

## Kaliks[4]aren Nanopartikül Bazlı Modifiye Katı Elektrot Yüzeyleri Kullanılarak Cd(II) nin Voltametrik Tayini

Aygen Demir<sup>1</sup>, Semahat Küçükkolbaşı<sup>1</sup>, Serkan Sayın<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, GİRESUN

e-mail:aygendemir1@gmail.com

**Öz:** Ağır metal kirliliği insan sağlığı, canlı kaynaklara ve ekolojik sistemleri için ciddi bir tehdit haline gelmiştir. Bu nedenle ağır metallerin tayini oldukça önemlidir. Bu çalışmada; ağır metal iyonlarının kolayca tayin edilebilmesi için, nanopartikül temelli metal sensör hazırlanmıştır. Nanopartikül olarak yeni sentezlenen kaliksarenfonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak katı yüzey elektrotlar hazırlanmış, hazırlanan yüzeylerde metal tayinin yapılabilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Hazırlanan CNT-Calix-Cra/GCE elektrodun çalışmada analizi yapılması istenilen Cd(II) iyonuna karşı performansını belirlemek için belli aralıkta hazırlanan standart Cd(II) iyonuna karşı SWASV( kare dalda anodik sıyırma) voltammogram grafikleri elde edilmiştir. Duyarlılıkları ve çalışma aralıkları incelendiğinde modifiye edilmiş olan elektrodun Cd(II) duyarlılığının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Modifiye elektrot için optimum pH, kaliks[4]aren immobilize çok duvarlı karbon nanotüp miktarı, tampon derişimi ve çalışma potansiyeli sırasıyla; pH-5,5 $\mu$ L, 0,1 M ve -1,3 V olarak bulunmuştur. Modifiye elektrodun biriktirme süresi 120 s ve CNT-Calix-Cra/GCE için doğrusal çalışma aralığı  $3,23 \cdot 10^{-7}$  -  $4,81 \cdot 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> ve korelasyon sabiti 0,9905 olarak kaydedilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kare dalga anodik sıyırma voltametri, Kaliksaren, MWCNT, Modifiye elektrot, Sensör.

## Voltammetric Determination of Cd(II) Using Modified Solid Electrode Surface Based Nanoparticle and Calix[4]arene

**Abstract:** Heavy metal pollution has become a serious threat for human health, living resources and ecological systems. Therefore, the determination of heavy metal concentrations is important. In this study; metal sensor based nanoparticles was prepared to determine heavy metal ions. For this purpose, solid surface electrodes were prepared using the new synthesized calixarene functionalized multiwalled carbon nanotube as nanoparticle and developed a new method to determine metal on prepared surface.

To determine the performance of the prepared CNT-Calix-Cra/GCE electrode, SWASV (square wave anodic stripping voltammetry) voltammogramme calibration graphs were obtained using certain range of standards. When the sensitivity and operating range of the modified electrode examined it was observed that a higher Cd(II) sensitivity. The optimum pH, Calix [4] arene immobilized multi-walled carbon nanotube quantity, buffer concentration and work potential for the modified electrode, respectively; pH-5,5 $\mu$ L, 0.1 M and -1.3 V were found. Deposition time 120 s and linear operating range  $3,23 \cdot 10^{-7}$  -  $4,81 \cdot 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> for CNT-Calix-Cra/GCE and correlation coefficient was recorded as 0,9905.

**Keywords:** Square wave anodic stripping voltammetry, Calixarene, MWCNT, Modified electrode, Sensor.

## Kısaltmalar ve Semboller

SWASV	: Kare dalga anodik sıyırma voltametri
GCE	: Camsı karbon elektrot
CNT	: Karbon nanotüp
CNT-Calix-Cra/GCE	: Kaliksarenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot

### 1. Giriş

Ağır metaller; çevresel önemleri bakımından pestisitlerden sonra ikinci sırayı alırlar. Çevresel şartlar göz önüne alındığında metaller en tehlikeli çevre kirleticileridir. Çünkü fiziksel yöntemle ayrılmamakta ve uzun süre mevcudiyetleri devam etmektedir (Kasassi ve ark., 2008). Ağır metaller birçok yollarla metabolizmaya dahil olurlar. Başta kanser olmak üzere davranış bozuklukları dahil bir çok hastalığın tetikleyicisi rolündedirler (Devi ve ark., 2011). Karbon nanotüpler (CNTs); kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi, birçok bileşiğin elektron transfer reaksiyonlarını desteklemek, yüksek potansiyeli düşürmek ve birkaç elektroaktif maddenin reaksiyon hızını artırmak ve/veya elektrot cevap süresini düşürmek, böylece sensörlerin ve biyosensörlerin hassasiyet kapasitelerini artırmak için yaygın olarak kullanılırlar (Wildgoose, 2006; Ghica, 2009). Karbon nanotüpler, elektrot materyali olarak büyük bir ilgi görmüştür, çünkü iyi elektrokatalitik özelliklere sahiptir, yarıiletken, üstün iletken elektronları taşır ve konak

