



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

NiO Modifiye Karbon Pasta Sensör Yüzeyinde Bakır ve Kadmiyum'un Anodik Sıyırma Voltametri ile Bir arada Tayini

 Ceren YILDIZ^a,  Dilek ESKİKÖY BAYRAKTEPE^a,  Zehra YAZAN^{a*}

^aKimya Bölümü, Fen Fakültesi, Ankara Üniversitesi, Ankara, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: zdurmus@science.ankara.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.527608

ÖZET

Bu çalışmada NiO nanopartiküllerine dayanan, hızlı, duyarlı, düşük maliyetli yeni bir karbon pasta elektrot geliştirilmesi ve bu elektrodun differansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) yöntemiyle musluk suyunda bulunan Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un analizinde kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, çıplak karbon pasta elektrot (KPE) ve NiO nanopartikülleriyle modifiye edilmiş olan karbon pasta elektrot (NiO/KPE) yüzeyleri EIS ve CV yöntemiyle yapılan karakterizasyon yöntemleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, NiO/KPE'un elektroaktif türlere karşı elektrokatalitik etkisinin olduğunu göstermiş ve NiO/KPE, Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un voltametrik analizinde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun belirlenmesinin ardından, bazı analitik ve yöntem parametrelerinin optimizasyonu yapılmış olup, her iki katyon için; optimum NiO bileşimi 3,0 mg NiO/30 mg pasta, optimum pH BR tampon ortamında 3,0, optimum biriktirme potansiyeli -1,5 V ve optimum biriktirme süresi ise 180,0 s olarak belirlenmiştir. Belirlenmiş olan optimum koşullarda, bir katyonun derişimi sabit tutulup, diğerinin derişimi artırılarak ve her iki katyonun da derişimi artırılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrilerinden elde edilen veriler yardımıyla bulunan alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralıkları her bir katyon için hesaplanmıştır. Yöntemin uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla, musluk suyu içeren ortamda da Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un analizi yeni geliştirilmiş olan DPASV yöntemiyle yapılmış ve geri kazanı değerleri %100 civarında bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Voltametri, Karbon pasta elektrot, NiO nanopartikülleri,

Anodic Stripping Voltammetric and Simultaneous Analysis of Copper and Cadmium by Using NiO Nanoparticles Based Carbon Paste Sensor

ABSTRACT

In this study, we focused the development of a sensitive, fast and cost effective carbon paste electrode based on NiO (NiO/CPE) nanoparticles and a differential puls anodic adsorptive stripping voltammetric method (DPASV)

for trace analysis of Cu^{2+} and Cd^{2+} . For this purpose, the electrode surfaces of CPE and NiO/CPE were characterized by using EIS and CV methods. According to the results obtained, the NiO/CPE have electrocatalytic effect towards to the electroactive species compared to the bare CPE and in this study, this electrode was used as working electrode for simultaneous analysis of Cu^{2+} and Cd^{2+} . The effect of pH, the composition of NiO, accumulation time and accumulation potential was optimized for reaching best response of Cu^{2+} and Cd^{2+} and optimum NiO content was selected as 3,0 mg NiO/30 mg paste, optimum pH in BR buffer solution 3,0, optimum deposition potential -1.5 V and optimum deposition time 180 s. The calibration graphs were created by using optimum conditions for Cu^{2+} and Cd^{2+} both simultaneously and alone. The LOD and linear working ranges for each cation were calculated by using calibration studies. For testing applicability of newly developed method, Cu^{2+} and Cd^{2+} spiked in tap water and the analysis of these cations were carried out by using new DPASV method and the recovery results obtained were very satisfactorily.

Keywords: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Voltammetry, Carbon paste electrode NiO nanoparticles

I. GİRİŞ

Canlı organizmalar yaşamları boyunca geçirdikleri gelişim süreçlerinde hücrelerin gereken biyolojik işlevleri gerçekleştirebilmeleri için bir takım elementlere ihtiyaç duyarlar. Bunlar arasında Fe, Cu ve Zn sayılabilirken, bazı metallere ise hiç ihtiyaçları olmadığı gibi, Pb, Cd, Hg gibi metallerin eser düzeyde bile alınmaları vücudumuzda toksik etkiye sebep olmaktadır [1]. Biyolojik olarak birikme eğilimi yüksek ve çevrede tehlikeli bir kirletici olan kadmiyum (Cd^{2+}) oldukça toksiktir ve kanser dâhil olmak üzere organizmada birçok probleme sebep olmaktadır. Cd^{2+} 'un düşük derişimleri dahi, hem omurgalı hem de omurgasız canlılarda toksik etki yaratmaktadır [2-4]. Bakır (Cu^{2+}) ise, çoğu organizma için gerekli olan temel bir elementtir ancak bu elemente aşırı maruz kalmak da yaşamı tehdit edebilir [4,5]. Bu nedenle, vücudumuz için hem toksik hem de temel elementlerinin seviyelerinin gerek besin ürünlerinde, gerekse biyolojik sıvılarda izlenmesi oldukça gerekli ve önemlidir. [2]. Su canlının ve canlılığın her şeyidir, tüm canlılar için en önemli besin maddesidir. Su, aynı zamanda canlılar için bir yaşam ortamıdır. Bu derece hayati öneme sahip olan su insanlar için de oldukça önemlidir. Günümüzde, ortalama bir insanın günde en az 2,0 litre içme suyu tükettiği düşünüldüğünde, suyun içerisinde bulunan kirliliklerin, özellikle ağır metallerin oluşturduğu kirliliğin vücudumuzda birikip, ciddi sağlık problemlerine yol açması kaçınılmazdır. Bu nedenle günlük hayatımızda kullandığımız suyun içeriğinin doğru ve hassas bir şekilde belirlenmesi ve sürekli olarak izlenmesi gerekmektedir [6]. Elektrokimyasal yöntemler veya atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemleri genellikle hücrelerde, vücut sıvılarında ve / veya dokularda ve ayrıca içme suları, atık sular vs. gibi çeşitli çevresel örneklerde metallerin belirlenmesi için sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. AAS çok hassas bir yöntemdir; bununla birlikte, maliyet ve minyatürleştirilememesi gibi birçok dezavantajı vardır. Elektrokimyasal yöntemler ise, AAS ile karşılaştırıldıklarında, oldukça düşük maliyetli olmaları ve minyatürleştirilip sensör uygulamalarında kullanılabilmelerinden dolayı numunelerin yerinde analiz edilebilmelerine oldukça uygundur [7]. Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan metal analizi uygulamalarına bakıldığında, civa elektrodun sıklıkla kullanım alanı bulunduğu görülmektedir [8-10]. Son yıllarda, yüksek toksisitesi nedeniyle civa elektroda alternatif olabilecek ve aynı duyarlılığı sağlayabilecek alternatif elektrot malzemeleri aranmaktadır. Bu amaçla, Çeşitli modifiye karbon pasta elektrotlarının (KPE) geliştirilmesi ve metal analizlerinde uygulanmasına

