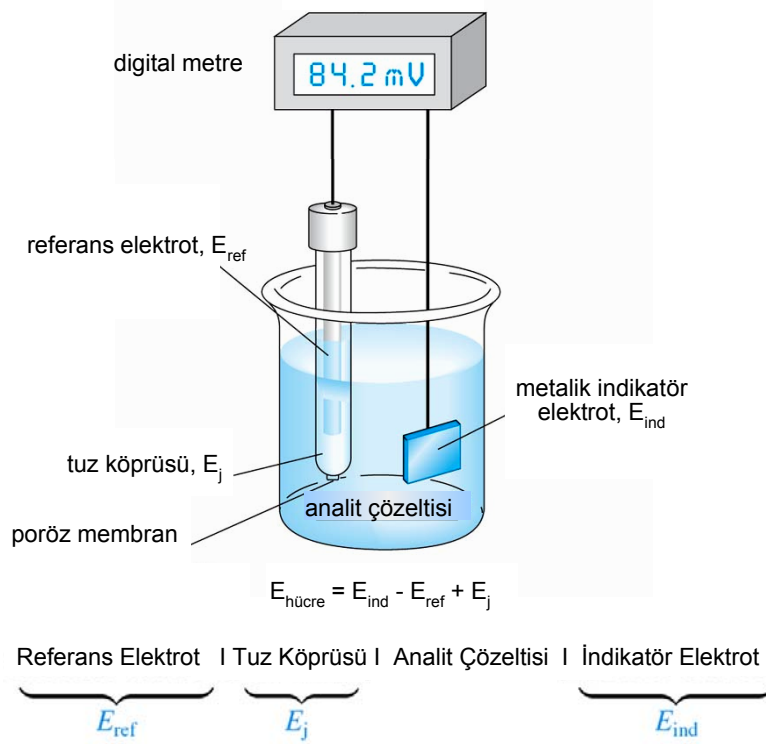


POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLER

Ref. Enstrümental Analiz, Referans Elektrotlar, İndikatör Elektrotlar



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

Potansiyometrik ölçmelerde bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve bir potansiyel ölçme düzeneğine gereksinim vardır. İşlemde, önemli miktarda akım çekilmeksizin elektrokimyasal hücrelerin potansiyeli ölçülür.

Potansiyometrik yöntemler iki grup altında toplanabilir:

- Doğrudan Potansiyometrik Metotlar
- Potansiyometrik Titrasyon Metotları

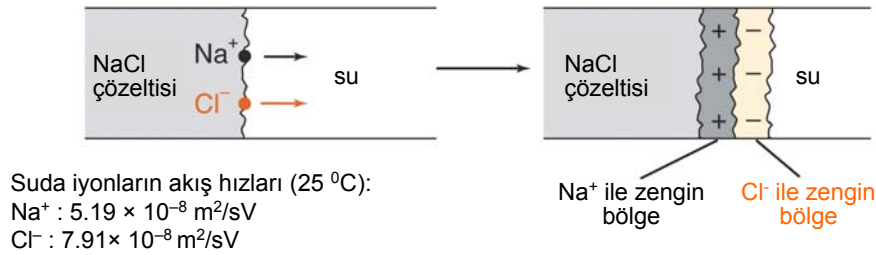
DOĞRUDAN POTANSİYOMETRİK METOTLAR

Doğrudan potansiyometrik ölçmeler bir indikatör elektrot ile yapılabilir. Yöntem basittir, örnek çözeltilisine daldırılmış indikatör bir elektrotta oluşan potansiyel aynı elektrotun standart bir çözeltiliye daldırıldığında oluşan potansiyel ile kıyaslanır; elektrotun algılayacağı iyon özel olduğundan herhangi bir ön ayırma işlemine gerek olmaz. Doğrudan potansiyometrik ölçmeler analitik parametrelerin sürekli ve otomatik olarak izlenmesine de olanak verir.

Doğrudan potansiyometrik ölçümlerin büyük kolaylıkları yanında, yöntemin yapısında bulunan zorunlu bazı hataların da bilinmesi ve dikkate alınması gereklidir. Bunlardan en önemlisi pek çok potansiyometrik ölçmelerde bulunan "sıvı bağlantı" potansiyelidir. Bağlantı potansiyeli, ölçülen değerlerin doğruluğuna bir sınırlama getirir.

Sıvı Bağlantı Potansiyeli

Değişik bileşimlerdeki iki elektrolit çözeltilisi arasında bir bağlantı kurulduğunda, yüzeyler arasında bir potansiyel doğar. Bu "bağlantı potansiyeli" katyon ve anyonların çözeltilerin sınırı boyunca farklı hızlarda hareket etmeleri nedeniyle oluşan düzensiz dağılımlarından kaynaklanır.