molekülleri depolar (Niu, 1999). Karbon nanotüplerin bu eşsiz özellikleri, kimyasal sensörler için, özellikle elektrokimyasal sensörler için, onu fazlasıyla ilgi çekici yapar (Devi ve ark., 2011). Kaliksarenler halkalı yapıda buldukları için metal katyonlarını taşıma özelliğine sahiptirler. Ayrıca boşluklu yapılarında nötral organik (toluen, kloroform, metanol v.b.) bileşikleri tutabilmekte, metal (alkali, toprak alkali ve geçiş) katyonları ile kompleks yapabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler birçok araştırmacının dikkatini üzerinde toplamış ve son otuz yılda yüzlerce makale yayınlanmıştır (Gutsche ve ark., 1999). Kısmen uçucu özellikte olan kadmiyum ve kadmiyum bileşenleri doğada çinko bileşenleri ile birleşmiş halde bulunur. Diğer mineral filizleri de değişen miktarlarda kadmiyum içerirler (Dunnick, 1988). Kadmiyum ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit [mantar(küf) öldürücü madde], insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar; kadmiyumun birçok

sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kirlilik olduğunu göstermektedir (Beliles, 1970; Concon, 1988). Yapılan çalışmalar; kadmiyumun birçok sanayi dalında kullanılmasının, bu toksik metalin toprak, hava ve su yoluyla gıda maddelerine bulaşma riskini artırdığını ve bazı gıdalarda yüksek düzeyde kirlilik olduğunu göstermektedir (Cirugeda Delgado, 1988; Marcovecchio, 1988; Abu-Hilal, 1990; Barak, 1990; Scholz, 2010; El Nabavvi, 1987). Nicel analizlerde numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Literatürde elektroanalitik yöntemler uygulanarak ve çeşitli modifiye elektrotlar kullanılarak çok düşük tayin sınırlarına inebilecek yöntemlerin geliştirilebileceği görülebilmektedir.

Bu makalede nanopartikül olarak yeni sentezlenen kalikserenle fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak katı yüzey elektrotlar hazırlanması ve hazırlanan yüzeylerde metal tayinin yapılabilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözelti ortamında bulunan oksijeni uzaklaştırmak için inert gaz olarak yüksek saflıktaki azot gazı kullanıldı. Çalışmada kullanılan modifiyer madde kaliksaren bazlı karbon nanotüp (CNT-Calix-CrA) Selçuk Üniversitesi Kimya Organik Kimya Laboratuvarında sentezlenmiş, çıkış maddesi olarak *p-tert-butylcalix[4]arene* seçilmiştir. (Gutsche ve ark., 1999; Van Loon, 1990; Unob, 1998; Balazs, 2001). Monoaminle olan bileşik oksitlenmiş karbonnanotüp yüzeyine immobilize edilmiştir (Zhang, 2008).

### 2.2. Kullanılan Cihazlar, Elektrotlar ve Yöntem

Elektrokimyasal ölçümler, IVIUM marka elektrokimyasal analiz cihazı ve BAS marka 5 girişli hücre standı kullanılarak yapıldı ve voltametrik çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) (BAS-MF-2012); karşıt elektrot olarak Pt tel (BAS-MW-1032); referans elektrot olarak ise, Ag/AgCl elektrot (BAS-MF-2052 RE-3M KCl) kullanıldı. pH ölçümleri pH-iyon metre VMR pH enomenal ve kombine cam pH elektrodu (pH enomanal 111) kullanılarak yapıldı. Ultrasonik banyo (Ultrasonic-LC30H) hazırlanan karışımların homojen hale gelmesi ve elektrotların temizleme aşamalarında kullanıldı. Çözeltiler, Iso Lab Laborgerate model manyetik karıştırıcı ile

karıştırıldı. Kimyasal maddelerin tartımları, 0.1 mg duyarlıkla tartım yapan analitik terazi (Acculab) kullanılarak yapıldı. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su ELGA Pure lab Options Ultra Pure Water System cihazı yardımıyla elde edildi. Çözelti ilaveleri için Eppendorf Research plus marka farklı hacimlerde mikro pipetler kullanıldı.

### 2.3. Modifiye GCE'lerin Hazırlanması

**CNT-Calix-Cra/GCE** modifiye elektrot: 0.001gram CNT-Calix-Cra 1 mLmetanol içerisinde yarım saat ultrasonik banyoda dağıtıldı. Daha sonra temizlenmiş GCE yüzeyine damlatıldı ve kuruması için oda sıcaklığında bekletildi.

## 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. CNT-Calix-Cra/GCE elektrodunun karakterizasyonu

Hazırlanan modifiyecamsı karbon elektrodun karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar sade camsı karbon elektrodun aynı şartlardaki dönüşümlü voltametri sonuçları ile karşılaştırıldı. Bunun için; 0.05 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  ve 0.10 M  $KNO_3$  içeren 0.10 M fosfat tampon çözeltisi (pH7.00) elektrokimyasal hücreye alınarak hücreden 5dk boyunca saf azot gazı geçirilmiş ve çözelti içerisindeki çözünmüş gazların giderilmesi sağlandı. Aynı koşullarda hazırlanan modifiye ve sade camsı karbon

elektrot için -0,2/+1,0V potansiyel aralığında dönüşümlü voltammogramları kaydedildi (Şekil 1).

