



## Etilendiamin Tetraasetik Asit Varlığında Yeni Yüzeylerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metal Sensör Olarak Uygulanabilirliği

Şükriye NİLÜFER<sup>1</sup>, Yasemin ÖZTEKİN<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi, Antalya

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya

<sup>3</sup>Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya

e-mail: sukriye.nil@gmail.com

**Öz:** Karbon elektrot yüzeyinin modifikasyonu sayesinde metal tayini uygulamalarında gelecekte gelişmelere ön olabileceğine inanılan bu çalışma, camsı karbon elektrot yüzeyinin etilendiamin tetraasetik asit ile modifikasyonunu ve modifiye yüzeylerin bakır (II) iyonunun tayini üzerine uygulamalarını kapsamaktadır. Yalın ve modifiye elektrot yüzeyleri redoks problemler varlığında dönüşümlü voltmetri tekniği ve taramalı elektron mikroskopu ile karakterize edilmiş ve veriler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camsı karbon elektrot yüzeyinin pH'ı 3.0 olan Britton-Robinson tampon çözeltisindeki bakır (II) iyonlarına karşı yüksek hassasiyette ve nikel (II), demir (III) ve kobalt (II) iyonları varlığında yüksek seçicilikte olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Camsı karbon elektrot, Yüzey modifikasyonu, Yüzey karakterizasyonu, Metal sensör.

### The Preparation of New Surfaces in The Presence of Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid, Their Characterization and Application as Metal Sensor

**Abstract:** This study, that is believed to lead future developments for metal determination by modification of carbon electrode surfaces, includes modification of the glassy carbon electrode surface with ethylenediamine tetraacetic acid and applications of modified surfaces based on determination of copper (II) ions. Bare and modified surfaces were characterized by cyclic voltammetry technique and scanning electron microscope and the results were compared with each other. It was determined that the ethylenediamine tetraacetic acid-modified glassy carbon electrode surface had higher sensitivity to copper (II) ions in Britton-Robinson buffer solution, pH 3.0 and higher selectivity in the presence of nickel (II), iron (III) and cobalt (II) ions.

**Keywords:** Glassy carbon electrode, Surface modification, Surface characterization, Metal sensor.

#### 1. Giriş

Mineraller vücudun sağlıklı kalabilmesi için gerekli kimyasal maddeler ile bu maddelerin inorganik bileşikleridir. Her mineralin, diğer besin maddelerinin etkisini güçlendiren tamamlayıcı bir görevi vardır ve bu önemli minerallerden biri de bakırdır. Yaşam için gerekli iz elementlerden biri olan bakır; vücudumuzda

hemen hemen tüm dokularda hayati rol oynarken fazlalığı ile ise özellikle karaciğer ve beyin etkilendiği ciddi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir (Mattie ve ark., 2008; Demir ve ark., 2011; Ishida ve ark., 2013; Zhou ve ark., 2016). Bu nedenle bakır iyonlarının konsantrasyonu hakkında bilginin hızlı ve güvenilir bir şekilde tespit edilmesi büyük önem taşımaktadır

(Blazewicz ve ark., 2010; Yu ve ark., 2013; Liu ve ark., 2015; Zhong ve ark., 2016).

Yaygın olmaları sebebiyle kirlilik yaratan ve insan sağlığını tehdit eden metallerin tayin edilmesine dair pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan biri olan bakır (II) iyonlarının analizi için kolorimetri (Yin ve ark., 2009), kemiluminesans (Zamzow ve ark., 1998; Liu ve Cheng, 2002), kromatografi (Wei ve ark., 2015), voltametri (Chaiyo ve ark., 2013), nötron aktivasyon (Culicov ve ark., 2002), atomik absorpsiyon spektroskopisi (Zhong ve ark., 2016), spektrofotometri (Santos ve ark., 2015) ve kütle spektrometri (Famulok ve ark., 2015) gibi teknikler kullanılmıştır. Her bir tayin metodunun avantajları olmasına rağmen, genellikle uzun zaman alıyor olmaları, düşük hassasiyet göstermeleri, çok masraflı olmaları ve girişim yapma ihtimali yüksek maddelerle yapılan analizlerin istenilen güvenilirlikte olmamaları göz önüne alındığında, elektrokimyasal metotlar bir adım öne çıkmaktadır (Öztekin ve ark., 2010a; Zhao ve ark., 2010; Öztekin ve ark., 2011a). Dolayısıyla kimyasal türlerin saptanmasında elektrokimyasal sensörler araştırmalarımızın ve zaman zaman da uygulamalarıyla hayatımızın birer parçası olmuştur. Modifiye elektrotların kullanılmasıyla gerçekleştirilen bakır (II) iyonlarının kantitatif tayini bilimsel çalışmalarda yerini almıştır (Zeng ve ark., 2002; Öztekin ve Yazicigil, 2009; Öztekin

ve ark., 2010a; Sabel ve ark., 2010; Öztekin ve ark., 2011a; Bilici ve ark., 2012; Öztekin ve ark., 2012; Dedelaite ve ark., 2015).

Bu çalışmanın amacı da çevresel sorunlara elektrokimyasal sensörler ile çözümler sunabilmek adına bakır (II) iyonlarının tayininde kullanmak amacıyla farklı modifiye yüzeyler geliştirmektir. Bakır iyonlarının bazı ligandlarla kompleks yapabilme durumları bilindiğinden bu çalışmada camsı karbon (GC) elektrot yüzeyi etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ile modifiye edilmiş ve modifiye yüzeyin bakır (II) iyonlarının tayinlerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kimyasal

Deneyler için kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck, Riedel ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiş, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri şekilde kullanılmışlardır. Gerek elektrokimyasal analizlerde gerekse bazı çözeltilerin hazırlanmasında Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi kullanılmıştır. 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 çözeltisine 0.2 M sodyum hidroksit ve/veya 0.2 M sülfürik asit ilave edilerek farklı pH değerlerine ayarlamalar yapılmıştır.

Yüzey modifikasyonunda kullanılmak üzere 1.0 M etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) çözeltisi hazırlamak için; 7.306 g EDTA alınmış, 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 hekzasiyanoferrat (III) ( $K_3Fe[CN]_6$ ) çözeltisi hazırlamak için; 0.0165 g  $K_3Fe[CN]_6$  alınmış, 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  $(C_2H_5)_2Fe$  alınmış, 0.1 M tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitrilde ( $CH_3CN$ ) çözülmüş ve sonrasında hacim ilgili çözelti ile 50 ml'ye tamamlanmıştır.

Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamasını yapmak üzere farklı pH değerlerine sahip BR tampon çözeltisinde 10.0 mM olacak şekilde bakır (II) nitrat ( $Cu(NO_3)_2$ ) çözeltisi hazırlanmıştır.