Şekil-1: İyonların farklı akış hızları nedeniyle bağlantı potansiyeli oluşumu

Aşağıda bazı sıvı bağlantı potansiyelleri (25 °C'de) verilmiştir.

| | |
|---|---------------------|
| Hücre diyagramı: 0.1 M NaCl 0.1 M KCl | Potansiyel: -6.4 mV |
| Hücre diyagramı: 0.1 M NaCl 3.5 M KCl | Potansiyel: -0.2 mV |
| Hücre diyagramı: 1 M NaCl 3.5 M KCl | Potansiyel: -1.9 mV |
| Hücre diyagramı: 0.1 M HCl 0.1 M KCl | Potansiyel: +27 mV |
| Hücre diyagramı: 1 M HCl 0.01 M KCl | Potansiyel: +30 mV |
| Hücre diyagramı: 0.1 M HCl 3.5 M KCl | Potansiyel: +3.1 mV |

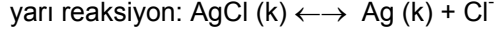
Örneğin, hücre diyagramı:



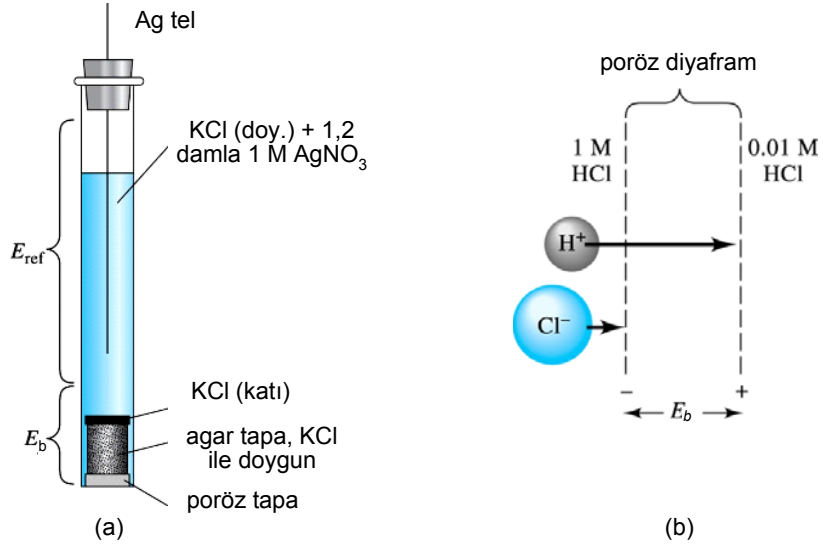
Olan bir hücrede hidrojen ve klorür iyonları daha derişik çözeltiden daha seyreltik çözeltiye geçme eğilimindedirler. Bu geçişteki yürütücü kuvvet konsantrasyonlar arasındaki farkla orantılıdır. İyonların sabit bir kuvvet altındaki hareket hızları (veya akışları) birbirinden farklıdır. Bu örnekteki hidrojen iyonunun akış hızı klorür iyonuna göre bir kaç kez daha yüksektir. Bunun bir sonucu olarak da difüzyon olayında hidrojen iyonu klorür iyonundan hızlı hareket eder ve onun önüne geçer; yük dağılır (Şekil-2b). Birbiriyle bağlantıda olan iki çözeltilinin daha seyreltik olan tarafı hidrojen iyonunun bu hızlı hareketi nedeniyle pozitif olarak yüklenirken konsantre taraf klorür iyonunun daha yavaş hareketi sonucu negatif yük kazanır. Açığa çıkan yük iki iyonun hareketlilik farkına engel olmak ister ve bir süre sonra denge konumuna erişilir. Bu yük dağılımı nedeniyle oluşan bağlantı potansiyeli farkı 30 mV veya daha fazla olabilir.

Şekil-2(b)'de görüldüğü gibi basit bir sistemde bağlantı potansiyelinin büyüklüğü, ortamdaki iki iyonun akış hızlarından hesaplanabilir. Yine de bu hesaplar ancak çok basit hücreler için mümkün olabilmektedir. İki çözelti arasına konsantre bir elektrolit çözeltisi (tuz köprüsü) konması halinde sıvı bağlantı potansiyelinin önemli derecede azaldığı deneylerle saptanmıştır. Böyle bir köprüde tuzun konsantrasyonu yüksek ve tuzdaki iyonların akış hızları birbirine yakındır. Doygun potasyum klorür her iki yönden de uygun bir tuzdur; konsantrasyonu oda sıcaklığında 4M'ın üstündedir ve potasyum ve klorür iyonlarının akış hızları birbirinden sadece %4 kadar farklıdır. Böyle bir köprü ile bağlantı potansiyeli birkaç milivolta kadar, pek çok durumlarda ihmal edilebilir düzeye kadar düşer.

