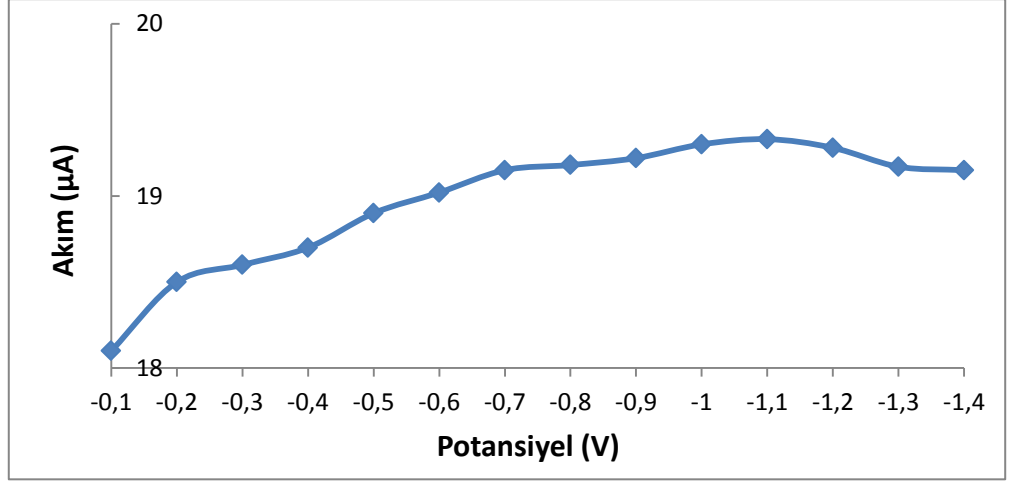
80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 12 dakika boyunca, -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme süresinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.22). Biriktirme süresi 300 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.

4.6.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, 300 sn biriktirme süresinde, her bir biriktirme potansiyel değeri için -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme potansiyelinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.23). En yüksek akım değeri -1.1 V ta bulunmuştur.



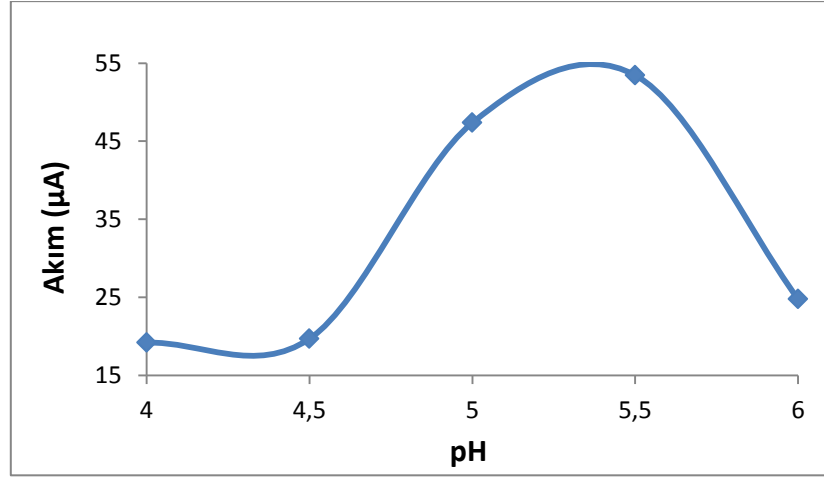
Şekil 4.23: Nafyon/grafen oksit modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

4.7. Nafyon/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Camsı Karbon Elektrot Optimizasyonu

CKE çok duvarlı karbon nanotüp ile CV yöntemiyle elektrokimyasal olarak kaplandıktan sonra üzerine 2 μL nafyon çözeltisinden damlatılarak aşağıdaki parametreler çalışılmıştır.

4.7.1. pH Etkisi

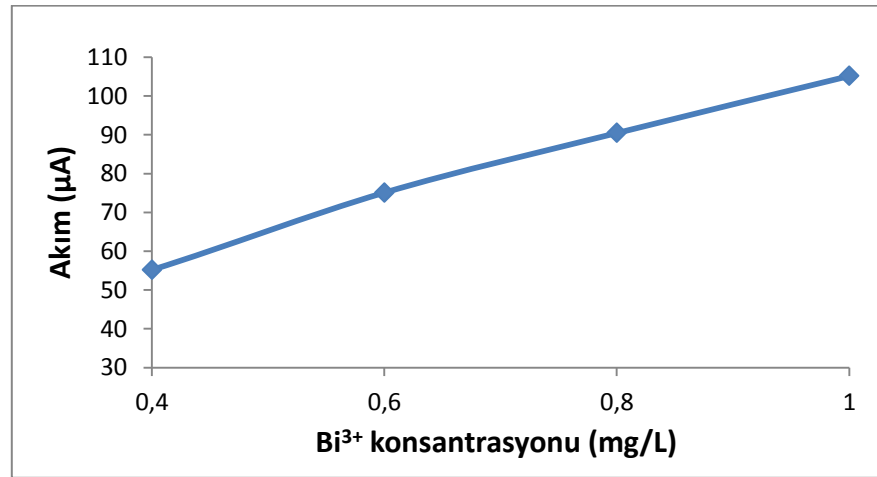
Sabit deney şartlarında DPASV tekniği kullanılarak pH etkisi üzerine çalışılmıştır (Şekil 4.24). En yüksek akım değeri pH 5.4 te elde edilmiş, daha sonrasında düşüş gözlemlenmiştir. Bundan sonraki ölçümler için bu pH değeri kullanılmıştır.



Şekil 4.24: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine pH etkisi.

