

PAPER DETAILS

TITLE: 2-Aminoantrakinon ile Modifiye Edilmis Camsi Karbon Elektrot Kullanilarak Nitrobenzenin Elektrokimyasal Tayini

AUTHORS: Faysal SELIMOGLU,Züleyha KUDAS

PAGES: 291-300

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/2263995>

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 021204 (291-300)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 021204 (291-300)

DOI: 10.35414/akufemubid.1076204

Araştırma Makalesi / Research Article

2-Aminoantrakinon ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrot Kullanılarak Nitrobenzenin Elektrokimyasal Tayini

Faysal SELİMOĞLU¹, Züleyha KUDAŞ²¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Konya, Türkiye² Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Erzurum, TürkiyeSorumlu yazar e-posta: fselimoglu@erbakan.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3798-9054>e-posta: kudasazuleyha@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4997-2401>

Geliş Tarihi: 19.02.2022

Kabul Tarihi: 20.04.2022

Öz

Anahtar kelimeler

2-aminoantrakinon;
Camsı karbon elektrot;
Nitrobenzen tayini;
Poli(2-amino-
antrakinon)

PAAQ (Poli(2-amino-antrakinon)) filmler, destekleyici elektrolit tetrabutylamonyum perklorat kullanılarak susuz asetonitril içinde 2-aminoantrakinon monomerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile hazırlandı. Polimer film oluşumu üzerinde, tarama hızının, çevrim sayısının ve monomer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. PAAQ ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerinde, nitrobenzenin (NB) elektrokimyasal tespiti dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri ile incelendi. Polimer modifiye elektrot, modifiye edilmemiş elektrot ile karşılaştırıldığında NB'ye karşı mükemmel indirgeme yeteneği sergiledi. Polimer modifiye elektrotta geliştirilen NB sensörü, 0.0625 - 8 mM arasında geniş bir doğrusal cevap ve 2.294 mM düşük dedeksiyon limiti gösterdi.

Electrochemical Determination of Nitrobenzene Using a Glassy Carbon Electrode Modified with 2-Aminoanthraquinone

Keywords

2-amino-
anthraquinone; Glassy
carbon electrode;
Detection of
nitrobenzene;
Poly(2-amino-
anthraquinone)

Abstract

PAAQ (Poly(2-amino-anthraquinone)) films were prepared through electrochemical oxidation of 2-amino-anthraquinone monomer in anhydrous acetonitrile using the supporting electrolyte tetrabutylammonium perchlorate. The effects of scan rate, cycle number, and monomer concentration on polymer film formation were investigated. Electrochemical detection of nitrobenzene (NB) on PAAQ modified glassy carbon electrode was examined with voltammetry and differential pulse voltammetry. The polymer-modified electrode exhibited excellent reducing ability towards NB compared to the unmodified electrode. The NB sensor developed on the polymer-modified electrode showed a wide linear response range of 0.0625 - 8 mM and a low detection limit of 2.294 mM.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi.

1. Giriş

Bazı yeni monomerlerin elektropolimerizasyonu ile elektro-şekillendirilmiş polimer filmleri olağanüstü özellikleri ve uygulamaları nedeniyle ilgi çekici özelliğini sürekli devam ettirmektedir. Elektropolimerizasyon, iletken polimer filmlerle modifiye elektrotlar hazırlamak için iyi bilinen bir yöntemdir (Diaz and Logan 1980, Kitani *et al.* 1987, Ekinci *et al.* 2000, Turhan *et al.* 2012). Mononükleer aromatik aminlerin elektropolimerizasyonu büyük ilgi görürken, polinükleer aromatik aminlerin, özellikle de trinükleer bileşiklerin elektropolimerizasyonu çok daha az ilgi görmüştür.

1-naftilamin ve 1,5-diaminonaftalinin elektrooksidatif polimerizasyonu araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Genel olarak, polinükleer aminlerin davranışının, mononükleer aminlerin genel kurallarını takip ettiği bulunmuştur. Genel elektrot işlemi, bir Elektrokimyasal-Kimyasal-Elektrokimyasal (ECE) tipi mekanizmayı takip etmektedir. Katalitik amaçlar için modifiye elektrotlar üzerindeki polimer filmlere kinon birimlerinin yerleştirilmesi önemli ilgi alanını oluşturmaktadır (Vettorazzi *et al.* 1981, Amiri *et al.* 2021).

2-Aminoantrakinon (burada 2-AAQ olarak anılacaktır), biyomoleküller ve elektrotlar arasındaki elektron transferinin aracılığı olarak iyi bilinen kinon moleküllerinin elektroaktif bir türevidir (Marchesiello and Genies 1992, Ju *et al.* 1996, Yousef *et al.* 2010). 2-AAQ'nun elektrokimyasal indirgenmesini dönüşümlü voltametri ile incelemiş ve mekanizma için bir öneride bulunulmuştur (Mariana *et al.* 1989, Barrière and Downard 2008, Li *et al.* 2021). Hossain, yüksek oranda düzenlenmiş bir pirolitik grafit elektrotta kimyasal olarak bağlanan AAQ'nun, sulu alkali peroksit çözeltisi içinde oksijenin indirgemesi üzerindeki etkisini incelemiş ve reaksiyonun genel 2 elektronlu bir süreç olduğunu öne sürmüştür (Hossain *et al.* 1989, Yan *et al.* 2021). Aminokinonlardan türetilen bir dizi kinon moleküler filmleri, asetonitril içindeki monomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu ile elde edilmiştir.

