

Investigation and voltammetric determination of the electrochemical behavior of 2-nitrophenol on a graphite pencil electrode surface modified with 4,4'-diaminobenzophenone molecule

Tuğba TABANLIGİL CALAM^{1,*}  Süleyman ÇALIŞKAN²  Gülşen TAŞKIN ÇAKICI³ 

¹Technical Sciences Vocational High School, Gazi University, ANKARA

²Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gazi Üniversitesi, ANKARA

³Yıldızeli Vocational High School, Sivas Cumhuriyet University, SİVAS

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article
 Received: 21.10.2021
 Revision: 20.12.2021
 Accepted: 25.12.2021

Highlights

- A cheap, sensitive and selective sensor was prepared.
- The detection of 2-NP, which has a toxic effect, was made.
- The sensor has a successful analytical application for 2-NP determination in real samples.

Keywords

Electropolymerization
 Modification
 2-nitrophenol
 Toxic
 Determination

In this study, a 44-DABP/PGE modified electrode was prepared by coating graphite pencil electrode (PGE) surface with 4,4'-diaminobenzophenone (44-DABP) molecule. The coating process was carried out using the cyclic voltammetry (CV) method, in 1×10^{-4} mol L⁻¹ 44-DABP solution, with the number of 10 cycles. The prepared 44-DABP/PGE electrode was characterized by electrochemical methods using CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. In addition, the electrochemical behavior of 2-nitrophenol (2-NP) on the 44-DABP/PGE surface was investigated using CV and differential pulse voltammetry (DPV) techniques, and then the voltammetric determination was performed with the DPV technique. Under optimum conditions, it was determined that the current value of the reduction peak of 2-NP increased approximately 20 times by modifying the PGE electrode surface with 44-DABP.

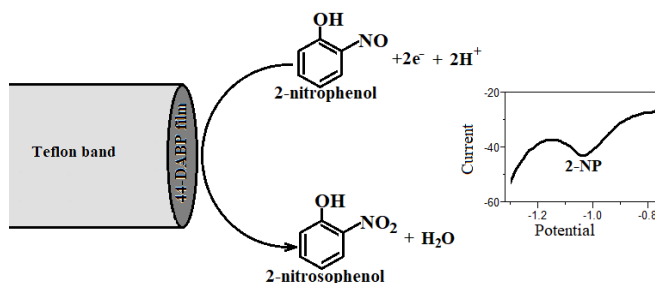


Figure A. Reduction reaction and reduction peak of 2-NP on the prepared 44-DABP/PGE surface

Purpose: The aim of this study to develop a new, cheap and applicable sensor in real samples used for the determination of 2-NP.

Theory and Methods: The modified electrodes have acquired wide applications in various physical, chemical and electrochemical methods are available for coating electrode surfaces with organic or inorganic materials. The modified electrodes are using in electrochemistry research due to their low cost, rapid response, low detection limit and high selectivity and high sensitivity.

Results: The working range for 2-NP with 44-DABP/PGE modified electrode was found as 0.75–15 μ M and the detection limit (LOD) was 0.23 μ M. It has been found that the 44-DABP/PGE electrode has good repeatability for the 2-NP determination. The determination of 2-NP in tap water by using the modified electrode has been successfully performed using the standard addition method with a good recovery and low relative standard deviation.

Conclusion: This study has indicated that the 44-DABP/PGE electrode exhibited highly electrocatalytic activity to 2-NP reduction. The prepared electrode was successfully used to the determination of 2-NP with no interference from common species present in real samples.



Investigation of Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol Using Modified Electrode Prepared by Electropolymerization of 4,4'-Diaminobenzophenone on Pencil Graphite Electrode Surface

Tuğba TABANLIGİL CALAM^{1,*} Süleyman ÇALIŞKAN² Gülşen TAŞKIN ÇAKICI³

¹Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, ANKARA

²Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ANKARA

³Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Yıldızeli Meslek Yüksekokulu, SİVAS

Abstract

In this study, a 44-DABP/PGE modified electrode was prepared by coating graphite pencil electrode (PGE) surface with 4,4'-diaminobenzophenone (44-DABP) molecule. The coating process was carried out using the cyclic voltammetry (CV) method, in 1×10^{-4} mol L⁻¹ 44-DABP solution, with the number of 10 cycles between -1.5 V and +1.5 V with 0.1 Vs⁻¹ scan rate. The prepared 44-DABP/PGE electrode was characterized by electrochemical methods using CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. In addition, the electrochemical behavior of 2-nitrophenol (2-NP) on the 44-DABP/PGE surface was investigated using CV and differential pulse voltammetry (DPV) techniques, and then the voltammetric determination was performed with the DPV technique. With the 44-DABP/PGE electrode, optimum conditions such as supporting electrolyte and pH suitable for 2-NP determination were determined. Under optimum conditions, it was determined that the current value of the reduction peak of 2-NP increased approximately 20 times by modifying the PGE electrode surface with 44-DABP. The working range for 2-NP with 44-DABP/PGE modified electrode was found as 0.75–15 µM and the detection limit (LOD) was 0.23 µM. It has been found that the 44-DABP/PGE electrode has good repeatability for the 2-NP determination. The determination of 2-NP in tap water by using the modified electrode has been successfully performed using the standard addition method with a good recovery and low relative standard deviation.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 21.10.2021
Düzeltilme: 20.12.2021
Kabul: 25.12.2021

Keywords

Electropolymerization
Modification
2-nitrophenol
Toxic
Determination

Anahtar Kelimeler

Elektropolimerleşme
Modifikasyon
2-nitrofenol
Zehirli
Tayin

Grafit Uç Elektrot Yüzeyinde 4,4'-diaminobenzofenon'un Elektropolimerleşmesi ile Hazırlanan Modifiye Elektrot Kullanılarak 2-Nitrofenolün Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Voltametrik Tayini