Hazırlanan yüzeye ait metal sensör uygulamasında girişim etkisini araştırmak üzere pH'ı 3.0 olan BR tampon çözeltisinde 10.0 mM olacak şekilde  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  ve  $Fe(NO_3)_3$  karışımı hazırlanmıştır.

## 2.2. Elektrot hazırlama

Elektrokimyasal analizlerde; elektrot yüzeyinin yeteri kadar temiz olmaması durumunda pik akımında azalma ve pik potansiyelinde kayma meydana gelmekte ve bu da analiz sonucunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden elektrot yüzeyinin temizliği önem arz etmektedir (Öztekin ve ark., 2010a; Öztekin ve ark., 2010b; Öztekin ve ark., 2011a). Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon (GC) elektrot yüzeyi saf su ile yıkandıktan sonra, sırasıyla kadife yüzeylere uygulanmış 0.30 ve 0.05  $\mu m$  boyutlarına sahip süspansiyon şeklindeki alümina tozları ile dairesel hareketlerle parlak ve düzgün hale getirilerek temizlenmiştir. Burada farklı boyuttaki alümina tozların karışmaması önemlidir. Bu nedenle alümina tozu ile temizlenen elektrot yüzeyindeki alümina tozları yüzeyin saf su ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmış, yüzey saf suda 3 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzeyde kalması olası diğer safsızlıklar ise elektrodun  $CH_3CN$  içerisinde 3 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulması sonucu uzaklaştırılmıştır. Yüzeyi temizlenmiş ve

parlatılmış olan elektrot, elektroanalitik çalışmalar için hazır hale getirilmiştir.

### 2.3. Modifiye yüzeylerin hazırlanması

Temizlenmiş yalın GC yüzeyine 5.0 µl 1.0 M EDTA çözeltisi damlatılarak ve her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda sıcaklığında kurummasının ardından yapılmasına dikkat edilerek etilendiamin tetraasetik asit-modifiye camısı karbon (EDTA/GC) elektrot hazırlanmıştır. Çalışmamızda kullanılan etilendiamin tetraasetik asit çözeltisinin damlatılmasında her bir damla için kuruma süresi 19 dakika olarak belirlenmiştir.

### 2.4. Yalın ve modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

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

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yapılan karakterizasyonda Gamry Reference 3000 cihazı yardımıyla yalın ve modifiye yüzeylerin  $K_3Fe[CN]_6$  ve  $(C_2H_5)_2Fe$  redoks problemlerinde sırasıyla  $Ag/AgCl/KCl_{doy}$  ve  $Ag/AgNO_3$  referans elektrotlarına karşı voltamogramları kaydedilmiş ve veriler pik potansiyel farkları ve akım değerleri açısından değerlendirilmiştir.

Elektrot yüzeylerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesinde Zeiss Evo Is10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

### 2.5. Analitik uygulama

EDTA/GC elektrodunun bakır (II) iyonlarının tayininde uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla EDTA/GC elektrot 10.0 mM  $Cu(NO_3)_2$  çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmiş ve çözeltideki bakır (II) iyonlarının yüzeydeki EDTA ile etkileşimi sonucu elde edilen yüzey;  $Cu^{+2}/EDTA/GC$  şeklinde tanımlanmıştır.  $Cu^{+2}/EDTA/GC$  elektrot yüzeyinde bulunan bakır (II) iyonlarının pH'ı 3.0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde  $Ag/AgCl/KCl_{doy}$  referans elektroduna karşı, -0,9 V'da sabit potansiyel uygulaması ile metalik bakıra ( $Cu^0$ ) indirgenmesi sağlanmış ve bu şekilde hazırlanan yüzey  $Cu^0/EDTA/GC$  şeklinde tanımlanmıştır.  $Cu^0/EDTA/GC$  elektrot yüzeyinde bulunan metalik bakırlar anodik sıyırma yöntemi ile yüzeyden sıyrılmıştır. Bu işlem,  $Cu^0/EDTA/GC$  yüzeyine pH'ı 3.0 olan BR tampon çözeltisi içerisinde  $Ag/AgCl/KCl_{doy}$  referans elektroduna karşı -0,2/+0,6 V potansiyel aralığında pulsların uygulanması sonucu gerçekleştirilmiş ve hazırlanan yüzey  $Cu^0_{ox}/EDTA/GC$  şeklinde tanımlanmıştır. EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarının tayini üzerine nikel (II), demir (III) ve kobalt (II) iyon türlerinin (10.0 mM) etkileri de araştırılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elektrokimyasal analizlerde, karbon esaslı katı elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elektrotlar;

inertlik, düşük elektriksel direnç, düşük zemin akımı, geniş potansiyel aralığı, kolay üretim, yenilenebilen yüzey ve düşük maliyetli olması sebebiyle birçok avantaja sahiptir (Öztekin ve Yazıcıgil, 2009; Öztekin ve ark., 2010a; Caneles ve ark., 2016; Dorraji ve Jalali, 2016; Leniart ve ark., 2016). Bu nedenle çalışmamızda karbon elektrotlar arasında yer alan ve kullanımının kolaylığı sebebiyle daha çok tercih edilen camı karbon (GC) elektrot kullanılmıştır.

Son yıllarda yüzey kimyası; çok çeşitli amaçlarla kullanılan farklı yüzeylerin hazırlanması açısından önemi giderek artan bir araştırma alanı haline gelmiştir (Dultz ve ark., 2016; Echeverria ve ark., 2016; Vaithilingam ve ark., 2016; Zhao ve ark., 2016). Elektrot yüzeyine; kimyasal maddelerin kendiliğinden ya da dışarıdan bir etki ile tutunması sonucunda yeni bir tabaka meydana getirilerek, hedeflenen özellikler kazandırılmaktadır. Buna bağlı olarak elektrot türlerinde çeşitlilik yaratılarak yeni uygulama alanları oluşturulabilmektedir (Morita ve ark., 2004; Niu ve ark., 2007; Kullapere ve ark., 2010). Bu çalışmada, bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmak üzere yeni karbon yüzeylerin hazırlanması amacıyla EDTA'nın yapısı itibarıyla metal iyonlarına karşı yüksek hassasiyet gösterdiği bilindiğinden benzer çalışmalarda referans alınarak GC yüzey EDTA ile modifiye edilmiştir (Rahman ve ark., 2003; Üstündağ

