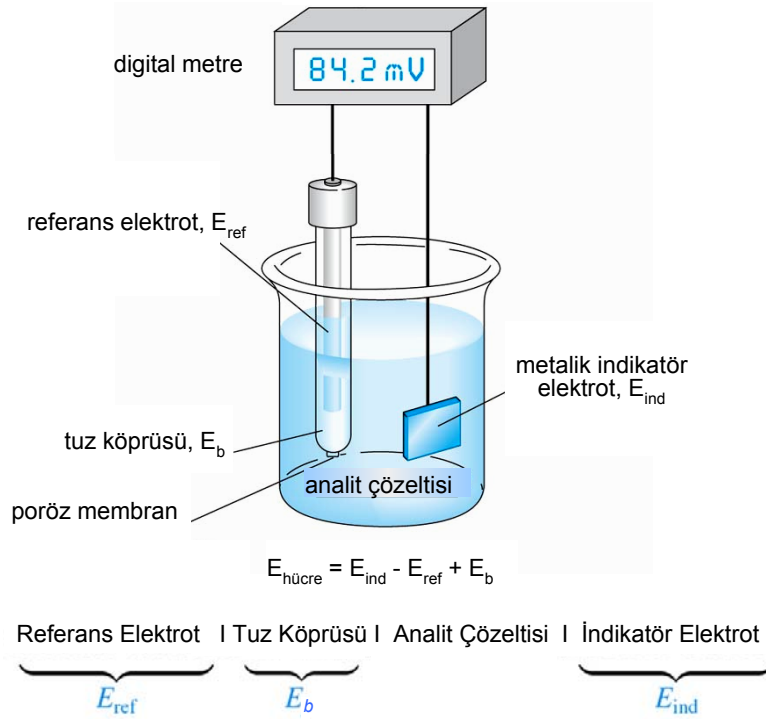


ELEKTROTLAR

İNDİKATÖR ELEKTROTLAR

Ref. Enstrümantal Analiz, Referans Elektrotlar

Potansiyometrik ölçmelerde bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve bir potansiyel ölçme düzeneğine gereksinim vardır. İşlemde, önemli miktarda akım çekilmeksizin elektrokimyasal hücrelerin potansiyeli ölçülür. Uygulama alanları arasında, son nokta tayinine dayanan titrasyonlar, iyon seçici membran elektrotlarla iyon tayinleri, pH ölçme ve K_a , K_b , K_{sp} gibi termodinamik denge sabitleri tayini sayılabilir.



?? ? ? 15? ? ? .ppt[7926 KByte] - Anal Chem
Lecture Note ...

Şekil-1: Potansiyometrik analiz için tipik bir hücre (analitik metotların çoğunda bağlantı potansiyeli E_b ihmal edilecek kadar küçüktür.)

Referans elektrotlar, elektrot potansiyeli doğru olarak bilinen bir yarı hücredir. E_{ref} , çözeltideki analit konsantrasyonundan veya diğer iyonlardan etkilenmez. Daima sol-el elektrodu olarak kullanılırlar. Örneğin,

- kalomel elektrot, $Hg | Hg_2Cl_2 (doy.), KCl (x M) ||$
- gümüş / gümüş klorür elektrot, $Ag | AgCl (doy.), KCl (x M) ||$

İndikatör elektrotlar, analite göre uygun responsta seçilen ve analit aktivitesini saptayan elektrotlardır.

Tuz köprüsü, analit çözeltisindeki komponentlerin referans elektroda karışmasını önlemek amacıyla kullanılan bir köprüdür; her iki ucunda sıvı bağlantısı boyunca bir potansiyel doğar. Tuz köprüsü için ideal bir elektrolit potasyum klorürdür; çünkü, K^+ ve Cl^- iyonlarının hareketlilikleri hemen hemen eşittir.

Potansiyometrik ölçmelerde kullanılan indikatör elektrotlar iki grupta toplanır:

1. Metalik elektrotlar:

- Birinci dereceden elektrotlar
- İkinci dereceden elektrotlar
- İnert redoks elektrotlar

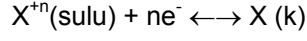
2. Membran elektrotlar; bu tipteki elektrotlara "özel" veya "iyon seçici" elektrotlar da denir.)

1. Metalik İndikatör Elektrotlar

1.1. Katyonlar İçin Birinci-Dereceden Elektrotlar

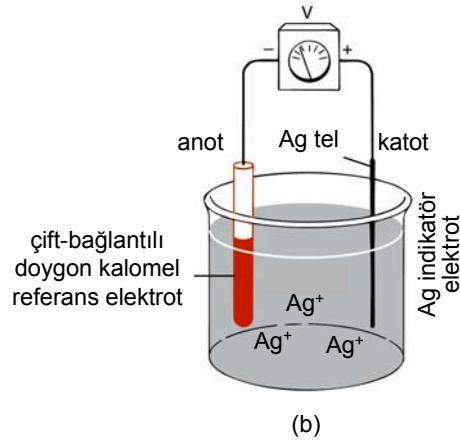
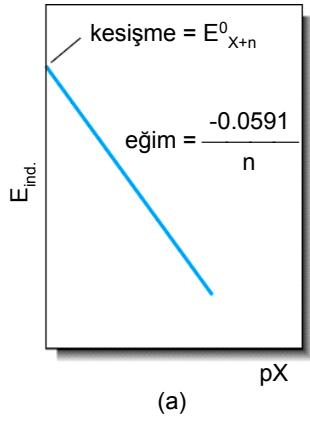
Elektrot metali ile aynı cins katyonun tayininde birinci-dereceden bir elektrot kullanılır. Gümüş, bakır, civa, kurşun ve kadmiyum gibi bazı metaller kendi iyonları ile tersinir yarı-reaksiyonlar verebilirler ve birinci-dereceden elektrot olmaya uygundur. Tersine, diğer metaller indikatör elektrot için uygun değildirler; bunlar kristal deformasyonu veya gerilme ile yapılarının değişmesi ve yüzeylerinin oksit tabakasıyla kaplanması nedenleriyle kararlı bir potansiyel göstermezler. Demir, nikel, kobalt, tungsten ve krom bu gruptaki metaller arasında sayılabilirler.

Analitle doğrudan dengeye ulaşır. $M | M^{+n}$ veya, $X | X^{+n}$



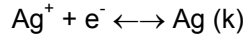
$$E_{\text{ind.}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{X^{+n}}$$

Şekil-(a)'da görüldüğü gibi, potansiyel log konsantrasyonla doğrusal olarak değişir, indikatör elektrot katottur, ölçmeler teorik olarak kararlı halde -sıfır akım-yapılır.



???.??. 15??.??. .ppt[7926
KByte] - Anal Chem Lecture Note

Ag^+ iyonlarının konsantrasyonunu ölçmek için gümüş ve kalomel elektrotların kullanıldığı bir hücre Şekil-(b)'de gösterilmiştir.



$$E^0 = 0.799 \text{ V}$$

$$E_{\text{ind.}} = 0.799 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{Ag^+}$$

$$E_{\text{ind.}} = 0.799 + 0.0591 \log [Ag^+]$$

$$E^0_{\text{ref.}} = 0.241 \text{ V (SCE)}$$

$$E = 0.558 + 0.0591 \log [Ag^+]$$

1.2. Anyonlar İçin İkinci-Dereceden Elektrotlar

Bir metal elektrot, katyonu ile az çözünen bir çökelek veya kararlı bir kompleks oluşturan anyonlara karşı da dolaylı olarak duyarlıdır. İlk durum için çözelti çözünebilen tuzla bir miktar doyurulur.

Analitle dolaylı olarak dengeye ulaşır.



a. Gümüş-gümüş iyodür elektrodu (AgI):

Bir gümüş elektrodun potansiyeli, gümüş iyodür ile doyurulmuş iyodür iyonu çözeltisinin konsantrasyonunu doğru olarak gösterir. Burada elektrodun davranışı



denklemlerle açıklanabilir. Bu yarı-reaksiyondaki elektrot potansiyeli ve anyon konsantrasyonu arasındaki ilişki Nerst denklemleriyle bulunur

$$E = -0.151 - 0.0591 \log [\text{I}^-]$$

$$E = -0.151 + 0.0591 \text{pI}$$

pI, iyodür iyonu konsantrasyonunun (-) logaritmasıdır. İyodür iyonu için indikatör olarak çalışan bu gümüş elektrodu "ikinci dereceden" bir elektrottur; çünkü konsantrasyonunu ölçtüğü iyonun elektron transferi ile ilişkisi yoktur.

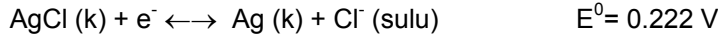
Potansiyometrik ölçmeler çoğunlukla p fonksiyonu denilen bir parametre ile tanımlanır. p fonksiyonu konsantrasyonun küçük ve pozitif bir sayı ile gösterilmesini sağlar. Örneğin, kalsiyum iyonu konsantrasyonu 2.00×10^{-6} M olan bir çözelti için,

$$\text{pCa} = -\log (2.00 \times 10^{-6}) = 5.699$$

yazılabilir.

Kalsiyum konsantrasyonu yükseldikçe p fonksiyonu azalır. (Burada konsantrasyon üç haneli [2.00] verildiği için pCa değeri de tam sayıdan sonra üç hane olacak şekilde hesaplanır.)

b. Gümüş-gümüş klorür elektrodu (AgCl):

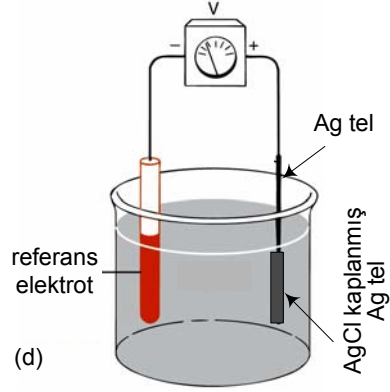
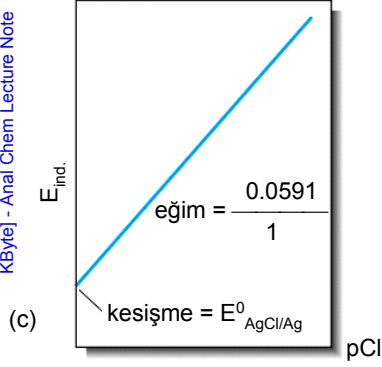


$$E_{\text{ind.}} = E^0 - \frac{0.0591}{1} \log [\text{Cl}^-] \quad (\text{Şekil-c})$$

Klorür iyonlarının konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan gümüş / gümüş klorür elektrodu Şekil (d)'de gösterilmiştir.

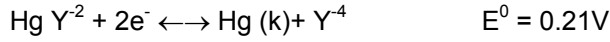
$$E_{\text{ind.}} = 0.222 - \frac{0.0591}{1} \log a_{\text{Cl}^-} \quad E_{\text{ind.}} = 0.222 + 0.0591 \text{pCl}$$

?? ? ? 15? ? ? .ppt[7926
KBytel] - Anal Chem Lecture Note



c. Civa Elektrodu

EDTA anyonu Y^{4-} 'ün konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan önemli bir ikinci-dereceden elektrot civa elektrodudur. Elektrot işleminin yarı-reaksiyonu:



Reaksiyonun Nerst denklemi,

$$E = 0.21 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[Hg Y^{2-}]} \text{ dir.}$$

Bu elektrot sistemini kullanmak için, çözeltiliye başlangıçta az miktarda HgY^{2-} (kararlı civa-2 EDTA kompleksi) ilave edilmelidir. Kompleks çok kararlıdır (HgY^{4-} için $K_{ol} = 6.3 \times 10^{21}$); böylece Hg^{+2} iyonlarına disosiyasyon çok yavaş olduğundan geniş bir Y^{4-} konsantrasyon aralığında çözeltinin konsantrasyonu değişmeden kalır. Bu bakışla yukarıdaki eşitlik yeniden düzenlenebilir.

$$E = K - \frac{0.0591}{2} \log [Y^{4-}] = K + \frac{0.0591}{2} pY^{4-}$$

$$K = 0.2 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[Hg Y^{4-}]}$$

Bu ikinci dereceden elektrot, EDTA titrasyonlarının dönüm noktalarını saptamada uygundur.