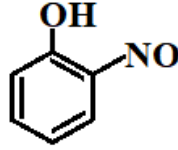
Öz

Bu çalışmada, 4,4'-diaminobenzofenon (44-DABP) molekülünün grafit kalem uç elektrot (PGE) yüzeyinde elektropolimerleşmesi ile 44-DABP/PGE modifiye elektrodu hazırlanmıştır. Elektropolimerleşme yöntemi ile kaplama işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak 1×10^{-4} mol L⁻¹ 44-DABP çözeltisi içerisinde, 10 çevrim sayısı ile -1,5 V ile +1,5 V arasında 0,1 Vs⁻¹ tarama hızıyla potansiyel taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 44-DABP/PGE elektrodu CV ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca, 44-DABP/PGE yüzeyinde 2-nitrofenolün (2-NP) elektrokimyasal davranışı CV ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak incelenmiş ve ardından DPV tekniği ile voltametrik tayini yapılmıştır. 44-DABP/PGE elektrodu ile 2-NP tayini için uygun olan destek elektrolit ve pH gibi çalışma şartları belirlendi. Optimum şartlarda, PGE yüzeyinin 44-DABP ile modifiye edilmesiyle, 2-NP'nin indirgenme pikinin akım değerinde yaklaşık 20 kat artış olduğu belirlendi. Odifiye elektrot ile 2-NP için çalışma aralığı 0,75–15 µM ve gözlenebilme sınırı (LOD) 0,23 µM olarak belirlendi. 44-DABP/PGE elektrodunun 2-NP tayininde iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğu tespit edildi. Son olarak modifiye elektrotla, musluk

suyunda standart ekleme yöntemi kullanarak iyi bir geri kazanım ve düşük bağıl standart sapma (BSS) değerleri ile 2-NP tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fenoller en yaygın kirleticilerden olan kimyasal bileşiklerdir. Fenoller endüstriyel atık sularda yaygın olarak bulunurlar ve tüketilen suyun kalitesi açısından dikkat edilmesi gereken atık bileşiklerdir. Nitro grupları (-NO₂) içeren fenolik bileşikler nitrofenoller olarak bilinirler. Patlayıcı, çeşitli ilaçlar, böcek ve mantar öldürücü ilaçlar, endüstriyel kimyasallar ve organik boyaların üretimi sırasında kullanılırlar [1-3]. Ancak, atık olarak doğaya karışmakta ve kanserojen ve mutajen özelliklerinden dolayı canlılar için tehdit oluşturdıkları için yüksek bir toksisiteye sahiptir. Endüstriyel atık sularda ve tarımsal bölgelerde bulunabilen ve bir nitrofenol türevidir olan 2-nitrofenol (2-NP) bileşiklerinin içme suyunda bulunabilecek düşük derişimleri bile istenmeyen koku ve tada yol açar [4]. Canlı sağlığı ve çevre ekosistemi açısından bu toksik etkileri sebebiyle 2-NP (Şekil 1) bileşikler, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler arasına alınmıştır [5]. Bu toksik etkisi nedeniyle 2-NP'nin çeşitli çevre numunelerindeki tayini önemlidir. Literatürde bildirilen bazı çalışmalarda 2-NP tayini, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) [6, 7], spektrofotometri [8, 9], floresans [10], kapiler elektroforez [11] ve gaz kromatografisi [12] teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmalara alternatif olarak 2-NP tayinini elektrokimyasal yöntemler kullanılarak da yapılan çalışmalar vardır [1, 2, 13-15]. Diğer tekniklerle kıyaslandığında elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı, uygulamasının basit ve hızlı oluşunun yanı sıra düşük maliyetli, yüksek seçiciliğe ve duyarlılığa sahip oluşu nedeniyle çokca tercih edilmektedirler [16-19].



Şekil 1. 2-NP'nin kimyasal yapısı

Voltametrik yöntemler, analitik tayinlerde en yaygın kullanılan elektroanalitik metotlar arasındadır. Çünkü voltametrik yöntemler, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olup, az miktar numunenin tayinine olanak sağlamaktadır. Ayrıca voltametrik yöntemlerle tayinlerde genellikle herhangi bir ön hazırlık işlemi gerekmediğinden, kısa sürede tayin mümkün olmaktadır. Tüm bunlara ek olarak diğer alternatif yöntemlere kıyasla, daha düşük maliyetle, düşük tayin sınırı, iyi bir tekrarlanabilirlik ve kararlılıkla tayini mümkün kılar [20-21].

Voltametri çalışmada elektrodu olarak altın, platin, gümüş gibi metal yüzeylerinin kullanımının yanı sıra, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe ve geniş bir potansiyel aralığında çalışma yapılmasına olanak sağlaması nedeniyle karbon bazlı elektrotların kullanımı çok yaygındır [21, 22]. Son zamanlarda kullanılan karbon pasta elektrotlar (CPE), camsı karbon elektrot (GCE) ve kalem grafit elektrotlar (PGE) yaygın olarak kullanılmaktadır [23-25]. Çalışma elektrodu olarak kullanılan PGE, temin edilmesi çok kolay, maliyeti çok düşük olan bir materyaldir. Ayrıca PGE, tek kullanımlık olmasından dolayı elektrot temizleme sürecinde kaybedilen zamandan da tasarruf sağlamaktadır [21]. Literatürde 2-NP tayini için hazırlanan çeşitli modifiye elektrotlar mevcuttur. Rahman ve arkadaşları, camsı karbon elektrot kullanarak elektrokimyasal yöntemle 2-nitrofenol tayini yapmıştır [26]. Tabanlıgil Calam, camsı karbon elektrodu yüzeyini 1-Amino-2-naftol-4-sülfonik asit (ANSA) ile modifiye etmiş ve hazırlanan yeni yüzey ile 2-NP tayinini gerçekleştirmiştir [1]. Baysal ve arkadaşları, kalem uç elektrodu 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol (3AT5T) molekülü ile modifiye etmişler ve hazırladıkları yeni yüzey ile 2-NP tayinini başarıyla gerçekleştirmişlerdir [2].