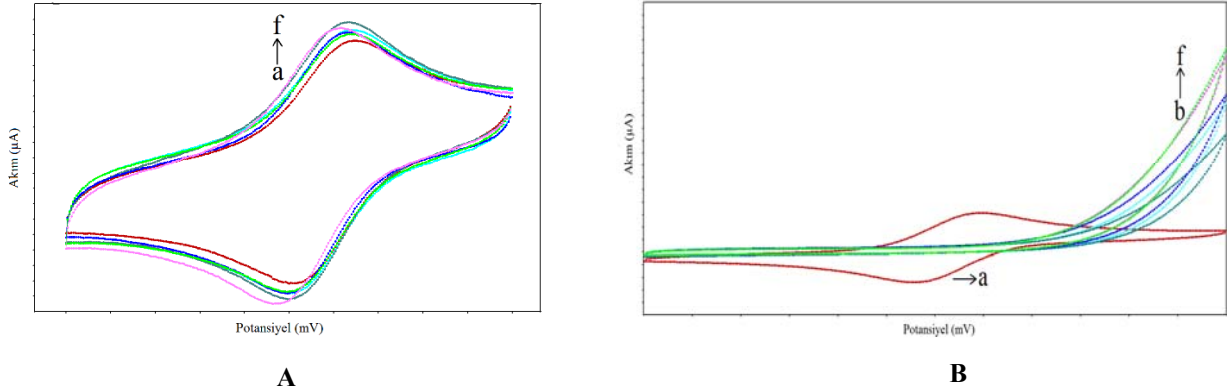
ve Solak, 2009; Ezzeddine ve ark., 2015; Ji ve ark., 2016). Benzer çalışmalarda metal sensör uygulamasını yapacakları yüzeyleri hazırlama aşamasında GC elektrot yüzeyini EDTA ile modifiye etmeden önce yüzeyi zahmetli bir kimyasal süreçten geçirmişlerdir. Bizim çalışmamızda bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılmak üzere GC yüzeylerin modifikasyonunda yüzeyde herhangi bir ön işleme gerek duymadan EDTA ile doğrudan modifikasyon işlemine geçilmiş olması açısından çalışmamız diğer çalışmalara göre farklılık göstermektedir (Rahman ve ark., 2003; Üstündağ ve Solak, 2009; Ezzeddine ve ark., 2015; Ji ve ark., 2016).

### ***3.1. Yalın ve modifiye elektrotların karakterizasyonu***

GC elektrot yüzeyinin modifiye edilmesinde kullanılacak olan 1.0 M EDTA çözeltisinin GC elektrot yüzeyine kaç defa 5,0 µl olarak damlatılacağına karar vermek amacıyla GC elektrotlara 1'den 5'e kadar numaralandırma yapılmış ve sırasıyla 1-5 damla olacak şekilde 1.0 M EDTA çözeltisinden 5.0 µl damlatılmış, her damladan sonra bir sonraki damla damlatılmadan yüzeyin oda şartlarında kurumaması için beklenilmiştir. Bu şekilde hazırlanan EDTA/GC yüzeyler arasında damla sayısına bağlı olarak bir fark olup olmadığını anlamak amacıyla sırasıyla Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> ve Ag/AgNO<sub>3</sub> referans elektrotlarına karşı K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> ve (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe

redoks problemlerinde alınan voltamogramlar

Şekil 3.1.'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** (A) (a) yalın GC ve (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<sub>doğ</sub> referans elektroduna karşı alınan K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> voltamogramı; (B) (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/AgNO<sub>3</sub> referans elektroduna karşı alınan (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe voltamogramı.

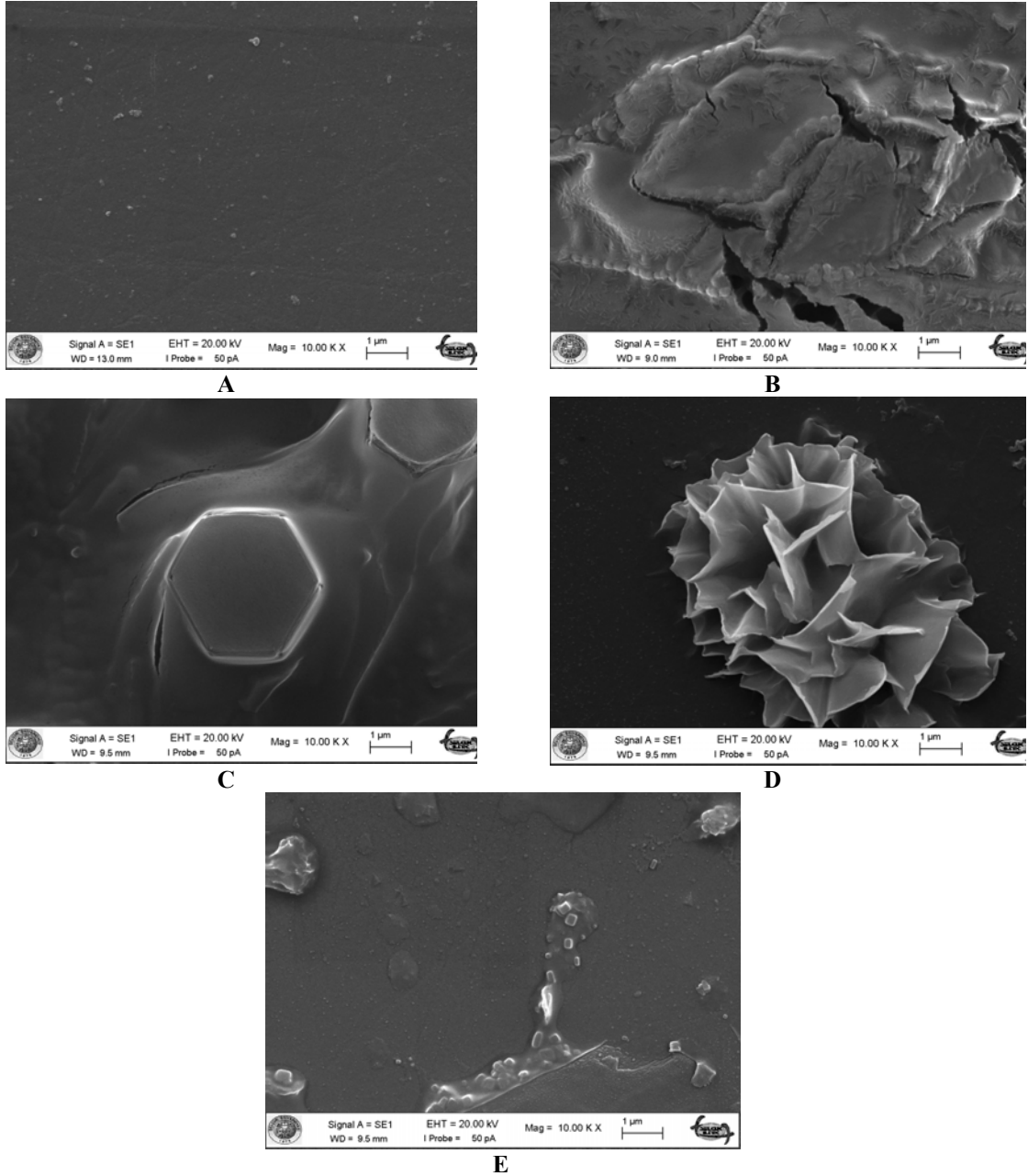
Redoks problemler varlığında gerçekleştirilen yüzey testlerinde CV tekniği yüzey ile elektrolit arasında elektron transferi olup olmadığını soruşturan etkili bir yöntemdir (Öztekin ve ark., 2011b). Şekil 3.1'de verilen voltamogramlar incelendiğinde yalın GC yüzeyinin K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> ve (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe için elektron transferine izin verdiği, yüzeyin EDTA ile modifiye edilmesinin K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> için durumu değiştirmedeği ancak (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe için elektron transferine izin vermediği görülmektedir. Bunun yanı sıra yüzeyin özelliklerinde damla sayısına bağlı bir değişim olmadığı tespit edilmiş, hem K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> hem de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe redoks probunda EDTA/GC yüzeylerinde alınan voltamogramlarda grup içinde aynı sonucu vermesi sebebiyle 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.