1.3. Redoks Sistemleri için İndikatör Elektrotları

Platin veya altından hazırlanan elektrotlar yükseltgenme-indirgenme sistemleri için indikatör elektrotları olarak çalışır. Bir elektrot inert ise açığa çıkardığı potansiyel, bu elektrodun daldırılmış olduğu çözeltinin sadece yükseltgenme-indirgenme sisteminin potansiyeline bağlıdır.

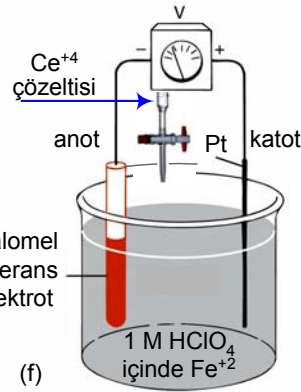
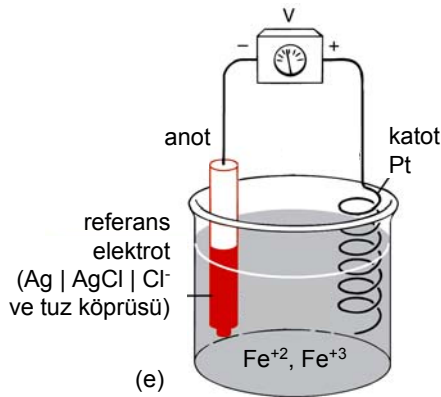
a. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları içeren bir çözeltideki reaksiyon, Şekil (e)

$Ag(k) | AgCl(\text{doygun}), KCl(xM) || Fe^{+2}, Fe^{+3} | Pt$



$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{indikaör}} - E_{\text{referans}}$$

$$E_{\text{hücre}} = \left(0.770 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}\right) - \left(0.222 - \frac{0.0591}{1} \log [Cl^-]\right)$$

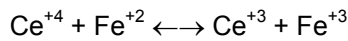


?? ? ? 15? ? ? .ppt[7926
KByte] - Anal Chem Lecture Note

b. Ce^{+4} 'ün standart madde olarak bulunduğu bir titrasyon:

Burada platin elektrot indikatör elektrot olarak iş görür. Şekil (f)

Ce^{+3} ve Ce^{+4} iyonları içeren bir çözeltideki, reaksiyon,



Pt elektrotta indikatör yarı-reaksiyonlar,



Platin elektrotun potansiyeli:

$$E = E^0 - 0.0591 \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}$$

2. Membran İndikatör Elektrotlar

Uzun yıllar pH ölçümü, hidrojen iyonu konsantrasyonları farklı iki çözeltiyi birbirinden ayıran ince bir cam membran boyunca oluşan potansiyeli ölçerek yapılmıştır. Olay ilk önce Cremer tarafından ortaya atılmış, daha sonra pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır; sonuçta cam membranların pH'a karşı hassasiyeti ve seçiciliği detayları ile açıklanmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarla membran elektrotlar iki düzineden fazla iyonun doğrudan potansiyometrik tayinle saptanmasında kullanılabilir duruma getirilmiştir; K^{+} , Na^{+} , Li^{+} , F^{-} ve Ca^{+2} bu iyonlardan bazılarıdır.

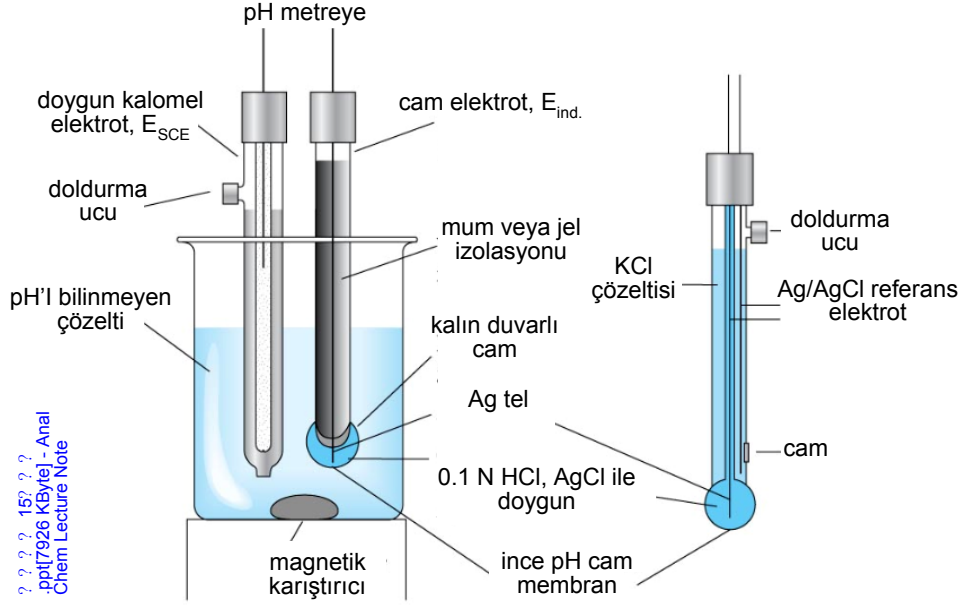
Membran elektrotlar, membranın bileşimine göre dört sınıfta toplanabilir:

- Cam membran pH elektrotlar
- Sıvı-membran elektrotlar
- Katı-hal veya çökelti elektrotları
- Gaz-duyar membran elektrotlarıdır.

2.1. pH Ölçümleri İçin Cam Elektrot

Şekil-2'de pH ölçümlerinde kullanılan modern bir hücre görülmektedir. Hücre, pH'ı ölçülecek çözeltiye daldırılmış ticari kalomel ve cam elektrotlardan oluşmuştur.

Kalomel referans elektrot, kalomel elektrotlardan herhangi biri olabilir. Cam elektrot ince, pH'a karşı hassas bir cam uç kısmın, kalın bir cam tüpün ucuna kaynatılmasıyla hazırlanmıştır. Böylece elde edilen hazne, gümüş klorür ile doymun hidroklorik asit çözeltisiyle (genellikle 0.1M) doldurulur. Çözeltiye gümüş bir tel daldırılır ve bir kablo ile potansiyel-ölçme cihazının bir ucuna bağlanır; kalomel elektrot da cihazın diğer ucuna bağlanır.



Şekil-2: pH ölçmek için kullanılan tipik bir elektrot sistemi

Buradaki önemli husus hücrede iki referans elektrot bulunması ve bunların potansiyellerinin sabit ve pH'a bağımlı olmamasıdır; referans elektrotlardan biri çözeltiye daldırılmış olan kalomel elektrot, diğeri ise cam elektrodun içinde bulunan fakat pH'a karşı hassas olmayan gümüş/gümüş klorür elektrodudur. Gerçekte pH değişikliklerini algılayan, elektrodun ucunda bulunan ince membrandır.

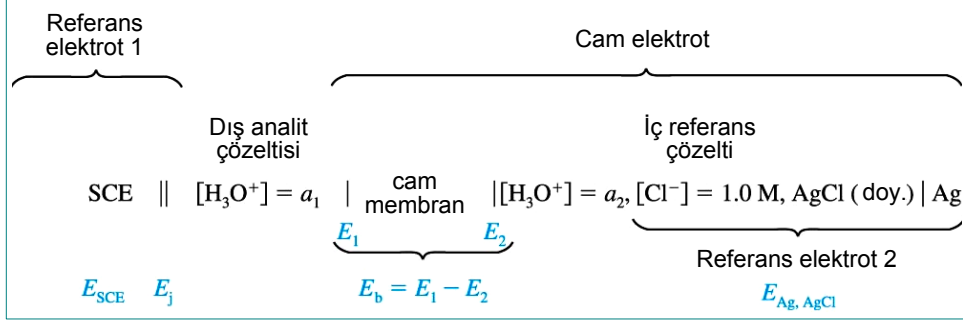
Şekil-2'de görülen hücrenin şematik diyagramı Şekil-3'de verilmiştir. Böyle bir hücrenin 25 °C'deki potansiyeli E'nin, membranın her iki tarafındaki hidrojen iyonu aktiviteleri a_1 ve a_2 'ye bağımlı olduğu deneysel olarak bulunmuştur.

$$E = Q + 0.0591 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

Q sabitini dört potansiyel belirler.

$$Q = E_{Ag,AgCl} - E_{SCE} + E_b + E_a$$

Burada $E_{Ag,AgCl}$ ve E_{SCE} iki referans elektrodun potansiyelleri, E_b tuz köprüsü boyunca oluşan bağlantı potansiyeli, E_a "asimetri potansiyel" dir.



Şekil-3: pH ölçmek için kullanılan cam/kalomet elektrodun şematik anlatımı

Pratikte iç çözeltinin hidrojen iyonu aktivitesi a_2 belirlenmiştir ve sabittir ve,

$$E = L + 0.0591 \log a_1 = L - 0.0591 \text{ pH} \quad (2)$$

yazılabilir. L, Q ile a_2 logaritmik fonksiyonunu içeren yeni bir sabittir.

İlke olarak, pH ölçümü süresince, E_{SCE} , $E_{Ag, AgCl}$, E_b ve E_a potansiyelleri sabittir. Bu nedenle E deki pH'a bağımlı değişiklikler cam membrandan ileri gelir. a_1 ve a_2 birbirinden farklı değerler olduğu zaman membranın iki yüzeyi arasındaki potansiyel de $V_1 - V_2$ kadar farklı olur. Bu farkın gözlenebilmesi ise ancak iki referans elektrotla sağlanabilir.

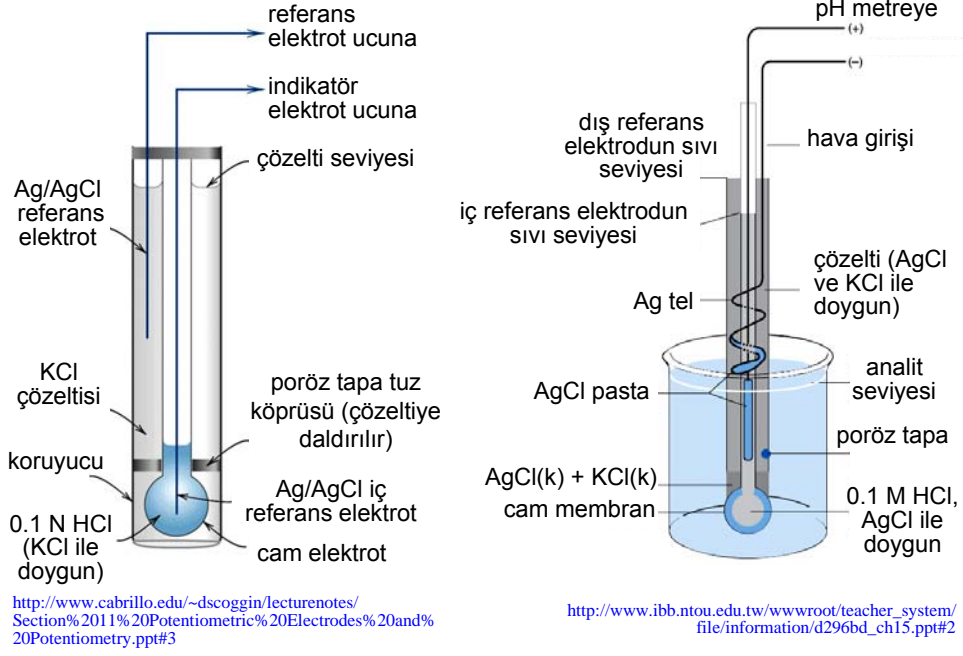
Cam kombinasyon elektrodun kullanıldığı hücreler:

Tipik bir cam kombinasyon elektrot, hem cam ve hem de referans elektrot olarak çalışır. Şekil-4'de görüldüğü gibi, kombinasyon elektrotta aynı gövde içinde cam membran ve gümüş/gümüş klorür referans elektrot bir arada bulunur. Cam elektrot pH'ı bilimeyen çözeltiye daldırılır, poröz tapa sıvı seviyesinin altında kalır. İki gümüş elektrot cam membran boyunca oluşan voltajı ölçer.