yönelik çalışmalar da denenmektedir [11-14]. KPE'ların kullanımı ve hazırlanması oldukça kolaydır. Tekrarlanabilirliği yüksektir, geniş bir potansiyel penceresinde çalışma imkânı sunar ve artık akımı oldukça düşüktür [15,16]. Tekrarlanabilirliğinin yüksek olması da, modifiye karbon pasta elektrotların, metal analizlerinde civa elektroda alternatif olarak gösterilebilir.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, karbon pasta elektrodun modifikasyonunda çok çeşitli maddelerin kullanıldığını görülebilir. Bunlar arasında, karbon nanotüpler, grafen, çeşitli nanopartiküller sayılabilir [17-22]. Bu çalışmada, karbon pasta elektrodu modifiye etmek amacıyla NiO nanopartikülleri kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 3.7 eV'luk bant boşluğuna sahip olan yarı iletken olan NiO'nun yapısında bulunan Ni redoks merkezi bazı organik moleküllerin redoks davranışlarına karşı yüksek katalitik aktivite gösterirler. Ayrıca, diğer nanopartiküllere kıyasla (özellikle soy metallerden oluşan nanopartiküller) nispeten daha ekonomiktir. Literatür araştırmalarında, NiO nanopartiküllerinin modifiyer olarak kullanılarak geliştirilmiş olan voltametrik çalışmaların olduğu görülmüştür [23-25]. Bu üstün özelliklerinden dolayı bu çalışmada modifiyer olarak NiO nanopartikülleri tercih edilmiştir [26]. Bu çalışmada, NiO nanopartikülleri kullanılarak oluşturulan modifiye karbon pasta elektrot (NiO/KPE) yardımıyla, Cu²⁺ ve Cd²⁺ için anodik sıyırma voltametri yöntemi ilk defa geliştirilmiş ve geliştirilen yöntemlerin uygulaması musluk suyunda bulunan Cu²⁺ ve Cd²⁺'un analizi ile gerçekleştirilmiş olup geri kazanım değerleri %100 civarında bulunmuştur.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASALLAR

Bu çalışmada, CHI 660C potansiyostat/galvanostat cihaz ve buna bağlı olarak çalışan C4 hücre standı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak NiO/KPE, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (0,1 M NaCl) kullanılmıştır.

Cu²⁺ ve Cd²⁺ metallerinin stok çözeltileri, derişimleri 1.0 x 10⁻² M, olacak şekilde Cu(NO₃)₃.3H₂O ve CdCl₂.H₂O katılarından hazırlanmıştır. Cu(NO₃)₃.3H₂O stok çözeltisi uygun miktarda katısının tartılıp saf suda çözülerek hazırlanmıştır. CdCl₂.H₂O stok çözeltisi, ise uygun miktardaki katının tartılıp derişik HCl ile çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Borik asit, asetik asit ve fosforik asitin karıştırılmasıyla 0.04 M Britton Robinson tampon çözeltisi (BR) hazırlanmış olup tüm deneysel aşamalarda BR tamponu destek elektrolit olarak kullanılmıştır. BR tamponunun pH değeri, 0.1 M NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır. Bu amaçla, HANNA Instruments HI2211 pH/ ORP-metre cihazı kullanılmıştır. Ayrıca deney esnasında gerekli olan tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmış olup, gereken ultra saf su laboratuvarımızda mevcut olan mpMINI pure ultra saf su cihazından tedarik edilmiştir.

Karbon pasta elektrodun hazırlanması esnasında kullanılan grafit tozu, mineral yağı ve modifikasyonda kullanılan NiO nanopartikülleri (<50 nm parçacık boyutu) ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

B. KPE-NiO/KPE'UN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada iki farklı çalışma elektrodu kullanılmıştır. Bunlardan bir çıplak karbon pasta elektrot (KPE), diğeri ise NiO nanopartikülleri ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (NiO/KPE)'dur. KPE belirlenen miktarlarda grafit tozu (30 mg) üzerine mineral yağı (10 µL) eklenerek, NiO/KPE ise belirlenen miktarlarda NiO nanopartikülleri ile grafit tozu üzerine mineral yağı eklenerek bir spatül yardımıyla petri kabında homojen hale gelene kadar karıştırılıp pasta haline getirilmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan bu pastalar elektrot gövdesinin uç kısmındaki çapı ve derinliği 3.0 mm olan deliğe yerleştirilmiştir. Elektrodun yüzeyi ise parafilm kâğıdı ile parlatılmıştır. Elektrot hazırlanma aşamasının şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. NiO/KPE sensörün hazırlanmasının şematik gösterimi

C. ELEKTROKİMYASAL PROSEDÜR

Kısım 2.2'de anlatıldığı şekilde hazırlanmış olan stok çözeltiler, uygun pH değerine ayarlanmış olan çalışma hücrelerine, çalışılacak derişim oranında aktarılmıştır. Tüm elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra çözeltiler içerisinde 30.0 s ile 60.0 s arasında azot gazı (%99 saflıkta) geçirilerek deney ortamından oksijenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra elektrokimyasal ölçümler (CV, EIS ve DPASV) alınmıştır.