Şekil 3.1A'da görüldüğü gibi K<sub>3</sub>Fe[CN]<sub>6</sub> için hem yalın GC hem de EDTA/GC elektrot yüzeylerinde alınan voltamogramlarda (Şekil 3.1A; voltamogram a-f) elektron transferinden dolayı indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları gözlenebilmektedir. Şekil 3.1B'de ise (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe için yalın GC elektrotta (Şekil 3.1B; voltamogram a) tersinir redoks reaksiyonu gözlenirken, EDTA/GC yüzeylerinde alınan voltamogramlarda (Şekil 3.1B; voltamogram b-f) elektron transferi olmadığından yükseltgenme/indirme reaksiyonu meydana gelmediği gözlenmiştir. CV tekniği ile redoks problemler varlığında yapılan karakterizasyon sonucu GC elektrot

yüzeyinde etilendiamin tetraasetik asite ait bir filmin oluştuğu ve yalın GC elektrot yüzeyinden farklı bir yüzey elde edildiği tespit edilmiştir.

Yalın GC, EDTA/GC,  $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ ,  $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$  ve  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  modifiye yüzeylerinin morfolojik karakterizasyonları için alınan SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. (A) yalın GC, (B) EDTA/GC, (C)  $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ , (D)  $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$  ve (E)  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  yüzeylere ait SEM görüntüleri

Şekil 3.2’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde yalın GC elektrot yüzeyi (Şekil 3.2A) nispeten düz bir yüzey özelliği

gösterirken etilendiamin tetraasetik asit ile modifiye edilmiş olan yüzeyde (Şekil 3.2B) ise EDTA katmanlı sünger yapısı

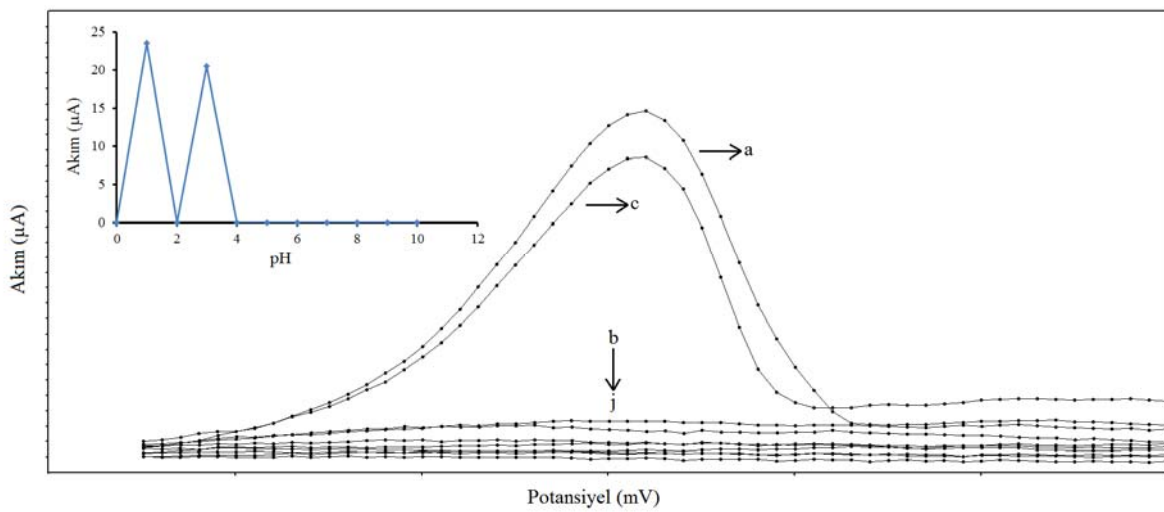
gözlenmektedir (Kanchana ve Sekar, 2014).  $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$  yüzeyinde (Şekil 3.2C) bakır (II) iyonik halde iken,  $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$  yüzeyinde (Şekil 3.2D) bakır (II) iyonlarının metalik bakıra ( $\text{Cu}^0$ ) indirgendiği ve daha belirgin, yaprakçıklar şeklinde olduğu net bir şekilde görülmektedir.  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  (Şekil 3.2E) yüzeyin ise yüzeydeki metalik bakırın anodik sıyırılmasından dolayı EDTA/GC yüzey ile benzer, hatta yalın yüzeye yakın bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir, bu durum ise bakırın anodik sıyırılması ile yüzeyde bulunan EDTA moleküllerinin de yüzeyden sıyırılmış olabileceği düşüncesini uyandırmaktadır.

Dolayısıyla bakır (II) iyonlarının bağlanması için EDTA/GC elektrot yüzeyi etkili bir zemin oluşturmuştur. Yalın GC, EDTA/GC,  $\text{Cu}^{+2}/\text{EDTA}/\text{GC}$ ,  $\text{Cu}^0/\text{EDTA}/\text{GC}$

ve  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  yüzeylerinin birbirinden farklı yüzeyler olduğu morfolojik olarak gösterilmiştir.

### 3.2. Modifiye elektrotlar için analitik uygulama

EDTA/GC yüzeyde bakır (II) iyonlarının tayini ile analitik uygulama çalışmasını gerçekleştirebilmek amacıyla pH'ı 1.0-10.0 olan BR tampon çözeltilerinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  modifiye yüzeyde kaydedilen diferansiyel puls voltamogramları Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3'te pH'ı 1.0 (Şekil 3.3 Voltamogram a) ve 3.0 (Şekil 3.3 Voltamogram c) olan BR tampon çözeltilerinde bakıra ait anodik sıyırılma pikleri gözlenmiştir.