Örneğin, Şekil-2(a)'da görülen gümüş/gümüş klorür elektrodunda,



iki tip potansiyel oluşumu söz konusudur; referans elektrot potansiyeli (E_{ref}) ve bağlantı potansiyeli (E_b).



Şekil-2: (a) Ag/AgCl elektrodunda E_{ref} ve E_b potansiyellerinin oluştuğu kısımların ve, (b): E_b 'yi oluşturan sıvı bağlantısının şematik görünümü (okların uzunluğu, iyonların relatif hızlarını gösterir)

Doğrudan potansiyometrik ölçmede kullanılan bir hücrenin gözlenen potansiyeli $E_{\text{göz}}$, indikatör elektrotun, referans elektrotun ve bağlantı potansiyelinin değerleri ile belirlenir.

$$E_{\text{göz}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}} + E_b$$

Bağlantı potansiyeli E_b iki kısımdan meydana gelir: birincisi örnek çözeltisi ile tuz köprüsünün bağlandığı kısımda, ikincisi ise köprünün referans elektrotun olduğu çözeltiye bağlantı ettiği yüzeyde oluşur. Bu iki potansiyel birbirinin etkisini yok

etme eğilimindedirler, ancak bunu nadiren tam olarak yapabilirler. Denklemdaki E_b değeri 1mV veya daha yüksek değerlere çıkabilir.

İndikatör elektrot potansiyelinin, seçici olduğu M^{+n} iyonunun a_1 aktivitesi ile ilişkisi Nernst denklemine göre verilebilir.

$$E_{\text{ind}} = L + \frac{0.0591}{n} \log a_1 = L - \frac{0.0591}{n} \text{pM}$$

Burada L bir sabittir. Metalik elektrotlar için L indikatör elektrotun standart potansiyelidir, membran elektrotlar durumunda ise L bilinmeyen, zamana bağımlı asimetri potansiyelini de içerir.

$$E = L - 0.0591 \text{pH} \text{ ve,}$$

$$E_{\text{göz}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}} + E_b$$

denklemleri birleştirilir ve yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\text{pM} = -\log a_1$$

$$\text{pM} = \frac{E_{\text{göz}} - (E_{\text{ref}} + E_b - L)}{0.0591/n}$$

$$\text{pM} = \frac{E_{\text{göz}} - K}{0.0591/n}$$

Yeni sabit K üç ayrı sabitten oluşur, bunlardan en az biri (E_b) teorik olarak değerlendirilemeyecek bir büyüklüktür. Bu nedenle, M'nin standart bir çözeltisi yardımıyla deneysel olarak önce K sabiti belirlenmeli, sonra pM değeri için son denklem kullanılmalıdır.

Elektrot Kalibrasyon Yöntemi

(Ref. Kalibrasyon)

Elektrot kalibrasyon işleminde, denklemdaki K değeri pM'si bilinen bir veya daha fazla standart çözeltinin $E_{\text{göz}}$ değeri ölçülerek saptanır. Sonra K'nın örnek çözeltinin ölçümü süresince değişmediği varsayılır. Kalibrasyon, çoğunlukla, örnek çözeltinin pM'sinin tayin edildiği anda yapılır; eğer ölçme birkaç saat gecikirse yeni bir kalibrasyon gerekli olabilir.

Elektrot kalibrasyon yöntemi basitlik, sürat ve pM'nin sürekli izlenmesine olanak vermesi bakımından avantajlıdır. İki önemli dezavantajı vardır: analiz sonuçlarının konsantrasyon yerine aktivitelerle verilmesi ve elde edilen analiz sonuçlarının doğruluğunun bağlantı potansiyelinin neden olduğu hata ile sınırlandırılmış olmasıdır; ne yazık ki bu hata tümüyle giderilememektedir.