Nitrobenzen su, toprak ve tortularda yaygın olarak bulunan, çeşitli endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak ta açığa çıkan öncelikli bir kirleticidir. Çevre için yüksek risk oluşturmaktadır ve insan sağlığı için büyük bir risk oluşturur. Düşük konsantrasyonlarda bile zararlı etkilerinin olduğu bildirilmiştir. Atık sularda ve diğer ortamlarda nitrobenzen konsantrasyonu 2 mg L^{-1} değerini aşarsa, tehlikeli atık prosedürlerinin işlenmesi gereklidir (Nishikawa and Okumura 1995, Li *et al.* 2007, Majumder and Gupta 2003). Dolayısıyla, nitrobenzenin ve bozulma ürünlerinin tespiti, nitrobenzenin tespiti yönünde tekniklerin geliştirilmesini de destekleyen çalışan güvenliği ve çevre koruması yönlerinden önemlidir. Nitrobenzenin tespiti için yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi ve UV-görünür bölge spektrofotometri gibi çeşitli teknikler literatürde bildirilmiştir (Patil and Lonkar 1994, Chen *et al.* 1998, Wang and Chen 2002). Bununla birlikte, pahalı ekipman, zaman alıcı ve karmaşık işlemler, kapsamlı uygulamalarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle nitrobenzenin analizi için hassas, hızlı ve ucuz yöntemler ilgi çekici olmaktadır (Luo *et al.* 2010). Bizim bu çalışmadaki amacımız, monomer 2-amino-antrakinon (2-AAQ) kullanılarak polinükleer aromatik bir aminin susuz ortamda elektropolimerizasyonunu sağlamak,

elektrokatalitik özelliklerini incelemek ve nitrobenzen tayinini gerçekleştirmektir. 2-AAQ'nun anodik oksidasyonu ile poli-(2-amino-antrakinon) (PAAQ) filmlerinin hazırlanması ve oluşturulan filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması ana ilgi alanımızı temsil etmektedir.

2. Materyal ve Metot

2-AAQ, (Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD), saflaştırılmadan kullanıldı. HPLC kalitede asetonitril (Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD) alındığı gibi kullanıldı. Tetrabütilamonyum perklorat (TBAClO_4) ve diğer kimyasallar analitik kalitede reaktiflerdi ve alındığı gibi kullanıldı. Fosfat tampon çözeltisi (Phosphate Buffer Solution, (PBS)), standart stok Na_2HPO_4 ve NaH_2PO_4 çözeltileri ile hazırlandı ve PBS'nin pH'sı 7.0'a ayarlandı. Sulu çözeltiler hazırlamak için kullanılan su, bir Barnstead Nanopure su arıtma sistemi ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) kullanılarak saflaştırıldı.

Çalışma elektrotu olarak camsı karbon (glassy carbon, (GC)), referans olarak bir gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl/3M KCl) ve karşıt elektrot olarak bir platin tel ile standart bir üç elektrotlu hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu 0.072 cm^2 'lik yüzey alanına sahiptir. Her deneyden önce, çalışma elektrotu $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ çapında alümina tozu ile mekanik olarak parlatıldı, yıkandı ve azot gaz akışı altında kurutuldu. Bütün elektrokimyasal ölçümler, Bioanalytical Systems BAS-100B (Bioanalytical System Inc., Lafayette, IL, ABD) elektrokimyasal sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) yapıldı ve potansiyeller gümüş/gümüş klorür referans elektrotuna ($E^\circ = 0.019 \text{ V}$) karşılık gerçekleştirildi.

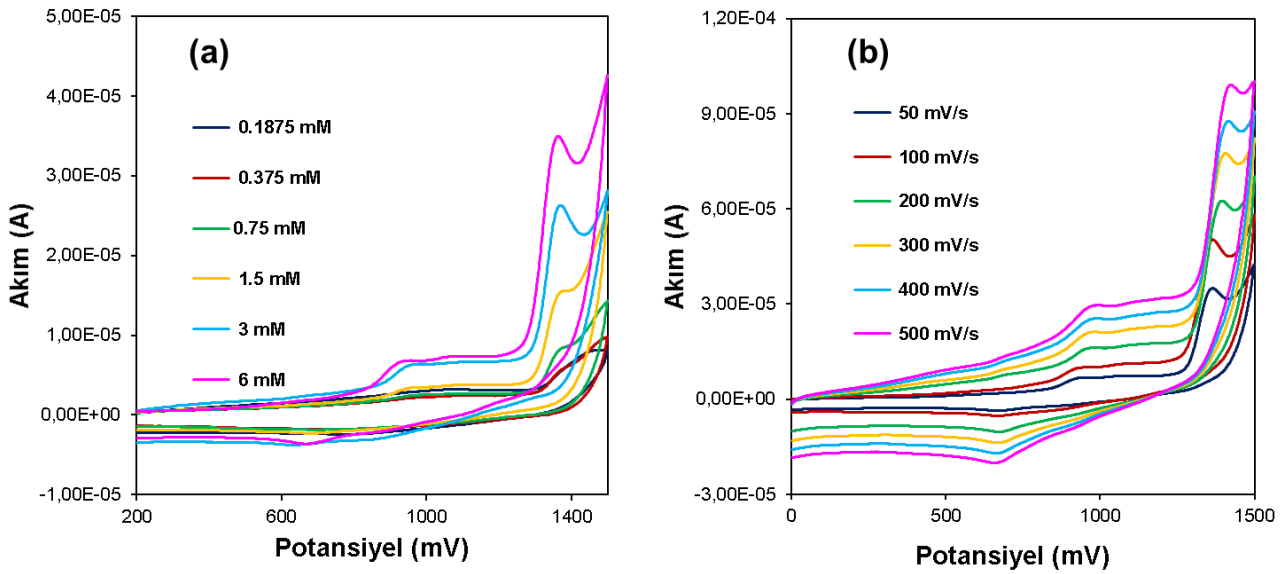
Poli-(2-amino-antrakinon) PAAQ modifiye elektrotlar, monomer olarak 6.0 mM 2-AAQ'dan ve çözücü olarak 0.1 M TBAClO_4 içeren, susuz asetonitril ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile 0 ile 1.5 V potansiyel aralığında, 100 mV s^{-1} tarama hızında 50 çevrim yapılarak hazırlanmıştır.