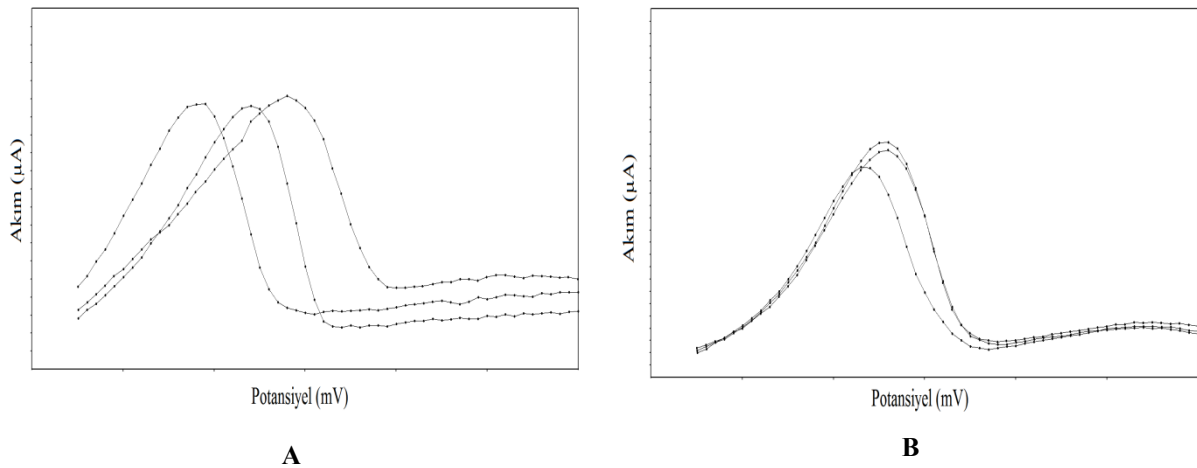
**Şekil 3.3.**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin pH'ı 1.0–10.0 aralığında olan BR tampon çözeltisinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılma voltamogramları, (a) pH 1.0; (b) pH 2.0; (c) pH 3.0; (d) pH 4.0; (e) pH 5.0; (f) pH 6.0; (g) pH 7.0; (h) pH 8.0; (i) pH 9.0 ve (j) pH 10.0. **İçeride sunulan grafik:** Tampon çözelti pH'ına bağlı olarak bakırın anodik pik akım değişimleri.



Farklı pH değerlerine sahip BR tampon çözeltisinde Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı alınan Cu<sup>0</sup><sub>ox</sub>/EDTA/GC elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılma voltamogramları incelendiğinde; Cu<sup>0</sup><sub>ox</sub>/EDTA/GC elektrot yüzeyindeki bakırın sıyırılma pik akım değeri pH'ı 1.0 olan BR tampon çözeltisinde en yüksek akım değerine ulaşırken (Şekil 3.3. Voltamogram a), en düşük akım değerinin pH'ı 10.0 olan BR tampon çözeltisinde elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 3.3 Voltamogram j). pH'ın bazik bölgede olduğu değerlerde 10.0 mM Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisindeki bakır (II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmesinden dolayı EDTA/GC elektrot yüzeyi ile herhangi bir etkileşime girmediği düşünülmektedir. pH'ı 1.0 ve 3.0 olan BR

tampon çözeltisinde Cu<sup>0</sup><sub>ox</sub>/EDTA/GC elektrot yüzeyinde bakıra ait anodik sıyırılma pikleri gözlenmiş ancak ara değer pH'ı 2.0 olan BR tampon çözeltisinde bakıra ait pik gözlenememiştir. pH'ı 2.0 olan BR tampon çözeltisindeki bu durum Kozub ve arkadaşlarının çalışmalarıyla uyum içerisinde (Kozub ve ark., 2010).

Bakıra ait sıyırılma pik akım ve potansiyeli göz önüne alınarak pH 1.0 ve 3.0 olmak üzere iki farklı pH değeri arasında bakır (II) iyonlarının tayininde en uygun pH değerini belirleyebilmek amacıyla iki farklı ortamda EDTA/GC elektrodun tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Bakırın anodik sıyırılma voltamogramları Şekil 3.4'te ve ayrıca akım sonuçlarından elde edilen istatistiksel veriler Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.4. (A) pH'ı 1.0 ve (B) pH'ı 3.0 olan BR tampon çözeltisinde Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> referans elektroduna karşı Cu<sup>0</sup><sub>ox</sub>/EDTA/GC elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılma voltamogramları.

**Tablo 3.1.** Bakırın pH'ı 1.0 ve 3.0 olan BR tampon çözeltilerinde elde edilen veriler ve istatistiksel değerlendirmeleri

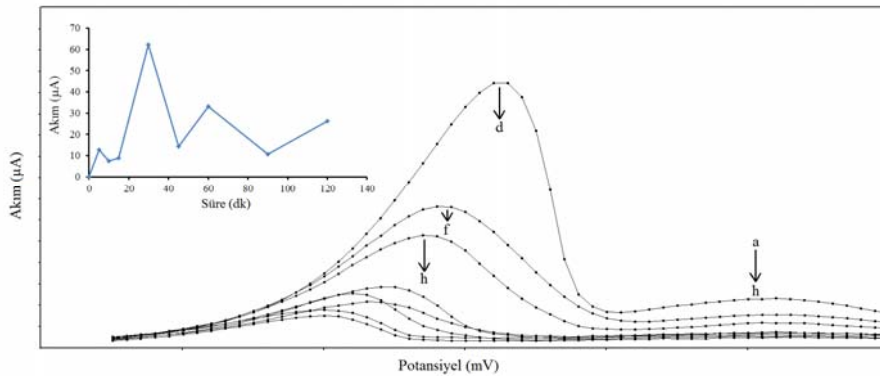
pH	DPV pik akım 1	DPV pik akım 2	DPV pik akım 3	Ortalama	Standart Sapma
1.0	22.35	22.21	23.04	22.53	0.45
3.0	33.69	35.39	38.01	35.70	2.17

Tablo 3.1'de sunulan veriler incelendiğinde pH'ı 1.0 olan BR tampon çözelti ortamında elde edilen akım değerlerinin 0.45 gibi küçük bir standart sapmaya sahip olacak kadar birbirine yakın ancak bir diğer taraftan pik potansiyellerinde ciddi kaymaların olduğu, pH'ı 3.0 olan BR tampon çözelti ortamında ise elde edilen akım değerlerinin pH 1.0'deki veriler kadar birbirine yakın olmadığı ancak pik potansiyellerinde de bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu nedenle çalışmalarımızda pH'ı 3.0 olan BR tampon çözelti ortamının kullanılmasına karar verilmiştir.

Fu ve ark. (2013), pH'ı 5.0 olan sodyum dihidrojen fosfat-sodyum bifosfat

tampon çözelti ortamındaki L-sistein ve altın nanopartikül modifiye yüzeyde, Öztekin ve ark. (2011a), pH'ı 2.5 olan BR tampon çözelti ortamındaki polifenol modifiye yüzeyde ve Wan ve ark. (2015) pH'ı 4.5 olan 0.1 M asetat tampon çözelti ortamındaki altın nanopartikül modifiye yüzeyde bakıra ait en yüksek anodik pik akım değerlerine ulaştıkları rapor edilmiştir. Dolayısıyla EDTA/GC yüzeye ait uygulamada pH olarak; orta asidik seviye olan tampon çözelti ortamının seçilmiş olması benzer çalışmalarla uyum içerisindedir.

