



## Investigation of the electrochemical behavior of phenol using 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol modified gold electrode and its voltammetric determination

Tuğba Tabanlıgil Calam

Gazi University, Vocational School of Technical Sciences, 06374, Ankara, Turkey

### Highlights:

- A new voltammetric sensor was developed for the determination of the phenol compound having a toxic effect.
- Electrochemical behavior of phenol was investigated on the Au/T3T electrode surface.
- Determination of phenol was performed in tap water with the Au/T3T modified electrode.

### Keywords:

- Phenol
- Toxic
- Modification
- Electrochemical behavior
- Voltammetric determination

### Article Info:

Received: 23.03.2019

Accepted: 19.08.2019

### DOI:

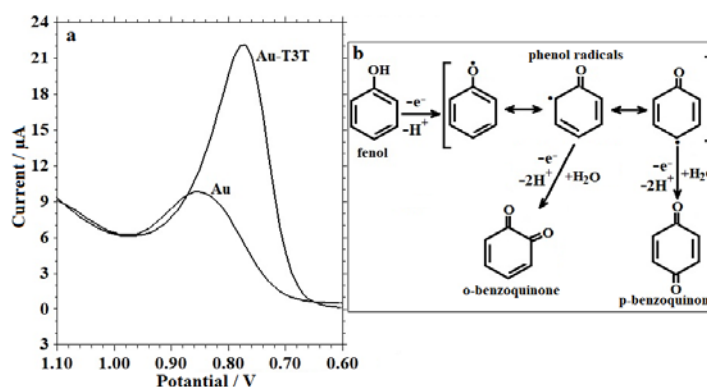
10.17341/gazimmfd.543608

### Correspondence:

Author: Tuğba Tabanlıgil  
Calam  
e-mail:  
ttabanligil@gazi.edu.tr  
phone: +90 312 354 84 01

### Graphical/Tabular Abstract

In this study 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (T3T) was deposited at the gold electrode to fabricate a new sensor and used for the determination of phenol (Ph). Comparing with the bare Au and T3T modified Au (Au/T3T) electrode, the Au/T3T electrode has higher catalytic activities towards the oxidation of Ph. Figure A shows that electrode modification provided 3.41-fold increase at the precision.



**Figure A.** Differential pulse voltammograms of Ph on the Au and Au/T3T electrode at pH 1.0 in HClO<sub>4</sub> solution (a), Possible oxidation mechanism of phenol (b).

**Purpose:** The aim of this study to develop a new and applicable sensor in real samples used for the determination of phenol compound.

### Theory and Methods:

Phenol is a kind of pollutant and it widely exists in water, atmosphere, chemical productions, and canned food. The phenol is potentially fatal if ingested, inhaled and absorbed by skin and may cause severe burns and influence kidney, liver and central nervous system. Therefore, determination of phenol is very important due to its toxic and dangerous properties to environmental and people's health. The use of modified electrodes in analytical applications has become an active research area in electrochemistry thanks to its low cost, rapid response, low detection limit, selectivity and high precision. Modification of electrode surfaces with redox-active organic molecules that contain heteroatom has an important process. Among the coating molecules on electrode surfaces, triazole and its derivatives have been preferred because of their advantages of having high redox activity and quietly good thermal stability.

### Results:

The calibration curve and limit of detection (LOD) were obtained in the range of  $1.0 \times 10^{-7}$  –  $3.6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> and  $1.2 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> on the Au/T3T modified electrode, respectively. The interference effects of various anions, cations and compounds on this method were investigated. Besides, the reproducibility, repeatability, and stability measurements were also assayed. In addition, the obtained electrode showed satisfactory results when applied to the determination of Ph in tap water with low relative standard deviation values on the Au/T3T modified electrode by standard addition method.

### Conclusion:

This study has indicated that the T3T modified Au electrode exhibits highly electrocatalytic activity to Ph oxidation at pH 1.0 in HClO<sub>4</sub> solution. The prepared electrode was successfully used to the determination of Ph in tap water.



## 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol modifiye altın elektrot kullanılarak fenolün elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve voltametrik tayini

Tuğba Tabanlıgil Calam\*

Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Ankara, 06374, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Toksik etkiye sahip olan fenol bileşiğinin tayini için yeni bir voltametrik sensör geliştirildi
- Au-T3T elektrot yüzeyinde fenolün elektrokimyasal davranışı incelendi
- Au-T3T modifiye elektrotu ile musluk suyunda fenol tayini gerçekleştirildi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 23.03.2019  
Kabul: 19.08.2019

### DOI:

10.17341/gazimmfd.543608

### Anahtar Kelimeler:

Fenol,  
toksik,  
tayin,  
modifikasyon,  
elektrokimyasal davranış,  
voltametri,  
su analizi

### ÖZET

Bu çalışmada, 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (T3T) ile altın (Au) elektrot yüzeyi kaplanarak Au-T3T elektrotu hazırlanmıştır. Kaplama işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> T3T çözeltisi içerisinde, 0,1 V s<sup>-1</sup> tarama hızıyla -0,8 V ile +1,5 V arasında, 30 çevrim sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Au-T3T elektrotu yüzeyinde dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak fenolün (Ph) elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve DPV tekniği ile voltametrik tayini gerçekleştirilmiştir. Au-T3T elektrotu ile Ph tayini için uygun olan destek elektrolit ve pH gibi optimum çalışma şartları belirlenmiştir. En uygun destek elektrolit ortamının pH 1.0 HClO<sub>4</sub> çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Au elektrot yüzeyinin T3T ile modifiye edilmesiyle, fenolün yükseltgenme pikinin akım değerinde 3,41 kat artış olduğu belirlenmiştir. Au-T3T modifiye elektrot ile Ph için çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-7}$  -  $3,6 \times 10^{-5}$  M ve gözlenebilirlik sınırı (LOD)  $1,2 \times 10^{-8}$  M olarak belirlenmiştir. Au-T3T elektrodunun Ph tayininde iyi bir tekrarlanabilirlik, kararlılık ve seçiciliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Modifiye elektrotla, musluk suyunda standart ekleme yöntemi kullanarak düşük bağıl standart sapma (BSS) ve iyi bir geri kazanım değerleri ile Ph tayini gerçekleştirilmiştir

## Investigation of the electrochemical behavior of phenol using 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol modified gold electrode and its voltammetric determination

### H I G H L I G H T S

- A new voltammetric sensor was developed for the determination of the phenol compound having a toxic effect
- Electrochemical behavior of phenol was investigated on the Au-T3T electrode surface
- Determination of phenol was performed in tap water with the Au-T3T modified electrode

### Article Info

Research Article  
Received: 23.03.2019  
Accepted: 19.08.2019

### DOI:

10.17341/gazimmfd.543608

### Keywords:

Phenol,  
toxic,  
determination,  
modification,  
electrochemical behavior,  
voltammetry,  
water analysis