3. Bulgular

3.1 2-Aminoantrakinon Polimerizasyon Ve Karakterizasyonu

GC elektrot üzerinde, farklı konsantrasyonlara sahip (0.1875-6 mM) 2-AAQ'nun, 0.1 M TBAClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları Şekil 1.a'da gösterilmektedir. Bu değerler arasında 6 mM 2-AAQ'nun farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 1.b'de gösterilmektedir. Elektrot potansiyeli, 0 ve +1.5 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama

hızında gerçekleştirildi. Yaklaşık olarak +1.4 V'daki anodik pik, monomerin geri dönüşümsüz olarak elektro-oksidize edildiğini göstermektedir. Üç veya dört çevrimlik kısa elektrokimyasal polimerizasyon süreleri için, bu anodik pik noktası daha pozitif potansiyellere kaymakta ve akımda kademeli bir düşüş gözlemlendi. Bu durum, başlangıçta oluşturulan filmin yalıtkan yapısını göstermektedir. Bu pik, amino grubunun radikal katyona oksidasyonuna ve daha sonra dikatyona atfedilebilir. Geri dönüşümlü katodik bir pik noktasının olmaması, amino grubunun oksidasyonunu takiben, hızlı bir şekilde oluşan kimyasal reaksiyona bağlanabilir.



Şekil 1. GC elektrot üzerinde (a) 0.1875-6 mM 2-AAQ içeren 0.1 M TBAClO₄ asetonitril çözeltisinde 0.1 V s⁻¹ ve (b) 6 mM 2-AAQ varlığında, 0.1 M TBAClO₄ asetonitril çözeltisinde 0.05-0.1 V s⁻¹ tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramlar.

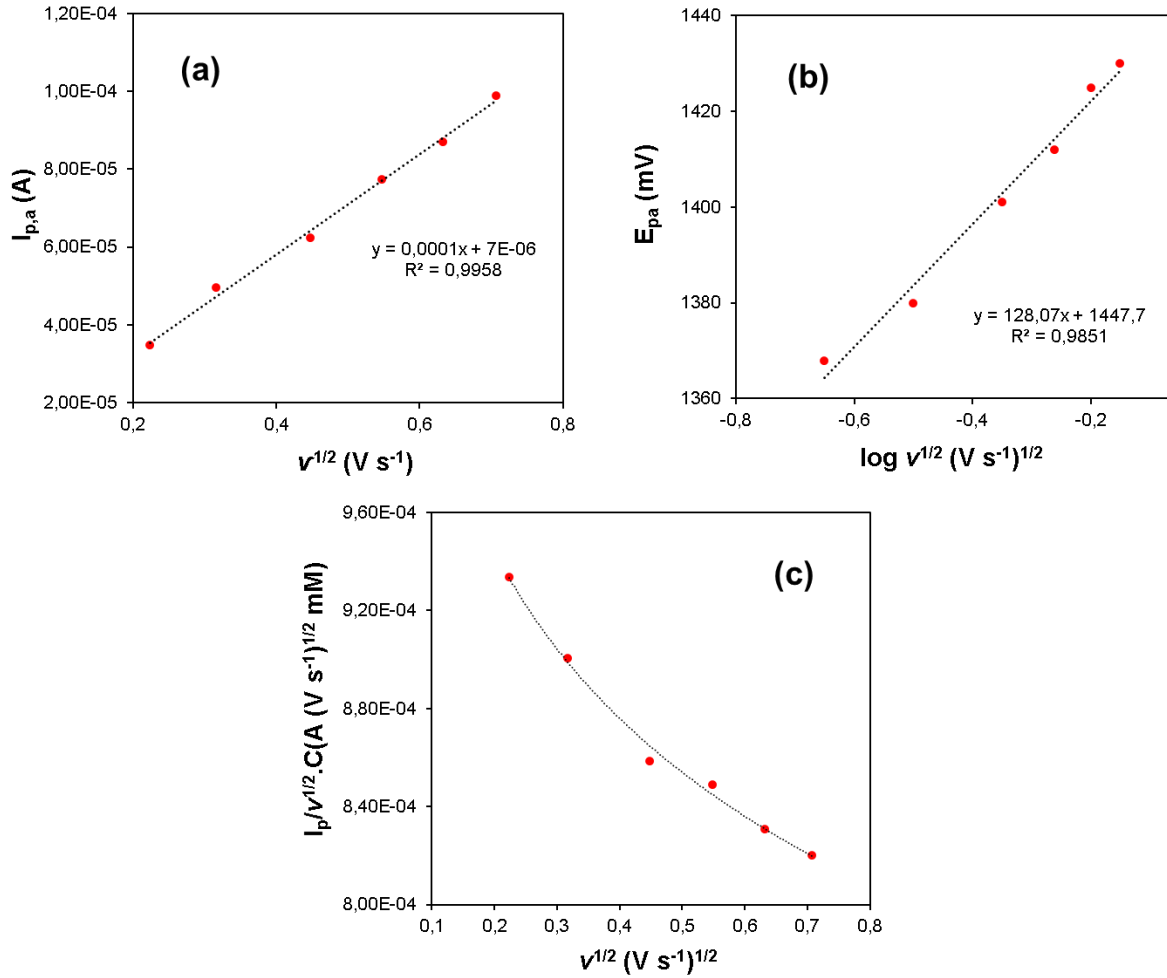
Genel olarak, aromatik amin türevlerinden üretilen kation radikalleri, ana monomerden daha kolay oksitlenebilen dimerler vermek üzere hızla birleşir. Bu dimerler C /C, C /N ve/veya N /N bağlanmasıyla üretilir. Bu bağlanmanın ilgili verimi, deney koşullarına, özellikle içinde C/C ve C/N dimerlerinin elde edildiği asetonitril gibi çözücünün tipine bağlıdır (Pourmaghi-Azar *et al.* 2003, Gu *et al.* 2016). Farklı tarama hızlarında (0.05-0.5 V s⁻¹) kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, tarama hızının artışına bağlı olarak, pik akımları doğrusal olarak artmakta ve pik potansiyelleri de daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Bu nedenle elektrot reaksiyonu, daha yavaş elektron transfer hızına sahip yüzey kontrollü şeklindedir (Şekil 1.a). Ayrıca, tarama hızının logaritmik değeri artırıldığında,

anodik pik potansiyeli doğrusal olarak pozitif yönde kaymıştır.