### 3.2. Modifiye elektrodun optimum çalışma koşullarının belirlenmesi

Destek elektrolit türü, pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, modifiye madde miktarı gibi deneysel şartları optimize etmek için aşağıda anlatılan işlemler yapılmıştır.

Voltametik sıyırma deneylerindeki uygun koşulların belirlenmesi amacıyla Cd(II)'nin sıyırma pik sinyallerine elektrolit türünün etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 0.1 M ve pH 5.0 olan PBS (Fosfat tamponu), BR (Britton-Robinson), 0.1 M  $KNO_3$  çözeltileri hazırlanmış, tarama hızı  $0,1 V s^{-1}$ , karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde sıyırma voltammogramları elde edilmiştir. Optimizasyon deneyleri  $2.04 \times 10^{-5}$  Cd(II) iyon derişimlerini içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıyırma voltammogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun destek elektrolit çözelti PBS (Fosfat tamponu) olarak belirlenmiştir (Şekil 2). CNT-Calix-Cra/GCE modifiye edilmiş camsı karbon elektrot hazırlamak için en uygun CNT-Calix-Cra miktarının belirlenmesi amacıyla; CNT-Calix-Cra çözeltilerinden: 2.5µL/5µL/10µL/20µL/30µL lik kısımlar damlatıldı ve dört elektrot hazırlandı. Her bir elektrot karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1,3 V,

biriktirme süresi 120 s'de 0.100 M PBS pH=5 çözeltisine  $2.04 \times 10^{-5}$  Cd(II) olacak şekilde ilave edildi. Her bir modifiye camı karbon elektrodun Cd(II) iyonuna cevabı ölçüldü. Elde edilen sıyırma voltammogramlarındaki pik akımları dikkate alınarak en uygun modifiye madde miktarı  $5 \mu\text{L}$  olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Cd(II) iyonu içeren numunede elektrolit çözeltinin pH'sının modifiye camı karbon elektrodun elektrokimyasal cevap üzerine etkisini incelemek için; pH'sı 4, 5, 6, 7, 8 olan 0.1 M PBS içeren çözeltiler hazırlandı.  $2.04 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  Cd(II) içeren çözeltilerin hazırlanan farklı pH'lardaki çözeltilerin her biri için tarama hızı  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ , karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme potansiyeli -1,3V, biriktirme süresi 120 s olacak şekilde ilave edildi. Elde edilen akım farkı değerleri karşılaştırılarak en iyi pH 5 olarak belirlenmiştir. Şekil 4'de elektrolit pH'sının elektrot cevabına etkisi gösterilmiştir. pH değerinin 5'den az olması durumunda liganın protonlanarak asidik çözeltide çözünmesi ve Cd(II) iyonlarıyla kompleks kabiliyetinin azaldığı, yüksek pH'larda ise metal katyonlarının hidrolizinden dolayı akım cevaplarının olduğu gözlenmektedir (Şekil 4). CNT-Calix-Cra ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot için en uygun biriktirme potansiyelini belirlemek amacıyla elektrodu Cd(II) cevabı 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  PBS pH=5.0'de karıştırma hızı 300 rpm, biriktirme süresi 120 s'de incelendi. -0,5; -0,6; -0,7; -0,8; -

0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3 V potansiyel değerlerinde akım değerleri elde edildi (Şekil 5). CNT-Calix-Cra ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi için; 30, 60, 120, 180, 240, 300 s sürede akım değerleri elde edildi. Herbir süre için 0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  PBS pH=5.0'de çalışılmıştır. Biriktirme potansiyeli -1,3 V, karıştırma hızı 300 rpm'de,  $2.04 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  Cd(II) olacak şekilde ilave edildi (Şekil 6).

### 3.3. Modifiye Elektrodun Performans Faktörlerinin Değerlendirilmesi

Optimum çalışma koşullarında modifiye elektrodun Cd(II) cevabı belirlendi. Bu amaçla akım değerleri Cd(II) derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 7). Eğrilerden yararlanılarak elektrodun doğrusal çalışma aralığı, duyarlılığı ve validasyon verileri kalibrasyon eğrileri çizilerek bulundu. CNT-Calix-Cra/GCE için doğrusal çalışma aralığı  $3.23 \times 10^{-7}$ –  $4.81 \times 10^{-5}$  ve korelasyon sabiti 0,9905 olarak bulunmuştur (Tablo 1).

**Tablo 1.** CNT-Calix-Cra GC ile Cd(II) tayinyöntemi için kalibrasyon grafiği validasyon verileri.

Parametre	Cd(II)
Lineer aralık ( $\mu\text{M}$ )	0.3-48
Denklem	$y=a+bx$
Eğim ( $\mu\text{A} (\mu\text{M}^{-1})$ )	$1,390 \pm 0,028$
Kesim noktası ( $\mu\text{A}$ )	$-9,462 \pm 0,613$
Korelasyon sabiti ( $R^2$ )	0,9905

Bu çalışmada modifiye edilmiş camı karbon elektrodu CNT-Calix-Cra kullanılarak kare dalga anodik sıyırma voltametri ile Cd(II)'nin eser analizi yapılmıştır. Elektrolit türü, elektrolit derişimi, elektrolit çözeltinin pH'sı, biriktirme süresi, karıştırma hızı, biriktirme potansiyeli gibi temel parametreler optimize edilerek metal miktarları tespit edilmiştir. Sonuç olarak diğer metotlarla

kıyaslandığında en düşük kalitatif ve kantitatif derişimler (LOD ve LOQ) Cd(II) için  $4.37 \times 10^{-8}$  ve  $1.3 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış olması ve elektrot modifikasyon işleminin kısa sürmesi, pratik olması gibi üstünlüklerinin yanında düşük derişimlerde yüksek hassasiyetle cevap verebilen iyi bir elektrot özelliği taşıdığı görülmektedir.