### ABSTRACT

In this study, the Au-T3T modified electrode was prepared by coating the surface of gold (Au) electrode with 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol (T3T). Deposition of T3T was performed by cyclic voltammetry scanning from -0.8 V to +1.5 V at a sweep rate of 100 mV s<sup>-1</sup> for 30 cycles in 1 mM T3T solution. The electrochemical behavior of phenol (Ph) was investigated by using voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques on the Au-T3T electrode surface and voltammetric determination was performed. Optimum working conditions such as supporting electrolyte and its pH value, which are suitable for determination of Ph have been determined by Au-T3T electrode. The suitable support electrolyte was determined to be pH 1.0 HClO<sub>4</sub> solution. By modifying the Au electrode surface with T3T, it was determined that the current value of the oxidation peak of the phenol increased by 3.41 times. The calibration curve and limit of detection (LOD) were obtained in the range of  $1.0 \times 10^{-7}$  -  $3.6 \times 10^{-5}$  M and  $1.2 \times 10^{-8}$  M on the Au-T3T modified electrode, respectively. The Au-T3T electrode has been seen to have good repeatability, stability, and selectivity in the determination of Ph. Determination of Ph on the Au-T3T modified electrode was performed with low standard deviation (BSS) and good recovery values using standard addition method in tap water.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: ttabanligil@gazi.edu.tr / Tel: +90 312 354 84 01

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fenol ve türevleri, halk sağlığı ve tüketilen suyun kalitesi açısından dikkat edilmesi gereken atık bileşiklerdir. Fenol ve türevleri, fenol üretim endüstrileri, ilaç, petrol, ahşap koruyucu kimyasallar, kömür işleme, demir-çelik endüstrileri, pestisit, reçine üretimi, çözücü, boya, kağıt ve diğer kimyasal proses endüstrilerinin en önemli hammaddelerindendir [1, 2]. Fenoller yüksek toksik özelliği, yüksek oksijen ihtiyacı (2,4 kg O<sub>2</sub>/kg fenol) ve düşük biyolojik parçalanma özelliğinden dolayı ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Birliği tarafından birincil kirlenici olarak nitelendirilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fenolik bileşikler için sularda izin verilebilir derişim 0,001 mg/L ve izin verilebilecek en yüksek derişim 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir. Bununla beraber içme suyundaki fenol derişimi 1 µg/L kadar düşük olsa dahi önemli tat ve koku problemleri yaratır ve organizmalara zarar verir [3-5].

Fenol, kısa süreli (akut) olarak solunması veya deri yoluyla maruz kalınması durumunda cilt, gözler ve mukoza zarlarında tahrişe neden olur. Ayrıca fenol, oral yoluyla alınması durumunda insanlar için oldukça toksik özelliğe sahiptir ve anoreksi, kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda koyu renklenme gibi belirtiler görülmesine sebep olur. Uzun süreli (kronik) maruz kalan insanlarda ise kan ve karaciğer, akciğer ve böbrekler üzerinde etkileri olduğu bildirilmiştir. Hayvan çalışmaları, oral yolla fenole maruz kalan hayvanların yavrularında düşük vücut ağırlığı, büyüme geriliği ve anormal gelişme olduğunu göstermiştir. [6]. Bununla beraber yüksek derişimdeki fenol varlığı deniz, göl ve nehirlerde bulunan su canlılarının hayatlarını da tehdit etmektedir. Dolayısıyla atık sularda, yeraltı sularında, içme sularında fenol miktarlarının belirlenmesi insan ve çevre sağlığı açısından önemlidir [7].

Fenol ve türevlerini tayin etmek amacıyla, literatürde spektrofotometrik [8, 9], kromatografik [10] ve elektrokimyasal [11-14] gibi çeşitli analitik yöntemler yer almaktadır. Çalışmalar fenolik bileşiklerin tayini açısından yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip, düşük tayin sınırına (LOD) inebilen yöntemler geliştirmek amacıyla sürdürülmektedir. Elektrokimyasal çalışmalar elektrot yüzeylerinin çeşitli moleküller ile modifiye edilerek, daha iyi analitik performans gösteren yüzeylerin oluşturulması yönünde devam etmektedir. Bu amaçla çeşitli katı elektrot yüzeyler, çeşitli maddelerle modifiye edilerek hassasiyet ve seçicilik gibi özellikleri iyileştirilmiş yeni modifiye elektrot yüzeyleri oluşturulmaktadır. Son yıllarda yalın elektrot yüzeylerini kaplamak için yaygın olarak grafen oksit (GO), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ve nano partiküller (NPs) kullanılarak yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Fenol tayini yapmak amacıyla; Kaffash ve arkadaşları, camı karbon elektrot (GCE) yüzeyini elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ve horseradish peroksidaz (HRP) enzimi ile modifiye etmişler ve GCE/ERGO/HRP elektrodunu

oluşturmuşlardır. Bu modifiye elektrotla DPV tekniğini kullanarak musluk suyunda fenol tayini yapmışlardır. [12]. Gu ve arkadaşları, Au elektrot yüzeyini çinko oksit (ZnO) ve tyrosinaz enzimi (TYR) ile modifiye ederek Au/ZnO/GO elektrodunu oluşturmuşlar ve amperometri tekniği ile fenol tayini yapmışlardır [15]. Wang ve arkadaşları, GCE yüzeyini sırasıyla MWCNTs ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile modifiye ederek GCE/MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyini oluşturmuşlar ve bu yüzey ile musluk suyunda fenol tayinini DPV ve amperometri teknikleriyle gerçekleştirmişlerdir [16]. Arfin ve arkadaşları, GCE/ZnO/GO modifiye yüzeyini hazırlamışlar ve bu modifiye elektrot ile kare dalga voltametri tekniğini kullanarak fenol tayini için çalışma aralığı ve tayin sınırı değerlerini tespit etmişlerdir [17]. Caetano ve arkadaşları, baskılı karbon elektrot (SPE) yüzeyini sırasıyla altın NPs (GNPs) ve MWCNT ile kaplayarak SPE/GNPs/MWCNT yüzeyini oluşturmuş ve amperometrik yöntemle musluk suyunda fenol tayini yapmışlardır [18]. Arslan ve arkadaşları, karbon pasta elektrodapolifenol oksidaz enzimi tutturarak yeni bir modifiye elektrot oluşturmuşlar ve amperometrik methodla fenol tayini yapmışlardır [19].

Modifikasyon işlemi ile kullanma amacına uygun olarak özellikleri iyileştirilmiş yüzeyler elde edilmesinin yanı sıra, modifikasyon işlemi sırasında fazladan uygulanacak her bir adım ilave hata getirebileceğinden ve fazla zaman kaybına sebep olabileceğinden dolayı, daha az sayıda işlem basamağı ile oluşturulan yüzeyler tercih edilir olmuştur. Pratik yollarla hazırlanan elektrotlar günlük hayatta daha uygulanabilir ve tercih edilir bir durumdadır [20].

Bu çalışmada fenol bileşiğinin voltametrik tayini için yöntem geliştirilmiştir. Altın elektrot (Au) yüzeyi 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (T3T) molekülü ile dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Au-T3T elektrodu yüzeyinde fenolün elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Fenol tayini için uygun olan destek elektrolitin türü ve pH değeri diferansiyel puls voltametresi (DPV) tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Belirlenen destek elektrolit ortamında, fenol tayini için Au-T3T elektrodu ile çalışma aralığı ve gözlenebilir sınırlar tespit edilmiştir. Au-T3T modifiye elektrodu ile tekrarlanabilirlik, kararlılık ve girişim çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca modifiye elektrodun gerçek numuneler üzerindeki analitik uygulanabilirliğini incelemek amacıyla musluk suyunda fenol tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar (Chemicals)

Fenol, T3T ve KCl Sigma Aldrich firmasından, HClO<sub>4</sub> (%70), Sodyum dihidrojen fosfat ve disodyum hidrojen fosfat Merck firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada, T3T derişimi  $1 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde 0,1 M KCl çözeltisinde hazırlanmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Sulu çözeltileri hazırlamak ve elektrot temizliği için kullanılan saf su (18.3 MΩ.cm direncinde)

Human Power I<sup>+</sup> Scholor saflaştırma sistemi ile elde edilmiştir. Stok Britton-Robinson tamponu (BR), 2,3 mL buzlu asetik asit, 2,7 mL derişik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 2,5 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün saf suda çözülüp hacminin 1 litreye tamamlanması ile elde edilmiştir ve bu stok çözeltinin pH'sı yaklaşık 2 civarındadır. BR tamponlarının pH'ları, üzerine 0,2 M NaOH ilave edilerek çeşitli tampon standartlarıyla kalibre edilmiş pH metre ile ayarlanmıştır. Fosfat tamponunun hazırlanması için 1 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve 1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> çözeltilerinden sırasıyla 13,2 mL ve 86,8 mL alınıp karıştırılmış, saf su ile hacmi 1 L'ye tamamlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerden önce çözelti ortamındaki çözünmüş oksijen gazını uzaklaştırmak amacıyla yüksek saflıkta (%99,999) argon gazı kullanılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında (25±1°C) gerçekleştirilmiştir.