Anodik pik potansiyelinin (E_{pa}), 2-AAQ voltamogramında tarama hızına ve konsantrasyona bağlı olduğu bulundu. Tamamen dönüşümsüz bir pik için pik potansiyeli (E_p), tarama hızına bağlıdır ve pik akımı (I_p), konsantrasyon (C) ve tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile orantılıdır. E_{pa} 'ya karşılık tarama hızının karekökünün logaritmasının ($\log v^{1/2}$) (Şekil 2.b) grafiği, hızlı takip eden bir reaksiyonun dönüşümlü bir yük transferine bağlandığını gösteren doğrusal bir bağımlılığı gösterir. Ayrıca, anodik pik (I_{pa}) için akım fonksiyonları ($I_{pa}/v^{1/2}C$), konsantrasyona güçlü bir şekilde bağlı olacak şekilde $v^{1/2}$ ile azalır (Şekil 2.c). Bu durum, Ekinci *et al.* tarafından 2-amino-3-

cyano-4-phenylthiophene (ACPT)'nin, platin elektrot üzerinde elektrooksidasyonunda, kimyasal adımın, dönüşümlü bir yük transferine bağlı, hızlı bir şekilde takip eden reaksiyon olduğu ve birinci

dereceden daha yüksek kinetik olduğu sonucuna yol açtığı bildirilmiştir (Ekinci *et al.* 2007, Ekinci *et al.* 2004, Jin *et al.* 2021).



Şekil 2. GC/PAAQ modifiye elektrot için, (a) tarama hızının kara kökünün pik akımıyla değişimi, (b) tarama hızının kara kökünün logaritmasına karşılık pik potansiyelinin değişimi ve (c) $v^{1/2}$ ye karşılık $I_p/v^{1/2}$ C grafiği

GC elektrotları üzerinde kalın PAAQ filmlerinin birikmesi, oldukça verimli bir film oluşturma sürecini gösteren hızlı bir reaksiyon oluşumunu göstermektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon sırasında, polimer birikimi çıplak gözle kolayca gözlemlenebilir. Bazen, ilk birkaç çevrim sırasında, küçük serbest yüzen polimer dallarının oluşan polimer filmden koptuğu ve çalışma elektrotu yüzeyinin çevresinden uzaklaştığı gözlemlendi. Uzun elektrokimyasal polimerizasyon sürelerinden sonra (10 çevrim için gereken süreden fazla, yani 15 dakika) elektrot yüzeyinde belirli zincir uzunluğuna sahip oligomerler oluşur ve çözünmeyen maddelerin elektrot yüzeyinden uzaklaşması durur. Üç veya dört çevrime (6 dakika) karşılık gelen kısa

elektrokimyasal polimerizasyon süreleri için, elde edilen polimerin rengi açık kahverengiydi. Daha uzun elektrokimyasal polimerizasyon süreleri (45 dakikalık potansiyel çevrim), elektrot yüzeyinde kalın koyu kahverengi filmlerin birikmesiyle sonuçlandı.

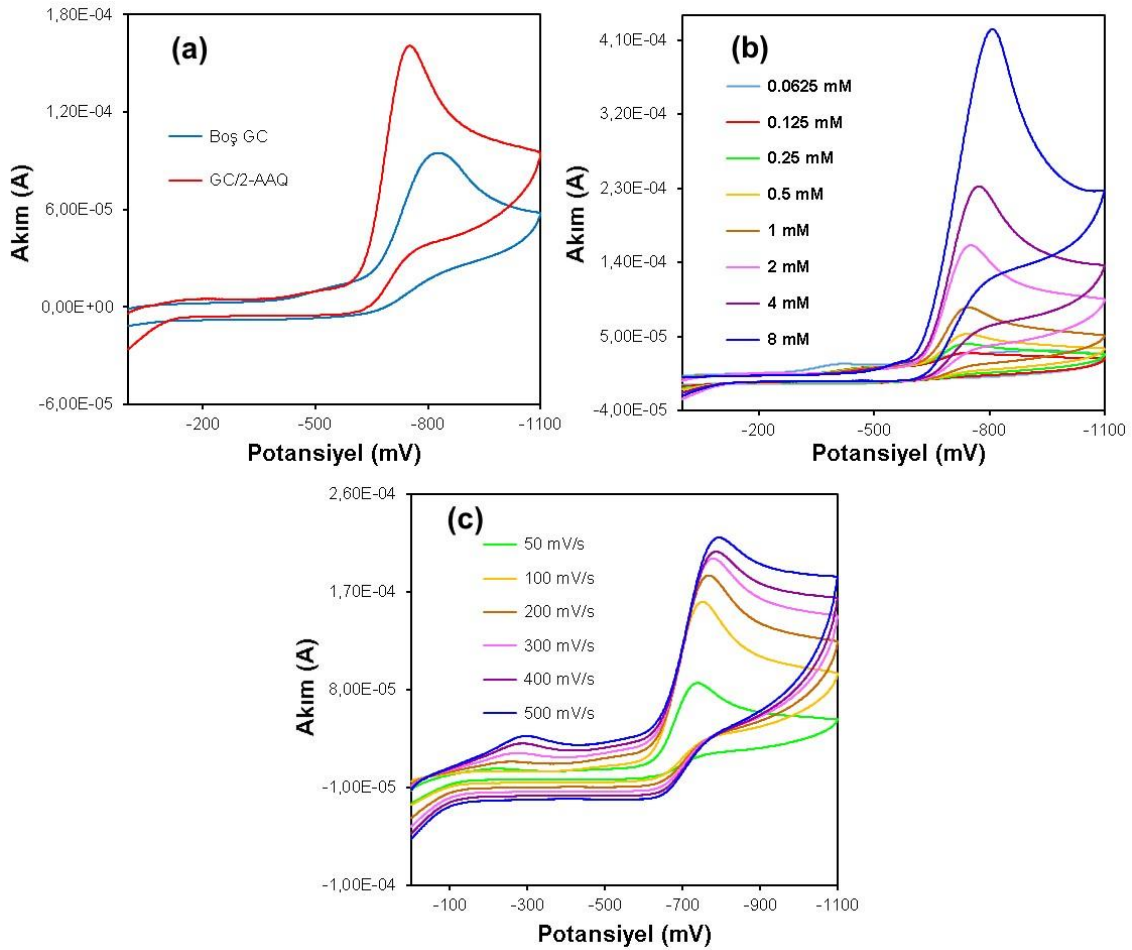
3.2 Polimer Filmlerin Elektrokatalitik Aktiviteleri