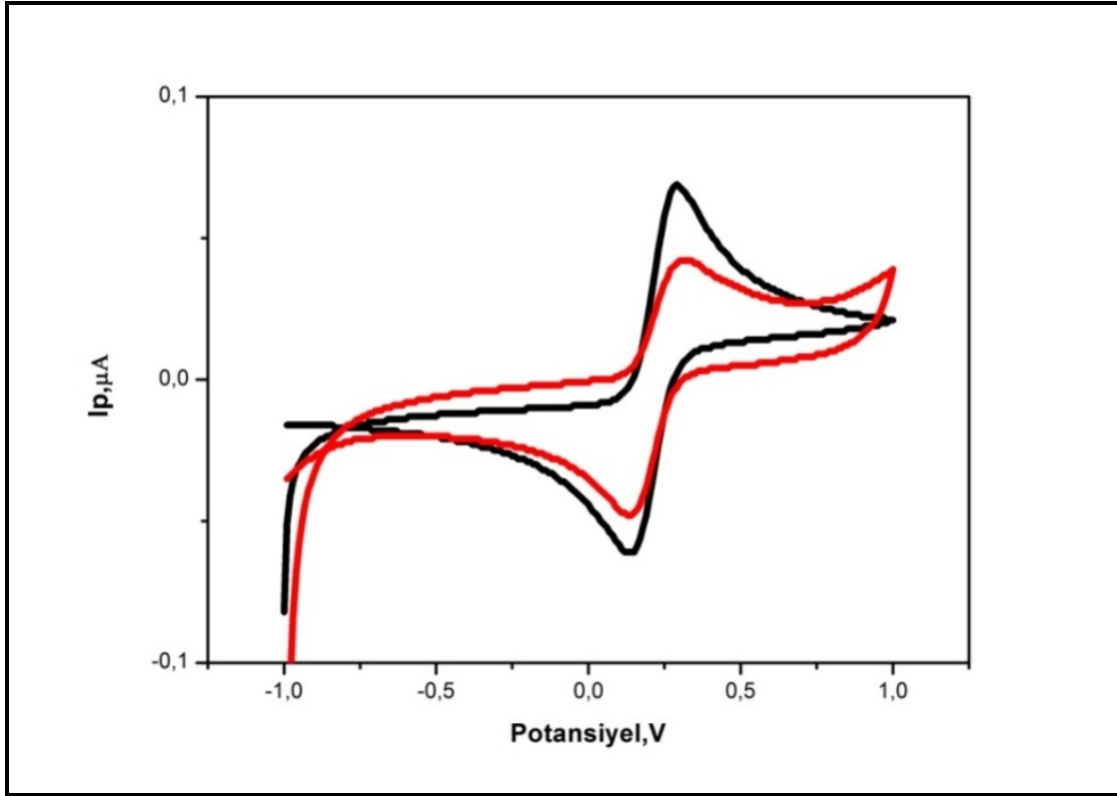
### Teşekkür

Bu çalışma "Kaliks[4]aren ve nanopartikül bazlı modifiye katı elektrot yüzeyleri kullanılarak bazı metallerin voltametrik tayini" isimli yüksek lisans tezinin bir bölümü olup; 15201075 no'lu proje ile maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