## 2.2. Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical measurements)

Elektrokimyasal ölçümler için bilgisayar kontrollü CH Instrument Model 660B potansiyostat ve BAS CGME hücre standı kullanılmıştır. Çalışmalar üç elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. 1,6 mm yarıçapında altın elektrot (BAS, MF-2014) modifiye edilmiş ve modifiye elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl/KCl<sub>doy</sub> elektrot (BAS, MF-2079), karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot (BAS, MW-1032) kullanılmıştır. DPV çalışmalarında genlik 0,05 V, puls genişliği 0,05 s, puls periyodu 0,2 s'dir. pH ölçümleri için Thermo marka Orion 5 Star model digital pH metre kullanılmıştır.

## 2.3. Au-T3T Modifiye Elektrodunun Hazırlanması (Preparation of Au-T3T modified electrode)

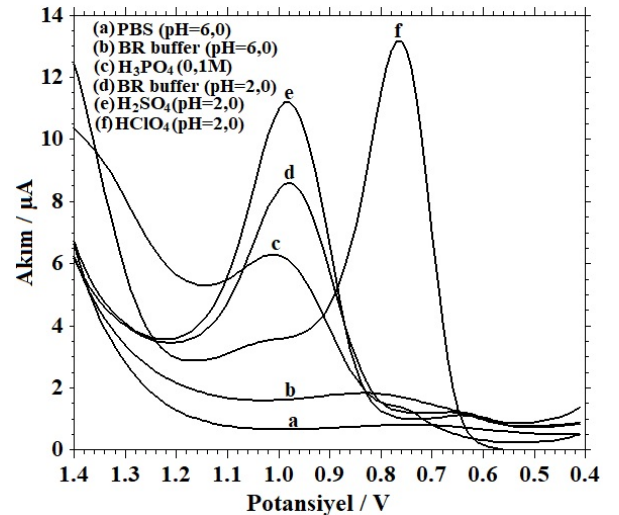
Modifikasyon işlemine başlamadan önce elektrot yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla, altın elektrotlar Piranha çözeltisine (der-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve v/v, 1:3; % 30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) daldırılmış, 15 dakika bekletilmiş ve saf su ile durulanmıştır. Altın elektrotlar sırasıyla 0,3 ve 0,05 µm çapında alümina yardımıyla temizleme pedi (Buehler®) üzerinde temizlenmiştir. Saf su ile durulanan altın elektrotlar 15 er dakika sırasıyla etanol ve saf su içerisinde sonike edilmiştir [21, 22]. Temizlenen Au elektrotlar 0,1 M KCl içeren 1×10<sup>-3</sup> M T3T çözeltisinde CV tekniği ile 0,1 V s<sup>-1</sup> tarama hızıyla -0,8 ile 1,5 V potansiyelleri arasında 30 çevrim sayısı ile tarama yapılarak kaplanmıştır.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Destek Elektrolit Ortamının Seçimi ve Ortam pH'ının Fenolün Yükseltgenme Pikine Etkisi (Selection of supporting electrolytes and influence of pH of supporting electrolyte on the anodic peak of phenol)

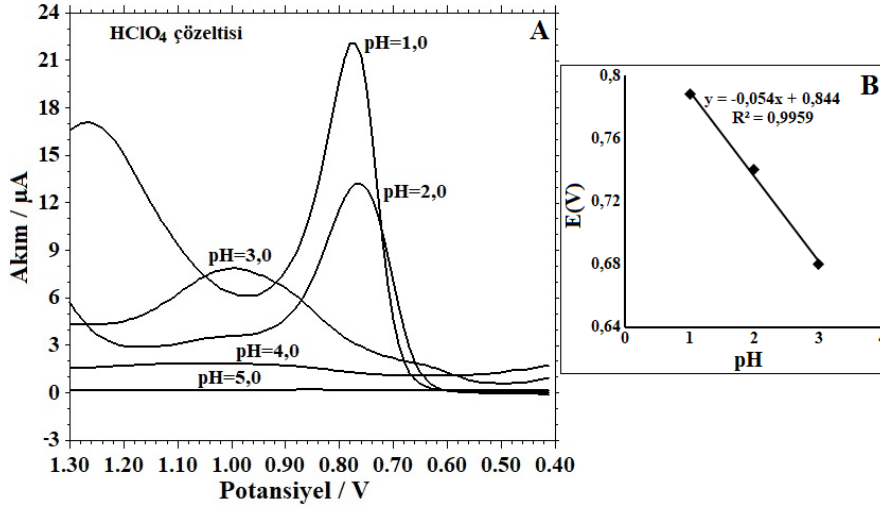
Voltametrik tayinlerde destek elektrolit ortamının türü ve pH değeri, analiz edilecek olan türün indirgenme/yükseltgenme piki üzerinde çok etkilidir [23]. 7,0×10<sup>-6</sup> M fenolün yükseltgenme pikini gösteren voltamogramlar, pH 6,0 PBS, pH 2,0 ve pH 6,0 BR tamponu, 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH 2,0 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ve pH 2,0 HClO<sub>4</sub> çözeltileri içerisinde DPV tekniği ile elde edilmiştir. Voltamogramlar Şekil 1'de görülmektedir. Destek elektrolit olarak denemesi yapılan bu çözeltiler literatürde voltametrik tayinlerde sıklıkla kullanılan ortamlar olmaları nedeniyle seçilmiştir. Destek elektrolit ortamının pH değerindeki artış, Au-T3T modifiye elektrodu yüzeyinde fenolün yükseltgenme pikinin küçülmesine hatta kaybolmasına sebep olmaktadır. Bu durum, pH değeri 2,0 ve 6,0 olarak hazırlanan BR tamponu ortamında elde edilmiş voltamogramlarda açıkça görülmektedir (Şekil 1b) ve (Şekil 1d)). Şekil 1'de fenolün yükseltgenme pikinin en büyük olduğu ortam HClO<sub>4</sub> çözeltisi olduğu görülmektedir. Bu nedenle fenol tayini için uygun destek elektrolit ortamının HClO<sub>4</sub> çözeltisi olduğuna karar verilmiştir. Destek elektrolit olarak seçilen HClO<sub>4</sub> çözeltisinin pH değerinin etkisini incelemek amacıyla, 1,0 ile 5,0 arasında değişen pH değerlerindeki HClO<sub>4</sub> çözeltisi ortamlarında diferansiyel puls voltamogramları alınmış ve bu voltamogramlar Şekil 2a'da verilmiştir. En yüksek pik akımı, pH değerinin 1,0 olduğu HClO<sub>4</sub> ortamda elde edilmiş olup, pH değerinin artmasıyla akım değeri küçülmüş, pH değeri 4,0 ve 5,0 olduğu ortamlarda fenole ait yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Sonuç olarak, Au-T3T modifiye elektrodu ile fenol tayini için uygun olan destek elektrolit ortamının pH 1,0 HClO<sub>4</sub> çözeltisi olduğuna karar verilmiştir. HClO<sub>4</sub> çözeltisinin pH değerinin artmasıyla Ph'nin yükseltgenme pik potansiyeli negatifte kaymıştır. Bu durum, pH artışının fenolün yükseltgenmesini kolaylaştırdığını göstermektedir. Ayrıca HClO<sub>4</sub> çözeltisinin pH değerine karşı çizilen fenolün yükseltgenme pik potansiyeli grafiği Şekil 2b'de verilmiştir. Bu grafikten elde edilen doğru denklemi E(V)=-0,054pH+0,844 (R<sup>2</sup>=0,9959) şeklindedir. Bu doğrunun eğim değeri olan 0,054, teorik değer olan 0,059'a çok yakındır.