4.7.2. Bi^{3+} Konsantrasyonunun Etkisi

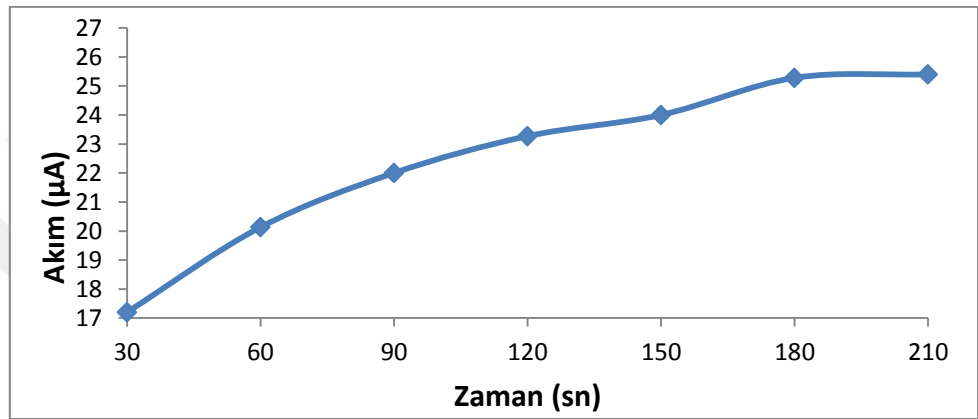
80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, Bi^{3+} konsantrasyonu 0.2-1.0 mg/L aralığında alınarak -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi üzerine çalışılmıştır (Şekil 4.24). En yüksek akım değeri 1 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.25: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine Bi^{3+} konsantrasyonunun etkisi.

4.7.3. Ön Şartlandırma Süresinin Etkisi

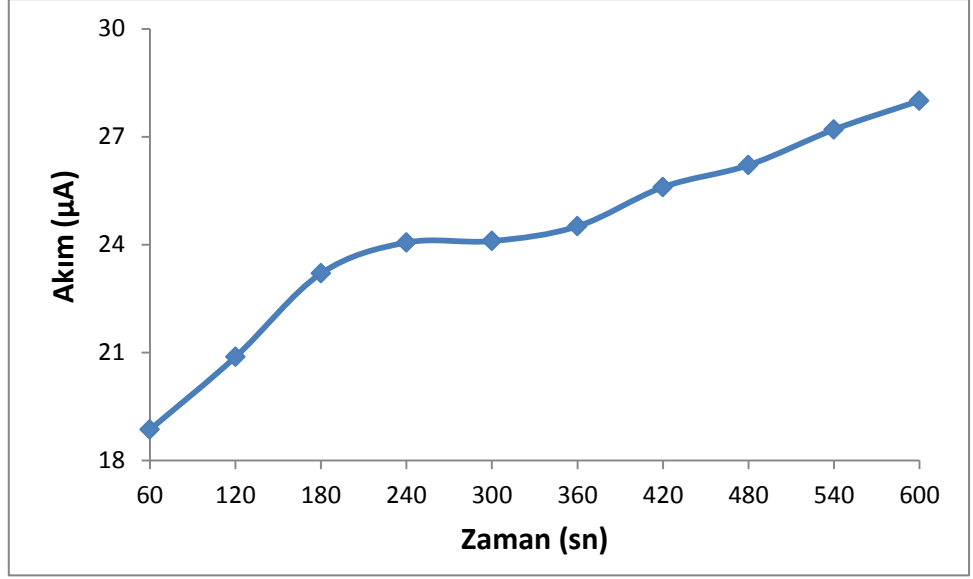
80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.5 asetat tamponunda, -1.4 V ve 300 sn biriktirme süresinde, 0.3 V ve 30-210 sn aralığında ön şartlandırma süreleri alınarak, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak ön şartlandırma süresinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.25). Ön şartlandırma süresi 60 sn olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine ön şartlandırma süresinin etkisi.

4.7.4. Biriktirme Süresinin Etkisi

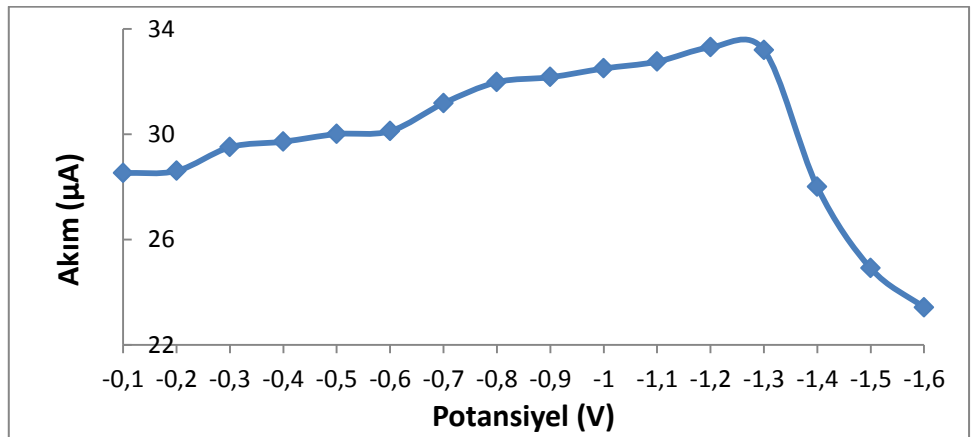
80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.5 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresinde, -1.4 V ve 10 dakika boyunca, -1.4 V ve 0.0 V aralığında *DPASV* tekniği kullanılarak biriktirme süresinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.26). 180. Saniyeden sonra pik akımında anlamlı bir değişiklik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.27: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme süresinin etkisi.