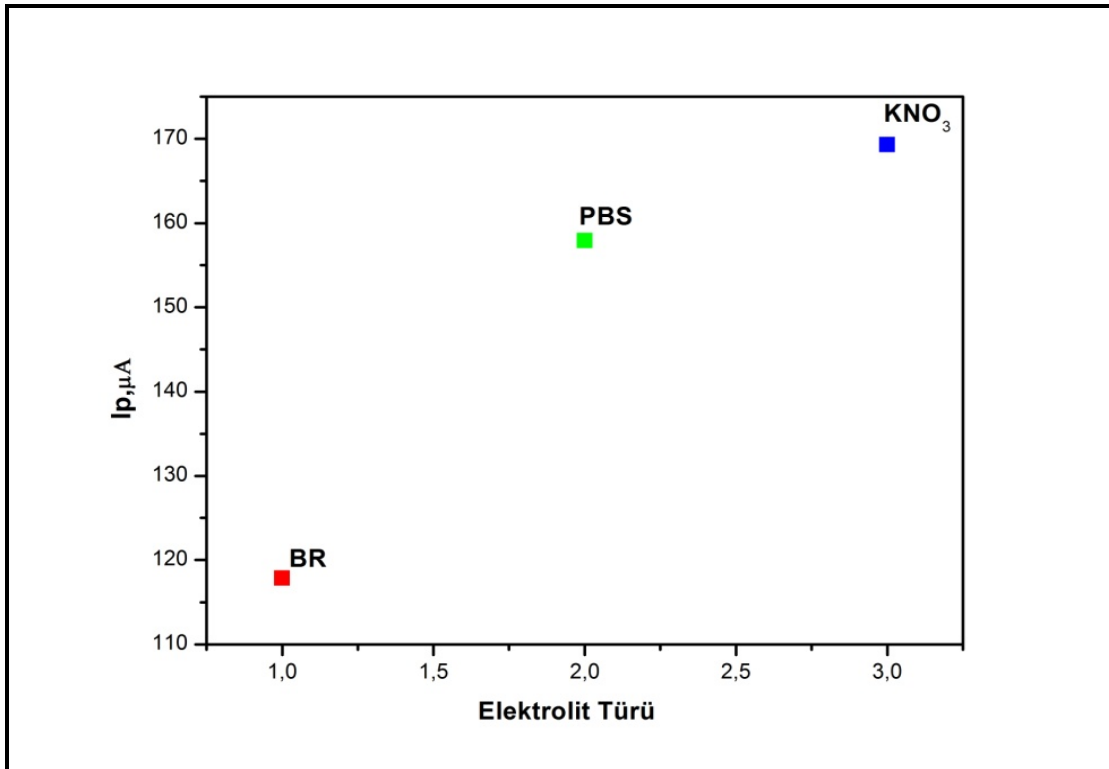
### Kaynaklar

- Abu-Hilal AH, Badran MM (1990). Effect of pollution sources on metal concentration in sediment cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea). *Marine Pollution Bulletin* 21(4): 190-197.
- Balazs BT, Horvath G, Grün A, Csokai V, Töke L, Bitter G (2001). Synthesis and structure elucidation of chromogenic calix[4]arene indophenols capped by carboxamide bridges. *I Eur J Org Chem* 61-71.
- Barak NAE, Mason CF (1990). Mercury, cadmium and lead in eels and roach the effects of size, season and locality on metal concentrations in flesh and liver. *Sci Total Envir* 92: 249-256.
- Beliles RV (1970). Metals, in toxicology. The Basic Science of Poisons. L.J. Casarett & Doull's Toxicology, Eighth Edition
- Cirugeda DC, Şantöz DA, Cirugeda Delgado ME (1988). Content of the toxic metals lead and cadmium in chicken eggs from different Spanish regions. *Alimemaria* 191(21): 23-24.

- Devi R, Yadav S, Pundir CS (2011). Electrochemical detection of xanthine in fish meat by xanthine oxidase immobilized on carboxylated multiwalled carbon nanotubes/polyaniline composite film. *Biochemical Engineering Journal* 59: 148-153.
- Dunnick JK, Fowler BA (1988). Cadmium in Handbook on toxicity of inorganic compounds.
- El Nabavvi A, Heinzow B, Kruse H (1987). As, Cd, Cu, Pb, Hg and Zn in fish from Alexandria Region. *Bull Environ Contam Toxicol Egypt* 39: 889-897.
- Ghica ME, Paulikaite R, Fatibello-Filho O, Brett CMA (2009). Application of functionalized carbon nanotubes immobilized on chitosan films in amperometric enzyme biosensors. *Sens Actuators B* 142: 308-315.
- Gutsche CD, Johnston DE, Stewart DR (1999). Pathways for the reversion of p-tert-Butylcalix[8]arene top-tert-Butylcalix[4]arene(1). *Journal of Organic Chemistry* 64(10): 3747-3750.
- Kasassi A, Rakimbei P, Karagiannidis A, Zabaniotou A, Tsiouvaras K, Nastis A, Tzafeiropoulou K (2008). Soil contamination by heavy metals: Measurements from a closed unlined landfill. *Bioresource Technology* 99(18): 8578-8584.
- Marcovecchio E, Moreno VJ, Perez A (1988). Determination of heavy metal concentrations in biota of bahia blanca, Argentina. *The Science of The Environment* 75: 181-190.
- Niu J, Lee JY (1999). Renewable-surface graphite–ceramic enzyme sensors for the determination of hypoxanthine in fish meat. *Anal Lett* 36: 81-83.
- Scholz F (2010). *Electroanalytical Methods*. Springer; 2nd edition.
- Unob FAZ, Vicens J (1998). An anthracene-based fluorescent sensor for transition metal ions derived from calix[4]arene. *Tetrahedron Lett* 39: 2951-2954.
- Van Loon JDAA, Coppi L, Verboom W, Pochini A, Ungaro R, Harkema S, Reinhoudt DNJ (1990). Selective functionalization of calix[4]arenes at the upper rim. *Org Chem* 55: 5639-5646.
- Wildgoose GG, Banks CE, Leventis HC, Compton RG (2006). Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. *Microchimica Acta* 152: 187-214
- Zhang TXM, He L, Xi K, Gu M, Jiang Z (2008). Synthesis, characterization and cytotoxicity of phosphoryl choline-grafted water-soluble carbon nanotubes. *Carbon* 46: 1782-1791.