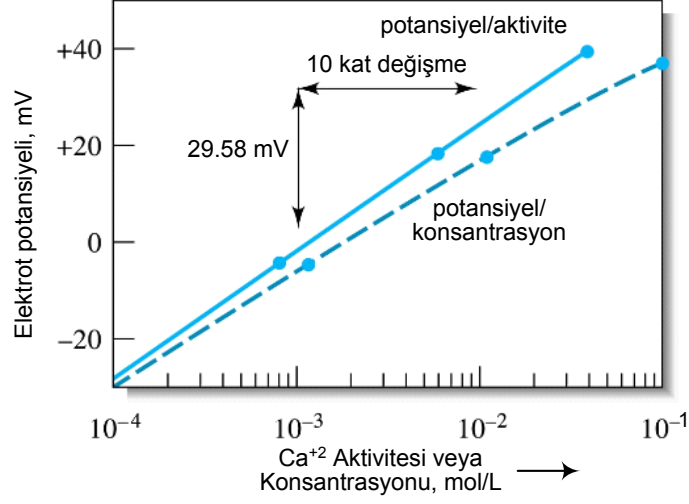
a. Aktiviteye Karşı Konsantrasyon

Elektrot, çözeltideki ilgili iyonun konsantrasyonu yerine aktivitesini algılar. Genelde ise bilim adamları konsantrasyonla ilgilenirler ve potansiyometrik ölçmelerden konsantrasyon miktarının saptanabilmesi için aktivite katsayısı verilerine gereksinim vardır. Bu konuda fazla veri yoktur. Çözeltinin iyonik şiddeti bilinmiyorsa veya çok yüksekse Debye-Hückel denklemi uygulanamayacağından aktivite katsayıları da hesaplanamaz. Aktivite ve konsantrasyonun aynı kabul edilmesi durumunda ise, özellikle çözelti çok değerlikli iyon içeriyorsa önemli hatalar yapılır.

Aktivite ve konsantrasyon arasındaki fark Şekil-3'de bir örnekle gösterilmiştir. Burada alttaki noktalı eğri, bir kalsiyum elektrotu potansiyelinin kalsiyum klorür konsantrasyonu ile değişimini gösterir (aktivite veya konsantrasyon skalası logaritmiktir). Eğrideki doğrusallıktan sapma elektrolitin konsantrasyonu arttıkça iyonik kuvvetin de artmasından ileri gelir; tabii bu durumda kalsiyum iyonunun aktivite katsayısı düşer. Bu konsantrasyonlar aktivite değerlerine çevrildiğinde, üstteki kesiksiz çizgi ile verilen eğri elde edilir; bu bir doğru şeklindedir ve 0.296 bulunan eğimi teorik eğim ile aynıdır.

İyonik kuvvetten tek değerlikli iyonların aktivite katsayıları çok değerlikli iyonlara göre daha az etkilenirler. Bu nedenle Şekil-3'de görülen etki H^+ , Na^+ ve diğer tek değerlikli iyonlar için daha zayıftır.

Potansiyometrik pH ölçmelerinde, kalibrasyon olarak kullanılan standart tampunun pH'ı hidronyum iyonlarının aktivitesine dayanır. Hidrojen iyonu analiz sonuçları da bu nedenle aktivite değerleridir. Örnek çözeltinin iyonik kuvveti yüksek olursa hidrojen iyonu konsantrasyonu ölçülen aktivite değerinden hissedilir derecede sapar.



Şekil-3: Saf kalsiyum klorürden hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki (ve aktivite) çözeltilerde kalsiyum iyon elektrodu ile okunan değerlerin konsantrasyon ve aktivite ile değişimi

b. Elektrot Kalibrasyon Yönteminde Zorunlu Hata

$$pM = \frac{E_{göz} - K}{0.0591/n}$$

Denklemden K'nın kalibrasyondan sonra sabit kabul edilmesi örneğin hesaplanan pM'inde zorunlu hataya neden olur; bu durum elektrot kalibrasyon yönteminde karşılaşılan önemli bir dezavantajdır. K'nın sabit olması çok nadir, tesadüfi bir olaydır. Çünkü örnek çözeltisinin bileşimi, kalibrasyon çözeltisinin bileşiminden daima farklıdır. Tuz köprüsü kullanılması halinde bile K sabiti içinde bulunan bağlantı potansiyeli değeri farklı bileşimlerdeki çözeltiler için değişik değerlerdedir. Bu değişiklik, çoğunlukla 1 mV veya daha fazladır.

K daki 1 mV'luk değişikliğin aktivite veya konsantrasyonda yarattığı relatif hata,

n=1 olduğunda %4'dür

n=2 olduğunda %8 'dir

Bu değişiklik tuz köprüsü içeren tüm hücrelerle yapılan ölçmelerde karşılaşılan karakteristik bir durumdur ve bu nedenle olan hata hücre potansiyelleri ölçümünde gösterilecek titizlikle veya çok duyar aletler kullanılmasıyla da giderilemez; hatta hatanın kaynağı olan K'daki değişikliği tamamıyla yok edebilecek bir yöntemin tavsiye edebilmesi bile olanaksızdır.