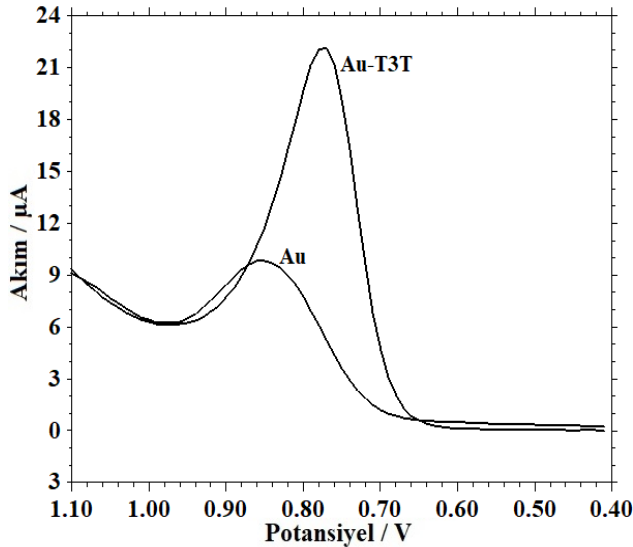
Şekil 1. Farklı destek elektrolit ortamlarında 7,0×10<sup>-6</sup> M fenolün diferansiyel puls voltamogramı (Differential pulse voltammograms of 7,0 × 10<sup>-6</sup> M phenol in different support electrolyte solutions)

Bu durum, fenolün yükseltgenme işleminde transfer edilen proton ve elektron sayısının eşit olduğunu gösterir. Ayrıca Nernst eşitliğinde,  $dE_p/dpH = 2.303 mRT/nF$ ,  $m/n$  değerinin



**Şekil 2.** a) Farklı pH değerlerindeki HClO<sub>4</sub> çözeltilerinde  $7,0 \times 10^{-6}$  M fenolün diferansiyel puls voltamogramı b) Destek elektrolit çözeltisinin pH'ına karşı E grafiği a) Differential pulse voltammograms of  $7,0 \times 10^{-6}$  M phenol in HClO<sub>4</sub> solutions at different pH values b) The plot of pH value of support electrolyte solution vs. E.)

0,92 (yaklaşık 1) olarak hesaplanmıştır. Yine bu durum, fenolün yükseltgenme işleminde transfer edilen proton ve elektron sayısının eşit olduğunu doğrulamaktadır [24]. Nernst eşitliğinde,  $m$  proton sayısı,  $n$  elektron sayısı,  $R$  gaz sabiti (8,314),  $T$  sıcaklık (298 K)  $F$  faraday sabitidir (96485). pH 1,0 HClO<sub>4</sub> destek elektrolit ortamında  $7,0 \times 10^{-6}$  M fenolün Au ve Au-T3T modifiye elektrotlarla elde edilen diferansiyel puls voltamogramları Şekil 3'de verilmiştir. Bu voltamogramlar, Au elektrot yüzeyinin T3T ile modifiye edilmesiyle, fenolün yükseltgenme pikinin akım değerinde 3,41 kat artış olduğunu göstermektedir. Bu durum fenol tayini açısından Au-T3T yüzeyinin, Au elektroda göre daha duyarlı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 3.** pH 1,0 HClO<sub>4</sub> ortamında,  $7,0 \times 10^{-6}$  M fenolün Au ve Au-T3T elektrot yüzeylerinde diferansiyel puls voltamogramı (Differential pulse voltammograms of  $7,0 \times 10^{-6}$  M phenol in pH 1.0 HClO<sub>4</sub> solution on the Au and Au-T3T electrode surfaces)

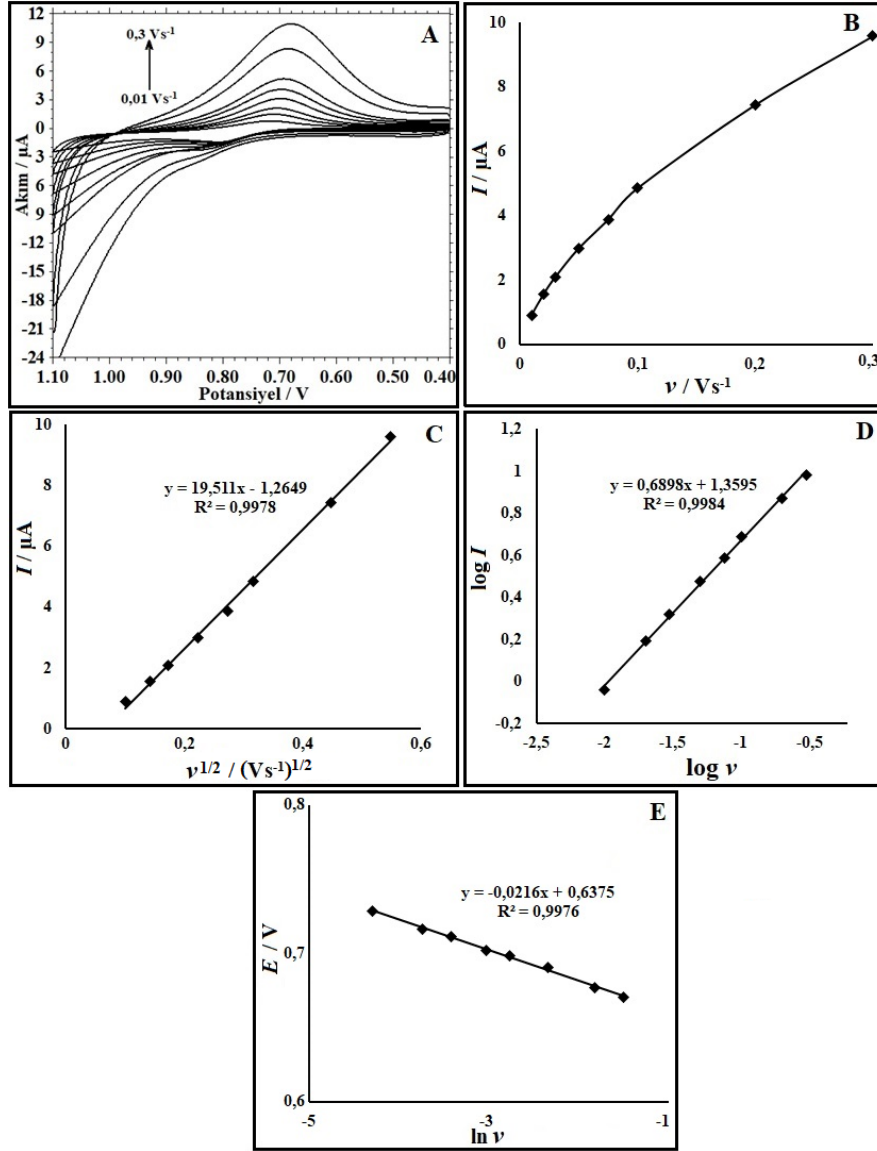
### 3.2. Au-T3T Elektrot Yüzeyinde Tarama Hızının Fenolün Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