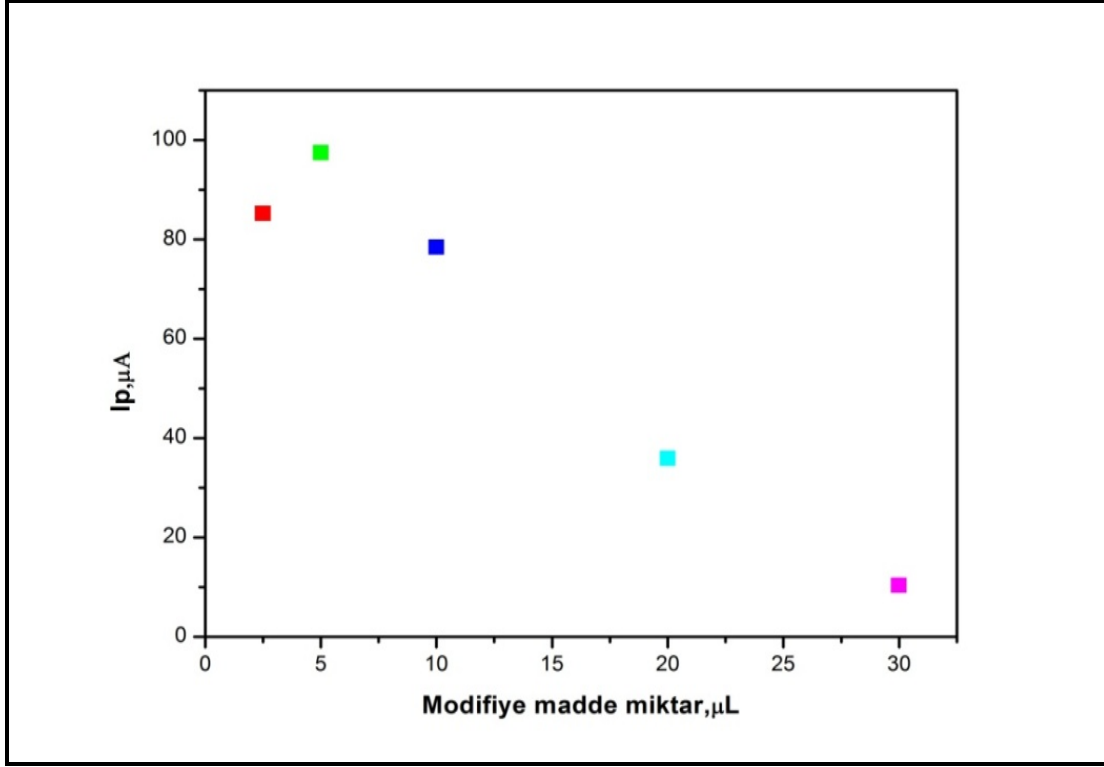


Şekil 1. 0.05 M  $K_3FeCN_6/K_4FeCN_6$ , 0.10 M  $KNO_3$  pH=7.0 ortamda modifiye edilmiş (kırmızı) (MGCE) ve sade camsi karbon (siyah) (GCE) elektrotlarına ait dönüşümlü voltammogramlar.

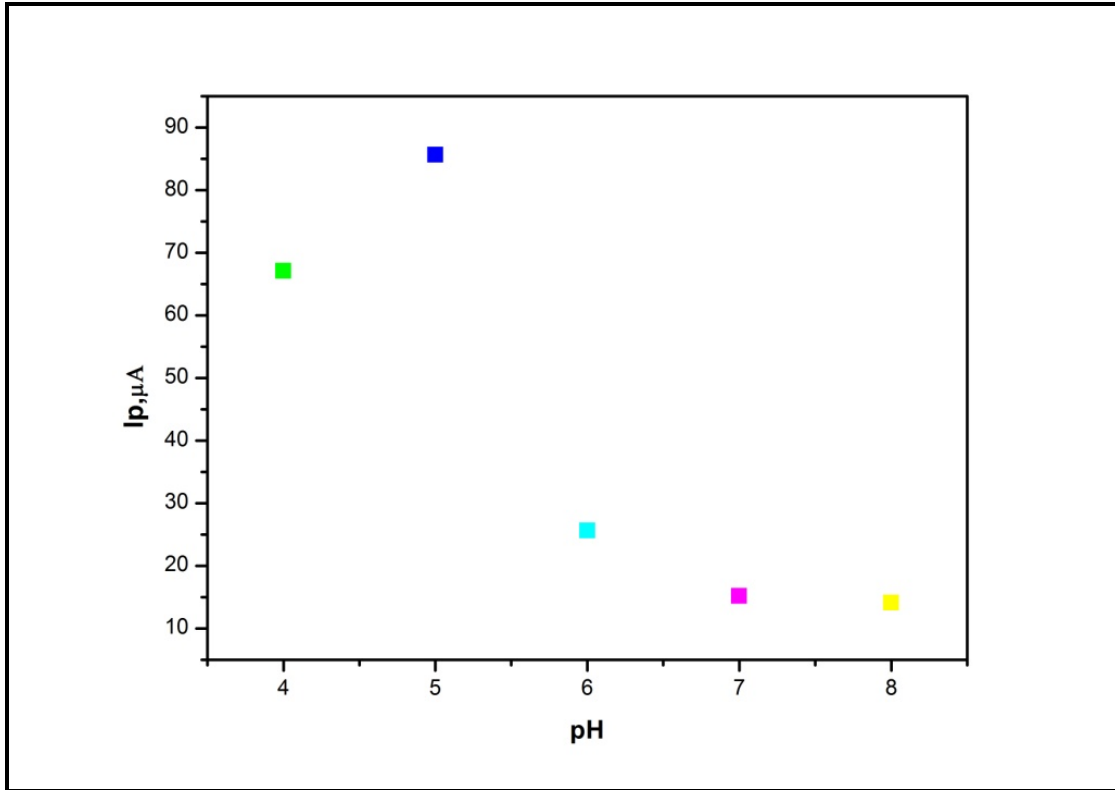


Şekil 2.  $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$  iyonları için farklı elektrolit türünün elektrot cevabına etkisi ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ ; pH=5 0.1 M PBS; 0.1 M BR, biriktirme potansiyeli:  $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).