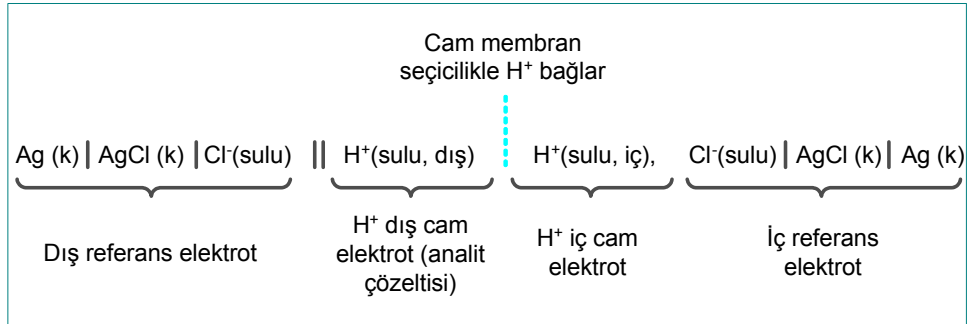
Cam kombinasyon elektrodun kullanıldığı pH metrede membran potansiyeli:

$$E = K - b (0.00591) \log \frac{a_{iç}}{a_{dış}}$$

K: asimetri potansiyeli, b: elektromotiv verim (~ 1.00), a: H^+ aktivitesidir.



Şekil-4: Tipik cam kombinasyon elektrotlar



Şekil-5: pH ölçmek için kullanılan bir kombinasyon elektrodun şematik tanımı

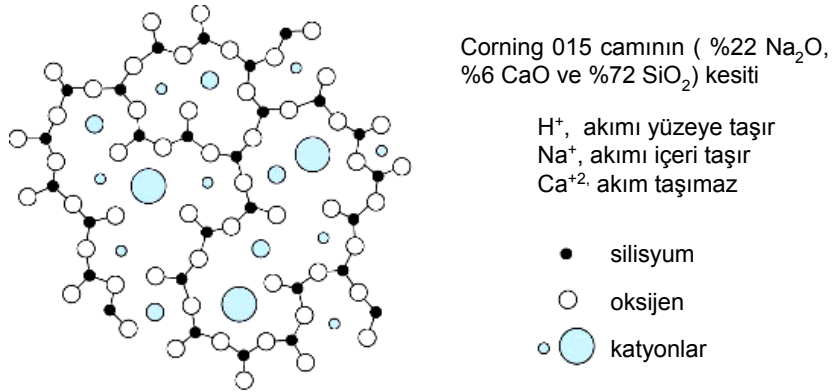
İç ve dış gümüş/gümüş klorür elektrotlar arasındaki potansiyel farkı her bir elektrot kompartımanındaki klorür konantrasyonuna ve cam membran üstündeki potansiyel farkına bağlıdır.

Her bir kompartımandaki $[Cl^-]$ ve cam membrandaki $[H^+]$ sabittir; burada sadece cam membranın dışındaki analit çözeltisinin pH'ı değişkendir.

a. Cam Membranların Bileşimi

Camın bileşiminin, membranların protonlara ve diğer katyonlara karşı olan hassasiyeti üzerindeki etkileri geniş olarak incelenmiş ve uygun bileşimler belirlenmiştir.

Corning 015 camı (%22 Na_2O , %6 CaO ve %72 SiO_2) yıllardır bu amaçla kullanılabilmektedir. Bu camdan yapılan membran pH 9a kadar hidrojen iyonuna mükemmel bir seçicilik gösterir, daha yüksek pH değerlerinde ise ortamda bulunabilecek sodyum ve diğer alkali iyonlara karşı da bir dereceye kadar duyar olmaya başlar.



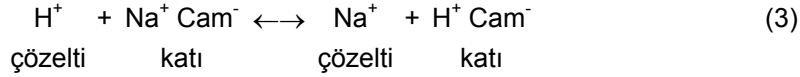
Şekil-6: Cam pH elektrotta kullanılan silikat camın yapısı

b. Cam Membranların Hidratasyonu

Cam membranların yüzeylerinin pH a karşı aktif olması için hidratasyon (nemlenme) gerekir. Nemlendirilemeyen pyreks ve quartz camlar pH ölçme özelliği içermezler. Corning 015 camı bile bir kurutucu ile birarada bekletilerek nemi giderildiğinde pH'a karşı duyarlılığını kaybeder; ancak su içinde birkaç saat bekletildikten

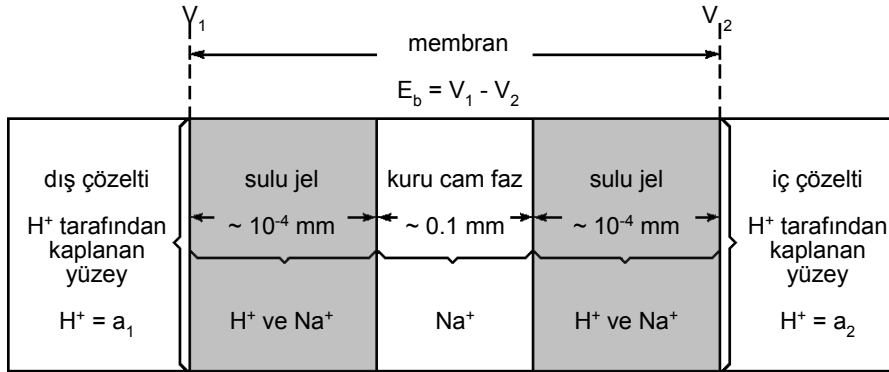
sonra hassas özelliği tekrar ortaya çıkar. Nemlenmede, her cm^3 camın yaklaşık 50 mg su absorblaması gerekir.

pH-duyar bir cam membranının nemlenmesinin, kimyasal bir reaksiyonla ilişkili olduğu deneysel olarak saptanmıştır; camdaki bazı katyonlar, çözeltideki protonla yer değiştirirler. Bu değişme tek değerli iyonlarla olur, silikat yapısında bulunan iki veya üç değerli iyonlar çok daha kuvvetli bağlıdırlar. İyon-değiştirme reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır.



Burada Cam^- , camdaki bağlı katyon grubunu tanımlar. Bu işlemin denge sabiti, hidrojen iyonlarının silikat örgüsü içine girebilme yeteneğini belirtir; sonuç olarak iyice nemlendirilmiş bir membranın yüzeyinde $10^{-4} - 10^{-5}$ mm kalınlığında bir silisik asit jel tabakası bulunur.

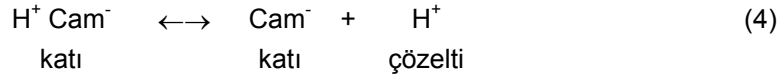
Yüksek alkali ortamlar dışındaki tüm ortamlarda jelin iç kısımlarına doğru gidildikçe protonların sayısı azalırken sodyum iyonlarının sayısı artar. Bir cam membranının iki yüzeyinin şematik tanımı Şekil-7'de görülmektedir.



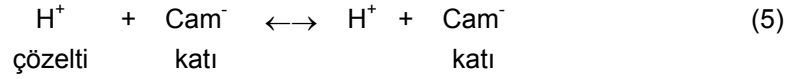
Şekil-7: İyice nemlendirilmiş bir cam membranın şematik tanımı (üç iç fazın boyutları skalalı değildir)

c. Cam Membranların Elektrik Direnci

Tipik bir ticari cam elektrodun membran kalınlığı 0.03-0.1 mm, elektrik direnci 50-500 MΩ aralığındadır. Membran boyunca akım iletimi tek değerlikli katyonların göç etmesinden ileri gelir. Her bir çözelti boyunca olan yük hareketi protonların transferi ile ilgilidir; göç yönü bir yüzeyde camdan çözeltiliye, diğer yüzeyde çözeltiliden cama doğrudur ve aşağıdaki eşitliklerle gösterilir.



ve,

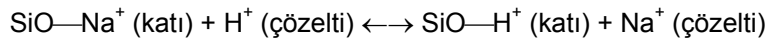


Bu iki dengenin durumu iki çözeltildeki hidrojen iyonu konsantrasyonları ile belirlenir. Konsantrasyon değiştiğinde, daha büyük disosiyasyonun olduğu yüzey diğer yüzeye göre negatif olacaktır. Böylece büyüklüğü, membranın iki tarafındaki hidrojen iyonu konsantrasyonları farkına bağlı bir potansiyel doğar. Potansiyometrik pH ölçümünde analitik parametre olan işte bu potansiyeldir.

İki silisik jel tabakaları arasındaki iletme, H ve Na iyonlarının göç etmeleriyle olur. Membranın kuru merkez bölgesinde bu işlevi sadece Na iyonu yapar.

d. Cam Potansiyelinin Teorisi

pH elektrodunun çalışması, hidratlanmış bir tabakanın yüzeyinde iyon değiştirme olayına dayanır. Bir pH cam elektrodun membranı, kimyasal olarak bağlı Na₂O ve SiO₂ den oluşur. Elektrot kullanıma hazırlanırken önce su içine daldırılır; bu işlemden membranın dış yüzeyi hidratlanır, sodyum iyonları çözeltildeki protonlarla yer değiştirir.



Protonlar serbestçe hareket ederler ve diğer iyonlarla yer değiştirirler.

Bir cam membranda açığa çıkan potansiyel "sınır" ve "difüzyon potansiyeli" olarak iki tip potansiyelden oluşur; bunlardan sadece birincisi pH'dan etkilenir.

Bir cam elektrot membranının sınır potansiyeli her bir jel-çözelti yüzeyleri arasında oluşan iki potansiyelin bileşimidir.

Şekil-7'de, V_1 dış çözelti ile jel arasındaki yüzeyde ve V_2 jel ile iç çözelti yüzeyi arasındaki potansiyel ise, membranın sınır potansiyeli E_b aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$E_b = V_1 - V_2 \quad (6)$$

V_1 potansiyeli, dış çözelti ve jel yüzeyi üzerindeki hidrojen iyonu aktiviteleri ile belirlenir; bu değer, denklem(4) deki reaksiyonun yürüme kuvvetinin bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Aynı şekilde V_2 potansiyeli iç çözelti ve temasta bulunduğu jel yüzeyi üzerindeki hidrojen iyonu aktivitesi ile saptanır; bu değer de denklem(5)'de verilen reaksiyonun yürüme kuvvetinin bir ölçüsüdür.

Termodinamik yönden incelendiğinde V_1 ve V_2 'nin her bir yüzeydeki hidrojen iyonu ile olan ilişkileri aşağıdaki ifadelerle verilir.

$$V_1 = j_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a'_1} \quad (7)$$

$$V_2 = j_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a'_2} \quad (8)$$

R, T ve F bilinmektedir. a_1 ve a_2 membranın her iki tarafındaki çözeltilerin hidrojen iyonu aktiviteleridir; a'_1 ve a'_2 ise iki çözelti ile bağlantı halinde bulunan her bir jel tabakasındaki hidrojen iyonu aktiviteleridir.