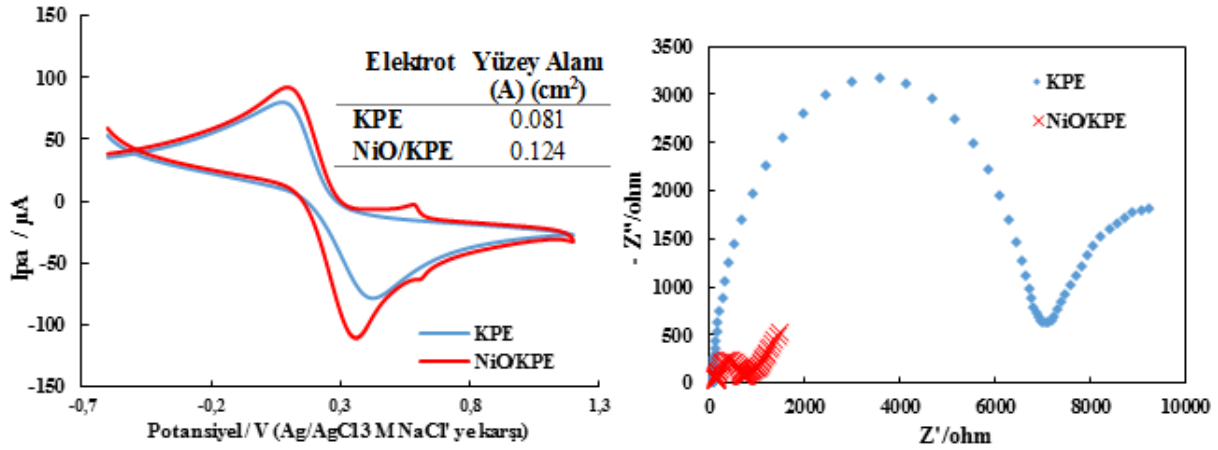
D. GERÇEK NUMUNELERİN ANALİZE HAZIRLANMASI

Bu çalışmada, geliştirilen yöntemle musluk suyundaki ağır metallerin tayini yapılmıştır. Bu amaçla, optimize edilen şartların sağlanmış olduğu çözelti ortamına belli miktarda musluk suyu ilave edilmiş ve gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra elektrokimyasal ölçümleri alınmıştır.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

A. ELEKTROT KARAKTERİZASYONU

Dönüşümlü voltametri yöntemi (CV), birçok türün elektrokimyasal davranışının incelenmesinde büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, bazı redoks problemleri yardımıyla modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin incelenmesinde de DV yöntemi sıklıkla başvurulan bir yöntemdir [27]. Bu çalışmada, çıplak KPE ve NiO nanopartikülleriyle modifiye edilmiş olan NiO/KPE elektrotlarının yüzeylerinin karakterize edilmesi amacıyla 0,1 M KCl ve 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ standart çözelti ortamında CV voltamogramları kaydedilmiştir.



Şekil 2. 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ /0,1M KCl ortamında kaydedilen **a.** CV voltamogramları **b.** Nyquist diyagramları (TH: CV için 50,0 mV/s, NiO/KPE %6.67(a/a) oranında NiO içermektedir).

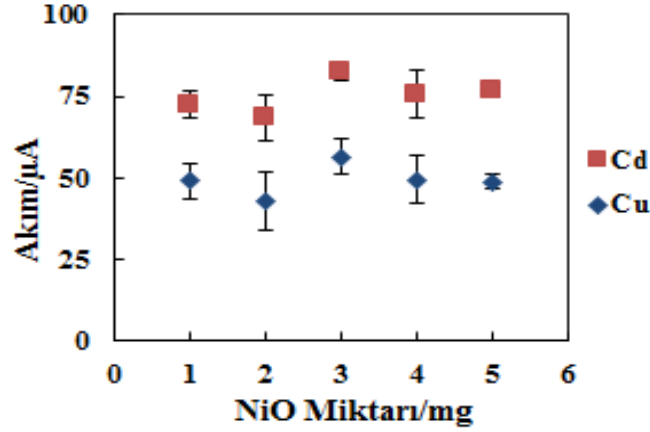
Şekil 2a incelendiğinde, $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ ün pik akımlarının NiO ile modifiye edilmiş olan KPE yüzeyinde, çıplak KPE yüzeyinde elde edilene göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark dikkate alındığında, bu farkın yine NiO/KPE yüzeyinde daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum ise, NiO/KPE'un, elektrokatalitik etkiye sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca, yine aynı ortamda hem KPE hem de NiO/KPE elektrodun yüzey alanları CV'de tarama hızı çalışması yapılarak ve Randless-Sevcik [27] eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2a'nın iç kısmında verilmiş olup, yüzey alanları KPE ve NiO/KPE için sırasıyla; 0,081 ve 0,124 cm² olarak hesaplanmıştır. Bu yüzey alanı verilerine bakıldığında, elektrot yüzeyinin NiO nanopartikülleri ile modifiye edilmesi, elektrodun yüzey alanını yaklaşık olarak 1,5 kat arttırmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği, modifiye edilmiş elektrotların özelliklerinin incelenmesi ve elektrokimyasal reaksiyonların hızları hakkında bilgi sahibi olunması amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, KPE ve NiO/KPE elektrot yüzeylerinin iletkenliklerinin karşılaştırılması amacıyla Nyquist eğrileri, 5,0 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ ve 0,1 M KCl ortamında kaydedilmiş ve Şekil 1b'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde, yüksek frekanslarda kaydedilmiş olan yarım dairenin çapının artması elektrot yüzeyindeki elektron aktarım hızının yavaş, çapın azalması ise yüzeydeki elektron aktarım hızının yüksek olduğunu göstermektedir [28]. Bu bilgiler ışığında, Şekil 1b'deki Nyquist eğrileri incelendiğinde, NiO/KPE elektrodun eğrisinin yarım daire çapının daha düşük (R_{ct} : 744 Ω), KPE (R_{ct} : 7130 Ω) ise daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum ise, NiO/KPE elektrodun yüzeyinin KPE'a kıyasla iletkenliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

B. ANALİTİK PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

Elektrot bileşiminin optimizasyonu

Elektrot karakterizasyon işlemleri neticesinde, bu çalışma için NiO/KPE elektrodun kullanılmasına karar verilmiştir. Bu durumu takiben, NiO/KPE için en uygun bileşimin belirlenmesi amacıyla, farklı oranlarda NiO içeren NiO/KPE'lar hazırlanmıştır (1,0g NiO/30 mg pasta; 2,0 g NiO/30 mg pasta; 3,0 mg NiO/30 mg pasta; 4,0 mg NiO/30 mg pasta; 5,0 mg NiO/30 mg pasta). Hazırlanan elektrot yüzeylerinde, 100,0 μM Cu^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözelti ortamında DPASV voltamogramları kaydedilmiş ve değişen elektrot bileşimine karşı elde edilen akımlar her iki katyon için de grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3).