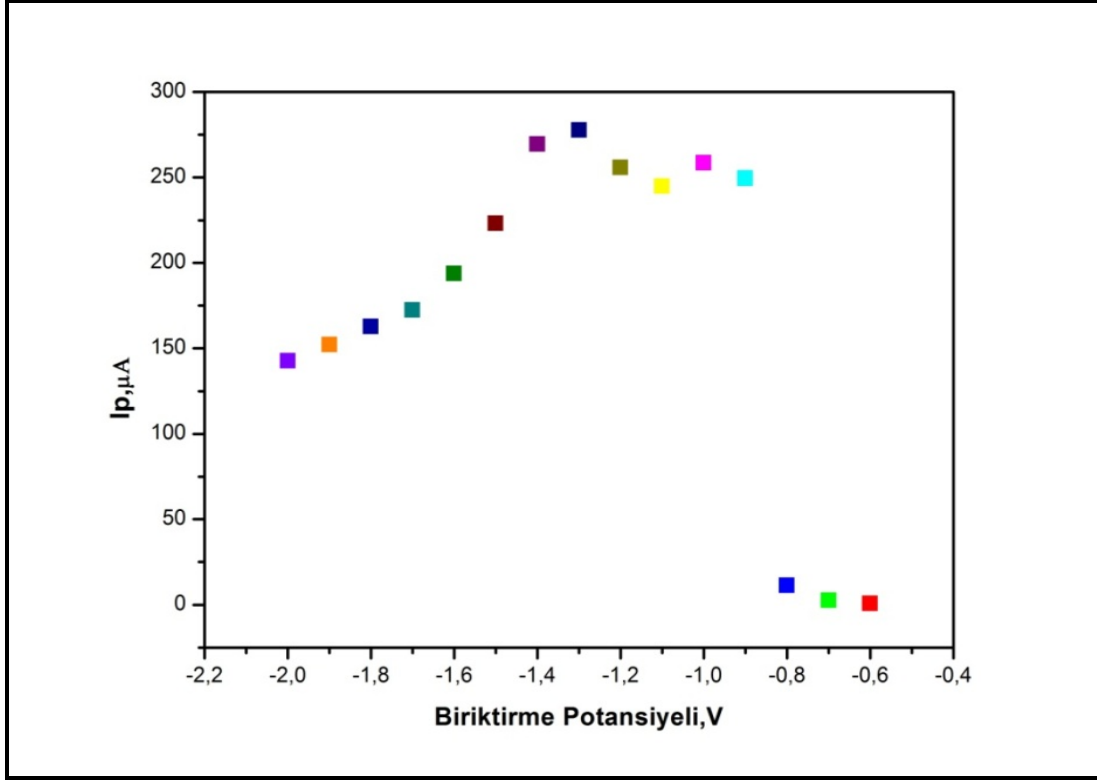




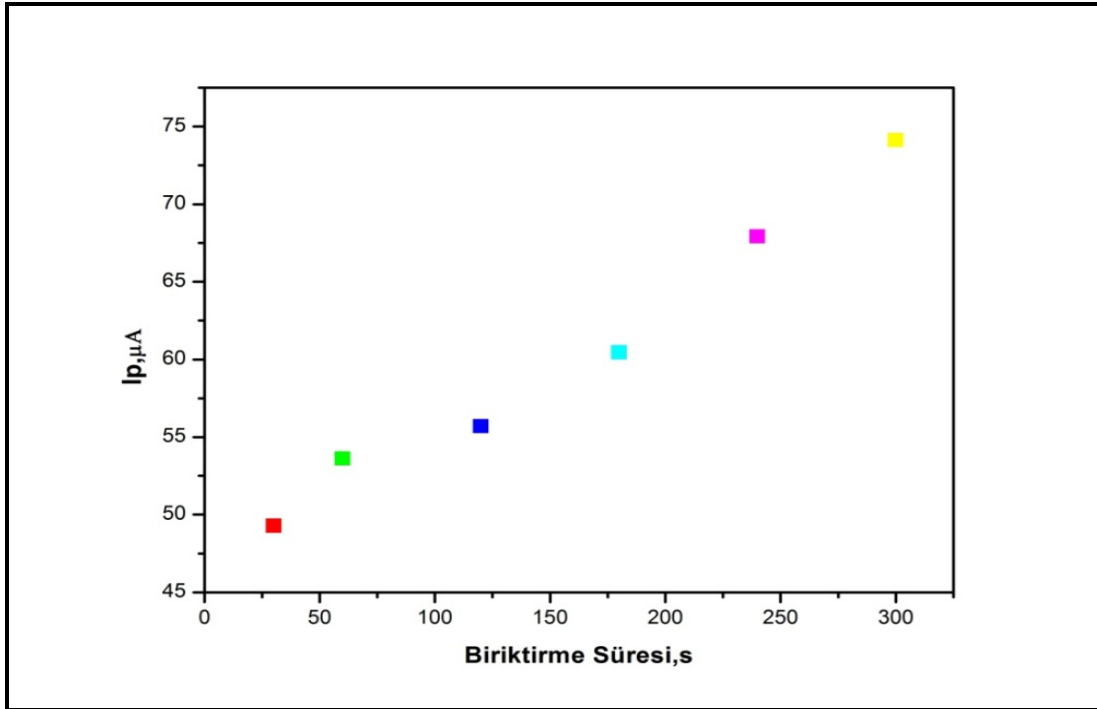
Şekil 3.2.5  $5 \mu\text{L}/5 \mu\text{L}/10 \mu\text{L}/20 \mu\text{L}/30 \mu\text{L}$  Cd(II) iyonu için farklı elektrot bileşiminin etkisi ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  pH=5PBS, biriktirme potansiyeli:  $-1,3 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).