Eğer iki jel yüzeyinde protonun ayrıldığı yer sayısı aynı ise j_1 ve j_2 sabitleri birbirine eşit olur; keza jel fazlarındaki a'_1 ve a'_2 de, yüzeydeki tüm orjinal sodyum iyonları protonlarla yer değiştireceğinden dolayı birbirine eşit olur (denklem 3 sağa kayar). Bu eşitlikler denklem(7) ve (8)'de yerine konularak denklem(6) dan aşağıdaki ifade çıkarılır.

$$E_b = V_1 - V_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (9)$$

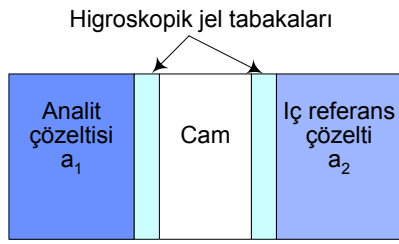
Buna göre, iki jel yüzeylerinin birbiri ile aynı olması halinde sınır potansiyeli E_b , sadece membranın her iki tarafında bulunan çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktivitelerine bağlıdır. Bu aktivitelerden biri olan a_2 sabit tutulursa, denklem(9) aşağıdaki basit şekle dönüşür ve potansiyel dış çözeltilerdeki hidrojen iyonu aktivitesinin bir ölçüsü olur.

$$E_b = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad (10)$$

Sınır potansiyeline ilave olarak, her iki jel tabakasında da çok bilinen "difüzyon potansiyeli" doğar. Bunun kaynağı, membrandaki hidrojen ve alkali-metal iyonlarının hareketlilikleri arasındaki farktır. İki çözelti-jel yüzeyi birbirinin aynısı ise, oluşan iki difüzyon potansiyeli de birbirine eşittir, ancak işaretleri farklıdır. Bu koşullar altında net difüzyon potansiyeli sıfırdır ve membran boyunca oluşan emk sadece, denklem(10)'da verilen sınır potansiyeline bağlı olur.

e. Asimetri Potansiyeli

Şekil-7'de görülen membranların her iki tarafına aynı çözeltiler ve aynı elektrotlar konulursa $V_1 - V_2 = 0$ olmalıdır. Ancak deneysel olarak küçük bir potansiyelin varlığı saptanmıştır; buna "asimetri potansiyeli" denir. Cam elektrodun asimetri potansiyeli zamanla çok yavaş değişir.



$$E_m = V_1 - V_2 = (RT/F) \ln a_1 - (RT/F) \ln a_2$$

$$= E_{\text{asym}} + 0.05916 \log (a_1/a_2)$$

$$a_1 = \text{sabit se,}$$

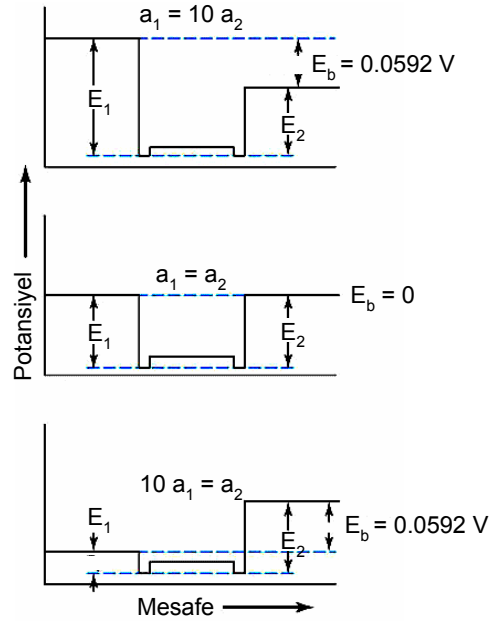
$$E_m = K + 0.05916 \log a_1$$

$$E_m = K - 0.05916 \text{ pH}$$

Standardizasyon:

pH = 7.00 ise, $E = 0$ V.

pH = 4.00 ise, $E = 59.16$ mV/pH



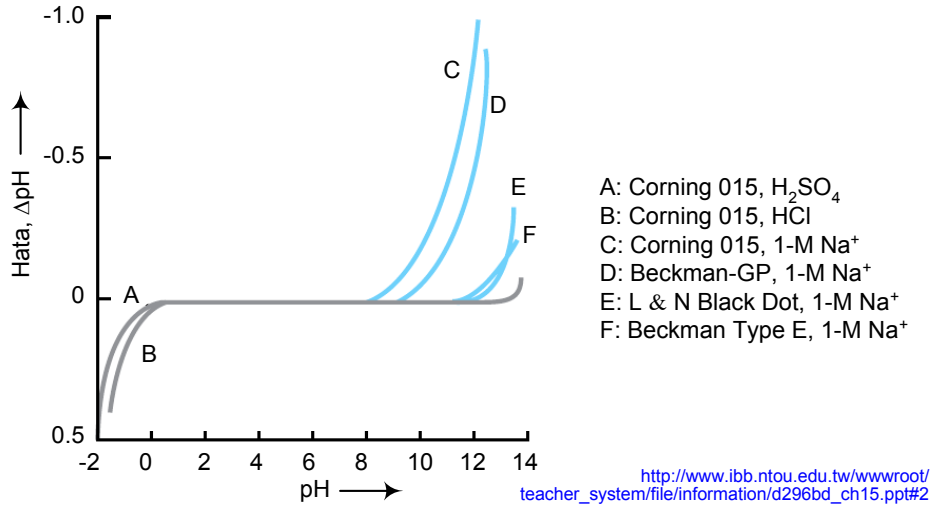
http://chem.qc.cuny.edu/~jliu/Liu_page/attachments/chem341.3/chem341_16_chp23_handout.ppt#1

Şekil-8: Bir cam membranda potansiyel profili (referans elektrodun potansiyelleri gösterilmemiştir)

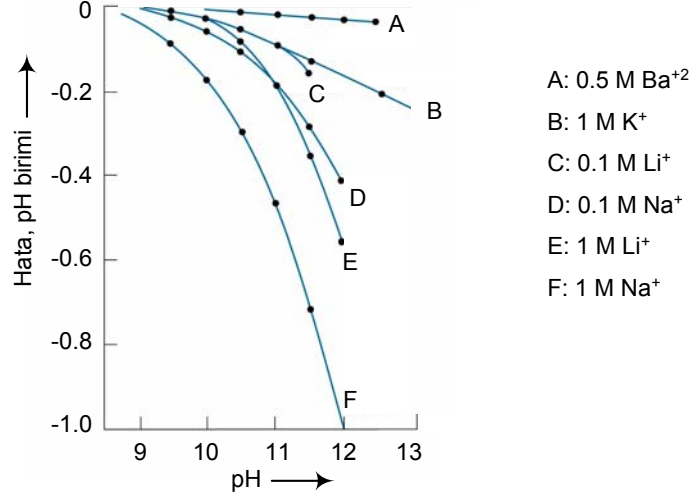
Asimetri potansiyelinin nedenleri pek iyi bilinmemektedir; bilinen bazı etkenler, membranın üretimi sırasında iki yüzey arasında oluşabilecek gerginlik, yüzeylerin mekanik ve kimyasal davranışları ve kullanım sırasında dış yüzlerin kirlenmesidir. Asimetri potansiyelinin pH ölçmesindeki etkisi elektrodun pH'ı bilinen standart bir tampona karşı sık sık kalibre edilmesiyle yok edilebilir.

f. Alkali Hatası

pH'in 9 veya daha yüksek olduğu çözeltilerde bazı cam membranlar sadece hidrojensiyonunun değil, aynı zamanda alkali-metal iyonlarının konsantrasyon değişikliklerini de algırlar. Dört tip cam membran için saptanan hatalar Şekil-9'da gösterilmiştir. Eğrilerin her birinde sodyum iyonu konsantrasyonu 1 M olarak aynı düzeyde tutulmuş, pH değeri değiştirilmiştir. Yüksek pH'da pH hatası negatiftir, bu durum elektrodun yüksek pH larda protonu olduğu kadar sodyum iyonlarını da algıladığını gösterir. Bu gözlem farklı sodyum iyonu konsantrasyonlarındaki çözeltilerde elde edilen verilerle ispatlanmıştır. Örneğin, sodyum iyonu konsantrasyonu 1 M (Şekil-9'da) iken pH = 12'de Corning 015 camının alkali hatası -0.7 pH kadar, sodyum iyonu konsantrasyonunun 0.1 M olması halinde, aynı pH'da hata -0.3 pH'dır.



Şekil-9: Bazı cam elektrodun 25 °C'de asit ve alkali hataları

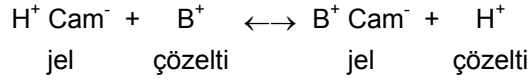


<http://www.cabrillo.edu/~dscoggin/lecturenotes/Section%2011%20Potentiometry%20Electrodes%20and%20Potentiometry.ppt#3>

Şekil-10: Cam elektrodun (Corning 015) çeşitli katyonlar içeren kuvvetli alkali çözeltilerdeki hataları

Tek yüklü tüm katyonlar alkali hatasına neden olurlar, hatanın büyüklüğü metalik iyonun cinsine ve camın bileşimine göre değişir.

Alkali hatası cam yüzeyindeki hidrojen iyonları ile çözeltideki katyonlar arasındaki yer değiştirme dengesi ile açıklanabilir. Bu işlem (Denklemler 3'deki işlemin tersidir) aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Burada B⁺ sodyum gibi tek değerli bir katyonu gösterir. Bu reaksiyonun denge sabiti:

$$K_{\text{ex}} = \frac{a_1 b'_1}{a'_1 b_1} \quad (11)$$

a₁ ve b₁, H⁺ ve B⁺ 'nin çözeltideki aktiviteleri, a'₁ ve b'₁ aynı iyonların jel yüzeyindeki aktiviteleridir. K_{ex} sabiti cam membranın yapısına bağlıdır ve küçük bir değerdir. Yani yüzeyin hidrojen dışındaki katyonlar tarafından doldurulan kısmı, hidrojen iyonu konsantrasyonu çok az ve B⁺ konsantrasyonu çok fazla olmak koşuluyla, düşüktür.

Membran boyunca oluşan emk e alkali-metal iyonunun etkisi, denklem(11) in aşağıdaki şekilde yazılmasıyla kantitatif olarak tanımlanabilir

$$\frac{a_1}{a'_1} = \frac{a_1 + K_{ex} b_1}{a'_1 + b'_1} \quad (12)$$

Denklem(12), denklem(7)'de yerine konur ve bundan denklem(8) çıkarılarak aşağıdaki denklem (13) bulunur.

$$E_b = V_1 - V_2$$

$$E_b = j_1 - j_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1 + K_{ex} b_1) a'_2}{(a'_1 + b'_1) a_2} \quad (13)$$

Membranın iki tarafındaki yerlerin sayısı aynı ise iç yüzeydeki H^+ konsantrasyonu, yaklaşık olarak dış yüzeydeki iki iyonun aktiviteleri toplamına eşittir.

$$a'_2 \cong (a'_1 + b'_1) \quad j_1 \cong j_2$$

$$E_b = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_1 + K_{ex} b_1)}{a_2}$$

a_2 sabit olduğundan,

$$E_b = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln (a_1 + K_{ex} b_1) \quad (14)$$

Burada görülüyor ki, yüzeyin bazı bölgelerinin hidrojenen başka katyonlar tarafından doldurulması durumunda, membran etrafında sadece sınır potansiyeli değil aynı zamanda difüzyon potansiyeli de değişir. Bu koşullar altında difüzyon potansiyelleri farkı daha önce görüldüğü gibi sıfır olmaz ve E_b , başka bir katyon bulunduğu durumda oluşan toplam emk'i yeteri kadar tanımlamaz. Bu etki denklem(14) değiştirilerek dikkate alınabilir.

$$E = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln [a_1 + K_{ex} \left(\frac{U_B}{U_H}\right) b_1] \quad (15)$$

Buradaki U_B ve U_H , B^+ ve H^+ nın jeldeki hareketlilikleridir.