3.2.1 Nitrobenzenin Modifiye Elektrotlarda Elektrokatalitik İndirgenmesi

Hazırlanan PAAQ filmlerin nitrobenzenin indirgenmesine yönelik elektrokatalitik

aktivitelerini incelemek için, boş ve modifiye edilmiş GC elektrotlarının elektrokimyasal davranışı, 0.1 M PBS'de (pH 7.0) dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri ile birlikte incelenmiştir. Şekil 3.a, 2mM nitrobenzen içeren 0.1 M PBS çözeltisinde boş ve modifiye GC

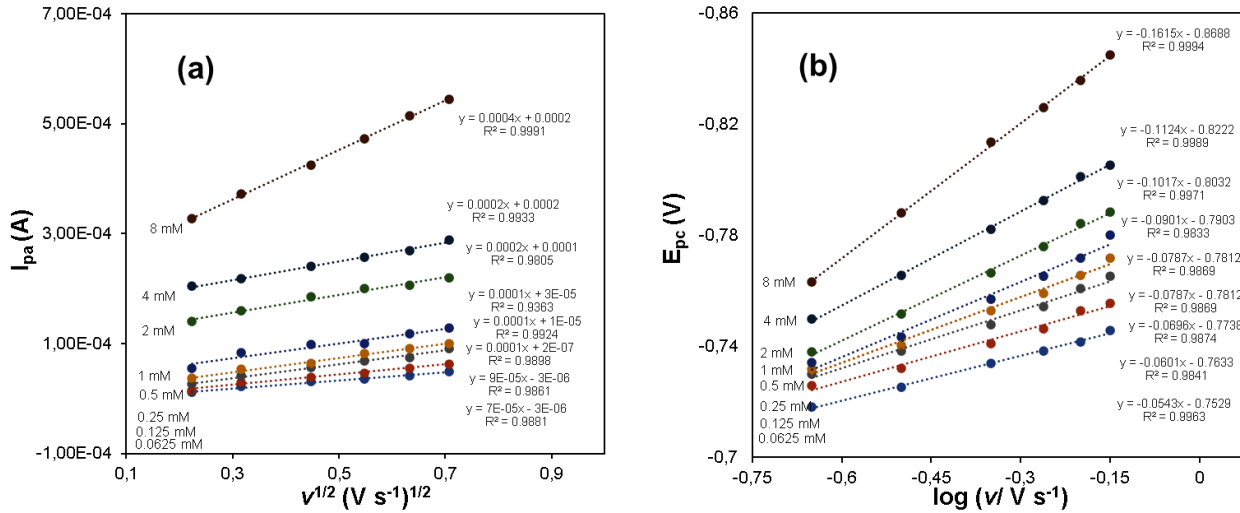
elektrotlarının dönüşümlü voltametri eğrilerini göstermektedir. Boş GC elektrotunda, Ag/AgCl/KCl'ye karşı $E_{pa} = -0.825$ V'de nitrobenzenin indirgenmesine karşılık gelen dönüşümsüz bir pik gözlemlendi. Buna karşılık, modifiye GC elektrotlar üzerinde nitrobenzenin redüksiyonu boş GC elektrottan yaklaşık 0.07 V daha düşük potansiyel değerinde ($E_{pa} = -0.757$ V) ve daha yüksek akım değeri ile sonuçlandı. Bu durum, GC elektrot üzerinde PAAQ filmlerinin, nitrobenzenin redüksiyonu için elektrokatalitik bir özellik sergilediğini göstermektedir. Ayrıca artan nitrobenzen konsantrasyonu (0.0625-8 mM) ile birlikte pik akımı artmaktadır (Şekil 3.b)



Şekil 3. 0.1 M PBS (pH 7.0) içinde, (a) 2 mM nitrobenzen varlığında, boş GC (—) ve GC/PAAQ modifiye elektrot (—) için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar, (b) 0.0625 – 8 mM nitrobenzen konsantrasyon aralığında 0.1 V s^{-1} tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar ve (c) 2 mM nitrobenzen varlığında $0.05 - 0.1 \text{ V s}^{-1}$ farklı tarama hızlarına ait dönüşümlü voltamogramlar

Polimer film modifiye elektrotlarda (PAAQ) nitrobenzenin elektrokatalitik redüksiyon davranışını daha iyi anlamak için, 2mM nitrobenzen içeren 0.1 M PBS (pH 7.0) içinde farklı tarama hızlarında (0.05-0.5 V s⁻¹) dönüşümlü voltamogramları kaydedildi (Şekil 3.c). Artan tarama hızı ile indirgenme pik akımlarının arttığı görülebilir. Ayrıca, tarama hızı arttıkça indirgenme

pik potansiyel değerleri negatif potansiyele doğru kaymıştır. Modifiye elektrot için, katodik pik akımları, tarama hızlarının kareköküne karşı doğrusal bir bağımlılığa sahiptir (Şekil 4.a). Bu durum, modifiye elektrotlar üzerinde nitrobenzenin elektrokimyasal indirgenmesinin difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermektedir (Marken *et al.* 1996, Günaydin 2012, Karabilgin 2012).