(Effect of Scan Rate on Electrochemical Behavior of Phenol on the Au-T3T Electrode Surface)

CV tekniği kullanılarak, elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme/yükseltgenme olayının mekanizması, tersinir olup olmaması veya maddenin elektrot düzeyine taşınımının difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği ile ilgili bilgi sağlanabilir [25]. Bu amaçla; pH 1,0 HClO<sub>4</sub> destek elektrolit ortamında, Au-T3T modifiye elektrodu yüzeyinde,  $5,0 \times 10^{-6}$  M fenolün +0,4 ve +1,1 V potansiyel aralığında, 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,075, 0,1, 0,2 ve  $0,3 \text{ V s}^{-1}$  tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4a'da verilmiştir. Bu voltamogramlarda fenolün +0,7 V civarında yükseltgenme piki görülmesine karşın indirgenme pikinin olmaması, sürecin tersinmez olduğunu göstermektedir [26, 27].

Şekil 4b'de tarama hızına karşı çizilen yükseltgenme pik akım grafiği verilmiştir. Bu grafiğin doğrusal olarak elde edilmemiş olması sürecin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir [21]. Şekil 4c'de  $v^{1/2}$ 'ye karşı  $I$  grafiği verilmiştir. Bu grafikte  $I (\mu\text{A}) = 19,511 v^{1/2} (\text{V s}^{-1}) - 1,2649$  ( $R^2=0,9978$ ) denkleminde sahip doğru görülmektedir.  $v^{1/2}$  ve  $I$  ilişkisinin doğrusal olarak değişimi sürecin difüzyon kontrollü olduğunu göstergesidir [21, 24, 28]. Şekil 4b ve Şekil 4b'den elde edilen sonuçlar sürecin hem adsorpsiyon hem difüzyon kontrollü olduğunu düşündürmektedir. Şekil 4d'de verilen  $\log v$ 'ye karşı  $\log I$  grafiği doğrusal olarak elde edilmiş olup  $\log I (\mu\text{A}) = 0,6898 \log v + 1,3595$  ( $R^2=0,9984$ ) denkleminde sahiptir.  $\log v$ 'ye karşı  $\log I$  grafiğinde çizilen doğrunun eğiminin teorik değeri, difüzyon kontrollü süreçler için 0,5, adsorpsiyon kontrollü süreçler için 1'dir. Au-T3T modifiye elektrodu yüzeyinde fenolün yükseltgenme piki için çizilen grafiğin eğim değeri olan 0,6898, teorik değerler olan 0,5 ve 1'in arasında olması, fenolün yükseltgenmesinin hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğu iddiasını





**Şekil 4.** A.  $5,0 \times 10^{-6}$  M fenolün farklı tarama hızlarında (0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,075, 0,1, 0,2 ve  $0,3 \text{ V s}^{-1}$ ) elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları, B.  $\nu$ 'ye karşı  $I$  grafiği, C.  $\nu^{1/2}$ 'ye karşı  $I$  grafiği, D.  $\log \nu$ 'ye karşı  $\log I$  grafiği, E.  $\ln \nu$ 'ye karşı  $E$  grafiği. (A. The CVs of  $5,0 \times 10^{-6}$  M phenol with different scan rates (0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2 ve  $0.3 \text{ V s}^{-1}$ ). B. The plots of  $I$  vs.  $\nu$ . C. The plot of  $I$  vs.  $\nu^{1/2}$ . D. The plot of  $\log I$  vs.  $\log \nu$ . E. The plot of  $E$  vs.  $\ln \nu$ .)

desteklemektedir [21, 24, 29]. Şekil 4e'de  $\ln \nu$ 'ye karşı  $E_p$  grafiği verilmiştir. Bu grafikteki doğru denklemi,  $E_p \text{ (V)} = -0,0216 \ln \nu + 0,6375$  ( $R^2=0,9976$ ) şeklindedir. Tersinmez sistemlerde Laviron'un ortaya koyduğu teoriye göre [30]  $E_p$  ve  $\ln \nu$  arasındaki ilişki Eş.1'de verilmiştir.

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \nu \quad (1)$$

Eş. 1'de,  $E_p$  pik potansiyeli (V),  $E^{o'}$  formal potansiyel (V),  $R$  gaz sabiti ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  sıcaklık (298 K),  $\alpha$  yükseltgenme tepkimesinin yük transfer katsayısı,  $n$  transfer olan elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ) ve  $\nu$  tarama hızıdır ( $\text{V s}^{-1}$ ). Eş.1'e göre,  $E_p - \ln \nu$  doğrusunun eğimi  $RT/\alpha nF$ 'ye eşittir [30]. Tersinmez sistemlerde  $a$  değeri

genellikle 0,5 olarak kabul edilmiştir. Bu durumda,  $\alpha n$  değeri 1,19, transfer olan elektron sayısı ( $n$ ) 2,38 (yaklaşık 2) olarak bulunmuştur. Buna göre fenolün Au-T3T yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme tepkimesi için Şekil 5'de verilen mekanizma önerilmiştir [32]. T3T filminin Au yüzeyine -SH grubundan tutunduğu literatürde belirtilmiştir [24].

### 3.3. Çalışma Aralığı, Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırı (Linear Range, Limit of Detection and Limit of Quantitation)

Hücreye konulan pH=1,0 HClO<sub>4</sub> destek elektrolit ortamına fenol ilaveleri yapılarak diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır (Şekil 6a). Hücredeki fenol derişimine karşı elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 6b'de verilen kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.  $1 \times 10^{-7} - 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

<sup>1</sup> derişim aralığında, Ph derişimi ve yükseltgenme pik akımı arasında doğrusal ilişki elde edilmiş olup bu doğrusal ilişki  $I(\mu A) = 0,1299 [Ph] - 0,0081$  ( $R^2 = 0,9988$ ) denklemine sahiptir.