4.7.5. Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 1.0 $\text{mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 0.1 M pH 5.5 asetat tamponunda, 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 180 sn biriktirme süresinde, her bir biriktirme potansiyel değeri için -1.4 V ve 0.0 V aralığında DPASV tekniği kullanılarak biriktirme potansiyelinin etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.27). En yüksek akım değeri -1.2 V ta elde edilmiştir. Daha sonrasında düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.28: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp modifiye CKE üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

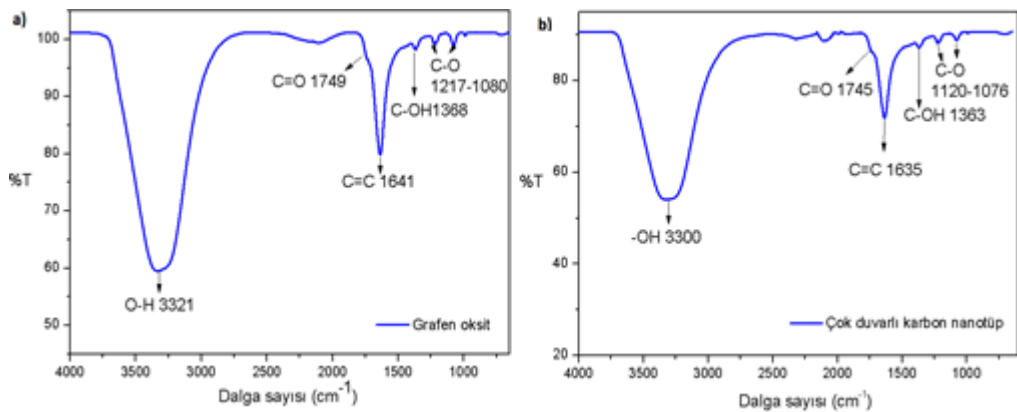
4.8. Modifiye Camsı Karbon Elektrot Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

4.8.1. FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

FTIR, bir tür titreşim spektroskopisidir. Işıma şiddeti zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kızılötesi ışınlar molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı bu teknik ile belirlenebilir.

Şekil 4.28a'da 3321 cm^{-1} –OH gerilme titreşimini, 1749 cm^{-1} C=O gerilme titreşimini, 1641 cm^{-1} C=C çift bağ gerilme titreşimini, 1368 cm^{-1} C-OH gerilme titreşimini ve $1217\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ C-O gerilme titreşimini göstererek yapının grafen oksit olduğunu desteklemektedir.

Şekil 4.28b'de 3300 cm^{-1} –OH gerilme titreşimini, 1745 cm^{-1} C=O gerilme titreşimini, 1635 cm^{-1} C=C çift bağ gerilme titreşimini, 1363 cm^{-1} C-OH gerilme titreşimini ve $1120\text{-}1076\text{ cm}^{-1}$ C-O gerilme titreşimini göstererek yapının çok duvarlı karbon nanotüp olduğunu desteklemektedir.

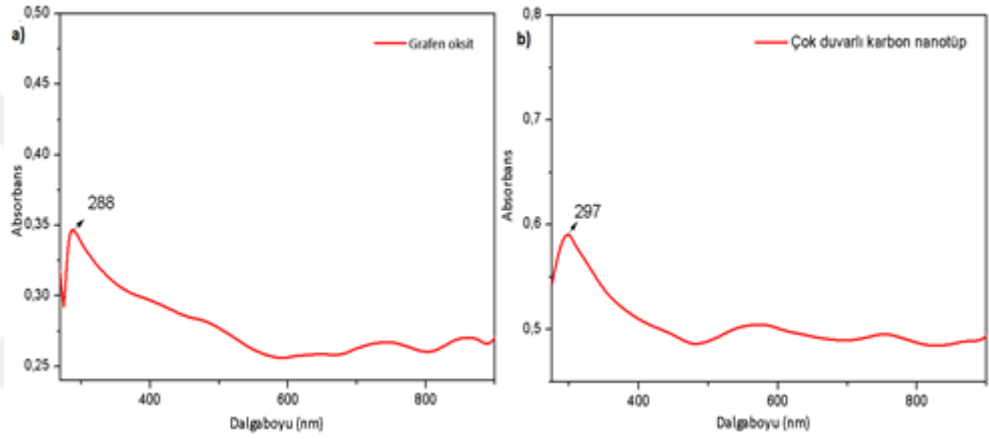


Şekil 4.29: a) Grafen oksit ve b) Çok duvarlı karbon nanotüp FTIR sonuçları.

4.8.2. UV-Vis (Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi)

UV-Vis, absorpsiyon spektroskopisi ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

Şekil 4.29a 288 nm’de görülen absorpsiyon bandı grafen oksit malzemesinin yapısını, Şekil 4.29b’de 297 nm’de bulunan absorpsiyon bandı yapının çok duvarlı karbon nanotüp olduğunu desteklemektedir.