Şekil 4. PAAQ yüzeyinde, (a) tarama hızının karekökü ile katodik pik akımlarının değişimi ve (b) tarama hızının logaritması ile katodik pik potansiyelinin değişim

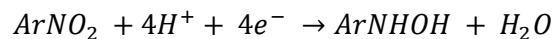
Nitrobenzenin modifiye elektrotlar üzerindeki elektroredüksiyon mekanizmasını değerlendirmek için, elektrokimyasal olarak dönüşümsüz reaksiyonlar için genel reaksiyondaki elektron sayısı (n) aşağıdaki denkleme (1) göre hesaplandı.

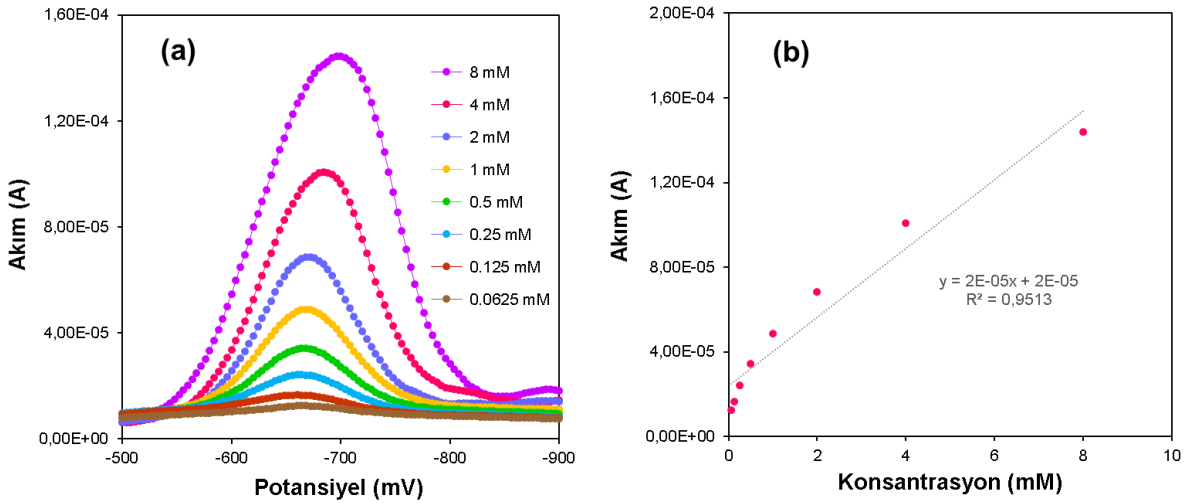
$$I_{pa} = (2.99 \times 10^5) n [(1 - \alpha) n_a]^{1/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

Burada I_{pa} anodik pik akımı (A); n, transfer edilen elektron sayısı; D difüzyon katsayısı (1.0×10⁻⁶ cm² s⁻¹ olarak alınmıştır); A, çalışma elektrotunun yüzey alanı (0.72 cm²); C_0 , nitrobenzenin bulk konsantrasyonu (mol cm⁻³) ve v, tarama hızıdır (V s⁻¹). Bu bağlamda, öncelikle tarama hızının ($v^{1/2}$) kareköküne karşılık katodik pik akımları çizildi. Ayrıca, (1- α) n_a değerleri, Laviron denklemine (2) göre tarama hızının logaritması ($\log v$) ile katodik pik potansiyellerinin (E_{pa}) değişimi kullanılarak dönüşümlü voltamogramlardan hesaplanmıştır (Laviron *et al.* 1979).

$$E_{pa} = \frac{2.303 RT}{(1-\alpha) n_a F} \log v \quad (2)$$

Burada R gaz sabiti (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹); T, oda sıcaklığı (298 K); F, Faraday sabiti; α , yük transfer katsayısı ve n_a , hız belirleme adımında transfer edilen elektronların sayısıdır. Şekil 4.b, modifiye elektrot için $\log v$ 'nin bir fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin değişimlerini göstermektedir. Bu eğriler potansiyel değerlerinin $\log v$ ile orantılı olduğunu gösterir (Kadish 2000, Rybicka-Jasińska *et al.* 2016, Ekinci *et al.* 2020). Eğimlerden PAAQ için (1- α) n_a değeri 0.595 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Eşitlik 2'de kullanılarak PAAQ için n değeri 3.73 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda nitrobenzenin indirgenmenin aktif türlerinin esas olarak nitrozobenzen, fenilhidroksilamin (PHA), alkali ortamda nitro veya nitrozo radikal anyon, vb. içerdiği bildirilmiştir (Kokkinidis and Juttner 1981, Gao *et al.* 1988, Li *et al.* 2007). Buna göre, nitrobenzenin indirgenmesi için reaksiyon mekanizmasının, ilk 4 e⁻ transfer adımı yoluyla fenil hidroksilamin oluşumu olduğu ileri sürülebilir (Ekinci *et al.* 2018, Kaçar ve Dalkıran 2020).





Şekil 5. GC/PAAQ modifiye elektrotlarında, (a) 0.0625 - 8 mM nitrobenzen konsantrasyon aralığında kaydedilen DPV eğrileri ve (b) 0.0625 – 8 mM aralığında nitrobenzen konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak pik akımlarının grafiği.