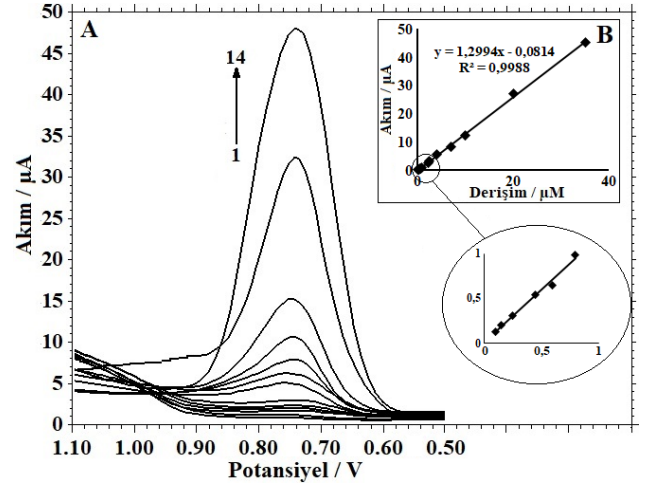
Ayrıca Au-T3T modifiye elektrodunun duyarlılığını belirlemek amacıyla, Ph tayini için gözlenebilir sınırı (LOD) ile tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Bunun için, Ph'nin en düşük derişimden başlayarak ilk pik gözleninceye kadar Ph ilavelerine devam edilmiştir. Ph'nin yükseltgenme pikinin gözleendiği ilk derişim değeri için beş ölçüm alınmıştır. Bu ölçümlerde elde edilen beş akım değerine karşılık gelen derişim değerleri belirlenmiş, standart sapma ( $S_b$ ) değerleri hesaplanmış. Ph'ye ait kalibrasyon grafiğinden (Şekil 6b) elde edilen doğrunun eğim değeri (k) kullanılarak, LOD ve LOQ değerleri Eş. 2 ve Eş. 3 yardımıyla hesaplanmıştır [24, 33].

$$C_{LOD} = \frac{3S_b}{k} \quad (2)$$

$$C_{LOQ} = \frac{10S_b}{k} \quad (3)$$

Eş. 2 ve Eş. 3 kullanılarak, Au-T3T sensörü ile Ph tayini için LOD değeri 0,012  $\mu M$ , LOQ değeri ise 0,04  $\mu M$  olarak belirlenmiştir. Au-T3T elektrodu ile Ph tayini için elde edilen çalışma aralığı ve LOD değerlerinin literatürdeki diğer çalışmaları karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Buna göre Ph tayininde Au-T3T modifiye elektrodu diğer elektrotlara kıyasla düşük LOD değerine

sahip olup, düşük derişimlerin tayinine olanak sağlamaktadır.

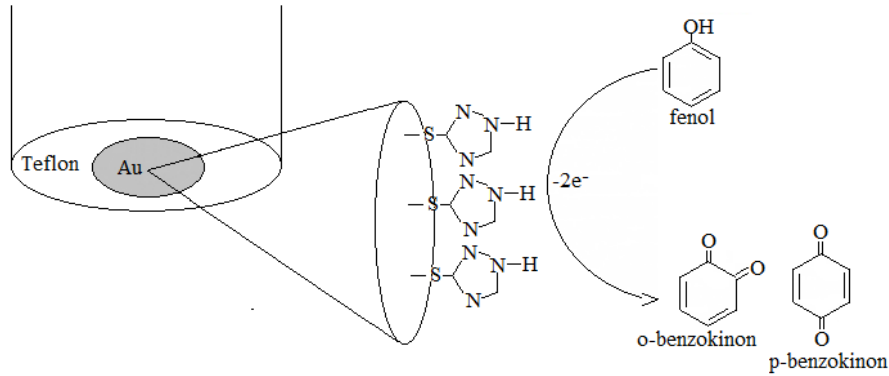


**Şekil 6.** A. pH 1,0 HClO<sub>4</sub> ortamında fenol ilaveleri ile elde edilmiş DPV ve B. Kalibrasyon grafiği, (1,0, 2. 0,1, 3. 0,15, 4. 0,25, 5. 0,45, 6. 0,60, 7. 0,80, 8. 2,2, 9. 2,5, 10,4,0, 11,7,0, 12. 10,0, 13. 20,0, 14. 36,0  $\mu mol L^{-1}$ .)

(A. The DPVs and B. Calibration graph obtained with phenol addition at pH 1.0 in HClO<sub>4</sub> solution. (1,0, 2. 0,1, 3. 0,15, 4. 0,25, 5. 0,45, 6. 0,60, 7. 0,80, 8. 2,2, 9. 2,5, 10. 4,0, 11. 7,0, 12. 10,0, 13. 20,0, 14. 35,0  $\mu mol L^{-1}$ .)

### 3.4. Tekrarlanabilirlik, Kararlılık ve Girişim Çalışmaları (Reproducibility, repeatability, stability and interference studies)

Analitik uygulamalarda kullanmak amacıyla hazırlanan modifiye yüzeyler için tekrarlanabilirlik, kararlılık ve seçicilik aranan önemli özelliklerdir [38]. Hazırlanan Au-



**Şekil 5.** Au-T3T modifiye elektrot yüzeyinde fenolün olası yükseltgenme mekanizması (Possible oxidation mechanism of phenol on the Au-T3T modified electrode surface)

**Tablo 1.** Ph tayininde Au-T3T modifiye elektrodunun başka çalışmalarıyla karşılaştırması (Comparison of proposed Au-T3T modified electrode with different modified electrodes for Ph determination.)

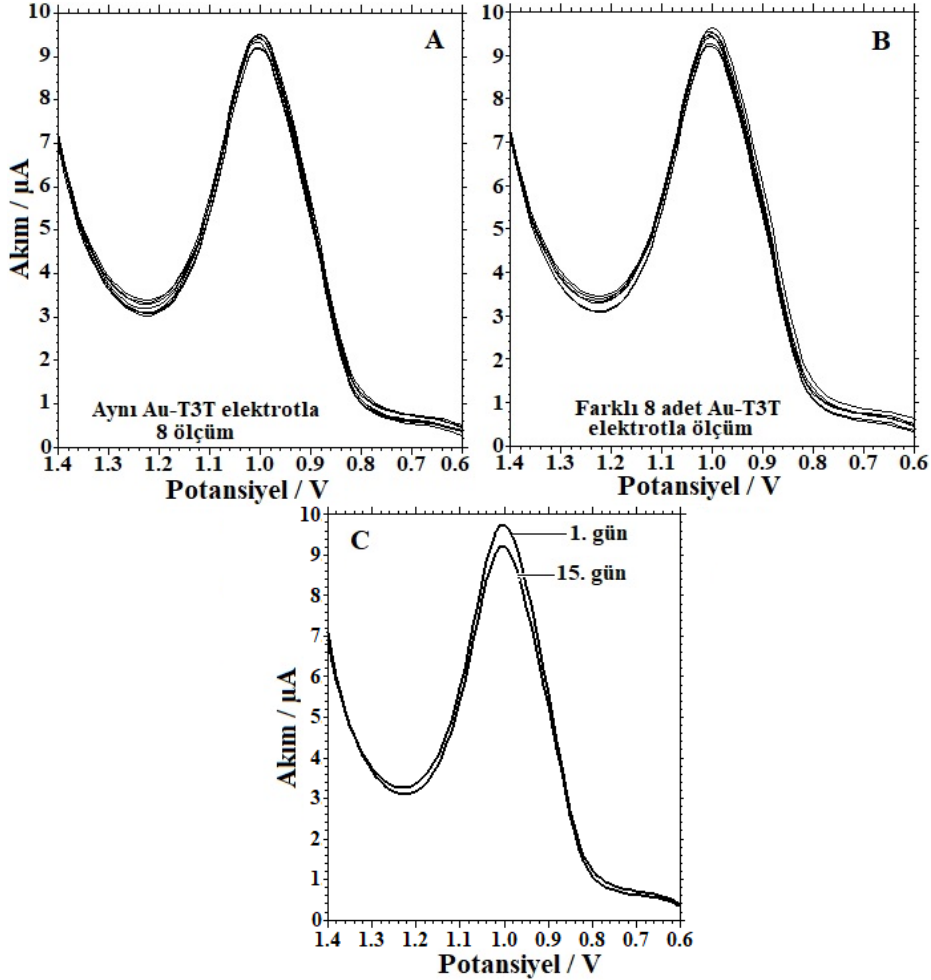
Elektrot	Çalışma aralığı ( $\mu M$ )	LOD ( $\mu M$ )	Teknik	Kaynaklar
AgNP/MWCNT/GCE	2,4–152	3,0	SWV	33
BDD	50-10000	1,8	DPV	34
(MWCNT)/(DTDAB)/(Tir)	1,5-25	1,1	CV	35
PDQCM/GPE	2,5-107,5	0,6	DPV	36
Au/MPA-Tyr	0,2-200	0,088	Amperometri	37
Au-T3T	0,1-36	0,012	DPV	Bu çalışma