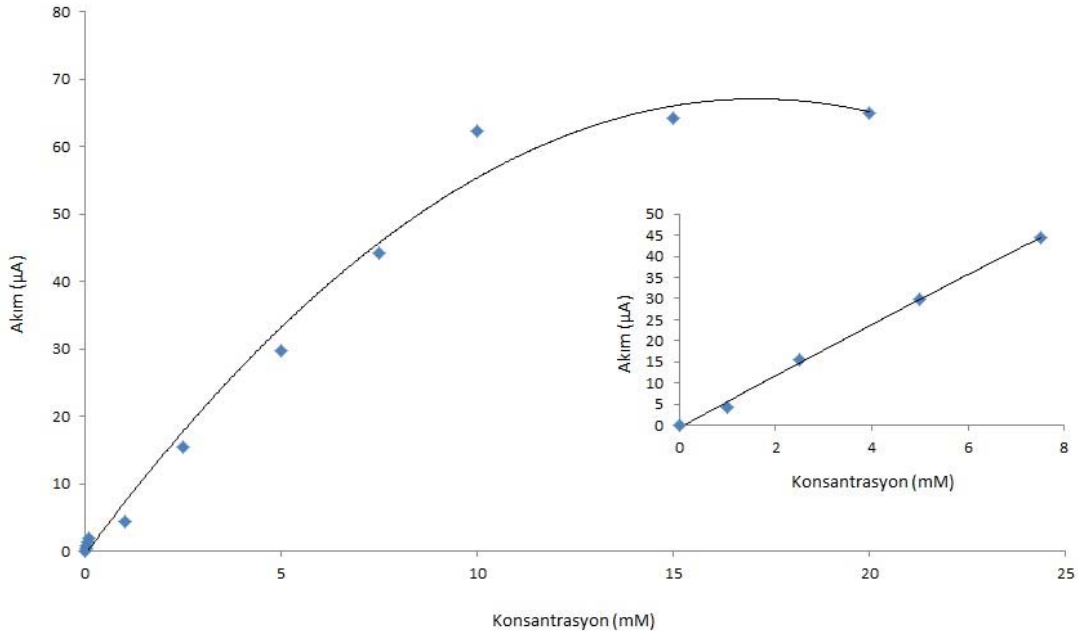
Yapılan çalışmada bekletme süresinin etkisini görmek için EDTA/GC elektrot pH'ı 3.0 olan BR tampon çözelti ortamındaki 10.0 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinde 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 ve 120 dakika bekletilmiştir. Böylelikle, sıyrılma voltamogramının akım değerleri ile bekletme süreleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 3.5'te verilmiştir.



**Şekil 3.5.** 10.0 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi içerisinde farklı sürelerde bekletilen EDTA/GC yüzeyinin pH'ı 3.0 olan BR tampon çözeltisinde  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{doy}}$  referans elektroduna karşı alınan  $\text{Cu}^0_{\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyrılma 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. **İçeride sunulan grafik:** 10.0 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi içerisinde bekletilme sürelerine bağlı olarak bakırın anodik pik akım değişimleri.

Şekil 3.5'te verilen sonuçlar değerlendirildiğinde; 30 dakikada hazırlanan yüzeyde en yüksek akım değerine ulaşıldığı görülmüştür. 60 ve 120 dakikada hazırlanan yüzeylerde bakırın anodik sıyırılma voltamogramında akım değeri %50 oranında düşmüştür. 5; 10; 15; 45 ve 90 dakikada ise çıkan değerlerin birbirine yakın ve düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle yaptığımız çalışmada EDTA/GC yüzeyinin pH'ı 3.0 olan BR tampon çözelti ortamında 10.0 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi içerisinde 30 dakika bekletilmesine karar verilmiştir. Bakır (II) iyonlarının tayininde kullanılan karbon nanotüp modifiye GC elektrot yüzeyini 0.10 mM  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi içerisinde 90 dakika bekleten Shin ve ark.

(2011)'nin çalışmalarına kıyasla bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değerlerimiz düşük ve bekletme süremiz daha kısadır. L-sistein ve altın nanopartikül modifiye GC elektrot yüzeyini 100.0 nM bakır (II) iyonlarının çözeltisinde 5 dakika bekleten Fu ve ark. (2013)'nin çalışmalarına kıyasla bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değerlerimiz daha yüksek ve bekletme süremiz daha uzun kalmıştır. 4-formilfenilboronik asit modifiye altın elektrot yüzeyini bakır (II) iyonlarının çözeltisinde 30 dakika bekleten Öztekin ve ark. (2011c)'nin çalışmalarına kıyasla bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akım değerlerimiz daha yüksek ancak bekletme süremiz aynı kalmıştır.



**Şekil 3.6.**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin konsantrasyonu ile  $\text{Cu}^{0_{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılma pik akımları arasındaki ilişki. **İçeride sunulan grafik:**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin konsantrasyonu ile  $\text{Cu}^{0_{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik sıyırılma pik akımları arasındaki ilişkiyi veren grafiğin lineer bölgesi.

Bakır (II) iyonlarına ait sıyırma pik akımlarının yüksekliği, EDTA/GC yüzeyinin 30 dakika bekletildiği farklı konsantrasyonlardaki  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltilerine bağlı değişim göstermektedir. Elde edilen voltamogramların bakırın anodik sıyırma pik akımları ile  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi gösteren veriler Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6'da verilen sonuçlar değerlendirildiğinde  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisinin artan konsantrasyonu ile pik akımlarında artış olduğu, en yüksek akım değerine 10.0 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi ile ulaşılmış olduğu ve sonrasında artan konsantrasyona bağlı olan bir akım artışının olmadığı tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunda azalma oldukça bakırın anodik sıyırma voltamogramlarındaki akım değerlerinde azalma olmasının nedeni seyreltik ortamda bakır iyonlarının zayıf bir tabaka oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Öztekin ve ark., 2011a). Dolayısıyla çalışmamızda 10.0 mM konsantrasyonunda  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir. EDTA/GC modifiye yüzey kullanılarak yapılan bakır (II) iyonlarının belirlenmesinde tayin limiti ise 3S/N formülü kullanılarak  $0.82 \text{ ngL}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ndlovu ve ark. (2012)'nin hazırladığı kobalt oksit nanopartiküllü modifiye, Zhihua ve ark. (2011)'nin hazırladığı seçici molekül baskılı polimer ve non-baskılı polimer modifiye ve Wang ve

ark. (2014)'nin hazırladığı altın nanopartikül-grafen modifiye yüzeylerde bakır (II) iyonlarının belirlenmesinde tayin limiti değerleri bizim çalışmamıza kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Dolayısıyla EDTA/GC yüzeyi bakır (II) iyonlarına karşı mükemmel hassasiyette olduğunu göstermiştir.