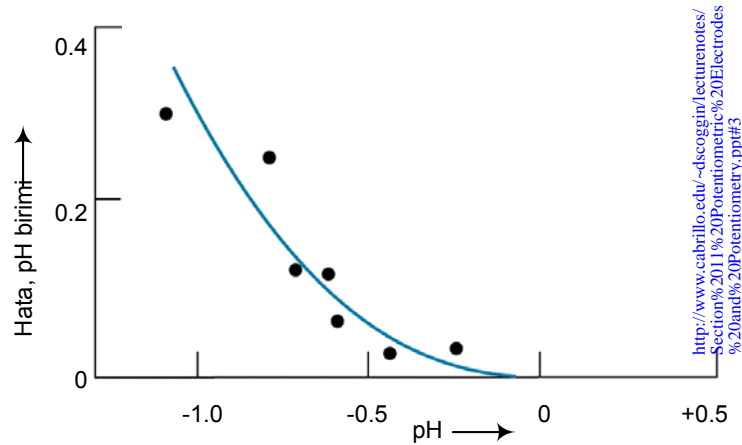
Camların çoğu için $K_{ex} (U_B/U_H)b_1$ terimi, çözeltinin pH < 9 olduğu sürece hidrojen iyonu aktivitesi a_1 'e göre küçüktür. Bu koşullarda denklem(15) basitleşerek denklem(10)'a döner. Tek değerli iyon konsantrasyonunun ve pH'ın yüksek olduğu durumlarda E'nin tayininde bu ikinci terimin rolü önemli olur. $K_{ex} (U_B/U_H)b_1$ terimi-

nin büyüklüğünü cam membranın bileşimi saptar; bu parametre kuvvetli bazik çözeltilerde kullanılabilen camlar için küçüktür. Beckman Tip E cam elektrot membranı bu tip bir membrandır.

g. Asit Hatası

Cam elektrotlar pH in yaklaşık 0.5'den küçük olduğu çözeltilerde, alkali hatasının ters yönünde bir asit hatası gösterir; bu bölgede pH değerleri gerçek değerden çok üstünde olur. Hatanın büyüklüğü çeşitli faktörlere bağlıdır ve tekrarlanabilir özellikte değildir.

Çok asidik çözeltilerde suyun aktivitesi 1'den küçüktür; H^+ iyonu solvatize olur ve a_{H^+} düşer, pH yükselir. Suda yüksek konsantrasyonlarda çözülmüş tuzlar bulunması veya su bazlı olmayan solventler de benzer etki yapar.



Şekil-11: Cam elektrodun hidroklorik asit çözeltilerindeki hataları

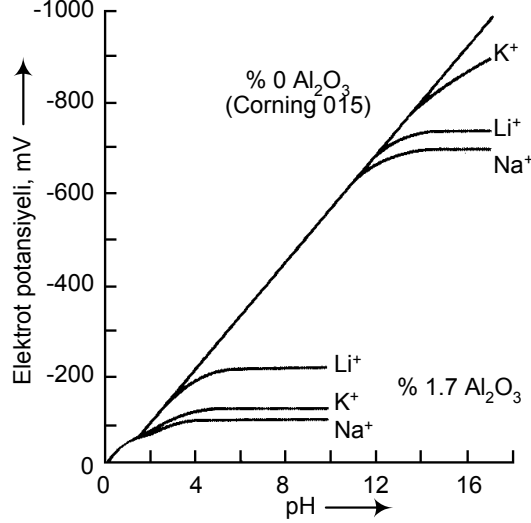
h. Protondan Başka Katyonların Tayininde Kullanılan Cam Elektrotlar

İlk kullanılan cam elektrotlarda alkali hatalarının saptanması, bilim adamlarını bu hatanın büyüklüğünde kullanılan cam bileşiminin etkisini incelemeye yöneltmiştir. Çalışma sonuçlarından biri, denklem(15)'deki $K_{ex} (U_B/U_H)b_1$ terimi çok küçük olan camların geliştirilmesidir; böylece pH <12 de alkali hatası ihmal edilebilir düzeye

inmektedir. Başka bir çalışmada bu terimin yüksek olması hedeflenmiştir; böylece hidrojen dışındaki katyonların tayininde kullanılabilir cam elektrotlar geliştirilmiştir. Bu uygulamada denklem(15)'deki hidrojen iyonu aktivitesi a_1 'in, diğer katyonun aktivitesini gösteren b_1 'in bulunduğu ikinci terime göre ihmal edilebilir düzeyde olması gerekir; bu koşullarda elektrodun potansiyeli pH'dan bağımsız, fakat pB ile değişkendir.

Araştırmacıların çoğu Al_2O_3 veya B_2O_3 'ün cama istenilen bu özellikleri doğrudan kazandıracağını belirtmişlerdir. Eisenman ve arkadaşları değişik oranlarda Na_2O , Al_2O_3 ve SiO_2 içeren camlarda sistematik bir çalışma yapmışlar ve çeşitli katyonların bulunduğu bir ortamda katyonların bazılarını seçerek saptayabilecek membranların hazırlanabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Potasyum ve sodyum iyonları için özel olarak hazırlanmış ticari cam elektrotlar vardır.

Şekil-12'de iki tip cam elektrodun, çözeltide alkali Na^+ , K^+ , Li^+ iyonları (0.1N) bulunması halinde algıladıkları farklı pH değerleri görülmektedir. Elektrotlardan biri Corning 015 camından yapılmıştır. Al_2O_3 içermez ve $pH < 9$ seviyelerinde denklem(15) deki $K_{ex} (U_B/U_H)b_1$ terimi a_1 'e göre çok küçüktür. Daha yüksek pH'larda bu ikinci terim önemli olur; büyüklüğü aynı zamanda alkali iyonun cinsine de bağlıdır.



Şekil-12: Alkali metal iyonlarının bulunduğu çözeltilerde iki cam membranın verdiği değerler

İkinci elektrot %1.7 Al_2O_3 içeren bir camdan hazırlanmıştır. Böyle bir elektrot için düşük pH larda denklem(15)'de potansiyeli saptayan iki terim de önemli olur, fakat pH=5 civarında potansiyel pH'dan bağımsız duruma geçer. Bu bölgede $a_1 \ll K_{ex}$ (U_B/U_H) b_1 olur ve potansiyel pNa, pK veya pLi ile doğrusal olarak değişir. Bu özellikler deneysel olarak ispatlanmıştır; böyle bir cam elektrot bu iyonların konsantrasyonlarını ölçmede kullanılabilir.

Şekil-12'de görülen iki cam için farklı değerler elde edilmesinin (örneğin Na^+ iyonuna karşı) nedenlerinden biri jelin anyonik yüzeyinin hidrojen iyonuna karşı sodyum iyonundan daha çekici olmasıdır, daha az etkin olan diğer bir neden de bu iki iyonun iki cam içindeki hareketliliklerindeki farklılıktır. pH>4 olduğunda Al_2O_3 içeren cam hidrojen iyonlarına karşı duyarlılığını kaybeder, anyonik kısımlar tamamıyla metalik iyon ile kaplanır ve elektrot mükemmel bir sodyum elektrodu özelliği kazanır. Lityum iyonu ile doygunluğa daha düşük hidrojen iyonu konsantrasyonlarında (pH>6) ulaşılır. Yani, yüzey Li'a karşı Na'a olduğundan daha az çekicidir.

Bu yönde yapılan çalışmalarla Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ ve Ag^+ gibi tek yüklü iyonların konsantrasyonlarının doğrudan potansiyometrik ölçümlerle saptanabileceği cam membranlar geliştirilmiştir (Tablo-1).

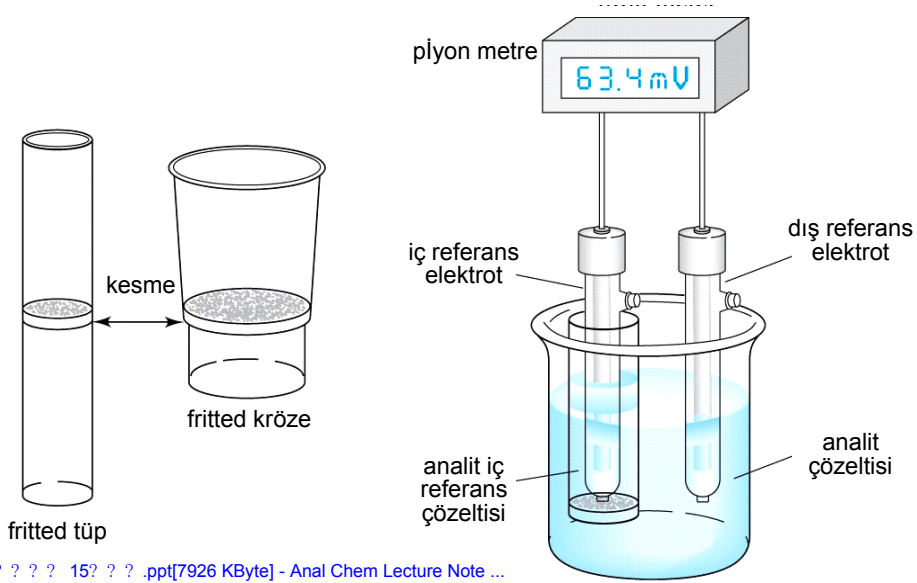
Tablo-1: Bazı Katyon Hassas Camların Özellikleri

Ölçülecek Katyon	Camın Bileşimi, %	Seçicilik Özellikleri	Notlar
Li^+	15 Li_2O + 25 Al_2O_3 + 60 SiO_2	$K_{Li^+,Na^+} \approx 3$ $K_{Li^+,K^+} > 1000$	H^+ ve Na^+ varlığında Li^+ için en iyi
Na^+	11 Na_2O + 18 Al_2O_3 + 71 SiO_2	$K_{Na^+,K^+} \approx 2800$, pH 11'de $K_{Na^+,K^+} \approx 300$, pH 7'de	Nernst denkleminde $\sim 10^{-5}$ M Na^+ için
	10.4 Li_2O + 22.6 Al_2O_3 + 67 SiO_2	$K_{Na^+,K^+} \approx 10^5$	Na^+ için çok iyi seçici, fakat zaman-bağımlı
K^+	27 Na_2O + 5 Al_2O_3 + 68 SiO_2	$K_{K^+,Na^+} \approx 20$	Nernst denkleminde $\sim 10^{-5}$ M K^+ için
Ag^+	28.8 Na_2O + 19.1 Al_2O_3 + 52.1 SiO_2	$K_{Ag^+,H^+} \approx 10^5$	Ag^+ için çok iyi seçici, fakat kararlılık zayıf
	11 Na_2O + 18 Al_2O_3 + 71 SiO_2	$K_{Ag^+,Na^+} > 1000$	Ag^+ için seçicilik dü- şük, fakat çok güveni- lir

(Not: Tablo-1'de 'Seçicilik Özellikleri' kolonunda verilen $K_{i,j}$ sabiti, seçicilik oranı, elektrodun i ve j iyonlarına karşı gösterdiği relatif algılamanın bir ölçüsüdür; örneğin sodyum elektrodu için K_{Na^+,K^+} değeri, elektrodun sodyum iyonuna karşı potasyum iyonundan 2800 kez daha fazla hassas olduğunu gösterir. Bu nedenle sodyum iyonunun konsantrasyonunun 1 birim olması durumunda elde edilen potansiyelin aynısının potasyum iyonunda elde edilmesi için potasyum iyonu konsantrasyonunun 2800 kat olması gerekir. Seçiciliği tanımlayan bir başka yöntemde yukarıdaki değerlerin tersi olan bir sabit tanımlanır; bu değer $K_{Na^+,K^+} = 1/2800 = 3.6 \times 10^{-4}$ olarak bulunur. Burada 3.6×10^{-4} M sodyum iyonu çözeltisinin 1M potasyum iyonlarının bulunduğu çözelti ile aynı etkiyi göstereceği söylenebilir. Literatürde her iki sabit de bulunmaktadır. Tablo-2'de, Tablo-1'de kullanılan değerlerin tersi olan sabitler kullanılmıştır.)