GC/PAAQ modifiye elektrotlarda 0.0625 mM - 8 mM konsantrasyon aralığında nitrobenzen tayini için diferansiyel puls (DPV) ölçümleri yapıldı. Ag/AgCl/KCl'a karşı yaklaşık -0.47 V katodik pik değeri, nitrobenzenin indirgenmesiyle ilgilidir (Şekil 3.b) ve pik akımları, artan nitrobenzen konsantrasyonu ile artmıştır (Şekil 5.a). Nitrobenzen konsantrasyonuna karşılık pik akımı eğrisi, 0.0625 – 8 mM aralığında doğrusal bir ilişki gösterir (Şekil 5.b). Nitrobenzen tayini için dedeksiyon tespit limiti (LOD), kalibrasyon eğrisinden elde edilen veriler kullanılarak literatürde belirtilen denklemle hesaplanmıştır (Sandeep *et al.* 2018, Gür *et al.* 2019, Bayraktutan *et al.* 2022) dedeksiyon limiti (LOD) değerleri (3σ) GC/PAAQ modifiye elektrotları için 2.294 mM olarak hesaplanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak, GC elektrotu üzerinde 2-AAQ'nun elektrooksidasyonu sonucunda polimer film oluşumunun gerçekleştiğini gösterdik. Yüzeyde polimer film, elektrokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Elde edilen polimer modifiye elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri dönüşümlü voltametri (CV) ve DPV teknikleri kullanılarak nötral çözeltide nitrobenzen indirgemesi için araştırıldı. Çalışmamızda hazırlanan GC/PAAQ modifiye elektrotları ile nitrobenzen tayini için tespit edilen LOD değerleri literatürde daha önceden rapor edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Bu çalışmada önerilen modifiye elektrotun performansının nitrobenzen tayini için literatürlerde bildirilen diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırılması

Modifiye elektrot	Lod (mol l ⁻¹)	Korelasyon katsayısı	Referans
Bif/cpe	8.3×10^{-7}	0.9980	Luo <i>et al.</i> 2010
Omc/ddab kompozit elektrot	1.5×10^{-5}	0.9990	Qi <i>et al.</i> 2008
%10'luk C ₆₀ karbon pasta elektrot	3.0×10^{-5}	0.9998	Qian <i>et al.</i> 1997
Asılı cıva damla elektrot	5.0×10^{-6}	0.9995	Liand <i>et al.</i> 2007
Gc/paaq modifiye elektrot	2.3×10^{-3}	0.9513	Bu çalışma

Bu çalışmada önerilen modifiye elektrotun Çizelge 1'de verilen diğer bazı voltametrik nitrobenzen tayini yöntemleriyle karşılaştırıldığında, önerilen elektrokimyasal yöntemle nitrobenzen'in tayini için duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuçlar, polimer modifiye edilmiş elektrotların, boş GC elektrotlarına karşılık nitrobenzene karşı daha iyi indirgenme kabiliyeti sergilediğini gösterdi. Son olarak, yöntem, yeni sensörlerin imalatına basit ve nispeten ucuz bir yaklaşım sunmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışmada imkânlarını esirgemeyen değerli hocalarıma çalışmaya katkılarından ötürü içtenlikle şükranlarımızı sunarız.

5. Kaynaklar

- Abdel-Azzem, M., Yousef, U.S., Ragab, A.Z.-E., 2010. A new modified electrode based on electrochemical oxidation of 1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene in acetonitrile. *Electrochimica Acta*, **55**, 1509-1518.
- Altundas, R., Demir, Ü., Ekinci, D., Horasan, N., 2000. The electrochemical oxidation of 2-amino-3-cyano-4-phenylthiophene: evidence for a new class of photoluminescent material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**(2), 101-106.
- Amiri, M., Bélanger, D., Donzel, N., Shul, G., 2021. Aqueous electrochemical energy storage system based on phenanthroline- and anthraquinone-modified carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, **390**, 138862.
- Atmaca, U., Ekinci, D., Kudas, Z., Saruhan, T., Celik, M., 2020. Electrocatalytic Reduction of Oxygen at Glassy Carbon Electrodes Coated with Diazonium-derived Porphyrin/Metalloporphyrin Films. *Electroanalysis*, **32**(6), 1379-1390.
- Aurelia, M., Mariana, C., Maria, C., 1989. Glucose sensor: polypyrrole-glucose oxidase electrode in the presence of p-benzoquinone. *Electrochimica Acta*, **37**(11), 1987-1992.
- Barrière, F., and Downard, A. J., 2008. Covalent modification of graphitic carbon substrates by non-electrochemical methods. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, **12**(10), 1231-1244.
- Bayraktutan, T., Gür, B., Onganer, Y., 2022. A new FRET-based functional chemosensor for fluorometric detection of Fe³⁺ and its validation through in silico studies. *Journal of Molecular Structure*, 132448.
- Chen, H., Ju, H., Sun, H., 1996. Properties of poly-β-aminoanthraquinone modified carbon fiber electrode as a basis for hemoglobin biosensors. *Analytica Chimica Acta*, **327**(2), 125-132.
- Chen, Y., Liang, K., Xun, H., Wang, S. Y., 1998. Study of nitrobenzene in wastewater by spectrophotometry. *Capital Normal University Transaction Nature Science*, **19**, 72-76.
- Dalkıran, B. ve Kaçar, C., 2020. Amin Fonksiyonlu Karbon Nanotüp, Kalay Oksit Nanopartikül ve Diamin Oksidaz Temelli Triptamin Biyosensörü. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **8**(1), 631-641.
- Demir, U., Ekinci, D., Pak, F., Tümer, F., 2007. A Mechanistic and Characteristic Investigation of Electrooxidation of 2-Amino-3-cyano-4-methylthiophene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**(21), 2367-2374.
- Demir, Ü., Ekinci, D., Tümer, F., 2004. Mechanistic study of the oxidation of 2-amino-3-cyano-4-naphthylthiophene by cyclic voltammetry and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **562**(2), 167-172.
- Diao, F., Jansen, U. C., Qvortrup, K., Tanner, D., Ulstrup, J., Yan, X., Xiao, X., 2021. Surface-confined redox-active monolayers of a multifunctional anthraquinone derivative on nanoporous and single-crystal gold electrodes. *Electrochemistry Communications*, **124**, 106962.
- Diaz, A. F., Logan, J. A., 1980. Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **111**(1), 111-114.
- Ekinci, D., Turhan, F., Pak, F., Kudaş, Z., Yeşiltaş, A., 2012. Electrochemical synthesis and characterization of poly (9-benzylfluorene). *Polymer bulletin*, **68**(6), 1677-1687.
- Ekinci, D., Ünal, Ö.F., Yeşiltaş, A., 2018. Synthesis of gold nanoparticles on diazonium generated heteroaryl films and their electrocatalytic activities. *Electrochimica Acta*, **290**, 474-486.
- Gao, P., Gosztola, D., Weaver, M. J., 1988. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a probe of electroorganic reaction pathways. 1. Processes involving adsorbed nitrobenzene, azobenzene, and related species. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**(25), 7122-7130.
- Genies, E.M., Marchesiello, M., 1992. Glucose sensor: polypyrrole-glucose oxidase electrode in the presence of p-benzoquinone. *Electrochimica Acta*, **37**(11), 1987-1992.
- Gryko, D., Kadish, K. M., Rybicka-Jasińska, K., Shan, W., Zawada, K., 2016. Porphyrins as photoredox catalysts: Experimental and theoretical studies. *Journal of the American Chemical Society*, **138**(47), 15451-15458.
- Gu, X., Li, X., Wu, S., Shi, J., Jiang, G., & Tian, S., 2016. A sensitive hydrazine hydrate sensor based on a mercaptomethyl-terminated trinuclear Ni (II) complex modified gold electrode. *Rsc Advances*, **6**(10), 8070-8078.