Metal iyonlarının girişimi; modifiye elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin analizi yapılacak metal iyonuna ve diğer metal iyonlarına karşı göstereceği seçiciliğe bağlı olarak pik akım değerlerine etki etmekte ve potansiyel değerlerinde kaymalara sebep olmaktadır. EDTA/GC elektrodun bakır (II) iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik; nikel (II), demir (III) ve kobalt (II) iyonlarının varlığında sıyırma tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen  $\text{Cu}^{0_{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın pik akım ve potansiyel değerlerinin değişimi Tablo 3.2'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Girişim etkisi sonucunda  $\text{Cu}^{0_{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik pik akım ve potansiyel değerlerinin değişimi

Metal Çözeltileri	Pik Potansiyel Değerinin % Değişimi	Akım Değerindeki Değişim
10.0 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	75	-
10.0 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Değişim yok	+
10.0 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	42	-

("-" ilgili akım değerinin azaldığını ; "+" ilgili akım değerinin arttığını ifade etmektedir.)

Nikel (II) iyonları; bakır (II) iyonları ile intermetalik bileşik oluşturduğu için ciddi bir girişim etkisi vardır (Zhao ve ark., 2010). Bu nedenle  $\text{Cu}^{0\text{ox}}/\text{EDTA}/\text{GC}$  elektrot yüzeyindeki bakırın anodik pik potansiyel akım değerinde en yüksek potansiyel değişim 10.0 mM  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  çözeltisi ile elde edilmiştir. Kobalt (II) iyonlarının; bakırın sıyrılma pik akımında azalma ve potansiyel değerlerinde kaymaya neden olduğu gözlenirken elde edilen sonuç başka çalışmalardaki sonuçlar ile de uyum içerisindedir (Zhao ve ark., 2010; Dai ve ark., 2014; Dedelaite ve ark., 2015). Demir iyonları varlığında EDTA/GC yüzey bakır (II) iyonlarının tayininde mükemmel seçicilik göstermiştir. Ortamda aynı anda farklı metallerin bulunması halinde girişim etkisi nikel>kobalt>demir olarak tespit edilmiş ve bu durumun kompleks oluşum sabitleriyle ters orantılı olduğu gözlenmiştir.

### Sonuç

Bu çalışmada, yalın GC elektrot yüzeyine her biri 5.0  $\mu\text{l}$  olmak üzere 2 damla 1.0 M EDTA çözeltisinden damlatılmış, her bir damlatma işleminin bir önceki damlanın oda şartlarında kuruması için 19 dakika bekletilerek, EDTA/GC elektrot yüzeyi

hazırlanmıştır. Yalın ve modifiye yüzeylerin sulu ve susuz ortamlarda redoks proplar varlığında kaydedilen voltamogramları ve SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzeylerin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Etilendiamin tetraasetik asidin elektrot yüzeyinde oluşturduğu film ile bakır (II) iyonları arasındaki etkileşimden dolayı bakır (II) iyonlarının tayininde uygulamasının yapılması tercih edilmiştir. EDTA/GC elektrodun 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 sıyrılması net bir şekilde gözlenmiştir. EDTA/GC yüzeyin bakır (II) iyonlarının analizinde tayin limiti  $0.82 \text{ ngL}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve elektrokimyasal tayinde tasarlanan sensörün yüksek hassasiyette olduğu tespit edilmiştir. 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 sonucuna varılmıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünce *“Farklı şekillerdeki bakır nano yapıların çeşitli şelatlaştırıcılar varlığında yüzey modifikasyonunda kullanılması ve metal sensör olarak uygulanabilirliğinin araştırılması”* başlıklı 16201005 numaralı Yüksek Lisans Tez Projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı ilgili kuruma teşekkürlerimizi sunarız.

## Kaynaklar

- Bilici E, Yazicigil Z, Tok M, Oztekin Y (2012). Electrochemical determination of copper (II) using modified glassy carbon electrodes, *Desalination and Water Treatment* 50, 198–205.
- Blazewicz W, Dolliver S, Sivsammeye A, Deol R, Orlicz-Szczesna G, Blazewicz R (2010). Determination of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese and zinc in thyroid glands of patients with diagnosed nodular goitres using ion chromatography, *Journal of Chromatography B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* 878, 34–38.
- Caneles C, Varas-Concha F, Mallouk TE, Ramirez G (2016). Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction: Supramolecular assemblies of metalloporphyrins on glassy carbon electrodes, *Applied Catalysis B: Environmental* 188, 169–176.
- Chaiyo S, Chailapakul O, Sakai T, Teshima N, 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.
- Culicov OA, Frontasyeva MV, Steinnes E, Okina OS, Santa Z, Todoran R (2002). Atmospheric deposition of heavy metals around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studied by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254, 109–115.
- Dai X, Qiu F, Zhou X, Long Y, Li W, Tu Y (2014). Amino-functionalized mesoporous silica modified glassy carbon electrode for ultra-trace copper (II) determination, *Analytica Chimica Acta* 848, 25–31.
- Dedelaite L, Kizilkaya S, Incebay H, Ciftci H, Ersoz M, Yazicigil Z, Oztekin Y, Ramanaviciene A, 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, Sehitogullari A, Atmaca M, Alay M (2011). Altered serum levels of elements in acute leukemia cases in Turkey, *Asian Pacific Journal of Prevention* 12, 3471–3474.
- Dorraji PS, 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, Deubener J (2016). Electrolyte effects on surface chemistry of basaltic glass in the initial stages of dissolution, *Chemical Geology* 426, 71–84.
- Echeverria JC, Faustini M, Garrido JJ (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.
- Ezzeddine Z, Batonneau-Gener I, Pouilloux Y, Hamad H, Saad Z, Kazpard V (2015). Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate, *Microporous and Mesoporous Materials* 212, 125–136.
- Famulok N, Faestermann T, Fimiani L, Gómez-Guzmán JM, Hain K, Korschinek G, Ludwig P, Schönert S (2015). Ultrasensitive detection method for primordial nuclides in copper with accelerator mass spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 361, 193–196.