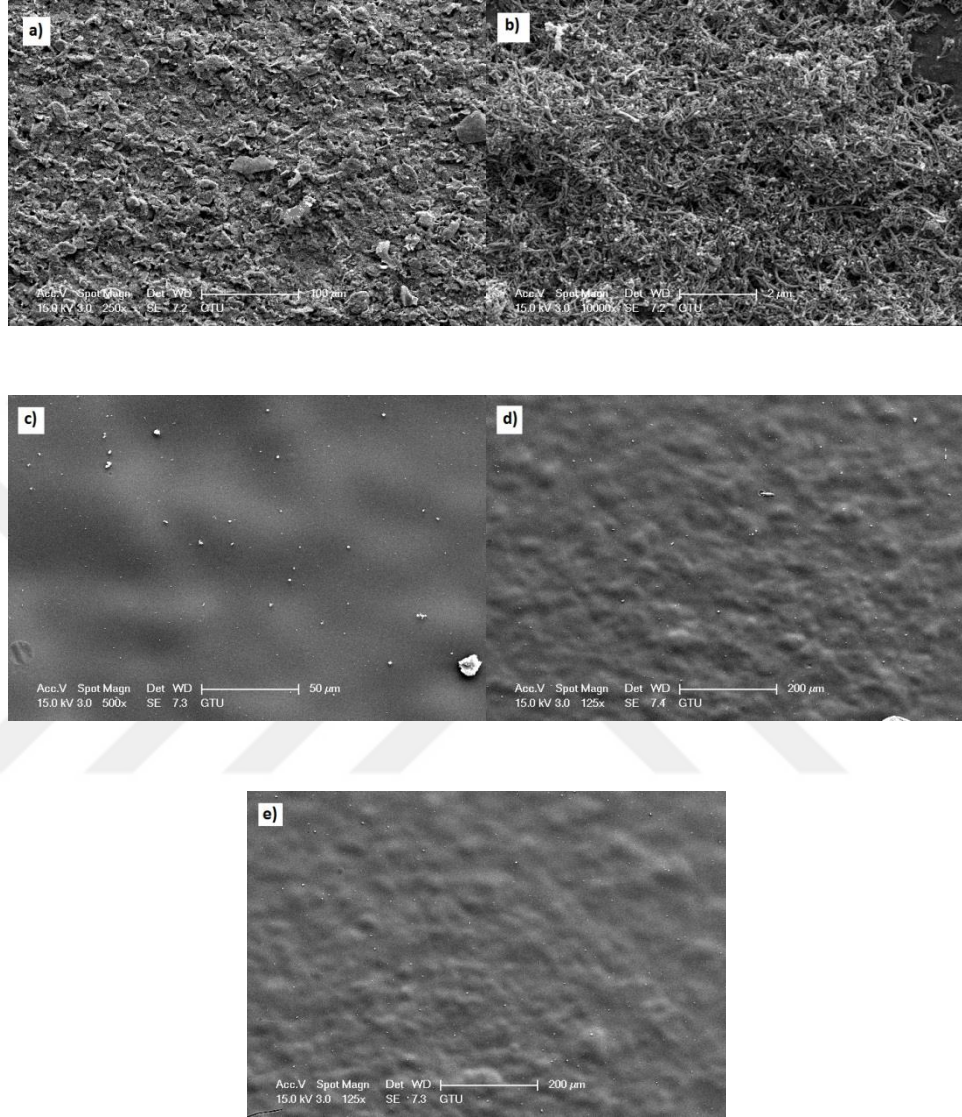
Şekil 4.30: UV-Vis; a) Grafen oksit b) Çok duvarlı karbon nanotüp.

4.8.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla numunenin yüzeyinin taranması prensibine dayanan görüntü alma tekniğidir. Birçok alanda ar-ge faaliyetlerinde, biyolojik bilimlerde, tıpta, kriminal uygulamalarda ve sanayinin değişik kollarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Maddenin SEM görüntülerini almak için SPE (karbon baskılı elektrot kullanılmıştır. SPE üzerine grafen oksit (a), çok duvarlı karbon nanotüp (b), grafen oksit ve nafyon çözeltisi (c), çok duvarlı karbon nanotüp ve nafyon çözeltisi (d) ve nafyon çözeltisi (e) ile elektrokimyasal olarak CV yöntemi ile kaplandıktan sonra desikatörde kurutularak SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.30). Şekil 4.30 da grafen

oksidin ve çok duvarlı karbon nanotübün girintili yapıya sahip olduğu ve nafyon çözeltisi ilave edildiğinde yüzeyin matlaştığı görülmektedir.



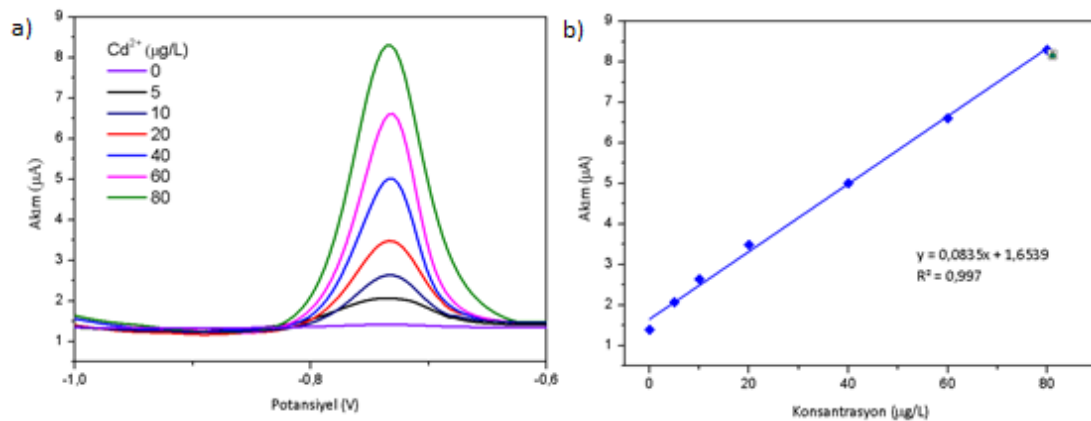
Şekil 4.31: SEM görüntüleri; a) Grafen oksit, b) Çok duvarlı karbon nanotüp, c) Grafen oksit ve nafyon çözeltisi, d) Çok duvarlı karbon nanotüp ve nafyon çözeltisi ve e) Nafyon çözeltisi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Konsantrasyon Ölçümleri