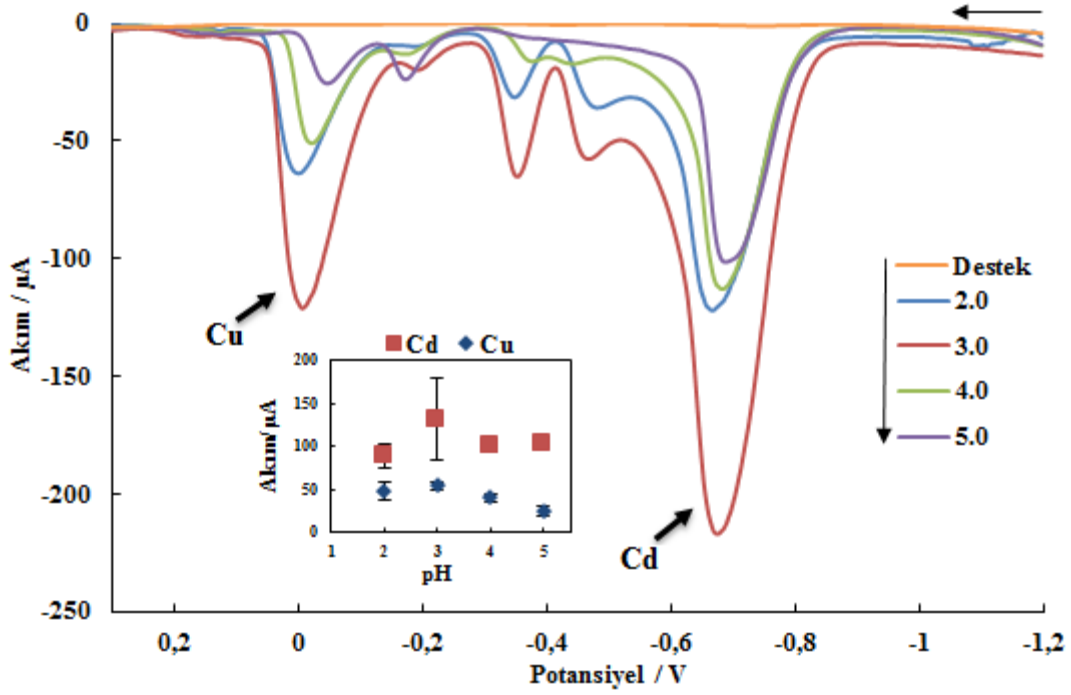


Şekil 3. Farklı NiO bileşimine sahip KPE'lerden elde edilen 100,0 µM Cu²⁺ ve Cd²⁺ 'a ait DPASV akım değerleri, pH:3,0.

Şekil 2 incelendiğinde, hem Cu²⁺ hem de Cd²⁺ için DPASV yöntemiyle elde edilen en yüksek akım değerleri, 3,0 mg NiO kullanılarak modifiye edilen KPE'dan (3,0 mg NiO/30 mg pasta) sağlandığı açıkça görülmektedir.

pH optimizasyonu

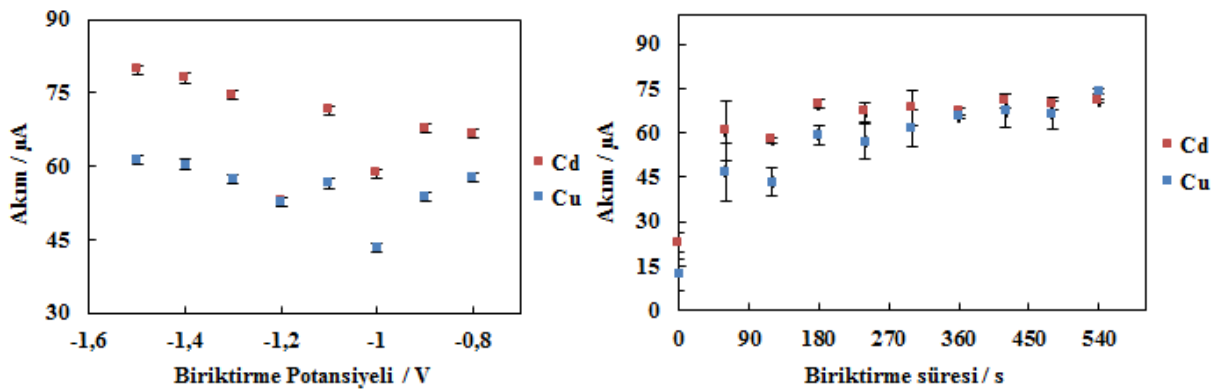
En uygun elektrot bileşiminin belirlenmesinin ardından, voltametrik çalışmalarda geliştirilen yöntemin duyarlılığını önemli ölçüde etkileyen bir diğer parametre olan pH'nın optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, BR tampon ortamında 100,0 µM Cu²⁺ ve Cd²⁺ içeren çözeltinin pH'sı 2,0 ile 5,0 aralığında 1,0'er birim arttırılarak değiştirilmiş ve DPASV yöntemiyle elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 3'de, farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramlar ve her bir katyon için pH-akım grafikleri verilmiştir. Şekil 4 ve Şekil 4'deki iç grafik incelendiğinde, her iki katyon için de en yüksek akım değerleri pH 3,0'da elde edilmiştir. Bu amaçla, bu çalışma için en uygun pH değeri 3,0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 100,0 μM Cu^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözelti ortamında, farklı pH değerlerinde elde edilen DPASV voltamogramları. iç grafik: Cu^{2+} ve Cd^{2+} için pH-akım grafikleri.

Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin optimizasyonu

Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi, sıyırma yöntemlerinin duyarlılığını etkileyen en önemli parametrelerdir. Bu nedenle, yöntem geliştirme çalışmaları basamağında kalibrasyon çalışmalarından önce optimize edilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla, 100,0 μM Cu^{2+} ve Cd^{2+} içeren çözelti ortamında, öncelikle her iki katyon için en uygun biriktirme potansiyeli değerlerini belirlenmiştir. Bu amaçla, sabit bir değerde tutulan biriktirme süresinde (120 s) biriktirme potansiyeli değerleri -1,5 ile -0,8 aralığında, 0,1'er birim arttırılarak değiştirilmiş ve elde edilen akımlar her iki katyon için de grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5a).



Şekil 5. DPASV yönteminde a. Biriktirme potansiyeli-akım b. Biriktirme süresi-akım grafikleri, (pH 3,0; 100 μM Cu^{2+} ve Cd^{2+}).

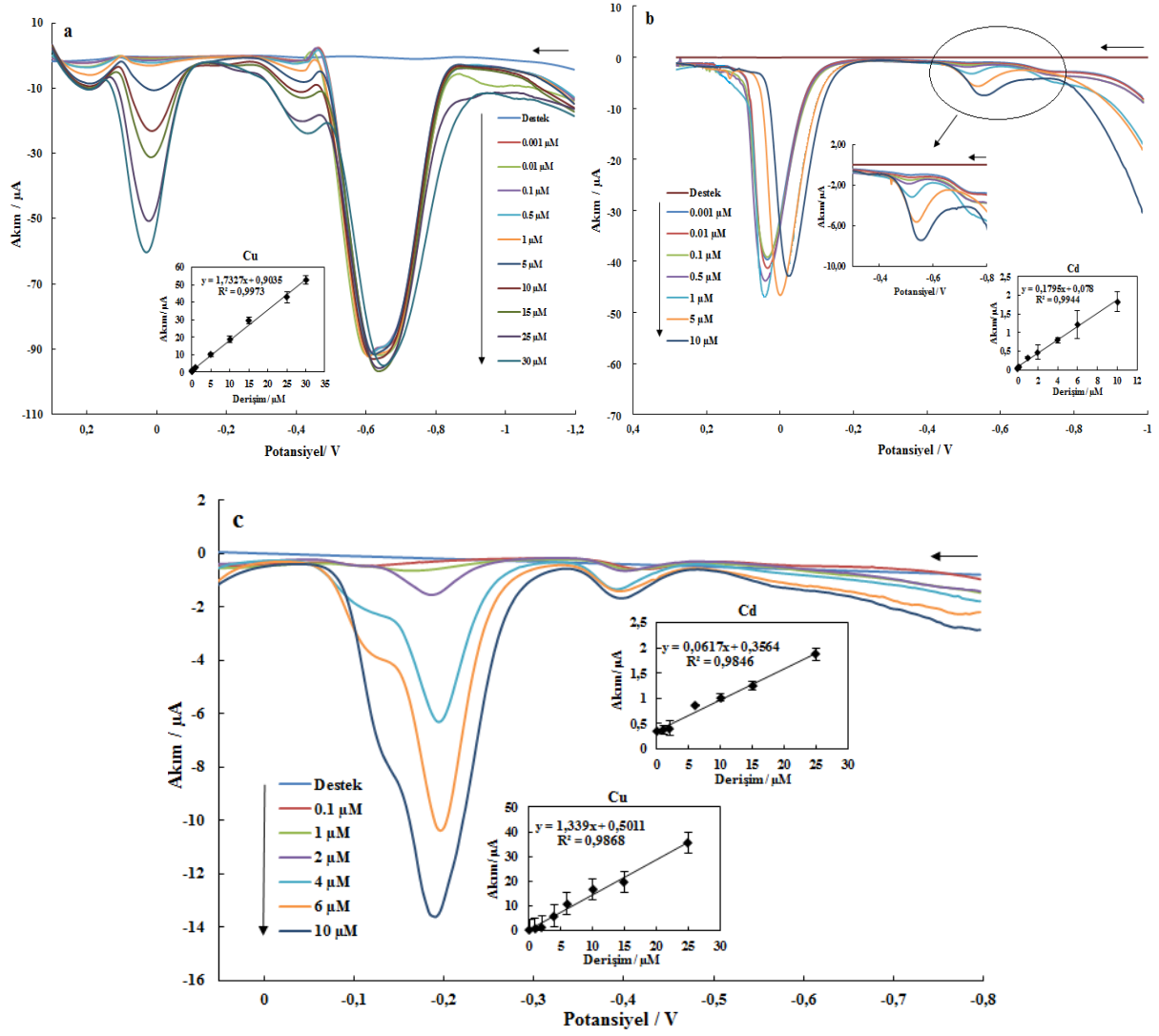
Şekil 5a'ya; her iki katyon için en yüksek pik akımları biriktirme potansiyeli değeri -1,5 V'da elde edilmiş olup biriktirme potansiyeli arttırıldıkça akımlarda düşüş olduğu görülmüştür. Bu bilgiler

ışığında, en uygun biriktirme potansiyeli her iki katyon için de -1,5 V olarak belirlenmiştir. En uygun biriktirme potansiyelinin belirlenmesinin ardından, aynı çözelti ortamında, biriktirme potansiyeli optimum değer olan -1,5 V'da sabit tutulup, biriktirme süresi değerleri 0,0 ile 540,0 s aralığında, 60,0'ar birim arttırılarak değiştirilmiş ve DPASV yöntemiyle elde edilen akımlar biriktirme süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5b). Şekil 5b'deki grafiğe göre, her iki katyon için elde edilen akım değerleri 180,0 s'ye kadar artış göstermiş olup, 180,0-540,0 s aralığında hemen hemen sabit kalmıştır. Bu nedenle her iki katyon için de en uygun biriktirme süresi 180,0 s olarak belirlenmiştir.