Doğrudan Potansiyometre için Kalibrasyon Eğrileri

Potansiyometrik ölçmeleri konsantrasyon cinsinden elde etmek için Şekil-3'deki noktalı eğride görüldüğü gibi ampirik kalibrasyon eğrileri kullanılmalıdır. Bu yöntemin başarılı olması standardın iyonik bileşiminin örneğinkine oldukça yakın olmasıyla sağlanabilir(kompleks örnekler için koşullar çok karışıktır.

Elektrolit konsantrasyonlarının çok yüksek olmadığı hallerde örnek ve kalibrasyon standardına bilinen miktarda inert bir elektrolit ilave edilir. Bu koşullarda örnekteki elektrolitin elektrot potansiyeline ilave etkisi çok az olur ve ampirik kalibrasyon eğrisi konsantrasyonu gösterir. Bu yöntem şehir suyunda fluorürün potansiyometrik tayininde kullanılır. Bunun için örnek ve standart, sodyum klorür, bir sitrat tamponu ve bir asetat tamponu içeren bir çözelti ile 1/1 oranın da seyreltilir; seyreltici çözelti, örnek ve standardın iyonik şiddetinin değişmemesi için yeterli kadar derişik olmalıdır. Yöntem 1 ppm e kadar olan fluorür iyonunu %5 bağılı (relatif) duyarlıkla ölçmeye olanak verir.

Standart İlavesi (Katma) Yöntemi

Standart-katma yönteminde, hacmi bilinen bir örnekle çalışılır. Örneğin potansiyeli ölçülür, sonra örneğe az miktarda standart ilave edilir ve tekrar potansiyel ölçülür. Burada, standart ilavesinin çözeltinin iyonik şiddetini, dolayısıyla aktivite katsayısını değiştirmediği varsayılır, hatta bağlantı potansiyelinin de önemli derecede etkilemediği kabul edilir.

Standart ilavesinden önce ve sonraki potansiyeller E_1 ve E_2 ise,

$$- \log a_1 = - \log C_c f = \frac{E_1 - K}{0.0591/n}$$

eşitliği yazılır. Burada a_1 örnekteki iyonun aktivitesi, f aktivite katsayısı ve C_x molar konsantrasyonudur. V_x ml örneğe molar konsantrasyonu C_s olan standartdan V_s ml ilave edilmesiyle potansiyel E_2 olmuştur. Bu durumda,

$$pM = \frac{E_{göz} - K}{0.0591/n}$$

denklemini aşağıdaki şekilde yazılır.

$$-\log \left[\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right] = \frac{E_2 - K}{0.0591/n}$$

$$\log \left[\frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s} \right] = \frac{E_2 - E_1}{0.0591/n} = \frac{\Delta E}{0.0591/n}$$

$$C_x = \frac{C_s V_s}{(V_x + V_s) 10^{-n\Delta E/0.0591} - V_x}$$

Buna göre C_x standardın konsantrasyonu, standart ve örneğin hacimleri ve ΔE 'den kolaylıkla hesaplanabilir.

ÖRNEK

Bir doygun kalomel elektrot ve bir kurşun iyon elektrodu bulunan bir hüreye 50.00 mL örnek konulmuştur; okunan potansiyel -0.4706 V'dur. Aynı çözeltiliye 5.00 mL 0.0200 M standart kurşun çözeltisi ilave edildiğinde, potansiyometrede 0.4490 V değeri okunmuştur. Örnekteki kurşunun molar konsantrasyonu nedir? Pb^{+2} aktivitesinin yaklaşık olarak $[Pb^{+2}]$:konsantrasyonuna eşit olduğu varsayılıyor.

Çözüm:

$$pPb = -\log [Pb^{2+}] = -\frac{E_1 - K}{0.0591/2} \quad E_1 = -0.4706 \text{ V}$$

Standart çözelti ilave edildikten sonra:

$$-\log \frac{50.00 \times [Pb^{2+}] + 5.00 \times 0.0200}{50.00 + 5.00} = -\frac{E_2 - K}{0.0591/2}$$

$$\begin{aligned}
 -\log (0.9091) [\text{Pb}^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3} &= -\frac{E_2 - K}{0.0591/2} & E_2 &= -0.4490 \text{ V} \\
 -\log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0.9091 [\text{Pb}^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} &= -\frac{2 (E_2 - E_1)}{0.0591/2} \\
 [\text{Pb}^{2+}] &= 4.08 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

Cam Elektrotla Potansiyometrik pH Ölçümleri

Cam elektrot hidrojen iyonu tayininde kullanılan en önemli indikatör elektrotudur. pH'a karşı duyar diğer elektrotlara göre kullanımı daha kolaydır ve ölçümü engelleyen başka iyonların sayısı oldukça azdır.