Bu çalışmada, PGE elektrodu yüzeyinde 4,4'-diamino benzofenon (44-DABP) molekülünün elektrokimyasal yolla polimerleştirilmesi ile yeni bir modifiye elektrot (44-DABP/PGE) hazırlanmıştır. Hazırlanan 44-DABP/PGE modifiye elektrodu CV ve EIS gibi elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. 44-DABP/PGE modifiye elektrodu yüzeyinde 2-NP tayini için uygun destek elektrolit ve pH

değeri gibi optimum koşullar belirlenmiştir. Gerçek numune olarak kullanılan musluk suyunda standart ekleme yöntemi ile 2-NP tayini yapılarak modifiye elektrodun analitik uygulaması gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOTLAR (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Kullanılan Kimyasallar (*Chemicals Used*)

Tüm kimyasallar analitik reaktif derecesindedir. Çalışmada kullanılan 4,4'-diaminobenzofenon, 2-nitrofenol, fosforik asit, potasyum klorür Sigma-Aldrich, Sodyum asetat, asetik asit, sodyum fosfat monobazik, sodyum fosfat dibazik, borik asit ve sodyum hidroksit Merck marka kullanılmıştır. 2-NP'nin stok çözeltisi, saf su kullanılarak 1×10^{-2} M derişimde hazırlanmıştır. PGE elektrodunu kaplamak için kullanılan 44-DABP çözeltisi 0.1 M KCl çözeltisi içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.

2.2. Elektrokimyasal Ölçümler ve Cihazlar (*Electrochemical Measurements and Devices*)

Elektrokimyasal deneyler, bilgisayar kontrollü Ivium marka, compactstat model potansiyostat kullanılarak üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemiyle gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak grafit kalem uç elektrot (Faber Castell marka, 3.15 mm çapında), karşı elektrot olarak platin tel (BAS, MW-1032) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl (sat.) (BAS, MF-2052) kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde CV, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanıldı.

Tüm sulu çözeltiler, Nüve marka ND8 model su arıtma sistemi ile üretilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrot yüzeylerinin temizliğinde Isolab marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin pH ayarlamaları için Ezodo marka, PL-700PC model dijital pH metre kullanılmıştır.

2.3. 44-DABP/PGE modifiye elektrodun hazırlanması (*44-Preparation of DABP/PGE modified electrode*)

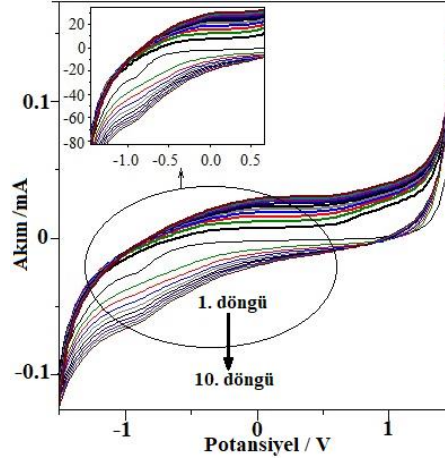
İlk olarak, PGE'nin yüzeyi 0,05 µm alümina bulamaçları ile mekanik olarak parlatılmış ve saf su ile durulanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerden önce, grafit kalem ucunun sadece alt ucu açık kalacak şekilde, çözeltiye temas eden yan yüzeyleri teflon bant ile sarılmıştır. Hazırlanan PGE, dikey olarak sabitlenerek elektrokimyasal hücre içindeki çözelti içine daldırılmıştır. Elektrot yüzey modifikasyonu, 0.1 M KCl çözeltisi varlığında 0,1 mM 44-DABP çözeltisi içinde, -1.5 ve +1.5 V potansiyelleri arasında 0.1 Vs^{-1} tarama hızıyla 10 döngü ile çoklu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (CONCLUSIONS AND DISCUSSIONS)

3.1. Modifiye Elektrodun Hazırlanması (*Preparation of the Modified Electrode*)

İlk olarak, PGE'nin yüzeyi 0,05 µm boyutundaki alümina süspansiyonu ile mekanik olarak parlatılmış ve saf su ile durulandı. PGE gövdesi, sadece yuvarlak alt ucu açıkta olacak şekilde Teflon bantla sıkıca kaplandı. 44-DABP filmin yalın PGE üzerinde birikimi, 100 mVs^{-1} tarama hızı ile -1.5 ve + 1.5 V potansiyelleri arasında 10 döngü ile 0.1 mM 44-DABP ve 0.1 M KCl içeren sulu bir çözelti içinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan modifiye elektrot (44-DABP/PGE), saf su kullanılarak durulanmış ve kullanıma hazır hale gelmiştir.