- Fu XC, Wu J, Li J, Xie CG, Liu YS, Zhong Y, Liu JH (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.
- Ishida S, Andreux P, Poitry-Yamate C, Auwerx J, Hanahan D (2013). Bioavailable copper modulates oxidative phosphorylation and growth of tumors, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110, 19507–19512.
- Ji WB, Yap SHK, Panwar N, Zhang LL, Lin B, Yong KT, Tjin SC, Ng WJ, Majid MBA (2016). Detection of low-concentration heavy metal ions using optical microfiber sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* doi:10.1016/j.snb.2016.06.053.
- Kanchana P, Sekar C (2014). EDTA assisted synthesis of hydroxyapatite nanoparticles for electrochemical sensing of uric acid, *Materials Science and Engineering: C* 42, 601–607.
- Kozub BR, Rees NV, Compton RG (2010). Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes? *Sensor and Actuators B: Chemical* 143, 539–546.
- Kullapere M, Mirkhalaf F, Tammeveski K (2010). Electrochemical behaviour of glassy carbon electrodes modified with aryl groups, *Electrochimica Acta* 56, 166–173.
- Leniart A, Brycht M, Burnat B, Skrzypek S (2016). Voltammetric determination of the herbicide protham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes, *Sensor and Actuators B: Chemical* 231, 54–63.
- Liu Q, Fei Q, Fei Y, Fan Q, Shan H, Feng G, Huan Y (2015). A novel colorimetric probe derived from isonicotinic acid hydrazide for copper (II) determination based on internal charge transfer (ICT), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 151, 785–789.
- Liu YM, Cheng JK (2002). Highly sensitive chemiluminescence detection of copper(II) in capillary electrophoresis with field-amplified sample injection, *Electrophoresis* 23, 556–558.
- Mattie MD, McElwee MK, Freedman JH (2008). Mechanisms of copper-activated transcription: activation of AP-1, and the JNK/SAPK and p38 signal transduction pathways, *Journal of Molecular Biology* 383, 1008–1018.
- Morita K, Yamaguchi A, Teramae N (2004). Electrochemical modification of benzo-15-crown-5 ether on a glassy carbon electrode for alkali metal cation recognition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 249–255.
- Ndlovu T, Arotiba OA, Sampath S, Krause RW, Mamba BB (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* 50-52, 127–131.
- Niu LM, Luo HQ, Li NB, Song L (2007). Electrochemical detection of copper(II) at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of penicillamine, *Journal of Analytical Chemistry* 62, 470–474.
- Öztekin Y, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2011b). Electrochemical copper (II) sensor based of self-assembled 4-amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidine monohydrate, *Sensors and Actuators B: Chemical* 155, 612–617.
- Öztekin Y, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2011c). Electrochemical determination of cu(II) ions by 4-formylphenylboronic acid modified gold electrode, *Electroanalysis* 23, 1645–1653.
- Öztekin Y, Tok M, Nalvuran H, Kiyak S, Gover T, Yazicigil Z, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2010a). Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper (II), *Electrochimica Acta* 56, 387–395.

- Öztekin Y, Yazicigil Z (2009). Preparation and characterization of a 1,10-phenanthroline-modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta* 54, 7294–7298.
- Öztekin Y, Yazicigil Z, Duran T, Dumrul H, Guler E, Kocyigit O (2010b). Development of new electrochemical surfaces for the detection of metals in waste water, *Clean - Soil, Air, Water* 38, 921–926.
- Öztekin Y, Yazicigil Z, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2011a). Polyphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection, *Sensors and Actuators B: Chemical* 152, 37–48.
- Öztekin Y, Yazicigil Z, Solak AO, Ustundag Z, Okumus A, Kilic Z, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2012). Phenanthroline derivatives electrochemically grafted to glassy carbon for Cu (II) ion detection, *Sensors and Actuators B: Chemical* 117–127.
- Rahman MA, Won MS, Shim YB, (2003). Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions, *Analytical Chemistry* 75, 1123–1129.
- Sabel CE, Neureuther JM, Siemann S (2010). A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper and cobalt ions in metalloproteins using Zincon, *Analytical Biochemistry* 397, 218–226.
- Santos IC, Mesquita RBR, Rangel AOSS (2015). Micro solid phase spectrophotometry in a sequential injection lab-on-valve platform for cadmium, zinc, and copper determination in freshwaters, *Analytica Chimica Acta* 891, 171–178.
- Shin H, Song J, Shin E, 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, 1082–1088.
- Ustundag Z, Solak AO (2009). EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization, *Electrochimica Acta* 54, 6426–6432.
- Vaithilingam J, Goodridge RD, Hague RJM, Christie SDR, Edmondson S (2016). The effect of laser remelting on the surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated by selective laser melting, *Journal of Materials Processing Technology* 232, 1–8.
- Wan H, Sun Q, Li H, Sun F, Hu N, 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 S, Wang Y, Zhou L, Li J, Wang S, Liu H (2014). Fabrication of an effective electrochemical platform based on graphene and AuNPs for high sensitive detection of trace Cu<sup>2+</sup>, *Electrochimica Acta* 132, 7–14.
- Wei Z, Sandron S, Townsend AT, Nesterenko PN, Paull B (2015). Determination of trace labile copper in environmental waters by magnetic nanoparticle solid phase extraction and high-performance chelation ion chromatography, *Talanta* 135, 155–162.
- Yin BC, Ye BC, Tan W, Wang H, Xie CC (2009). An allosteric dual-DNAzyme unimolecular probe for colorimetric detection of copper (II), *Journal of the American Chemical Society* 131, 14624–14625.
- Yu KK, Li K, Hou JT, Yu XQ (2013). Coumarin-TPA derivative: a reaction-based ratiometric fluorescent probe for Cu (I), *Tetrahedron Letters* 54, 5771–5774.
- Zamzow H, Coale KH, Johnson KS, Sakamoto CM (1998). Determination of copper complexation in seawater using flow injection analysis with chemiluminescence detection, *Analytica Chimica Acta* 377, 133–144.
- Zeng B, Ding X, Zhao F, Yang Y (2002). Electrochemical determination of copper(II) by gold electrodes modified with N-Acetyl-L-Cysteine, *Analytical Letters* 35, 2245–2258.



- Zhao H, Jiang Y, Ma Y, Wu Z, Cao Q, He Y, Li X, 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, 2518–2521.
- Zhao Y, Tan K, Zhou Y, Ye Z, Tan WS (2016). A combinatorial variation in surface chemistry and pore size of three-dimensional porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) scaffolds modulates the behaviors of mesenchymal stem cells, *Materials Science and Engineering: C* 59, 193–202.
- Zhihua W, Xiaole L, Jianming Y, Yaxin Q, Xiaoquan L (2011). Copper (II) determination by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer, *Electrochimica Acta* 58, 750–756.
- Zhong WS, Ren T, Zhao LJ (2016). Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Food and Drug Analysis* 24, 46–55.
- Zhou XY, Zhang T, Ren L, Wu JJ, Wang W, Liu JX (2016). Copper elevated embryonic hemoglobin through reactive oxygen species during zebrafish erythrocyte maturation, *Aquatic Toxicology* 175, 1–11.