C. KALİBRASYON ÇALIŞMALARI

Cu^{2+} ve Cd^{2+} için DPASV yöntemi geliştirilmek üzere, tüm analitik parametre ve yöntem parametrelerinin optimize edilmesinin ardından, optimum koşullarda öncelikle Cd^{2+} derişimi $100,0 \mu M$ 'da sabit tutulmuş ve Cu^{2+} 'nin derişimi $0.001 \mu M$ ile $30.0 \mu M$ aralığında değiştirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş olup, artan derişim voltamogramları ve kalibrasyon grafiği Şekil 6a'da verilmiştir. Benzer şekilde, Cu^{2+} 'nin derişimi $10,0 \mu M$ 'da sabit tutulmuş ve Cd^{2+} 'nin derişimi $0.1 \mu M$ ile $10.0 \mu M$ aralığında değiştirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Cd^{2+} 'ye ait olan artan derişim voltamogramları ve kalibrasyon grafiği Şekil 6b'de verilmiştir. Son olarak, her iki katyonun da derişimi eş zamanlı arttırılarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiş olup, artan derişim voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri Şekil 6c'de verilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinden elde edilen veriler yardımıyla her iki katyon için de alt tayin sınırı (LOD), kantitatif tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal çalışma aralıkları kalibrasyon grafiklerinden seçilmiş olan en düşük derişimdeki katyonların sinyallerinden elde edilen standart sapma ile hesaplanmıştır (LOD: 3s/m, LOQ: 10s/m). Elde edilen sonuçlar ise Tablo 1'de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında, Bakır'ın tek başına analiz edilmesi ve Kadmiyumla birarada analiz edilmesi elde edilen LOD ve LOQ değerlerinde çok bir değişime sebep olmamıştır. Ancak, Kadmiyum için bu Tablodan elde edilen verilere bakıldığında, LOD ve LOQ değerlerinin her iki durum için birbirinden oldukça farklı olduğu ve kadmiyumun tek başına analiz edildiğinde daha duyarlı sonuç verdiği açıktır. Cu^{2+} ve Cd^{2+} için oluşturulmuş olan artan derişim voltamogramları incelendiğinde, Şekil 6c'de Cd^{2+} 'a ait olan pikin, Cd^{2+} derişimi tek başına artırıldığında daha negatif bir potansiyel değerinde olduğunu göstermektedir (Şekil 6b). Bir arada derişimleri arttırıldığında ise Cd^{2+} 'nin pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydığı açıkça görülmektedir. Bu durum ise, Cu^{2+} varlığında Cd^{2+} 'nin yükseltgenmesinin zorlaştığı şeklinde yorumlanabilir. Bu zorlaşma ise yüzeye indirgenerek biriktirilen Cu ve Cd'un elektrot yüzeyini kapladığı ve sıyırma basamağında özellikle de Cu'nun tam olarak yükseltgenerek sıyrılamadığı şeklinde düşünülmektedir.

Tablo 1'de elde edilen LOD ve doğrusal çalışma aralığı değerleri, son yıllarda bu katyonların analizine yönelik yapılmış olan ve literatürde yer alan diğer çalışmalarla Tablo 2'de karşılaştırılmıştır. Tablo 2 incelendiğinde, bu çalışma ile elde edilmiş olan LOD ve doğrusal çalışma aralığı değerlerinin literatürdeki diğer çalışmalarla elde edilmiş olan değerlerle karşılaştırılabilir düzeyde olduğu görülmektedir. Bu durum ise, yeni geliştirilmiş olan NiO/KPE'a dayanan DPASV yöntemi, Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un düşük derişimlerdeki tayininde alternatif bir yöntem olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Cu^{2+} ve Cd^{2+} için DPASV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafikleri ve artan derişim voltamogramları **a.** Cd^{2+} sabit, Cu^{2+} 'nin artan derişim voltamogramları **b.** Cu^{2+} sabit, Cd^{2+} 'nin artan derişim voltamogramları **c.** Her iki katyonun artan derişim voltamogramları

Tablo 1. DPASV'de Cu^{2+} ve Cd^{2+} için elde edilen alt tayin, kantitatif tayin sınırları ve doğrusal çalışma aralıkları

	Doğrusal Çalışma Aralığı, μM	LOD, μM	LOQ, μM
Cu^{2+*}	0,024 - 30,0	0,007	0,024
Cd^{2+*}	0,283 - 10,0	0,085	0,283
Cu^{2+**}	0,030 - 25,0	0,009	0,030
Cd^{2+**}	0,824 - 25,0	0,247	0,824

* Bileşiklerden biri sabit tutulup, diğerinin derişiminin artması ile.

** Bileşenlerin her ikisinin derişiminin artması ile

Tablo 2. Bakır ve kadmiyum tayinleri için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.