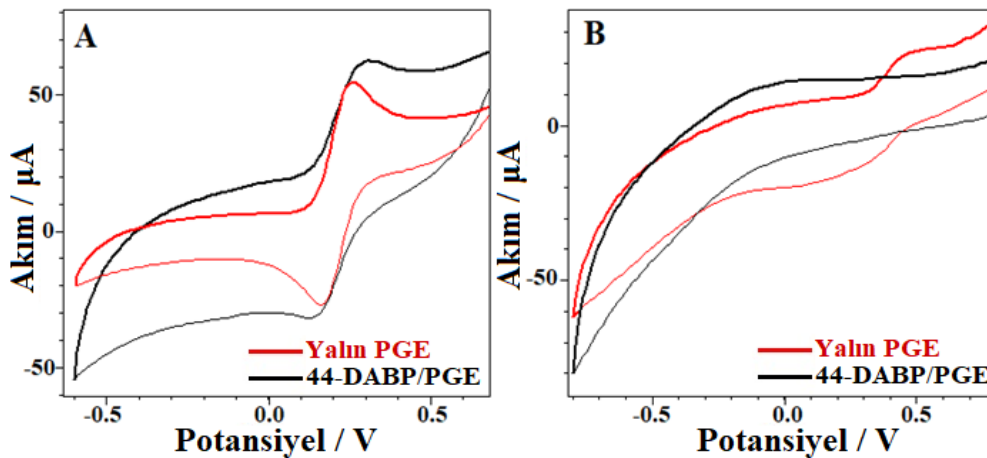
Şekil 2’de yalın PGE yüzeyinde 44-DABP filminin elektro-polimerleşmesi sırasında elde edilen çoklu dönüşümlü voltamogramlar (CVs) görülmektedir. Yaklaşık +0.17 V potansiyelde 44-DABP’a ait karakteristik tersinmez anodik pik gözlenmiştir. Döngü sayısının artması ile pik akımında kademeli bir artış gözlemlendi. Ayrıca ilk döngüde -0,9 V’da tersinmez katodik piki görülmektedir. Ancak artan döngü sayısı ile pik akımı giderek küçülmüştür. Bu sonuçlar, 44-DABP filminin PGE yüzeyi üzerinde elektropolimerize olduğunu gösterir.



Şekil 2. PGE yüzeyinde 0,1 M KCl varlığındaki 0,1 mM 44-DABP'nin -1,5 ile 1,5 V potansiyel aralığında 10 döngü için elektropolimerizasyonunu gösteren çoklu dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızının değeri 100 mVs^{-1} 'dir.

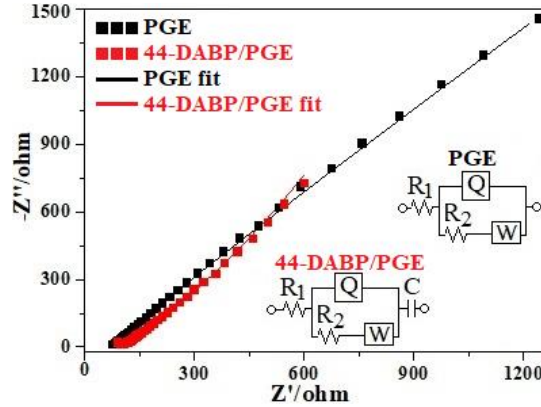
3.2. Modifiye Elektrodun CV ve EIS Teknikleri ile Karakterizasyonu (Characterization of Modified Electrode with CV and EIS Techniques)

Modifiye edilmiş yüzeyleri yalın yüzeyle karşılaştırmak ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize etmek için, ferrosen ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ gibi redoks problemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [27]. Redoks problemlerinin yalın PGE ve 44-DABP/PGE yüzeylerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Susuz ortam olarak asetonitril içinde hazırlanan 0,1 M TBATFB ve 1,0 mM ferrosen (susuz ortam) içeren çözelti (Şekil 3A) ve sulu ortam olarak 0,1 M KCl çözeltisinde 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisi (Şekil 3B) varlığında modifiye elektrodun voltametrik karakterizasyonu CV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde 44-DABP filmi, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ redoks çiftinin elektron transferini bloke etti ve ferrosenin elektron transferini azalttı. Bu durum, elektrot yüzeyinde olabilecek küçük boşluklardan kaynaklanıyor olabilir [28].



Şekil 3. (A) Asetonitril ortamında 0,1 M TBATFB ve 1 mM ferrosenin ve (B) 0,1 M KCl varlığında 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 'nin yalın PGE ve 44-DABP/PGE yüzeylerinde alınan CV'leri. Tarama hızının değeri 100 mVs^{-1} 'dir

Yalın PGE ve 44-DABP/PGE yüzeyleri ile 0,1 M KCl ve 1 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ çözeltisi ortamında alınan elektrokimyasal impedans spektrumları (EIS) ve fitleme ile elde edilen eşdeğer devre modelleri Şekil 4'te verilmiştir. İlk eleman olan R_1 , hücre direncini ve R_2 , yük transfer direncini temsil eder. W, difüzyonu temsil eden Warburg elemanıdır. Q ve C, sırasıyla PGE ve 44-DABP film arayüzünde ve elektrot/çözelti arayüzünde yük ayrımını temsil eden sabit faz elemanlarıdır [29]. Bu elemanların yalın ve modifiye elektrot için değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotun yük transfer direnci (48,33 ohm), yalın PGE'ninkinden (21,70 ohm) çok daha büyüktür. Bu durum, yüzeyin modifiye edilmesi ile, $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ redoks çiftinin elektron transferine karşı direncinin arttığını göstermiştir. Bu sonuç Şekil 3B'de verilen CV'lerden elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Ayrıca bu durum yüzeyin 44-DABP filmi ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4. 0,1 M KCl içinde 1 mM $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 'nin yalın PGE ve 44-DABP/PGE elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal impedans spektrumları. Uygulanan AC voltajı: 10 mV, frekans aralığı 0.1 Hz ile 100 kHz arasındadır.