2.2. Sıvı-Membran Elektrotlar

Sıvı membranlar, analiz edilen çözelti ve bu çözelti ile karışmayan bir sıvı arasında kalan yüzey boyunca oluşan potansiyeli gösterir; karışmayan sıvı, tayin edilecek iyonla karşı seçicidir ve ona bağlanır. Sıvı membran elektrotlar bazı çok değerli katyon ve anyonların aktivitelerini potansiyometrik yöntemle doğrudan ölçmeye olanak verdiğinden özellikle önemlidirler.



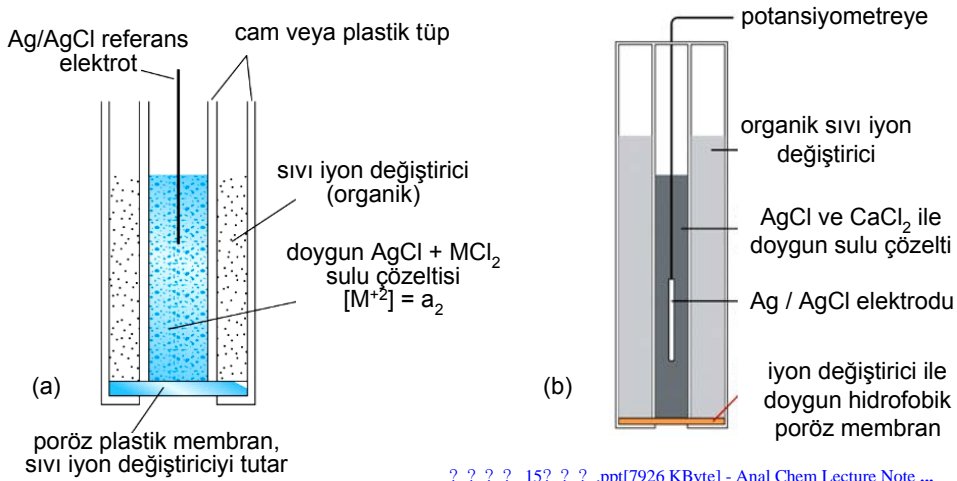
Şekil-13: Laboratuvarda hazırlanabilecek bir sıvı membran elektrodu

Bir sıvı membran elektrot ile bir cam elektrodu birbirinden ayıran tek özellik sıvı membranda, aktivitesi sabit ve bilinen çözeltinin, ortamdaki çözültiden ince bir cam membran ile değil, su ile karışmayan ince bir organik sıvı tabakası ile ayrılmasıdır. Şekil-14'de görüldüğü gibi organik tabakanın iki sulu faz arasında tutulması poröz ve hidrofob bir plastik disk ile sağlanır. Plastik disk veya membranın delikleri emme etkisiyle dış tüpteki organik sıvı ile dolar ve hep dolu olarak kalır. İçteki tüpte MCl_2 'in sulu standart çözeltisi vardır; M^{+2} aktivitesi tayin edilecek katyondur. Bu çözelti $AgCl$ ile doyurularak çözültiye daldırılan gümüş tel ile $Ag/AgCl$ referans elektrodu oluşturulur.

Organik sıvı uçucu olmayan ve su ile karışmayan bir organik iyon değiştiricidir; asidik, bazik veya şelat yapıcı fonksiyonel gruplar içerir. Bu sıvı ile iki değerlikli bir katyon içeren bir sulu çözelti arasında aşağıdaki denge oluşur:



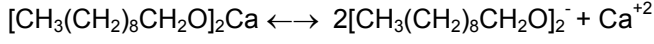
İşlemden önce iyon değiştirici sıvı tamamıyla katyonik RM_x şekline dönüşür; bu ise elektrotlarda M^{+2} 'nin saptanması için gerekli olan şekildir. Bir çözeltinin pM 'sini tayin etmek için, Şekil-14(a)'daki elektrot, içinde referans elektrot (çoğunlukla kalomel) bulunan bir çözültiye daldırılır. Dış ve iç referans elektrotlar arasındaki potansiyel çözeltinin pM 'si ile orantılıdır.



?? ?? 15? ?? .ppt[7926 KByte] - Anal Chem Lecture Note ...

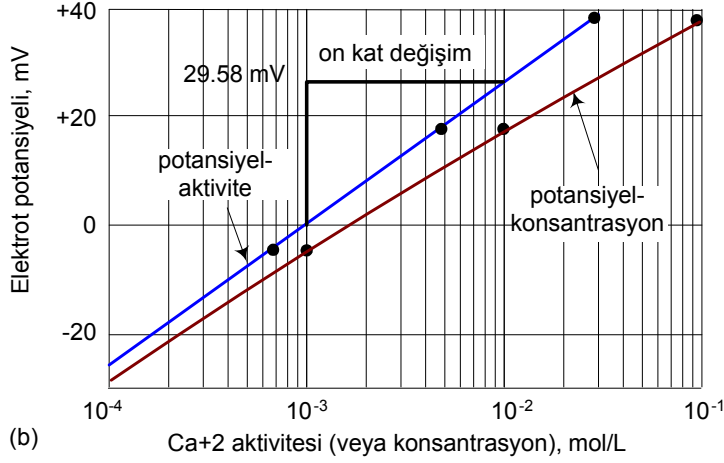
Şekil-14: (a) M^{+2} iyonunu ve (b) Ca^{+2} iyonunu karşı hassas sıvı membran elektrotlar

Şekil-14(b)'de görülen Ca^{+2} 'ye karşı hassas sıvı membran elektrotta iyon değiştirci, dioktilfenilfosfonat içinde çözünmüş kalsiyum didesilfosfattır. Poröz disk kalsiyum klorür çözeltisi ile örnek çözeltisini birbirinden ayırır. Her bir yüzeyde oluşan denge,



bu elektrotun potansiyeli,

$$E = L + \frac{0.0591}{2} \log a_{\text{Ca}^{+2}}$$

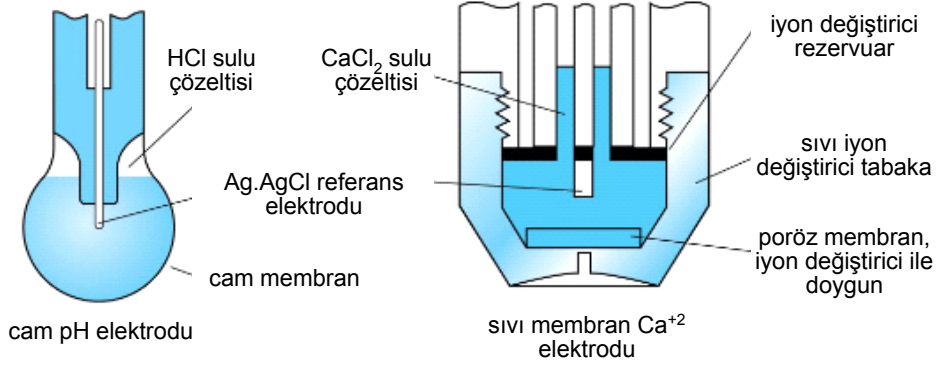


Şekil-15: Bir sıvı membran elektrodun responsu: kalsiyum iyonunun aktivite ve konsantrasyon değerlerindeki potansiyeller

Ticari bir kalsiyum iyon seçici sıvı-membran elektrodun detayları ve bir cam elektrotla kıyaslanması Şekil-16'da görülmektedir. İyon değiştirci, polar bir çözücünde çözünmüş alifatik fosforik asit diesteridir.

Esterde alifatik grupların zincir uzunluğu 8-16 C atomludur. Diester bir tek asidik proton içerir; bu nedenle iki değerlikli katyonu (burada kalsiyum) bağlamak için iki molekül diester gerekir. Bu maddenin kalsiyum iyonlarını seçicilik yeteneği elekt-

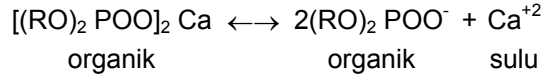
rota yansır. İyon değiştirici ile temasta olan iç sulu çözelti sabit konsantrasyonda kalsiyum klorür içerir; bu çözeltiye gümüş/gümüş klorür referans elektrodu daldırılmıştır. İyon değiştirici sıvının bulunduğu poröz disk referans kalsiyum klorür çözeltisi ile örnek çözeltisini birbirinden ayırır.



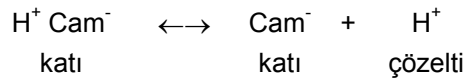
?? ?? 15? ?? .ppt[7926 KByte] - Anal Chem Lecture Note ...

Şekil-16: Sıvı membran kalsiyum iyonu elektrodunun cam elektrotla kıyaslanması

Her bir yüzeyde oluşan denge,



denklemlerle gösterilir. Bu denklem cam elektrot için verilen,



denklemine benzer. Cam elektrodun potansiyeli,

$$E = L + 0.0591 \log a_1 = L - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_b = \text{sabit} + \frac{RT}{F} \ln a_1$$

Kalsiyum iyonu elektrodunun potansiyeli de, cam elektrot için yazılan yukarıdaki denkleme benzer bir ifade ile verilebilir, a_1 yerine $a_{Ca^{+2}}$ konulur:

$$E = L + \frac{0.0591}{2} \log a_{Ca^{+2}}$$

L değeri elektrot standart bir çözelti içine daldırıldığı zaman okunan E değeri ile saptanan bir sabittir. Böyle bir elektrodun duyarlılığı kalsiyum iyonu için magnezyum iyonuna göre 50 kez, sodyum iyonu için ise potasyum iyonuna kıyasla 1000 kez daha yüksektir. 5×10^{-7} M kadar düşük kalsiyum iyonu aktivitesini ölçebilir. Elektrot, pH = 5.5 -11 aralığındaki bölgede pH'a bağımlı değildir. Daha düşük pH'larda hidrojen iyonları iyon değiştirici yüzeyindeki kalsiyum iyonlarının bir kısmının yerini alır; bu durumda elektrot pCa'a olduğu gibi pH'a karşı da duyar olur.

Kalsiyum iyonu membran elektrodu fizyolojik çalışmalarda çok değerli bir malzemedir; çünkü kalsiyum iyonunun sinir iletimi, kemik oluşumu, adale kasılması, kalp kasılması ve gevşemesi ve böbrek tüplerinde önemli rolü vardır. Bu işlemlerin bazıları kalsiyum iyonu konsantrasyonundan çok kalsiyum iyonu aktivitesinden (elektrot ile ölçülen parametrelerden birisidir) etkilenirler.