5.1.1. Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri

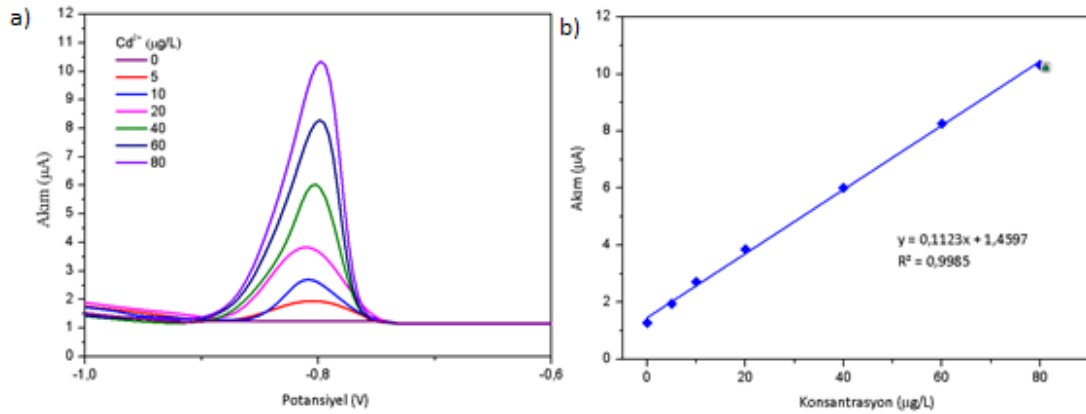
CV ile grafen oksit kaplanan CKE *DPASV* tekniği ile daha önceden belirlenen deney şartlarında (başlangıç potansiyeli -1.4 V, son potansiyeli 0 V, artış potansiyeli 0,004 V, genlik 0.05 V, puls genişliği 0.05 sn, örnekleme genişliği 0.0167 sn, puls periyodu 0.2 sn, bekleme süresi 10 sn, hassaslık 10^{-5} A/V) 0.1 M pH 5 asetat tamponunda çözeltide Cd^{2+} iyonları içermediğinde ölçümler 10 tekrarlı olarak alınmıştır. Daha sonra yukarıda verilen optimize değerlerde örnek üzerinden mL başına 1 dakika azot gazı geçirilmek suretiyle 0.6 mg Bi^{3+} /L içeren 20 mL lik çözeltilerde Cd^{2+} iyonları varlığında (5 μgCd^{2+} /L, 10 μgCd^{2+} /L, 20 μgCd^{2+} /L, 40 μgCd^{2+} /L, 60 μgCd^{2+} /L, 80 μgCd^{2+} /L) 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.3 V ve 300 sn biriktirme süresinde *DPASV* tekniği ile ölçümler alınmıştır (Şekil 5.1). Tayin sınırı, $LOD = 3S \div m$ formülünden (S: standart sapma, m: eğim) yararlanılarak 0.356 μgCd^{2+} /L (Tablo 5.1), tayin limiti $LOQ = 10S \div m$ formülünden yararlanarak 1.186 μgCd^{2+} /L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.1: Grafen oksit ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot a) *dpasv* ölçümleri b) eğim grafiği.

5.1.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri

CV ile çok duvarlı karbon nanotüp kaplanan CKE DPASV tekniği ile daha önceden belirlenen deney şartlarında 0.1 M pH 5.3 asetat tamponunda çözeltide Cd^{2+} iyonları içermediğinde ölçümler 10 tekrarlı olarak alınmıştır. Yukarıda verilen optimize değerlerde örnek üzerinden mL başına 1 dakika azot gazı geçirilmek suretiyle 0.8 mgBi³⁺/L içeren 20 mL lik çözeltilerde Cd^{2+} iyonları varlığında (5 μgCd^{2+} /L, 10 μgCd^{2+} /L, 20 μgCd^{2+} /L, 40 μgCd^{2+} /L, 60 μgCd^{2+} /L, 80 μgCd^{2+} /L) 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 180 sn biriktirme süresinde DPASV tekniği ile ölçümler alınarak (Şekil 5.2) LOD değeri 0.301 μgCd^{2+} /L (Tablo 5.1) ve LOQ değeri 1.003 μgCd^{2+} /L olarak hesaplanmıştır.

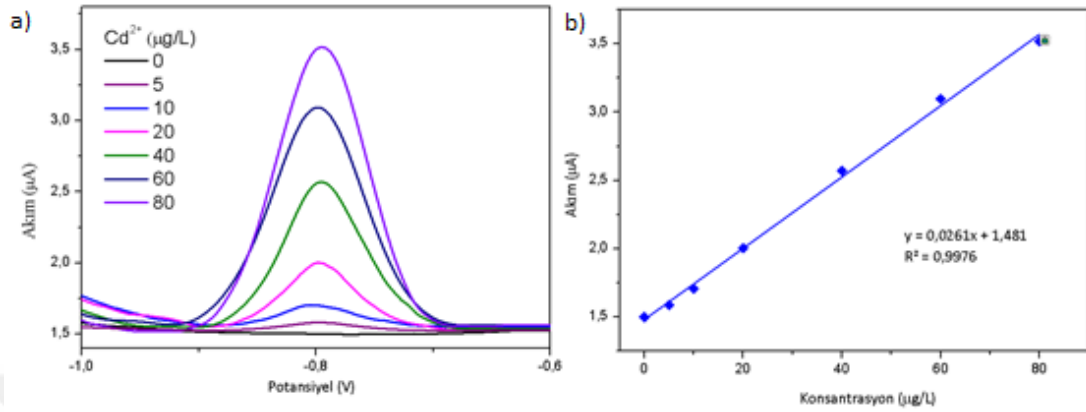


Şekil 5.2: Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a)dpasv ölçümleri b) eğim grafiği.