T3T modifiye elektrodunun Ph tayinindeki tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Bunun için birbirinden bağımsız olarak hazırlanan sekiz tane modifiye Au-T3T elektrot ile pH 1,0 HClO<sub>4</sub> ortamında 1×10<sup>-6</sup> M Ph'nin pik akım değerleri DPV tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 7b). Pik akım değerleri için yüzde bağıl standart sapma değeri (%BSS) %3,92 olarak elde edilmiştir. Buna ilave olarak, hazırlanan tek bir Au-T3T elektrodu ile 1×10<sup>-6</sup> M Ph'nin pik akım değerleri DPV tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 7a) ve sekiz kez tekrarlanan ölçümlerden %BSS değeri %1,49 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Au-T3T elektrodunun Ph tayininde tekrarlanabilirliğinin iyi olduğunu göstermiştir. Modifiye elektrodun kararlılığının incelenmesi amacıyla, Au-T3T elektrodunun hazırlandığı gün ve bundan sonraki 15 gün oda sıcaklığında, havayla temas eder halde bekletildikten sonra 1×10<sup>-6</sup> M Ph'nin diferansiyel puls voltamogramı (Şekil 7c) alınmıştır. Au-T3T elektrodunun 15 gün beklemesinden sonra Ph'nin pik akımı %94'üne düşmüştür. Bu sonuç Au-T3T elektrodunun kararlılığının iyi olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan sensörün seçiciliğinin değerlendirilmesi için, Ph tayininde girişim yapabilecek muhtemel türlerin etkisi incelenmiştir. Bunun için 1×10<sup>-6</sup> M Ph bulunan hücreye çeşitli türler ilave edilmiş ve her bir ilave ile voltamogram alınıp Ph pikinin akımında %5'lik sapmanın meydana geldiği oranlar belirlenmiştir. Buna göre, 200 kat derişimde K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 50 kat Zn<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, 20 kat derişimde Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, 10 kat derişimde Sn<sup>2+</sup>, 5 kat derişimde p-nitrofenol ve katekol varlığı, Ph pik akımını %5 oranında değiştirmiştir. Yapılan girişim çalışması, Ph tayininde Au-T3T modifiye elektrodunun iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermiştir.

### 3.5. Sentetik ve Gerçek Numunede Ph Tayini (Determination of Ph in synthetic and real sample)

Au-T3T elektrodunun analitik performansını incelemek amacıyla hazırlanan sentetik fenol çözeltilerinde ve gerçek numune olarak alınan musluk suyunda fenol tayini yapılmıştır. Saf su içerisinde Ph derişimi 5,5 µM olacak



**Şekil 7.** pH 1,0 HClO<sub>4</sub> ortamında 1×10<sup>-6</sup> M Ph'nin A. Aynı Au-T3T elektrotla 8 kez alınan diferansiyel puls voltamogramları, B. Farklı Au-T3T elektrotla 8 kez alınan diferansiyel puls voltamogramları, C. Oda sıcaklığında, havayla temas eder halde bekletilen tek bir Au-T3T elektrotla 1. ve 15. gün alınan diferansiyel puls voltamogramları.  
(A. The DPVs of 1×10<sup>-6</sup> M phenol at pH 1.0 in HClO<sub>4</sub> solution was obtained the 8 times on the same Au-T3T electrode. B. The DPVs of 1×10<sup>-6</sup> M phenol at pH 1.0 in HClO<sub>4</sub> solution was obtained on the different eight Au-T3T electrodes. C. Differential pulse voltammograms was taken at 1st and 15th days with a single Au-T3T electrode which is kept in contact with air at room temperature.)



şekilde sentetik numune hazırlanmış ve kalibrasyon grafiği yardımıyla fenol tayin edilmiştir. %Geri kazanım ve %BSS değerleri sırasıyla 102,1 ve 1,17 olarak elde edilmiştir. Gerçek numune olarak musluk suyu alınmış ve içerisinde Ph tespit edilmemiştir. Bu nedenle musluk suyu örneğinin içine derişimi 20 µM olacak şekilde Ph ilave edilmiş ve Ph tayini DPV tekniği ve standart ekleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçek numune analizinde, %geri kazanım ve %BSS değerleri sırasıyla 97,8 ve 5,16 olarak elde edilmiştir. Sentetik ve gerçek numune analizlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmiştir. Tablo 2’de verilen sonuçlar, Au-T3T modifiye elektrodunun Ph tayini açısından iyi bir analitik performans sergilediğini göstermiştir.

**Tablo 2.** Sentetik ve gerçek numunede Ph tayini (Determination of Ph in synthetic andreal sample)

Numune	[Ph] eklenen (µM)	[Ph] bulunan (µM)	% Geri kazanım	% BSS
Sentetik Numune	5,5	5,617±0,66	102,1	1,17
Musluk suyu	20	19,56±1,01	97,8	5,16

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada, 1H-1,2,4-triazole-3-thiol (T3T) molekülü elektrokimyasal yöntemle Au elektrot yüzeyine bağlanarak yeni bir modifiye yüzey (Au-T3T) oluşturulmuştur. Hazırlanan Au-T3T modifiye elektrot ile, bir çok endüstriyel alanda atık olarak çevreye bırakılan, çevresel kaynaklarda toksik etkisi sebebiyle canlı hayatını tehdit eden ve bu nedenle tayini oldukça önemli olan fenol bileşiminin elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve voltametrik analizi gerçekleştirilmiştir. Au elektrot yüzeyinin T3T ile modifiye edilmesiyle, fenolün yükseltgenme pikinin akım değerinde 3,41 kat artış olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan Au-T3T modifiye elektrodunun Ph tayini açısından iyi bir tekrarlanabilirlik, kararlılık ve seçicilik özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Au-T3T modifiye elektrodu ile gerçek numunede Ph tayini gerçekleştirilerek iyi bir analitik performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu çalışma ile ön hazırlık gerektirmeden kullanımı mümkün olan, hazırlanması kolay, ucuz, pratik ve aynı zamanda da maliyeti düşük yeni bir çalışma yüzeyi elde edilmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Aksu Z., Yener J., Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge, *Process Biochemistry*, 33 (6), 649-655, 1998.
2. Eker G., Spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) concentrations in olive grove area soils in Bursa, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 607-616, 2017.
3. Yener J., Aksu, Z., The usage of dried activated sludge and fly ash wastes in phenol biosorption/adsorption: comparison with granular activated carbon, *J. of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Engineering, Substance and Environmental Engineering*, 34 (9), 1777-1796, 1999.
4. Çokay E., Şengül F., Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8 (2), 1-9, 2006.
5. Camcıoğlu Ş., Özyurt B., Zeybek Z., Hapoğlu H., Experimental application of one step ahead advanced pH control to water-based paint wastewater treatment, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 655-664, 2016.
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Phenol (Update). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.
7. Dede Ö. T., Sezer M., The application of Canadian water quality index (CWQI) model for the assessment of water quality of Aksu creek, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 909-917, 2017.
8. Emerson E., The condensation of aminoantipyrine. II. A new color test for phenolic compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, 8 (5), 417-428, 1943.
9. Tang G., Huang Y., Zhang T., Wang Q., Crommen J., Fillet M., Jiang Z., Determination of phenolic acids in extra virgin olive oil using supercritical fluid chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 157, 217-225, 2018.
10. Luo X., Zheng H., Zhang Z., Wang M., Yang B., Huang L., Wang M., Cloud point extraction for simultaneous determination of 12 phenolic compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence detection, *Microchemical Journal*, 137, 148-154, 2018.
11. Wei C., Huang Q. T., Hu S. R., Zhang H. Q., Zhang W. X., Wang Z. M., Zhu M., Dai P., Huang L., Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone, catechol and resorcinol at Nafion/multiwalled carbon nanotubes/carbon dots/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Electrochim Acta* 149, 237-244, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.051>
12. Kaffash A., Zare H. R., Rostami K., Highly sensitive biosensing of phenol based on the adsorption of the phenol enzymatic oxidation product on the surface of an electrochemically reduced graphene oxide-modified electrode, *Analytical Methods*, 10 (23), 2731-2739, 2018.
13. Merkyte V., Morozova K., Boselli E., Scampicchio M., Fast and simultaneous determination of antioxidant activity, total phenols and bitterness of red wines by a multichannel amperometric electronic tongue, *Electroanalysis*, 30 (2), 314-319, 2018.
14. Rocha D. P., Dornellas R. M., Cardoso R. M., Narciso L. C., Silva M. N., Nossol E., Munoz R. A., Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 701-708, 2018.