Çizelge 1. Fitleme sonucunda yalın PGE ve 44-DABP/PGE elektrotları için elde edilen devre elemanlarının değerleri.

Elektrot	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	W (s^{-1}/Ω)	Q (s^N/Ω)	N	C (F)
Yalın PGE	69,59	21,70	$4,423 \times 10^{-5}$	$1,115 \times 10^{-5}$	0,7	-
44-DABP/PGE	45,52	48,33	$1,784 \times 10^{-4}$	$8,566 \times 10^{-9}$	0,9	$6,185 \times 10^{-5}$

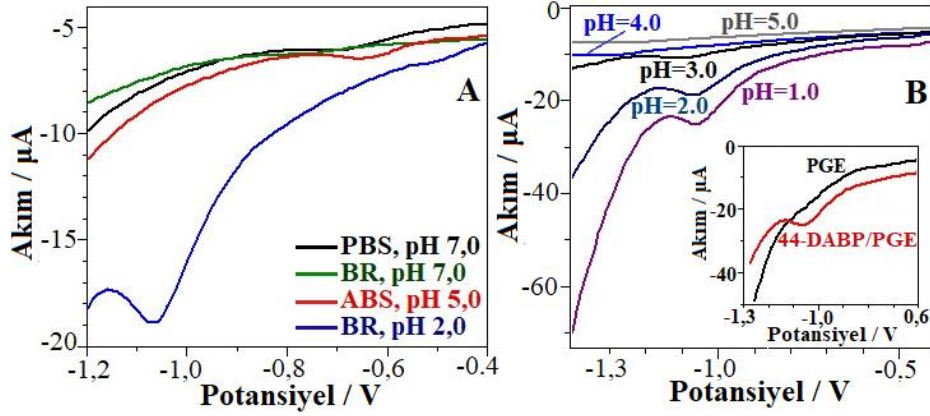
3.3. 2-NP'nin 44-DABP/PGE Modifiye Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Davranışı (Electrochemical Behavior of 2-NP on 44-DABP/PGE Modified Electrode Surface)

3.3.1. Farklı destek elektrolit ve pH'nın 2-NP'nin indirgenme pikine etkisi (The effect of different supporting electrolyte and pH on the reduction peak of 2-NP)

Çeşitli elektroaktif türlerin voltametrik tayinlerinde destek elektrolitin cinsi ve pH değeri, türün pik akım değerini etkileyen en önemli parametrelerdir [30]. Bu amaçla, 2-NP'nin 44-DABP/PGE modifiye elektrot yüzeyinde fosfat tamponu (PBS, pH 7,0), asetik asit/asetat tamponu (ABS, pH 5,0) ve Britton-Robinson tamponu (BR, pH 2,0 ve pH 7,0) olmak üzere üç farklı tampon çözelti ortamında diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Bu ortamlarda alınan voltamogramlar Şekil 5A'da verilmiştir. pH 7,0 PBS, pH 5,0 ABS ve pH 2,0 ve pH 7,0 BR tamponu ortamlarında 10 μ M 2-NP'ye ait indirgenme pik potansiyelleri sırasıyla -0,69, -0,65, -0,46 ve -0,76 V şeklindedir. Bu ortamlarda pik akımları ise sırasıyla 0,34, 0,47, 3,37 ve 0,10 μ A olarak elde edilmiştir. En yüksek katodik pik akım değeri pH 2,0 BR tamponu ortamında elde edildiği için, uygun olan destek elektrolit ortamı olarak BR tamponu seçilmiştir.

Hazırlanan modifiye elektrot yüzeyinde 2-NP tayini için uygun olan destek elektrot ortamı olarak BR tamponunun seçilmesinin ardından, pH değeri 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 olarak hazırlanan BR tamponu

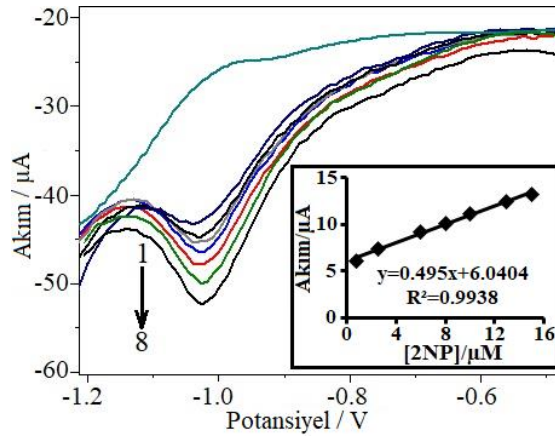
ortamlarında $10 \mu\text{M}$ 2-NP'nin diferansiyel puls voltametri ile katodik pikleri elde edilmiştir (Şekil 5B). pH değeri 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 olan BR tamponu ortamlarında 2-NP'nin katodik pik akımları sırasıyla 4,30, 3,37, 1,14, 0,73 ve 0,39 μA olarak elde edilmiştir. En yüksek pik akımı pH değeri 1 olan BR tamponu ortamında elde edildiği için bu ortam devam eden çalışmalarda en uygun olan destek elektrolit ortamı olarak kullanılmıştır. Ayrıca, pH 1,0 BR tamponu ortamında yalın PGE ve 44-DABP/PGE elektrot yüzeylerinde $10 \mu\text{M}$ 2-NP'nin diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 5B'de verilmiştir. PGE yüzeyinin 44-DABP molekülü ile modifiye edilmesi ile 2-NP'nin yüzeydeki indirgenme pik akım değerinde yaklaşık 20 kat artış olmuştur. Bu durum, 44-DABP/PGE modifiye elektrodunun 2-NP'nin düşük derişimlerde tayini için avantaj sunduğunu göstermektedir.