5.1.3. Nafyon ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri

Mikropipet ile 2 μL nafyon çözeltisi damlatılan CKE DPASV tekniği ile daha önceden belirlenen deney şartlarında 0.1 M pH 6 asetat tamponunda çözeltide Cd^{2+} iyonları içermediğinde ölçümler 10 tekrarlı olarak alınmıştır. Yukarıda verilen optimize değerlerde örnek üzerinden mL başına 1 dakika azot gazı geçirilmek suretiyle 1.0 mgBi³⁺/L içeren 20 mL lik çözeltilerde Cd^{2+} çözeltileri varlığında (5 μgCd^{2+} /L, 10 μgCd^{2+} /L, 20 μgCd^{2+} /L, 40 μgCd^{2+} /L, 60 μgCd^{2+} /L, 80 μgCd^{2+} /L) 0.3 V ve

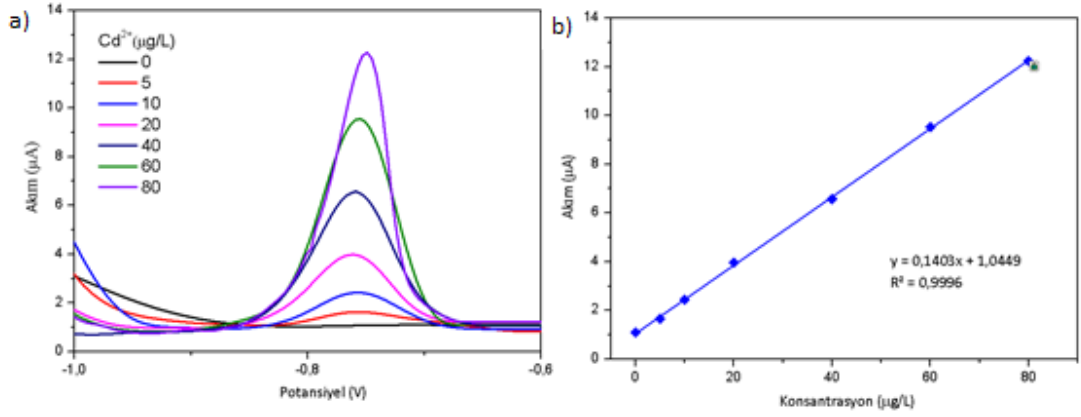
60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 180 sn biriktirme süresinde *DPASV* tekniği ile ölçümler alınarak (Şekil 5.3) LOD değeri $0.872 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ (Tablo 5.1) ve LOQ değeri $2.973 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3: Nafyon ile modifiye edilmiş camısı karbon a) *dpasv* ölçümleri b) eğim grafiği.

5.1.4. Nafyon/Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Camısı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri

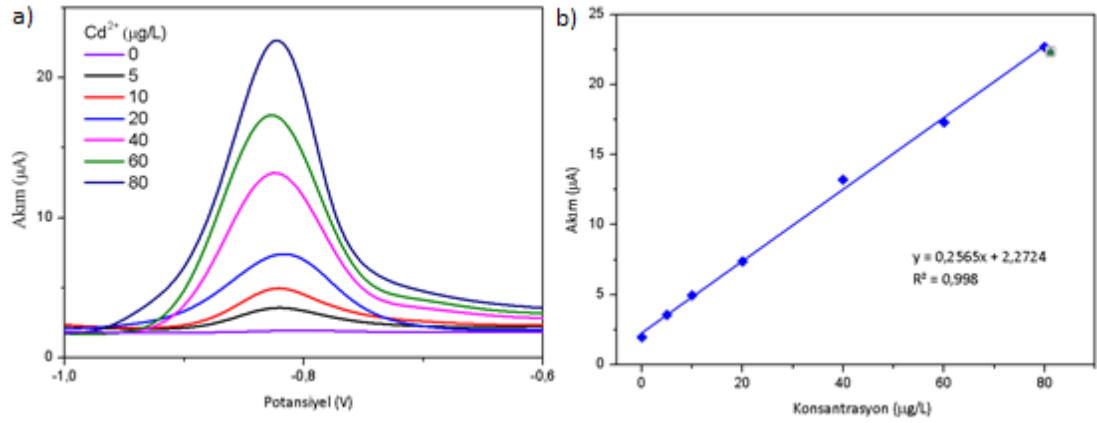
CV ile grafen oksit kaplanan CKE a 2 μL nafyon çözeltisi damlatılarak oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra *DPASV* tekniği ile daha önceden belirlenen deney şartlarında 0.1 M pH 5.4 asetat tamponunda çözeltide Cd^{2+} iyonları içermediğinde ölçümler 10 tekrarlı olarak alınmıştır. Daha sonra yukarıda verilen optimize değerlerde örnek üzerinden mL başına 1 dakika azot gazı geçirilmek suretiyle $0.6 \text{ mgBi}^{3+}/\text{L}$ içeren 20 mL lik çözeltilerde Cd^{2+} iyonları varlığında (5 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 10 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 20 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 40 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 60 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$, 80 $\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$) 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.1 V ve 300 sn biriktirme süresinde *DPASV* tekniği ile ölçümler alınarak (Şekil 5.4) LOD değeri $0.140 \mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$ (Tablo 5.1) ve LOQ değeri 0.466 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.4: Nafyon/grafen oksit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) *dpasv* ölçümleri b) eğim grafiği.