Fizyolojik çalışmalar için değerli bir diğer sıvı özel-iyon elektrodu potasyum iyonu membran elektrodudur. Sinir sinyallerinin taşınması potasyum iyonlarının sinir membranları boyunca hareketi ile alakalıdır. Bu nedenle potasyum iyonu konsantrasyonunun ölçülmesi önemlidir. Burada gerekli olan elektrot çok yüksek sodyum konsantrasyonları yanında küçük konsantrasyonlardaki potasyumu saptayabilecek özellikte olmalıdır. Bu özelliği gösteren birkaç sıvı membran elektrodu vardır. Bunlardan biri antibiyotik valinomisin ile hazırlanır ve potasyum iyonlarına karşı kuvvetli ilgisi olan halkalı alifatik bir eterdir. Aynı derecede önemli bir başka sıvı membran difenil eterde valinomisin içerir ve potasyum iyonlarına karşı sodyum iyonlarına kıyasla 10^4 kez daha fazla seçicilik gösterir.

Tablo-2: Ticari Sıvı Membran Elektrotlar

Çözeltideki İyon	Konsantrasyon Aralığı, M	Tercih Edilen pH	Engelleyici (Girişim) İyonlar ⁾
Ca^{+2}	$10^0 - 5 \times 10^{-7}$	6-8	$Fe^{+2}, Pb^{+2}, Ni^{+2}, Hg^{+2}, Si^{+2}$
Cl^-	$10^0 - 5 \times 10^{-6}$	2-11	I^-, OH^-, SO_4^{-2}
NO_3^-	$10^0 - 7 \times 10^{-6}$	3-10	$I^-, Br^-, CO_3^{-2}, ClO_4^-, CN^-$
ClO_4^-	$10^0 - 7 \times 10^{-6}$	3-10	I^-, NO_3^-, Br^-, CN^- ,
K^+	$10^0 - 1 \times 10^{-6}$	3-10	Cs^+, NH_4^+, TI^+
$Ca^{+2} + Mg^{+2}$	$10^0 - 6 \times 10^{-6}$	5-8	$Zn^{+2}, Fe^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}$

Tablo-2'de ticari sıvı membran elektrotlar verilmiştir. Anyona-duyar elektrotlarda bir organik çözücüde çözülmüş bir anyon değiştirici reçine çözeltisi kullanılır. Son zamanlarda Ca^{+2} , K^+ , NO_3^- ve BF_4^- için sıvı kısmın polivinilklorür jeli içinde tutulduğu sıvı membran elektrotları geliştirilmiştir. Bu elektrotlar bir sonraki bölümde görülecek olan katı-hal elektrotların görünümündedirler.

2.3. Kristalin - Membran (Katı - Hal) Elektrotlar

Bazı cam membranların özel katyonlara karşı seçicilik özelliği gösterdiğine daha önce değinilmişti. Anyonlar için de seçici özelliği olan katı membranlar geliştirilmesine yönelik geniş araştırmalar yapılmıştır. Yine önceden görüldüğü gibi bir cam membranın seçiciliği, yüzeyinde bulunan anyonik bölgelerin bazı pozitif yüklü iyonlara karşı olan ilgisiyle açıklanmıştı. Benzer şekilde, bir membranda katyonik kısımlar bulunursa anyonlara karşı seçici özellik göstermesi beklenebilir. Bu yorumdaki hareket edilerek saptanması istenen anyon ile bu anyonu sulu çözeltiden köktürebilecek (seçici) katyondan oluşan tuz membranları yapılmasına çalışılmıştır; örneğin, sülfat iyonları için baryum sülfat, çeşitli halojen iyonları için de gümüş halojenür membranların uygun olacağı düşünülmüştür. Bu yaklaşımda karşılaşılan sorun istenilen tuzdan, gerekli fiziksel kuvvet, iletkenlik, aşınma ve korozyona dayanıklı membranların üretilme yöntemlerinin bulunması olmuştur.

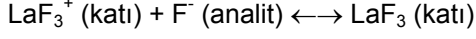
Gümüş halojenlerin kalıplanmış pelletlerinden hazırlanan membranlar klorür, bromür ve iyodür iyonlarının tayininde kullanılan elektrotlarda olumlu sonuçlar vermişlerdir. Bir araştırmacı tarafından sülfür iyonunun tayini için polikristalin Ag₂S içeren membran kullanılması önerilmiştir. Gümüş iyonları membrandan elektrik iletimini sağlayacak kadar hareketli iyonlardır. PbS, CaS ve CuS karışımı ve gümüş sülfür ile hazırlanan membranlar Pb^{+2} , Ca^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarına karşı seçicidirler, burada gümüş iyonları katı membrandan elektrik iletimini sağlarlar.

Florür iyonu için seçici bir katı-hal elektrodu ticari olarak yapılabilir. Membran, Europyum(2) ile hamur şeklinde karıştırılmış bir lantanyum fluorür kristalidir; europyum(2) elektrik iletimini artırmak amacıyla ilave edilmiştir. Referans çözelti ile ölçüm yapılacak çözelti arasına yerleştirilen membran, $10^0 - 10^{-6}$ M arasında değişen fluorür iyonu aktivitelerini algılayabilir.

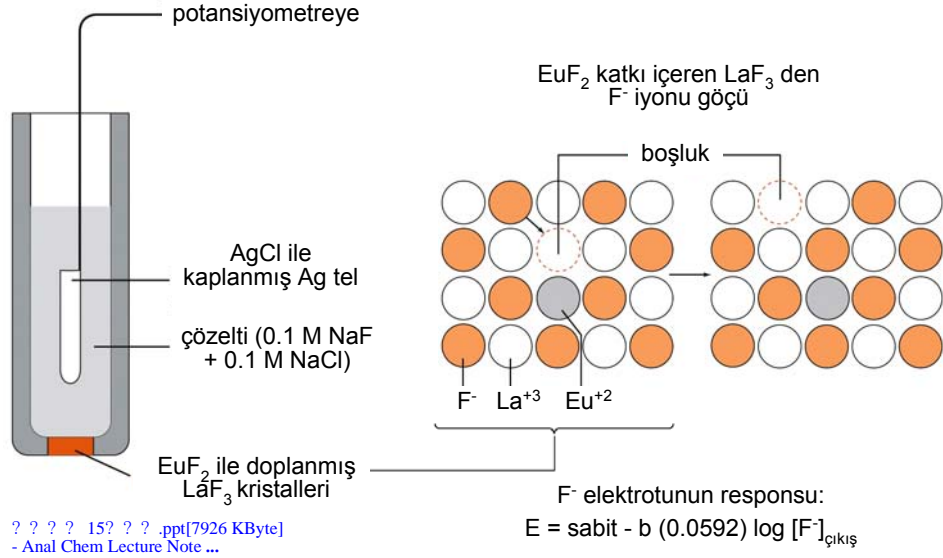
$$E = K + 0.0591 \log a_{F^-}$$

Bu elektrodun fluorür iyonlarına karşı seçiciliği diğer pek çok iyona göre bir kaç

kat yüksektir, tayini sadece hidroksil iyonunun engellediği saptanmıştır.



Katı-hal iyon-seçici elektrotlara bir örnek olarak, aşağıdaki Şekil-17'de görülen EuF_2 katkılı LaF_3 incelenebilir. Kristal ve analit içinde anyon boşlukları bulunur; F^- kristal içine difüzyon ve boşluklar boyunca bir taraftan diğer tarafa atlar. Bazı katı-hal elektrotları Tablo-3'de verilmiştir.



Şeki-17: Fluorür iyonu katı kristal membran elektrodu

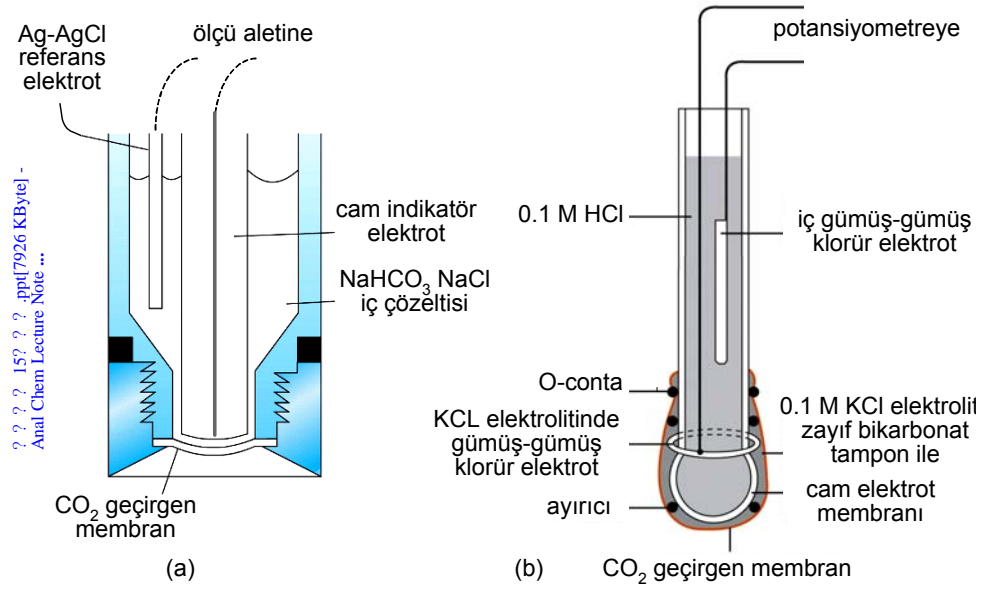
Tablo-3: Bazı Katı Hal İyon-Seçici Elektrotların Özellikleri

İyon	Konsantrasyon aralığı, M	Membran maddesi	pH aralığı	Engelleyici iyonlar
F ⁻	10 ⁻⁶ - 1	LaF ₃	5 - 8	OH ⁻ (0.1 M)
Cl ⁻	10 ⁻⁴ - 1	AgCl	2 - 11	CN ⁻ , S ⁻² , I ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻² , Br ⁻
Br ⁻	10 ⁻⁵ - 1	AgBr	2 - 12	CN ⁻ , S ⁻² , I ⁻
I ⁻	10 ⁻⁶ - 1	AgI	3 - 12	S ⁻²
SCN ⁻	10 ⁻⁶ - 1	AgSCN	2 - 12	S ⁻² , I ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻²
CN ⁻	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²	AgI	11 - 13	S ⁻² , I ⁻
S ⁻²	10 ⁻⁵ - 1	Ag ₂ S	13 - 14	

2.4. Gaz-Duyar Elektrotlar

Karbon Dioksit Elektrodu

Çok bilinen bir gaz-duyar elektrodun şematik görünümü Şekil-18'de verilmiştir. Elektrot üç kısımdan oluşur; bir referans elektrot, bir özel iyon elektrodu ve silindirik plastik bir tüp içinde bulunan bir elektrolit çözeltisi. Tüpün bir ucuna ince bir gaz-geçirgen membran takılarak (değiştirilebilir) içteki elektrolit çözeltisi dış kısımdaki örnek çözeltiden ayrılır.



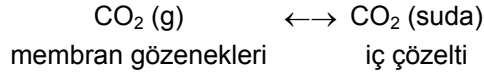
Şekil-18: Gaz duyar iki elektrodun şematik görünümü

Membran hidrofobik bir plastikten hazırlanmış ince mikroporöz bir filmidir; suya karşı olan itici özelliği nedeniyle filmin gözeneklerinden su ve elektrolitin girip çıkması önlenmiştir. Gözenekler sadece membranın temasta olduğu hava veya diğer gazların geçmesine izin verir.

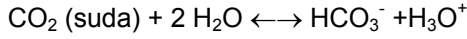
Membranın daldırıldığı çözelti, örneğin, karbon dioksit gibi bir gaz içeriyorsa aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi CO₂ çözeltiden membran gözeneklerine geçer.