Şekil 5. A. Farklı destek elektrolit ortamlarında $10 \mu\text{M}$ 2-NP'nin diferansiyel puls voltamogramları. B. Farklı pH değerlerindeki (1,0, 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0) BR tamponu ortamlarında 2-NP'nin diferansiyel puls voltamogramları.

3.4. Sensörün Analitik Uygulaması, Çalışma Aralığı ve Tayin Sınırı (*Analytical Application of the Sensor, Operating Range and Limit of Detection*)

44-DABP/PGE elektrodunun 2-NP tayinindeki analitik performansının incelenmesi amacıyla içerisinde destek elektrolit bulunan elektrokimyasal hücreye bilinen hacim ve derişimlerde 2-NP ilaveleri yapılmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 6'da verilmiştir. Voltamogramlardan okunan indirgenme pik akım değerleri 2-NP derişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 6-ek). Kalibrasyon grafiğinde, 2-NP'nin $0,75\text{-}15 \mu\text{M}$ derişim aralığında tek bir eğim değerine sahip bir doğrusal çalışma aralığı elde edilmiştir. Bu çalışma aralığının elde edildiği doğrusal bölgenin denklemi $I(\mu\text{A})=0,495[2\text{-NP}](\mu\text{M})+6,0404$ ($R^2=0,9938$) şeklindedir. Ayrıca 2-NP sensörünün çalışma aralığının kalibrasyon hassasiyetleri sırasıyla yaklaşık olarak $6,04 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. pH 1,0 BR tampon ortamında 2-NP ilaveleri ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramları ve kalibrasyon grafiği, (1) $0 \mu\text{M}$; (2) $0,75 \mu\text{M}$; (3) $2,5 \mu\text{M}$; (4) $6 \mu\text{M}$; (5) $8 \mu\text{M}$; (6) $10 \mu\text{M}$; (7) $13 \mu\text{M}$; (8) $15 \mu\text{M}$ 2-NP.

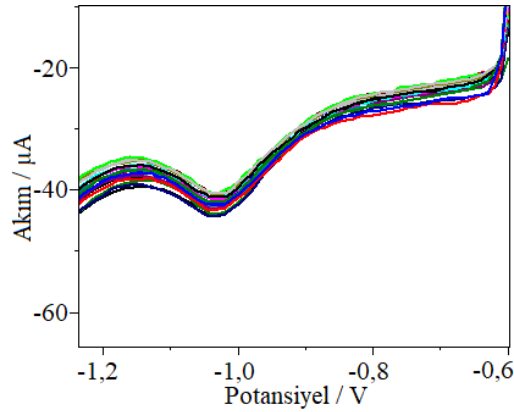
Bu iki çalışma aralığı için gözlenebilirlik sınırları (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) değerleri sırasıyla Eş. 1 ve 2 ile hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde S_b , standart sapmayı, m ise kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrunun eğimini ifade eder. Buna göre hazırlanan 44-DABP/PGE modifiye elektrodu ile 2-NP tayini için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0,23 \mu\text{M}$ ve $0,77 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır.

$$C_{LOD} = \frac{3S_b}{m} \quad \text{Eş. 1}$$

$$C_{LOQ} = \frac{10S_b}{m} \quad \text{Eş. 2}$$

3.5. Tekrarlanabilirlik Çalışması (Repeatability Study)

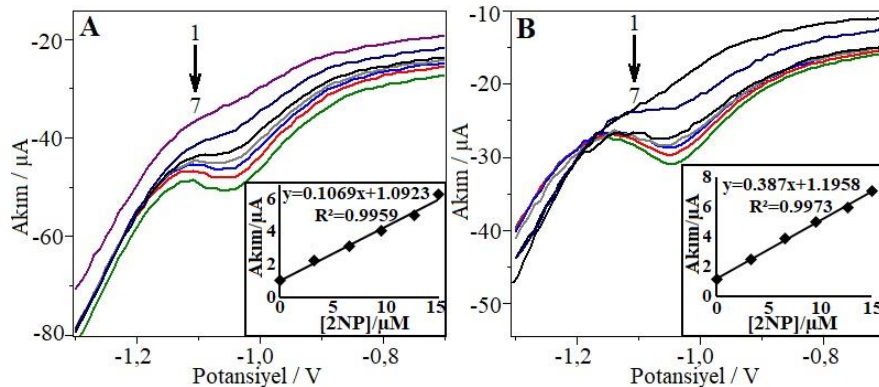
Hazırlanan bir modifiye elektrodun tekrarlanabilirliği, analitik performansı açısından önemli bir parametredir [30-32]. Bu amaçla pH 1,0 BR tampon ortamında ve 44-DABP/PGE modifiye elektrodu ile $10 \mu\text{M}$ 2-NP'nin 20 kez tekrarlanan diferansiyel puls voltamogramları elde edilmiştir. Voltamogramlar Şekil 7'de verilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan okunan katodik pik akımları için hesaplanan %bağıl standart sapma (BSS) değeri %3,87 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu %BSS değeri, 2-NP tayininde hazırlanan sensörün iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 7. 44-DABP/PGE modifiye elektrodu ile pH 1,0 BR tampon ortamında $10 \mu\text{M}$ 2-NP'nin alınmış diferansiyel puls voltamogramları

3.6. Sentetik ve Gerçek Numune Analizi

2-NP sensörü olarak hazırlanan 44-DABP/PGE modifiye elektrodunun analitik performansını incelemek amacıyla, standart ekleme yöntemi kullanılarak sentetik numune ve gerçek numunedeki 2-NP tayini yapılmıştır. Sentetik numune laboratuvar ortamında $10 \mu\text{M}$ 2-NP içerecek şekilde pH 1,0 BR tampon destek elektroliti kullanılarak hazırlanmıştır. Bu sentetik numune üzerine, derişimi bilinen 2-NP çözelti ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 8A'da verilmiştir.