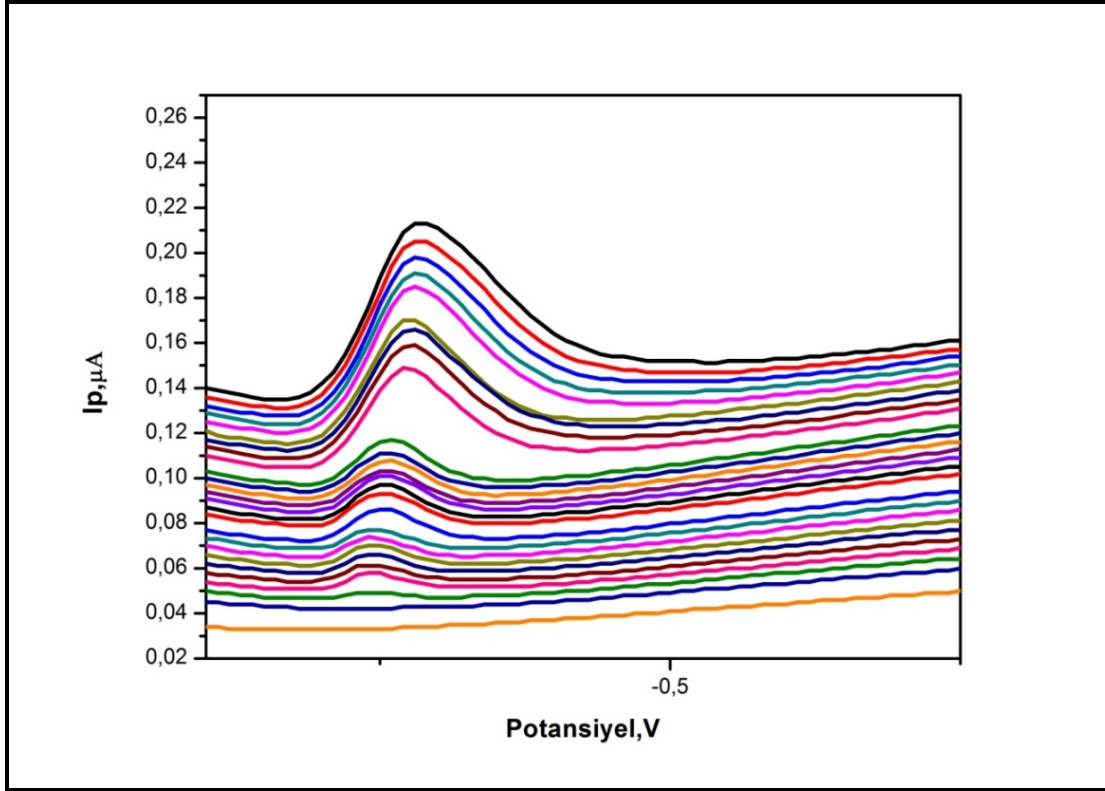
Şekil 4.  $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  Cd(II) iyonu için farklı pH'ların elektrot cevabına etkisi ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  pH= 4; 5; 6; 7; 8 PBS, biriktirme potansiyeli:  $-1,3 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl, biriktirme süresi: 300 s, karıştırma hızı: 300 rpm).



Şekil 5.  $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$  iyonu için biriktirme potansiyelinin elektrot cevabına etkisi (-0,5; -0,6 ; -0,7; -0,8; -0,9; -1,0; -1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7; -1,8; -1,9; -2,0) V  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ PBS}$  pH=5.0 Ag/AgCl, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).



Şekil 6.  $2.04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$  iyonu için biriktirme süresinin elektrot cevabına etkisi(30; 60; 120; 180; 240; 300 s  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ PBS}$  pH=5.0; biriktirme potansiyeli:  $-1,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , karıştırma hızı: 300 rpm).



Şekil 7. Modifiye edilmiş yüzeyin Cd(II) iyonuna karşı  $3.23 \times 10^{-7}$  –  $4.81 \times 10^{-5}$  aralığındaki voltammogramları.