- Kadish, K., 2000 The Porphyrin Handbook, Smith, K. M., & Guillard, R. Eds. Vol. 3. Elsevier.
- Günaydin, H., 2012. 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzunun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir elektrodun hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi, Konya, 82.
- Gür, F., Kaya, E. D., Gür, B., Türkhan, A., Onganer, Y., 2019. Preparation of bio-electrodes via Langmuir-Blodgett technique for pharmaceutical and waste industries and their biosensor application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **583**, 124005.
- Hossain, M.S., Tryk, D., Yeager, E., 1989. The electrochemistry of graphite and modified graphite surfaces: the reduction of O₂. *Electrochimica Acta*, **34**(12), 1733–1737.
- Jin, M., Liu, Y., Zhang, X., Wang, J., Zhang, S., Wang, G., Zhang, Y., Yin, H., Zhang, H., Zhao, H., 2021. Selective electrocatalytic hydrogenation of nitrobenzene over copper-platinum alloying catalysts. Experimental and theoretical studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, **298**, 120545.
- Karabilgin, E. E., 2012. Camı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni bir modifiye elektrot hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Selçuk Üniversitesi, Konya 72.
- Kitani, A., Yano, J., Kunai, A., Sasaki, K., 1987. A conducting polymer derived from para-aminodiphenylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **221**(1), 69–82.
- Kokkinidis, G., Jüttner, K., 1981. The electrocatalytic influence of underpotential lead adsorbates on the reduction of nitrobenzene and nitrosobenzene on silver single crystal surfaces in methanolic solutions. *Electrochimica Acta*, **26**(8), 971-977.
- Laviron, E.J.J. 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **101**(1), 19-28.
- Li, Y.P., Cao, H.B., Liu, C.M., Zhang, Y., 2007. Electrochemical reduction of nitrobenzene at carbon nanotube electrode. *Journal of hazardous materials*, **148** (1-2), 158-163.
- Li, X., Sun, H., Sun, X., 2021. Polysulfone grafted with anthraquinone-hydroanthraquinone redox as a flexible membrane electrode for aqueous batteries. *Polymer*, **234**, 124245.
- Liang, S. X., Zhang, H. K., & Lu, D., 2007. *Determination of nitrobenzene in wastewater using a hanging mercury drop electrode. Environmental Monitoring and assessment*, **129**(1), 331-337.
- Luo, L., Wang, X., Ding, Y., Li, Q., Jia, J., Deng, D., 2010. Electrochemical determination of nitrobenzene using bismuth-film modified carbon paste electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Analytical Methods*, **2**(8), 1095-1100.
- Marken, F., Kumbhat, S., Sanders, G. H., & Compton, R. G., 1996. Voltammetry in the presence of ultrasound: surface and solution processes in the sonovoltammetric reduction of nitrobenzene at glassy carbon and gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **414**(2), 95-105.
- Majumder, P. S., Gupta, S. K., 2003. Hybrid reactor for priority pollutant nitrobenzene removal. *Water research*, **37**(18), 4331-4336.
- Nishikawa, Y., Okumura, T., 1995. Determination of nitrobenzenes in river water, sediment and fish samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, **312**(1), 45-55.
- Patil, S. F., Lonkar, S. T., 1994. Determination of benzene, aniline and nitrobenzene in workplace air: a comparison of active and passive sampling. *Journal of Chromatography A*, **688**(1-2), 189-199.
- Pournaghi-Azar, M.H., Sabzi, R., 2003. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **543**(2), 115-125.
- Qi, B. Lin, F., Bai, J., Liu, L., Guo, L., 2008. An ordered mesoporous carbon/didodecyldimethylammonium bromide composite and its application in the electrocatalytic reduction of nitrobenzene. *Materials Letters*, **62**(21-22), 3670-3672.
- Qian, H., Ye, J., Jin, L., 1997. Study of the electrochemical properties of C60 modified carbon paste electrode and its application for nitrobenzene quantitation based on electrocatalytic reduction. *Analytical letters*, **30**(2), 367-381.
- Sandeep, S., Santhosh, A. S., Swamy, N. K., Suresh, G. S., Melo, J. S., Chamaraja, N. A., 2018. A biosensor based on a graphene nanoribbon/silver nanoparticle/polyphenol oxidase composite matrix on a graphite electrode: application in the analysis of

catechol in green tea samples. *New Journal of Chemistry*, **42**(20), 16620-16629.

Sereno, L., Silber, J.J., Vettorazzi, N., 1981. Anodic oxidation of 1-naphthylamine in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **125**(2), 459-475.

Wang, S. P., Chen, H. J., 2002. Separation and determination of nitrobenzenes by micellar electrokinetic chromatography and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **979**(1-2), 439-446.