Cam/kalomel elektrot sistemi pek çok koşullarda pH ölçümü için başarıyla kullanılır. Kuvvetli yükseltgeyiciler, indirgeyiciler, proteinler ve gazların bulunduğu çözeltilerde herhangi bir engelleme olmadan pH ölçümü yapılabilir; hatta viskoz ve yarı katı sıvılarda bile pH tayini yapılabilir.

Özel uygulamalara yönelik elektrotlar da vardır. Bir damla veya daha az bir çözeltinin veya bir diş oyuğunun pH'ını ölçebilecek kadar küçük elektrotlar, canlı hücrelerin pH'ını ölçebilen mikro elektrotlar, pH'ın sürekli izlenmesini gerektiren sıvı akımlarına yerleştirilen elektrot sistemleri ve mide asiditesini ölçmek için yutturularak mideye daldırılan küçük cam elektrotlar, (kalomel elektrot ağızda tutulur) özel bazı elektrotlardır.

Cam Elektrotla pH Ölçümünde Karşılaşılan Hatalar

(Ref. [İndikatör Elektrotlar](#))

pH metre ve cam elektrotların yaygın olarak kullanılması kimyacıyı her zaman doğru sonuç alındığı gibi bir yanılgıya düşürülebilir. Oysa elektrot sistemleri için bazı sınırlamalar ve çeşitli hata kaynakları bulunur.

1. Alkali hatası: Herhangi bir cam elektrot pH > 9 'da alkali metal iyonlarına karşı kısmen duyar olmaya başlar.
2. Asit hatası: pH < 0.5 'in altındaki değerlerde cam elektrotlarla elde edilen sonuçlar gerçek değerlerden bir miktar yüksektir.

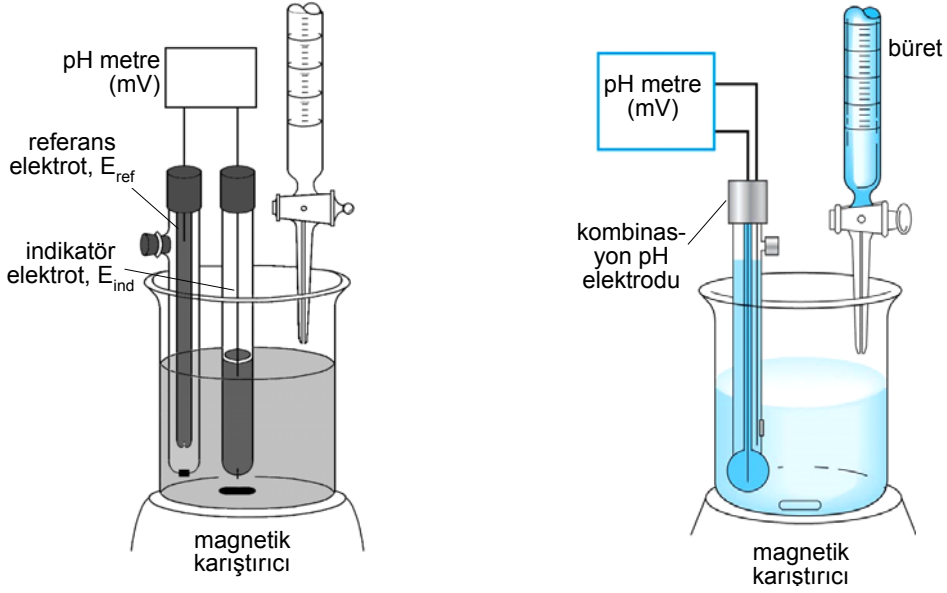
3. Nem kaybetme (kuruma): Elektrotun nemini kaybetmesi kararsız sonuçların alınmasına ve hataya neden olur.
4. Tamponlanmış nötral çözeltilerdeki hatalar: Zayıf olarak tamponlanmış nötrale yakın çözeltilerde elektrot yüzeyindeki tabaka ile çözelti arasındaki denge oluşumu yavaştır. Dengenin kurulması için gerekli zamanın (birkaç dakika) verilmemesi durumunda hatalı ölçmeler yapılır. Zayıf tamponlanmış bölgelerde pH tayininde cam elektrot su ile iyice çalkalanır ve örneğe daldırılır, örnek miktarı çok fazla ise elektrot örneğin değişik kısımlarına daldırılarak kararlı bir değer elde edilmeye çalışılır. Bu durumda iyi bir karıştırma ile örnek homojen hale getirilir olabilir. Kararlı okuma için bir kaç dakika beklenmelidir.
5. Bağlantı potansiyelindeki değişiklikler: Bağlantı potansiyellerindeki değişikliklerden oluşan hatalar pH ölçümünde karşılaşılan temel bir hatadır ve herhangi bir düzeltme ile giderilemez. 0.01 pH'dan daha güvenilir bir sonuç almak çoğunlukla olanaksızdır. Hatta bu hata 0.03 pH'a kadar bile çıkabilir. Diğer taraftan benzer çözeltiler arasındaki pH farkını veya bir çözeltinin pH değişikliğini 0.001 birim duyarlıkla ölçmek mümkündür.
6. Standart tamponun pH'ındaki hata: Kalibrasyonda kullanılacak tamponun hatalı hazırlanması veya hazırlanmış tamponun bekleme nedeniyle bileşiminin değişmesi (organik kısımlar bakteriler tarafından etkilenecek tamponun zamanla kirlenmesine neden olur) pH ölçümünde hatalı sonuçlara yol açar.

POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLAR

Bir potansiyometrik titrasyonun eşdeğerlik noktası, uygun bir indikatör elektrotun potansiyeli ile saptanır. Potansiyometrik bir titrasyonda, doğrudan potansiyometrik ölçümlere göre daha değişik bilgiler elde edilir. Örneğin, 0.100 M asetik asit ve 0.100 M hidroklorik asit çözeltilerinin pH'a duyar bir elektrot ile doğrudan potansiyometrik ölçümleri çok farklı pH değerleri verir, çünkü asetik asit çözeltide kısmen disosiyasyon olurken hidroklorik asidin disosiyasyonu tamdır. Oysa bu iki asitin eşit hacimlerdeki çözeltilerinin nötralizasyonu için eşit miktarlarda standart baz harcanır.

Potansiyometrik titrasyonla dönüm noktası tayini yöntemi, indikatörle dönüm noktası saptanmasından çok daha doğru sonuçlar verir. Yöntem, özellikle renkli ve bulanık çözeltiler ile çalışmada ve çözeltideki bilinen iyonların tayininde oldukça başarılıdır. Ancak indikatörle yapılabildiği kadar zaman alır.

Şekil-4'de potansiyometrik titrasyon yapılabildiği iki tipik sistem görülmektedir.



Şekil-4: Tipik potansiyometrik titrasyon sistemleri

Örneğin, 2.433 milieşdeğer Cl^- 'ün 0.1000 M AgNO_3 ile titre edildiğini varsayalım. Titrasyonda, titrantın her ilavesinden sonra hücre potansiyeli (veya bir pH değeri) ölçülür, kaydedilir. Deneyin başlangıcında titrant fazla miktarlarda ilave edilir; dönüm noktasına yaklaşılrken (bu durum her ilaveden sonra potansiyel değişimlerinin büyümesiyle anlaşılır) ilaveler daha küçük miktarlarda yapılır.

Titrantın her ilavesinden sonra reaksiyonun dengeye gelmesi için yeterli bir süre beklenmelidir. Çökeltme reaksiyonları için bu süre bir kaç dakika olabilir, özellikle eşdeğerlik noktası yakınlarında dengeye ulaşma süresi uzar. Denge noktası, ölçülen potansiyelin bir kaç milivolttan daha fazla değişmediği potansiyel olarak alınır. İyi bir karıştırma, denge noktasına gelme sürecini kısaltır. Potansiyometrik veriler Tablo-1'de toplanmıştır.

Tablo-1: 2.422 mmol Klorür İyonunun 0.1000 M AgNO_3 ile Potansiyometrik Titrasyon Verileri^(*)

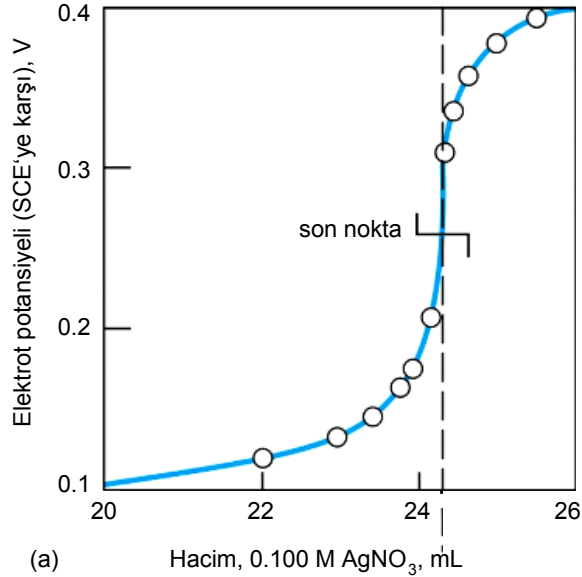
| AgNO_3 hacmi, mL | E, SCE 'ye karşı, V | $\Delta E/\Delta V$, V/ mL | $\Delta^2 E/\Delta V^2$ |
|---------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 5.0 | 0.062 | | |
| 15.0 | 0.085 | 0.002 | |
| 20.0 | 0.107 | 0.004 | |
| 22.0 | 0.123 | 0.008 | |
| 23.0 | 0.138 | 0.015 | |
| 23.50 | 0.146 | 0.016 | |
| 23.80 | 0.161 | 0.050 | |
| 24.00 | 0.174 | 0.065 | |
| 24.10 | 0.183 | 0.09 | |
| 24.20 | 0.194 | 0.11 | 2.8 |
| 24.30 | 0.233 | 0.39 | 4.4 |
| 24.40 | 0.316 | 0.83 | -5.9 |
| 24.50 | 0.340 | 0.24 | -1.3 |
| 24.60 | 0.351 | 0.11 | -0.4 |
| 24.70 | 0.358 | 0.07 | |
| 25.00 | 0.373 | 0.050 | |
| 25.5 | 0.385 | 0.024 | |
| 26.0 | 0.396 | 0.022 | |
| 28.0 | 0.426 | 0.015 | |