Şekil 8. Sentetik numune (A) ve musluk suyunda (B) 2-NP tayini için elde edilen diferansiyel puls voltamogramları ve 2-NP derişimine karşı katodik pik akım grafiği

3 kez tekrarlanan ölçüm sonucunda elde edilen (Çizelge 2, satır 2) %geri kazanım değeri %102,2, %bağlı standart sapma değeri (%BSS) %3,59 ve ölçümün doğruluğu ile ilgili bilgi veren %bias değeri %2,2 olarak elde edilmiştir. Gerçek numune olarak musluk suyu kullanılmıştır. Musluk suyu numunesi, eşit hacimde musluk suyu ve destek elektrolit çözeltilerinin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Gerçek numune analizinde öncelikle ortama 2-NP eklenmeden voltamogram alınmış ve bu voltamogramda 2-NP'nin pikine rastlanmamıştır (Şekil 8B). Bunun üzerine, musluk suyu numunesinde 2-NP derişimi 10 µM olacak şekilde 2-NP ilavesi yapılmış ve bu çözelti üzerine derişimi bilinen 2-NP çözelti ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 8B'de verilmiştir. 44-DABP/PGE elektrodu ile gerçek numune 2-NP analizinde, %geri kazanım değeri %102,6, %BSS %4,47 ve %bias değeri %2,6 olarak elde edilmiştir (Çizelge 2, satır 3). Elde edilen bu deneysel sonuçlar, 44-DABP/PGE modifiye elektrodunun 2-NP tayini için iyi bir analitik performans sergilediğini göstermiştir.

Çizelge 2. Sentetik ve gerçek numune analizi

Numune	Eklenen [2-NP] (µM)	Bulunan ^a [2-NP] (µM)	%Geri kazanım ^b	%BSS ^c	%Bias ^d
Sentetik numune	10	10,22	102,2	3,59	2,2
Musluk suyu	10	10,26	102,6	4,47	2,6

^an=3,

^b%BSS= (S/X)×100,

^c%Bias=[(Bulunan[2NP]-Eklenen[2NP])/Eklenen[2NP]×100,

^d%Geri kazanım= (Bulunan[2NP]/Eklenen[2NP])×100.

4. SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada, grafit kalem uç elektrot yüzeyi 44-DABP filmi ile modifiye edilerek 2-NP tayini için bir sensor olarak kullanılmıştır. 2-NP, çevre ekosistemi ve canlı sağlığı açısından zehirli etkiye sahip olduğundan, 2-NP'nin doğru bir şekilde tayini için metot geliştirilmesi önemlidir. Hazırlanan sensör, literatürdeki alternatif metotlarla hazırlanan elektrokimyasal sensörlere kıyasla geniş bir doğrusal çalışma aralığı göstermiştir. Ayrıca, elektropolimerleşme yöntemi ile sensör hazırlanması basit ve hızlı bir işlem olmasının yanında, kullanılan grafit kalem ucun çok düşük maliyetle temin edilmesi nedeniyle oldukça ucuzdur. Önerilen sensör hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, kısa ölçüm süresi ve yüksek hassasiyetle iyi bir doğruluk ve iyi bir analitik performans sağlamıştır. Hazırlanan 2-NP sensörü ile gerçek numunede 2-NP tayini başarıyla uygulanmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Araştırma Projesi Birimi (Proje No: 65/2020-01, ID:5853) tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Tabanlıgil Calam T., Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of 2-Nitrophenol on Glassy Carbon Electrode Surface Modified with 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulphonic Acid, Engineering Perspective, 1(1), (2021) 1-5. doi: 10.29228/sciperspective.48525

- [2] Baysal G., Uzun D., Hasdemir, E., The fabrication of a new modified pencil graphite electrode for the electrocatalytic reduction of 2-nitrophenol in water samples, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, (2020), 113893.
- [3] Aksu Z., Yener J., Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge, *Process Biochemistry*, 33(6), (1998), 649-655.
- [4] Asadpour-Zeynali K., Najafi-Marandi P., Bismuth modified disposable pencil-lead electrode for simultaneous determination of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol by net analyte signal standard addition method, *Electroanalysis*, 23(9), (2011), 2241-2247.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, Health and Environmental Effects, Ambient Water Quality Criteria for Nitrophenols. EPA 440/5-80-063, Washington, DC, 1980.
- [6] Thompson M.J., Ballinger L.N., Cross S.E., Roberts M.S., High-performance liquid chromatographic determination of phenol, 4-nitrophenol, β -naphthol and a number of their glucuronide and sulphate conjugates in organ perfusate, *J Chromatogr. B Biomed. Appl.*, 677, (1996), 117–122.
- [7] Hofmann D., Hartmann F., Herrmann H., Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized lightphase rotary perforator and HPLC-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 391, (2008), 161–169.
- [8] Xuan C.S., Wang Z.Y., Song J.L., Spectrophotometric Determination of Some Antibacterial Drugs Using p- Nitrophenol, *Analytical Letters*, 31(7), (2006), 1185-1195.
- [9] Niazi A., Yazdanipour A., Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares, *J. Hazard. Mater.*, 146, (2007), 421–427.
- [10] Zhang W., Wilson C.R., Indirect fluorescent determination of selected nitro-aromatic and pharmaceutical compounds via UV-photolysis of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonate, *Talanta*, 74, (2008), 1400–1407.
- [11] Guo X., Wang Z. Zhou S., The separation and determination of nitrophenol isomers by highperformance capillary zone electrophoresis, *Talanta*, 64, (2004), 135–139.
- [12] Padilla-Sánchez, J.A., Plaza-Bolanos P., Romero-González R., Garrido-Frenich A., Vidal J.L.M., Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe-based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography–triple quadrupole-mass spectrometry/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1217, (2010), 5724–5731.
- [13] Hernández L., Hernández P., Vicente J., Voltammetric determination of methyl parathion, ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with C 18, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 345 (11), (1993), 712-715.
- [14] Rodríguez I.N., Zamora M.B., Salvador J.M.B., Leyva J.A.M., Hernandez-Artiga M.P., de Cisneros, J.L.H.H., Voltammetric determination of 2-nitrophenol at a bentonite-modified carbon paste electrode, *Microchimica Acta*, 126 (1), (1997), 87-92.
- [15] Rodríguez I.N., Leyva J.A.M., Hidalgo J., de Cisneros H., Use of a carbon paste modified electrode for the determination of 2-nitrophenol in a flow system by differential pulse voltammetry, *Analytica chimica acta*, 344 (3), (1997), 167-173.
- [16] Calam T.T., Voltammetric determination and electrochemical behavior of vanillin based on 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol polymer film modified gold electrode, *Food Chemistry*, 328, (2020), 127098. Doi: 10.1016/j.foodchem.2020.127098