Elektrot	Yöntem	Cu	Cd	Cu	Cd	Kaynak
		LOD, M	LOD, M	DÇA, M	DÇA, M	
MMT-Ca/KPE ^a	DPASV	1.20 x 10 ⁻⁸	4.8 x 10 ⁻⁹	2.80 x 10 ⁻⁸ -1.90 x 10 ⁻⁶	2.22 x 10 ⁻⁸ -1.20 x 10 ⁻⁶	[29]
Mo ₆ S _{9-x} I _x NWs/GCE ^b	DPASV	3.15 x 10 ⁻⁹	8.90 x 10 ⁻¹⁰	1.26 x 10 ⁻⁸ -3.80 x 10 ⁻⁶	4.45 x 10 ⁻⁹ -1.33 x 10 ⁻⁶	[30]
CB-18-Crown-6-GEC ^c	DPASV	2.40 x 10 ⁻⁸	2.14 x 10 ⁻⁸	8.02 x 10 ⁻⁸ -2.72 x 10 ⁻⁶	7.03 x 10 ⁻⁸ -1.70 x 10 ⁻⁶	[31]
CB-15-Crown-5-GEC ^c	DPASV	5.20 x 10 ⁻⁸	4.20 x 10 ⁻⁸	1.21 x 10 ⁻⁷ -2.80 x 10 ⁻⁶	1.40 x 10 ⁻⁷ -1.70 x 10 ⁻⁶	[31]
RGO-CS/PLL/GCE ^d	DPASV	3.15 x 10 ⁻¹⁰	8.90 x 10 ⁻¹¹	7.87 x 10 ⁻¹⁰ -1.57 x 10 ⁻⁷	4.45 x 10 ⁻¹⁰ -8.90 x 10 ⁻⁸	[32]
C ₆₀ -Chit/GCE ^e	DPASV	1.40 x 10 ⁻⁸	2.01 x 10 ⁻⁸	5.0 x 10 ⁻⁸ -6 x 10 ⁻⁶	5.0 x 10 ⁻⁷ -9.0 x 10 ⁻⁶	[33]
NiO/KPE ^f	DPASV	7.0 x 10 ⁻⁹	8.50 x 10 ⁻⁸	0,24 x 10 ⁻⁹ -3,0 x 10 ⁻⁵	2.83 x 10 ⁻⁷ -1,0 x 10 ⁻⁵	Bu Çalışma

D. ANALİTİK UYGULAMA

Cu²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının analizi için geliştirilmiş olan ve NiO/KPE'a dayanan bu yeni DPASV yöntemi ile musluk suyunda bulunan Cu²⁺ ve Cd²⁺'un analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla belli bir hacimde musluk suyu hücreye eklenerek uygun deneysel koşullar sağlanmış ve belirlenen derişimlerde Cu²⁺ ve Cd²⁺ çözelti ortamına eklenmiştir. Elde edilen akım değerleri kalibrasyon grafiklerindeki doğru denkleminde yerine yerleştirilerek bulunan derişimler yardımıyla geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Tablo 3'de verilmiştir. Bu tabloya göre, ortalama geri kazanım değerleri Cu²⁺ için %106,14, Cd²⁺ için ise 105,30 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, geliştirilmiş olan bu yöntem ile çeşitli su örneklerinde bulunan Cu²⁺ ve Cd²⁺ ağır metallerinin oldukça hassas bir şekilde tayin edilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Tablo 3. Cu²⁺ ve Cd²⁺'un musluk suyundan elde edilen geri kazanım verileri

Yöntem	Eklene Miktar, µM	Bulunan miktar, µM	Geri Kazanım, %	BSS, %
DPASV (Cu ²⁺)	5,00	5,21; 5,25; 5,46	106,14	2,50
DPASV (Cd ²⁺)	5,00	5,23; 5,23; 5,33	105,30	1,14

IV. SONUÇ

Bu çalışmada, Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un anodik sıyırma voltametri yöntemiyle tayini için, NiO nanopartikülleriyle modifiye edilmiş olan yeni bir karbon pasta elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan yeni yüzeyin karakterizasyonu ise, EIS ve DV yöntemleriyle gerçekleştirilmiş olup, yüzeye NiO'ın modifiye edilmesiyle elektrodun, elektroaktif türlere karşı elektrokatalitik özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Sonrasında, bu elektrot yüzeyinde DPASV geliştirmek amacıyla, hem Cu^{2+} hem de Cd^{2+} için hem yöntem parametreleri hem de ortam parametreleri optimize edilmiştir. Bu amaçla, NiO miktarı, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi optimize edilmiş ve optimum koşullarda, her iki katyon için de kalibrasyon eğrileri her iki katyonun derişimini hem eş zamanlı arttırarak, hem de bir katyon derişimi sabit tutulup diğlerinin derişimi arttırılarak oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiklerinin doğru denklemleri yardımıyla tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralıkları hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin literatürde yer alan çalışmalarla karşılaştırmaları yapıldığında, yeni geliştirilmiş olan bu elektrodun yayınlanmış olan diğeri çalışmalara alternatif olabileceği açıkça görülmüştür. Ayrıca, yöntemin musluk suyunda yer alan Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'un analizinde kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla musluk suyu içeren ortamda da Cu^{2+} ve Cd^{2+} analizi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen geri kazanım değerleri oldukça memnun edici düzeyde bulunmuştur.

V. KAYNAKLAR

- [1] B. Sağlamtimur, B.Cicik ve C. Erdem “Kısa süreli bakır-kadmiyum etkileşiminde Tatlısu Çipurası (*Oreochromis niloticus* L. 1758)'nın karaciğer, böbrek, solungaç ve kas dokularındaki kadmiyum birikimi” *Ekoloji*, c. 14, s. 53, ss.33-38, 2004.
- [2] Z. Koudelkova, T. Syrový, P. Ambrozova, Z. Moravec, L. Kubac, D. Hynek ve V. Adam “Determination of zinc, cadmium, lead, copper and silver using a carbon paste electrode and a screen printed electrode modified with chromium (III) oxide” *Sensors*, vol. 17, no. 8, pp. 1832-1849, 2017.
- [3] J.L. Gardea-Torresdey, J.R Peralta-Videa, M. Montes, G. De la Rosa ve B. “Corral-Diaz Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: impact on plant growth and uptake of nutritional elements” *Bioresource technology*, vol. 9 no. 3, pp. 229-235, 2004.
- [4] A. Cherfi, S. Abdoun ve O. Gaci “Food survey: levels and potential health risks of chromium, lead, zinc and copper content in fruits and vegetables consumed in Algeria” *Food and chemical toxicology*, vol. 70, pp. 48-53, 2014.
- [5] G.J. Fosmire “Zinc toxicity” *The American journal of clinical nutrition*, vol. 51, no. 2 pp. 225-227, 1990.
- [6] G. Özbolat ve A. Tuli, “Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri” *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, c. 25, s. 4, ss. 502-521, 2016.
- [7] U. Injang, P. Noyrod, W. Siangproh, W. Dungchai, S. Motomizu ve O. Chailapakul “Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes” *Analytica chimica acta*, vol. 668, no. 1, pp. 54-60, 2010.
- [8] M.M. Ghoneim, A.M. Hassanein, E. Hammam ve A.M. Beltagi “Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode” *Fresenius' journal of analytical chemistry*, vol. 367 no. 4, pp. 378-383, 2000.
- [9] S. Daniele, M.A. Baldo, P. Ugo ve G.A. Mazzocchin “Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: Part 1. Application to wine” *Analytica Chimica Acta*, vol. 219, pp. 9-18, 1989.
- [10] J. Golimowski ve A. Sikorska “A Voltammetric Method of the Determination of Toxic Heavy-Metals In Surface Waters” *Chemia Analityczna*, vol. 28, no. 4, pp. 411-420, 1983.
- [11] E. Tesarova, L. Baldrianova, S. Hocevar, I. B. Svancara, K. Vytras ve B. Ogorevc “Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 5, pp. 1506-1510, 2009.