Gözeneklerin sayısı çok fazla olduğundan süratle denge konumuna ulaşılır. Gözeneklerdeki CO_2 aynı zamanda iç çözelti ile de temastadır ve kolaylıkla ikinci bir denge reaksiyonu oluşur.

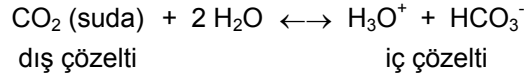


Bu iki reaksiyonun sonucunda dış çözelti, membran ile temasta olan iç çözelti filmi ile (birkaç saniye-1 dakika içinde) dengeye gelir ve oluşan denge iç yüzey filminin pH'ını değiştirir. Bu denge reaksiyonu



şeklinde gösterilir. İç çözelti filmi içine daldırılmış olan bir cam-referans elektrot çifti pH değişikliğini saptar.

Anlatılan işlemin toplam reaksiyonu, üç kimyasal eşitliği toplayarak bulunur.



Reaksiyonun denge sabiti K,

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 (\text{suda})]_{\text{dış}}}$$

eşitliği ile verilir.

İç çözeltideki HCO_3^- konsantrasyonu başlangıçtaki konsantrasyonun oldukça yüksek tutulması halinde, dış çözeltiden gözenekler yoluyla geçen CO_2 'in oluşturacağı HCO_3^- konsantrasyonundan önemli derecede etkilenmez; böylece; K_g ,

$$K_g = \frac{K}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{dış}}} \quad (17)$$

ve a_1 iç çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesi yazılır.

$$A_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_g [[\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{dış}}] \quad (18)$$

İç çözeltideki elektrot sisteminin potansiyeli denklem(2)'ye göre a_1 'e bağlıdır. Denklem(18) , (2)'de yerine konularak aşağıdaki eşitlik çıkarılır.

$$E = L + 0.0591 \log K_g [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{dış}}$$

veya,

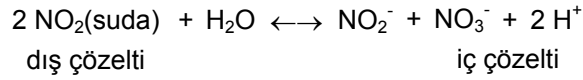
$$E = L' + 0.0591 \log K_g [\text{CO}_2(\text{suda})]_{\text{dış}}$$

burada,

$$L' = L + 0.0591 \log K_g$$

Buna göre, iç referans ve indikatör elektrot içeren bir hücrenin potansiyeli dış çözeltideki CO₂ konsantrasyonu ile belirlenir. Burada elektrotların hiçbiri örnek çözeltisi ile temas etmez; bu nedenle sisteme, gaz-duyar elektrot yerine gaz-duyar "hücre" denmesi daha doğru olur. Ölçmeyi engelleyen maddeler örnekte çözünmüş olarak bulunan ve membrandan geçerek iç çözeltinin pH'ını etkileyebilecek diğer gazlardır.

Hidrojen iyonundan başka bazı iyonlara karşı duyar olan bir iç elektrot kullanılarak gaz-duyar elektrotların seçicilikleri artırılabilir; örneğin, azot dioksitine karşı duyar bir hücre hazırlamak için nitrat-duyar bir elektrot kullanılmalıdır. Burada denge reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu elektrot, iç çözeltinin pH'ını yükseltebilen SO₂, CO₂ ve NH₃ gibi gazların da bulunduğu ortamda NO₂ tayinine olanak verir.

Amonyak Elektrodu

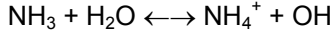
Şekil-19'da iki amonyak elektrot örneği verilmiştir. Şekil-19(a)'daki amonyak elektrodu bir referans (Ag/AgCl) ve bir pH cam elektrottan oluşur. Elektrotların her ikisi de, örneğin bulunduğu ortamdan bir PTFE membranla ayrılmış olan bir elektrolit (klorür iyonları) içine daldırılmıştır.

Ölçmeyi yapan bir pH cam elektrottur. Test çözeltisindeki amonyak, PTFE membrandan, membran ile cam elektrolit arasındaki ince elektrolit tabakaya difüzlendiğinde, çözeltideki NH₃ konsantrasyonuna bağlı olarak elektrolitin pH değeri değişir, ve ölçülen pH değerinden çözeltideki amonyak miktarı tayin edilir.

Şekildeki elektrotun anahtar bileşeni gaz geçirgen (NH₃ gibi) membranıdır. Bir doldurma çözeltisi ve içinde bir pH elektrodu bulunur.

Amonyak tayini için kullanılan bu tip bir membran elektrotta doldurma çözeltisi konsantrasyonu bilinen bir amonyum tuzudur; dolayısıyla $[\text{NH}_4^+]$ konsantrasyonu “sabit”tir.

Elektrot test çözeltisine daldırıldığında çözeltideki NH_3 membrandan difüzenir ve aşağıdaki reaksiyonla bir miktar NH_4^+ meydana gelir.

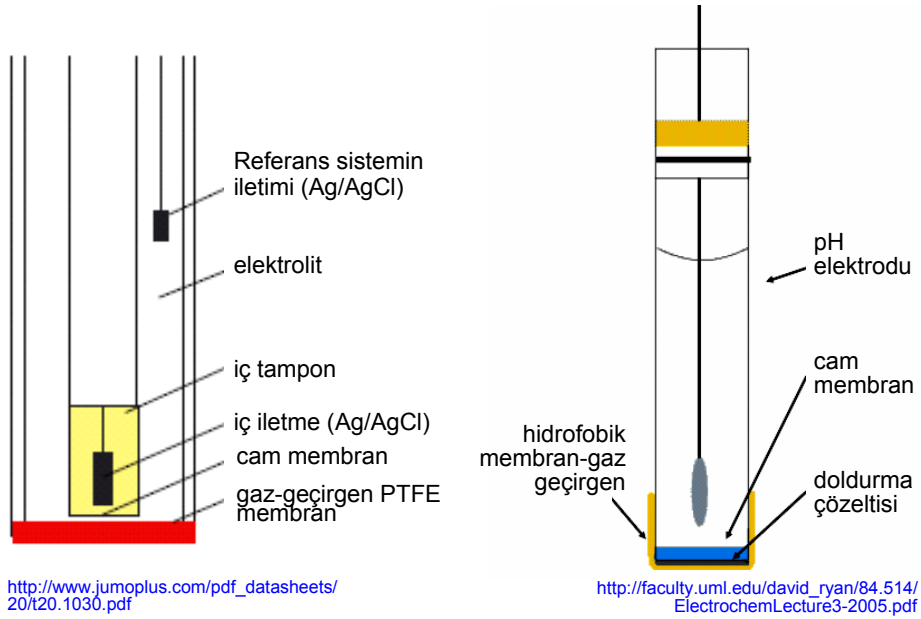


Bu durumda doldurma çözeltisindeki $[\text{NH}_4^+]$ ile test çözeltisindeki amonyak konsantrasyonu arasında denge oluşur.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_b}{[\text{NH}_4^+]} [\text{NH}_3]$$

Çözeltinin pH değerinden amonyak konsantrasyonu bulunur.

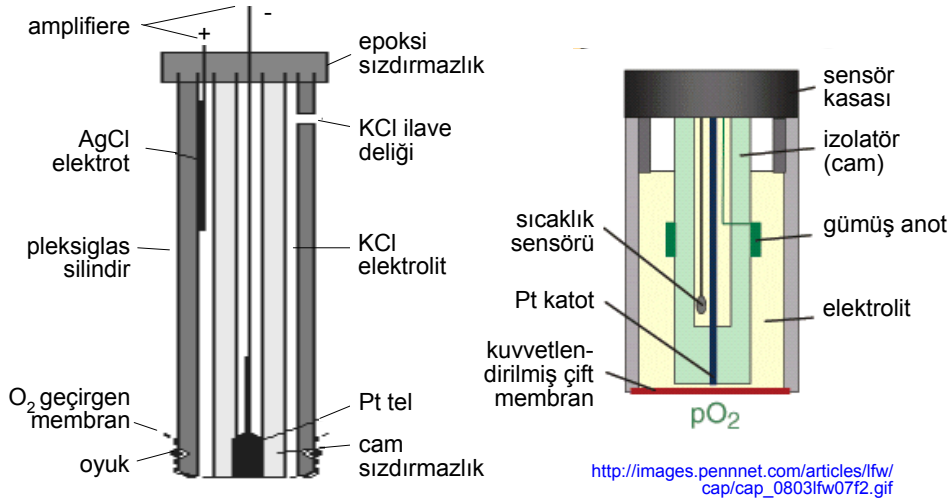
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = \text{pNH}_3$$



Şekil-19: Tipik amonyak elektrodu şematik diyagramları

Oksijen Elektrodu

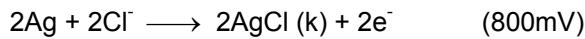
Sabit katı elektrotlar suda, atıklarda ve diğer sıvılarda oksijen tayininde çok kullanılırlar. Elektrot, teflon veya poliüretan gibi oksijen-geçirgen bir membranla kaplanmış platin, altın veya palladyum bir levhadır; levha bir destek çubuğu ucuna takılıdır. Hazırlanışı gaz-duyar elektrotla benzer, farkı cam elektrot yerine bir mikro platin elektrot kullanılmasıdır. Referans elektrot gümüş/gümüş klorür (veya diğer gümüş bazlı) dır. Elektrotlar arasında -0.8V (SCE'a karşı) kadar bir potansiyel uygulanır, çözültedeki oksijen, platin yüzeye bitişik sıvı filmi içinde indirgenir.



Şekil-20: Clark Elektrot Hücreleri

Elektrot işlemleri aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilir

Anot (Ag) reaksiyonu (KCl veya KBr elektrolit ile):

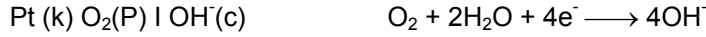


Katod reaksiyonu (platin, altın, paladyum):

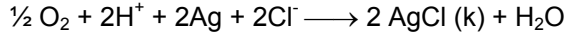
Asidik oksijen elektrodu



Bazik oksijen elektrodu



Toplam reaksiyon



Akım iç çözültideki oksijen konsantrasyonu ile, bu da elektrotla bitişik dış çözültideki oksijen konsantrasyonu ile orantılıdır.

Oksijen elektrotlar ticari olarak bulunur. Bunlara "oksijene-duyar voltametrik hücreler" denir. Örneğin, Clark hücresi ~800 mV dolayında polarize olan bir amperometrik hücredir. Oksijenin indirgenmesi 400-1200 mV aralığında gerçekleşir; bu nedenle ~800 mV'luk votaj istenir. Bu enerji, Clark hücresinde dışarıdan bir batarya ile sağlanır.

Clark hücresi Ag/AgCl yarı-hücre ve altın, platin veya paladyum gibi metallerle hazırlanır. Membran boyunca olan difüzyon (~ 10 µm), ilnce elektrolitteki difüzyon (~ 10 µm) dir. Kararlı hal akımı (I), elektrokimyasal dengeye bağlıdır.

Yararlanılan Kaynaklar

D.A.Skoog, D.M.West 'Principles of Instrumental Analysis', (second ed), 1981

http://chem.qc.cuny.edu/~jliu/Liu_page/attachments/chem341.3/chem341_16_chp23_handout.ppt#1

http://faculty.uml.edu/david_ryan/84.514/ElectrochemLecture3-2005.pdf

http://images.pennnet.com/articles/lfw/cap/cap_0803lfw07f2.gif

<http://www.cabrillo.edu/~dscoggin/lecturenotes/Section%2011%20Potentiometric%20Electrodes%20and%20Potentiometry.ppt#3>

http://www.ibb.ntou.edu.tw/wwwroot/teacher_system/file/information/d296bd_ch15.ppt#2

http://www.jumoplus.com/pdf_datasheets/20/t20.1030.pdf

분석강의 15장전위.ppt[7926 KByte] - Anal Chem Lecture Note ...