15. Gu B. X., Xu C. X., Zhu G. P., Liu S. Q., Chen L. Y., Li X. S., Tyrosinase immobilization on ZnO nanorods for phenol detection, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (1), 377-381, 2008.
16. Wang J., Wang Y., Yao Z., Liu C., Xu Y., Jiang Z., Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT nano-hybrid and its application as phenol sensor, *Materials Research Express*, 5 (7), 075003, 2018.
17. Arfin T., Rangari S. N., Graphene oxide-ZnO nanocomposite modified electrode for the detection of phenol, *Analytical Methods*, 10 (3), 347-358, 2018.
18. Caetano F. R., Carneiro E. A., Agustini D., Figueiredo-Filho L. C. S., Banks C. E., Bergamini M. F., Marcolino-Junior L. H., Combination of electrochemical biosensor and textile threads: A microfluidic device for phenol determination in tap water, *Biosensors and Bioelectronics*, 99, 382-388, 2018.
19. Arslan H., Şenarşlan D., Çevrimli B. S., Zengin H., Uzun D., Arslan F., Preparation of carbon paste electrode containing polyaniline-activated carbon composite for amperometric detection of phenol, *Bulgarian Chemical Communications*, 50 (1), 16-20, 2018.
20. Asan G., Çelikkan H., Electrochemical analysis of ascorbic acid with MoS<sub>2</sub> based electrode, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 617-625, 2017.
21. Calam T. T., Hasdemir E., Application of 1, 6-hexanedithiol and 1-hexanethiol self-assembled monolayers on polycrystalline gold electrode for determination of Fe (II) using square wave voltammetry, *Gazi University Journal of Science*, 31 (1), 53-64, 2018.
22. Uzun D., Aktan E., Özdemir Ö. G., Hasdemir E. Theoretical study of the structure and tautomerism of an asymmetric diimine Schiff base, preparation and characterization of its modified electrode. *Gazi University Journal of Science*, 30 (4), 124-138, 2017.
23. Uzun D., Gündüzalp A. B., Hasdemir E., Selective determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid by N, N'-bis (indole-3-carboxaldimine)-1, 2-diaminocyclohexane thin film modified glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 68-76, 2015.
24. Calam T. 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, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99 (13), 1298-1312, 2019. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1619716>.
25. Danyıldız Z., Uzun D., Calam T. T., Hasdemir E., A voltammetric sensor based on glassy carbon electrode modified with 1H-1, 2, 4-triazole-3-thiol coating for rapid determination of trace lead ions in acetate buffer solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 805, 177-183, 2017.
26. Karabiberoglu Ş. U., Koçak Ç. C., Voltammetric determination of vanillin in commercial food products using overoxidized poly (pyrrole) film-modified glassy carbon electrodes, *Turkish Journal of Chemistry* 42 (2), 291-305, 2018.
27. Wu W., Yang L., Zhao F., Zeng B., A vanillin electrochemical sensor based on molecularly imprinted poly (1-vinyl-3-octylimidazole hexafluoride phosphorus)- multi-walled carbon nanotubes@ polydopamine-carboxyl single-walled carbon nanotubes composite, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 481-487, 2017.
28. Barsan M. M., Pinto E. M., Brett C. M., Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors, *Electrochimica Acta*, 53 (11), 3973-3982, 2008.
29. Nazari M., Kashanian S., Moradipour P., Maleki N., A novel fabrication of sensor using ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic nanofibers to simultaneously detect catechol and hydroquinone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 812, 122-131, 2018.
30. Laviron E., The use of linear potential sweep voltammetry and of ac voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 100, 263-270, 1979.
31. Chen C., Chen W., Qian L., Gao Z., Determination of catechol by cetyltrimethylammonium bromide functionalized graphene modified electrode, *Advances in Sciences and Engineering*, 10 (1), 1-1, 2018.
32. Nady H., El-Rabiei M. M., El-Hafez G. A., Electrochemical oxidation behavior of some hazardous phenolic compounds in acidic solution, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26 (3), 669-678, 2017.
33. Goulart L. A., Gonçalves R., Correa A. A., Pereira E. C., Mascaro L. H. Synergic effect of silver nanoparticles and carbon nanotubes on the simultaneous voltammetric determination of hydroquinone, catechol, bisphenol A and phenol, *Microchimica Acta*, 185 (1), 12, 2018.
34. Zhao G. H, Tang Y. T, Liu M. C., Lei Y. Z., Xiao X. E., Direct and simultaneous determination of phenol, hydroquinone and nitrophenol at borondoped diamond film electrode, *Chinese Journal of Chemistry*, 25, 1445-1450, 2007. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790267>
35. Hashemnia S., Khayatizadeh S., Hashemnia M., Electrochemical detection of phenolic compounds using composite film of multiwall carbon nanotube/surfactant/tyrosinase on a carbon paste electrode, *J. Solid State Electrochem.*, 16:473-479, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1355-2>
36. Shahbakhsh M., Noroozifar M., Poly (dopamine quinone-chromium (III) complex) microspheres as new modifier for simultaneous determination of phenolic compounds, *Biosensors and Bioelectronics*, 102, 439-448, 2018.
37. Campuzano S., Serra B., Pedrero M., Villena F. J. M., Pingarrón J.M., Amperometric flow-injection determination of phenolic compounds at self-assembled monolayer-based tyrosinase biosensors, *Analytica Chimica Acta*, 494, 187-197, 2003.
38. Tatli F., Uzun D., Calam T. T., Gündüzalp A. B., Hasdemir E., Preparation and characterization of 3-[(1H-1, 2,4-triazole-3-ylimino) methyl] naphthalene-2-ol film at the platinum surface for selective voltammetric determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid, *Surface and Interface Analysis*, 51 (4), 475-483, 2019.