- [12] C. Hu, Wu, K., Dai, X., & Hu, S. (2003). Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry. *Talanta*, vol. 60, no. 1, pp. 17-24.
- [13] W. Yantasee, Y. Lin, G.E. Fryxell ve B.J. Busche “Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)” *Analytica Chimica Acta*, vol. 502, no. 2, pp. 207-212, 2004.
- [14] M. Zaib ve M.M. Athar “Voltammetric Detection of Hg (II) in Real Wastewater Using Red Alga Modified Carbon Paste Electrode: Mechanism Insight” *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 44 no. 1, pp. 179-187, 2019.
- [15] D.E. Bayraktepe, T. Yanardağ, Z. Yazan ve A. Aksüt “Voltammetric determination of etoposide by using sepiolite clay modified electrode and its interaction with DNA” *Rev. Roum. Chim*, vol. 60, no. 4, pp. 287-295, 2015.
- [16] S. Aydar, D.E. Bayraktepe, H. Filik ve Z. Yazan “A Nano- Sepiolite Clay Electrochemical Sensor for the Rapid Electro-Catalytic Detection of Hydroquinone in Cosmetic Products” *Acta Chimica Slovenica*, vol. 65 no. 4, pp. 946-954, 2018.
- [17] H. Khani, M.K. Rofouei, P. Arab, V.K. Gupta ve Z. Vafaei “Multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid-carbon paste electrode as a super selectivity sensor: application to potentiometric monitoring of mercury ion (II)” *Journal of hazardous materials*, vol. 183, no.1-3, pp. 402-409, 2010.
- [18] S.M. Ghoreishi, M. Behpour ve M. Golestaneh “Simultaneous determination of sunset yellow and tartrazine in soft drinks using gold nanoparticles carbon paste electrode” *Food chemistry*, vol. 132, no.1, pp. 637-641, 2012.
- [19] M. Mazloun-Ardakani, H. Beitollahi, M.K. Amini, F. Mirkhalaf ve M. Abdollahi-Alibeik “New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO₂ nanoparticles-modified carbon paste electrode” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.151 no. 1, pp. 243-249, 2010.
- [20] J. Wang ve A. Walcarius “Zeolite-modified carbon paste electrode for selective monitoring of dopamine” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 407, no.1-2, pp. 183-187, 1996.
- [21] H. R. Zare, N. Nasirizadeh ve M.M. Ardakani “Electrochemical properties of a tetrabromo-p-benzoquinone modified carbon paste electrode. Application to the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 577 no.1, pp. 25-33, 2005.
- [22] F. Li, J. Li, Y. Feng, L. Yang ve Z. Du “Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid” *Sensors and actuators B: Chemical* vol.157, no.1, pp. 110-114, 2011.
- [23] A. Salimi, E. Sharifi, A. Noorbakhsh and S. Soltanian “Direct voltammetry and electrocatalytic properties of hemoglobin immobilized on a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles” *Electrochemistry communications*, vol. 8, no.9, pp. 1499-1508, 2006.

- [24] M.R Shahmiri, A. Bahari, H. Karimi-Maleh, R. Hosseinzadeh and N. Mirnia “Ethynylferrocene–NiO/MWCNT nanocomposite modified carbon paste electrode as a novel voltammetric sensor for simultaneous determination of glutathione and acetaminophen” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.177, pp.70-77, 2013.
- [25] H. Karimi-Maleh, A.L. Sanati, V.K. Gupta, M. Yoosefian, M. Asif and A. Bahari, “A voltammetric biosensor based on ionic liquid/NiO nanoparticle modified carbon paste electrode for the determination of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH)” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.204, pp.647-654, 2014.
- [26] S. Jahani ve H. Beitollahi “Selective detection of dopamine in the presence of uric acid using NiO nanoparticles decorated on graphene nanosheets modified screen- printed electrodes” *Electroanalysis*, vol. 28, no. 9, pp. 2022-2028, 2016.
- [27] D.E. Bayraktepe, Z. Yazan ve K. Polat “Sensitive and selective voltammetric determination of anti- cancer agent shikonin on sepiolite clay/TiO₂ nanoparticle/MWCNTs composite carbon paste sensor and investigation of its electro- oxidation mechanism” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 780, pp. 38-45, 2016.
- [28] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2006.
- [29] A.M. Beltagi, E.M. Ghoneim ve M.M. Ghoneim “Simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II) and mercury (II) by square wave anodic stripping voltammetry at a montmorillonite-calcium modified carbon paste electrode” *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 17-32, 2011.
- [30] H. Lin, M. Li, D. Mihailovič “Simultaneous Determination of Copper, Lead, and Cadmium Ions at a Mo₆S₉-xI_x Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry” *Electrochimica Acta*, vol. 154, pp. 184–189, 2015.
- [31] N. Serrano, A. González-Calabuig M. Valle “Crownether-modified electrodes for the simultaneous stripping voltammetric determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II)”, *Talanta* vol.138, pp. 130–137, 2015.
- [32] Z. Guo, D. Li, X. Luo “Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode” *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 490, pp. 11–22, 2017.
- [33] X. Han, Z. Meng, H. Zhang ve J. Zheng “Fullerene-based anodic stripping voltammetry for simultaneous determination of Hg(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in foodstuff” *Microchimica Acta* (2018) vol. 185, no. 274, pp. 1-9.