5.1.5. Nafyon/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrot Konsantrasyon Ölçümleri

CV ile çok duvarlı karbon nanotüp kaplanan CKE a 2 µL nafyon çözeltisi damlatılarak oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra *DPASV* tekniği ile daha önceden belirlenen deney şartlarında 0.1 M pH 5.5 asetat tamponunda çözeltide Cd²⁺ iyonları içermediğinde ölçümler 10 tekrarlı olarak alınmıştır. Daha sonra yukarıda verilen optimize değerlerde örnek üzerinden mL başına 1 dakika azot gazı geçirilmek suretiyle 0.6 mgBi³⁺/L içeren 20 mL lik çözeltilerde Cd²⁺ iyonları varlığında (5 µgCd²⁺/L, 10 µgCd²⁺/L, 20 µgCd²⁺/L, 40 µgCd²⁺/L, 60 µgCd²⁺/L, 80 µgCd²⁺/L) 0.3 V ve 60 sn ön şartlandırma süresi, -1.4 V ve 180 sn biriktirme süresinde *DPASV* tekniği ile ölçümler alınarak (Şekil 5.5) LOD değeri 0.105 µgCd²⁺/L (Tablo 5.1) ve LOQ değeri 0.350 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.5: Nafyon/çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot a) *dpasv* ölçümleri b) eğim grafiği.

5.2. Sonuçların Literatürde Elde Edilen Verilerle Karşılaştırılması

Yapılan çalışmada, Cd²⁺ tayini yapılırken voltametrik yöntemlerden CV ve DPV teknikleri kullanıldı. Optimizasyon parametreleri olarak pH, Bi³⁺ konsantrasyonu, ön şartlandırma süresi, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli seçildi. CKE modifiye edilirken grafen oksit, çok duvarlı karbon nanotüp ve nafyon çözeltisi kulanıldı. Modifiye Bi/grafen oksit/CKE için tayin sınırı 0.356 µgCd²⁺/L ve biriktirme süresi 300 sn olarak belirlenirken modifiye Bi/Nafyon/Grafen oksit/CKE un tayin sınırı 0.140 µgCd²⁺/L ve biriktirme süresi 300 sn olarak bulundu. Bu sonuç ikinci kaplama olarak nafyon çözeltisi eklendiğinde hassasiyetin 2.5 kat arttığını gösterdi. Aynı şekilde modifiye Bi/Çok duvarlı karbon nanotüp/CKE için tayin sınırı 0.301 µgCd²⁺/L ve biriktirme süresi 180 sn, modifiye Bi/Nafyon/Çok duvarlı karbon nanotüp/CKE için tayin sınırı 0.105 µgCd²⁺/L ve biriktirme süresi 180 sn olarak belirlendi ve nafyon çözelti kaplamasının hassasiyeti 2 kat artırdığı tespit edildi. Tek başına nafyon çözelti ile kaplanan modifiye CKE için tayin sınırı 0.873 µgCd²⁺ ve biriktirme süresi 180 sn olarak belirlendi. Bu sonuç kaplamada grafen oksit kullanılmadığında tayin sınırının yaklaşık 6 kat ve çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmadığında ise yaklaşık 8 kat azalma gösterdiği bulunmuştur.

Tablo 5.1’de deney sonuçlarının modifiye elektrot kullanılan diğer çalışmalar ile yapılan karşılaştırmaları göstermektedir. Diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında

deney sonuçlarının uygulanan metotla Cd^{2+} tayini için hassas, zaman tasarrufu sağlayan ve güvenilir olduğunu göstermektedir.



Tablo 5.1: Deney sonuçlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması.

Modifiye elektrot çeşidi	Ölçüm tekniği	Biriktirme süresi (s)	Tayin sınırı ($\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$)	Çalışma aralığı ($\mu\text{gCd}^{2+}/\text{L}$)	Referans
Bi/Grafen oksit/IL/SPE	SWASV	120	0.080	1-80	[11]
Bi/Nafyon-Grafen oksit/CKE	SWASV	120	0.098	10-100	[28]
Bi/Nafyon/CKE	SWASV	600	0.100	1-20	[18]
Bi/OPFP/CPE	SWASV	120	0.100	2.5-25	[8]
Bi/Nafyon/Çok duvarlı karbon nanotüp/CKE	DPASV	180	0.105	5-80	Bu çalışma
Ionic liquid–Nafyon/Hg/CKE	DPAdSV	60	0.130	0.02-8.9	[19]
Bi/Nafyon/Grafen oksit/CKE	DPASV	300	0.140	5-80	Bu çalışma
MnO ₂ -Grafen Oksit/CKE	DPASV	1800	0.140	10^{-5} - 10^{-1}	[26]
Nafyon/Bi/NMC/CKE	DPAdSV	150	0.150	0.5-10	[20]
Bi/Nafyon/CKE	DPASV	180	0.170	200-2000	[31]
Bi/Poli(PCV)/MWCNT/CKE	DPASV	120	0.200	1-300	[22]
Bi/Grafen-Nafyon/CKE	DPASV	300	0.300	1-100	[23]
Bi/Çok duvarlı karbon nanotüp/CKE	DPASV	180	0.301	5-80	Bu çalışma
Au/Nafyon-Grafen/SPE	DPASV	240	0.350	0.8-50	[24]
Bi/Grafen oksit/CKE	DPASV	300	0.356	5-80	Bu çalışma
CS- Grafen oksit/CKE	DPASV	120	0.450	0.56-67.2	[9]
Bi/CKE	SWASV	300	0.490	100	[25]
Bi/CKE	SWASV	200	0.760	5-150	[27]
MWCNT/Bi/SPE	SWASV	180	0.800	2-100	[29]
Bi/Nafyon/CKE	DPASV	180	0.872	5-80	Bu çalışma
Glukoz-Grafen oksit/Bizmut/CKE	SWASV	200	1.000	1-100	[21]
Grafen oksit-Nafyon/Si	SWASV	180	1.690	50-300	[30]