- [17] Tabanlıgil Calam T., Yılmaz, E.B., Electrochemical determination of 8-hydroxyquinoline in a cosmetic product on a glassy carbon electrode modified with 1-amino-2-naphthol-4-sulphonic acid, *Instrumentation Science & Technology*, 49(1), (2021), 1-20. Doi: 10.1080/10739149.2020.1765175
- [18] Gorla F.A., Duarte E.H., Sartori E.R., Tarley C.R.T., Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization, *Microchemical Journal*, 124, (2015), 65–75. doi: 10.1016/J.MICROC.2015.07.021.
- [19] Calam T.T., Uzun D., Rapid and Selective Determination of Vanillin in the Presence of Caffeine, its Electrochemical Behavior on an Au Electrode Electropolymerized with 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol, *Electroanalysis*, 31(12), (2019), 2347-2358.
- [20] Calam T.T. Investigation of the electrochemical behavior of phenol using 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol modified gold electrode and its voltammetric determination, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2), (2020), 835-844.
- [21] Uzun D. Determination of paracetamol based on 3-amino-4H-1,2,4-triazole coated glassy carbon surface in pharmaceutical sample, *Electroanalysis*, 33(7), (2021), 1699-1706. Doi: 10.1002/elan.202100002
- [22] Saadi Ali S., Abdullah AA., Talay Pınar P., Yardım Y., Şentürk Z., Simultaneous voltammetric determination of vanillin and caffeine in food products using an anodically pretreated boron- doped diamond electrode: Its comparison with HPLC-DAD, *Talanta* 170, (2017), 384–391.
- [23] Talay Pınar P., Yardım Y. Katyonik Surfaktan Varlığında Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Epirubisin'in Sıyırma Voltametri ile Miktar Tayini. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1), (2020), 19-29. Doi: 10.35414/akufemubid.621530.
- [24] Calam T.T., A modified pencil graphite electrode with 2-thiobarbituric acid for the efficient and cheap voltammetric sensing of 4-aminophenol in water samples and child syrup sample, *Journal of Food Composition and Analysis*, 98, (2021), 103809. Doi: 10.1016/j.jfca.2021.103809
- [25] Svancara I., Vytras K., Kalcher K., Walcarius K., Wang J., Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis, 21(1), (2008), 7-28. Doi: 10.1002/elan.200804340.
- [26] Rahman M.M., Alam M.M., Asiri Abdullah M., 2-Nitrophenol sensor-based wet-chemically prepared binary doped Co₃O₄/Al₂O₃ nanosheets by an electrochemical approach, *RSC Adv.*, 8, (2017), 960-970. Doi: 10.1039/c7ra10866d.
- [27] Tabanlıgil Calam T., Analytical application of the poly (1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol) modified gold electrode for high-sensitive voltammetric determination of catechol in tap and lake water samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99 (13), (2019), 1298-1312.
- [28] Tatli F., Tabanlıgil Calam T., Uzun D., Hasdemir E., The determination of uric acid in the presence of ascorbic acid and dopamine using [(1H1,2,4-triazole-3-ylimino)methyl]naphthalene-2-ol modified platinum electrode, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (4), (2020), 2013-2022. Doi: 10.17341/gazimmfd.525552
- [29] Chan D., Barsan, M.M., Korpan, Y., Brett, C.M., L-lactate selective impedimetric bienzymatic biosensor based on lactate dehydrogenase and pyruvate oxidase. *Electrochimica Acta*, 231, (2017), 209-215.

- [30] Calam T.T., Selective and sensitive determination of paracetamol and levodopa with using electropolymerized 3,5-diamino-1,2,4-triazole film on glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 33 (4), (2021), 1049-1062.
- [31] Demir, E., Silah, H., Development of a new analytical method for determination of veterinary drug oxytetracycline by electrochemical sensor and its application to pharmaceutical formulation, *Chemosensors*, 8(2), (2020), 25.
- [32] Demir, E., İnam, O., Silah, H., Karimi-Maleh, H., Studies of mechanism, kinetic model and determination of bupivacaine and its application pharmaceutical forms, *Microchemical Journal*, 159, (2020), 105531.