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2017), <https://www.makaleler.com/kadmiyum-nedir-ozellikleri-kullanimi-zararlari>, (Eriřim Tarihi: 02/01/2018)
- [2] Web 2, (2018), <https://www.turkcebilgi.com/kadmiyum#bilgi>, (Eriřim Tarihi: 02/01/2018)
- [3] Karabudak F., (2013), "Voltametik Yöntemler ve Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi
- [4] Wang, J., (2000), "Analytical Electrochemistry", 2nd edition, Wiley and Sons Inc.
- [5] Kaçar C., (2010), "Trazodon'un Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemleriyle Tayini", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi
- [6] Hummers W.S, Offeman R.E., (1958), "Preparation of Graphitic Oxide", Journal of the American Chemical Society, 80 (6) 1339-1339
- [7] Web 3, (2017), https://www.chemours.com/Nafion/en_US/apps/index.html, (Eriřim Tarihi: 02/01/2018)
- [8] Ping J., Wu J., Ying Y., Wang M., Liu G., Zhang M., (2011), "Evaluation of Trace Heavy Metal Levels in Soil Samples Using an Ionic Liquid Modified Carbon Paste Electrode", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59, 4418–4423
- [9] Zhou W., Li C., Sun C., Yang X., (2016), " Simultaneously determination of trace Cd²⁺ and Pb²⁺ based on L-cysteine/graphene modified glassy carbon electrode", Food Chemistry, Food Chemistry, 192, 351–357
- [10] Sun Y., Chen W., Li W., Jiang T., Liu J., Liu Z., (2014), "Selective detection toward Cd²⁺ using Fe₃O₄/RGO nanoparticle modified glassy carbon electrode", Journal of Electroanalytical Chemistry, 714-715, 97–102
- [11] Wang Z., Wang H., Zhang Z., Liu G., (2014), "Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode", Sensors and Actuators B: Chemical, 199, 7–14
- [12] Lee S., Park S-K., Choi E., 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

- [13] Ping J., Wang Y., Wu J., Ying Y., (2014), "Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk", *Food Chemistry*, 151, 65–71
- [14] Xuan X., Park J. Y., (2017), "A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1220-1227
- [15] Hwang G. H., Han W. K., Park J. S., Kang S. G., (2008), "Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode", *Talanta*, 76, 301–308
- [16] Cerovac S., Guzsány V., Kónya Z., Ashrafi A. M., Švancara I., Rončević S., Kukovec Á., Dalmacija B., Vytřas K., (2015), "Trace level voltammetric determination of lead and cadmium in sediment pore water by a bismuth-oxychloride particle-multiwalled carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode", *Talanta*, 134, 640–649
- [17] Liu B., Lu L., Wang Min, Zi Y., (2008), "A Study of Nafion-Coated Bismuth-Film Electrode for the Determination of Zinc, Lead, and Cadmium in Blood Samples", *Electroanalysis*, 21, 2363 – 2369
- [18] Kefala G., Economou A., Voulgaropoulos A., (2004), "A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry", *The Analyst*, 129, 1082–1090
- [19] Nagles E., Arancibia V., Ríos R., Rojas C., (2012), "Simultaneous Determination of Lead and Cadmium in the Presence of Morin by Adsorptive Stripping Voltammetry with a Nafion–Ionic Liquid–coated Mercury Film Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 5521 – 5533
- [20] Xiao L., Xu H., Zhoua S., Song T., Wanga H., Lia S., Gana W., Yuana O., (2014), "Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode", *Electrochimica Acta*, 143, 143-151
- [21] Xuan X., Hossain M. D. F., Park J. Y., (2016), "Solvothermal-assisted, reduced graphene-oxide-modified bismuth electrode for an electrochemical heavy-metal-ion sensor", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 11421–11424
- [22] Chamjangali M. A., Kouhestani H., Masdarolomoor F., Daneshinejad H., (2015), "A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of

- cadmium and lead as environmental pollutants", *Sensors and Actuators B*, 216, 384–393
- [23] Wu S., Huang X., Wu Y., Luo L., Jin Y., Li O., (2015), "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Detection of Cadmium with Nafion-Graphene Modified Bismuth Film Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 8255-8262
- [24] Feng W., Hong-Wei L., Xin Y., Di-Zhao C., (2013), "GS-Nafion-Au Nanocomposite Film Modified SPCEs for Simultaneous Determination of Trace Pb^{2+} and Cd^{2+} by DPSV", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 7702-7712
- [25] Hwang G. H., Han W. K., Hong S. J., Park J. S., Kang S. G., (2009), "Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode", *Talanta*, 77, 1432–1436
- [26] Erkal A., Üstündağ İ., Yavuz S., Üstündağ Z., (2015), "An electrochemical application of MnO_2 decorated graphene supported glassy carbon ultrasensitive electrode: Pb^{2+} and Cd^{2+} analysis of seawater samples", *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (4), H213-H219
- [27] Rosolina S. M., Chambers J. Q., Lee C. W., Xue Z. L., (2015), "Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions", *Analytica Chimica Acta*, 893, 25-33.
- [28] Pokpas K., Jahed N., Tovid O., Baker P. G., Iwuoha E. I., (2014), "Nafion-Graphene Nanocomposite in situ Plated Bismuth-film Electrodes on Pencil Graphite Substrates for the Determination of Trace Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *Int. J. Electrochem. Sci*, 9, 5092-5115
- [29] Injang U., Noyrod P., Siangproh W., Dungchai W., Motomizuc S., Chailapakula O., (2010), "Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 668, 54–60
- [30] Lee P. M., Ng H. W., Lim J. D., Khun N. W., Chen Z., Liu E., (2016), "Nanostructure Restoration of Thermally Reduced Graphene Oxide Electrode upon Incorporation of Nafion for Detection of Trace Heavy Metals in Aqueous Solution", *Electroanalysis*, 28, 1-8
- [31] Xu H., Zeng L., Huang D., Xian Y., Jin L., (2008), "A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes", *Food Chemistry*, 109(4), 834-9

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul’da doğan GÜLŞEN DEMİRHAN, ilk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamlamıştır. 2012 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün’den mezun olup, 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