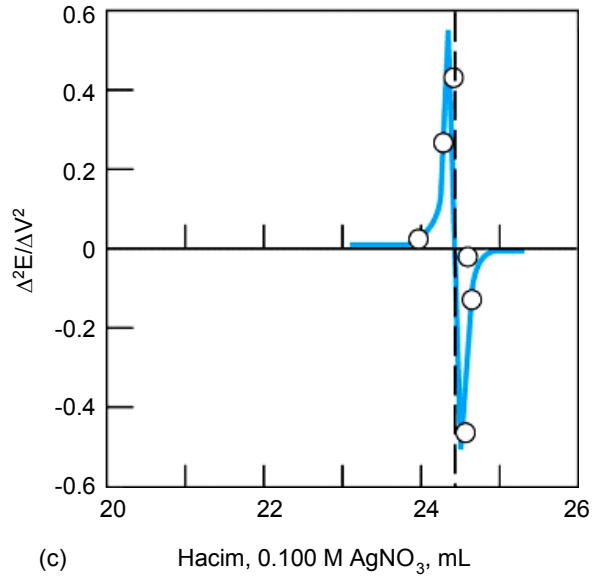
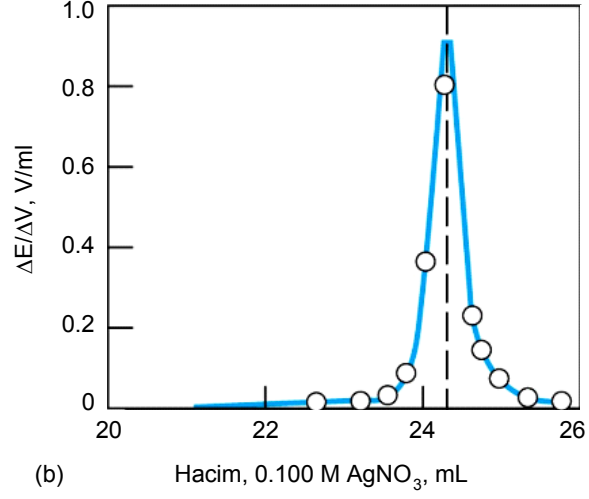
* Elektrot sistemi bir gümüş elektrot ve doymuş kalomel elektrottan oluşmuştur; örnek çözeltinin hacmi 50.00 ml

Potansiyometrik bir titrasyonun dönüm noktasının tayininde bir kaç yöntem uygulanabilir. En çok uygulanan yöntem potansiyel değerlerinin harcanan titrant hacmine göre doğrudan grafiğe geçirilmesidir (Şekil-5a). Eğrinin dik olarak yükselen bölgesinin ortası dönüm noktasıdır.

Tablo-1'in 3. kolondaki veriler titrantın birim değişimine karşı potansiyeldeki değişimlerini ($\Delta E/\Delta V$) gösterir. Bu parametrenin ortalama hacme karşı grafiğe alınmasıyla dönüm noktasının keskin bir maksimumda bulunduğu bir eğri elde edilir (Şekil-5b). $\Delta E/\Delta V$ değerleri hesapla bulunabilir veya titrasyon sırasında doğrudan cihazdan okunabilir (potansiyel yerine). Tablodaki değerlerde maksimum nokta 24.3 ve 24.4 ml arasındadır; dönüm noktası için 24.35 ml en uygun hacimdir

Şekil-5(c), ikinci türev eğrisidir; $\Delta^2 E/\Delta V^2$. İkinci türev eğrileri tablodaki değerlerden kolaylıkla çizilebilir. Bu amaçla kullanılan otomatik titratörler vardır. Elektrottan alınan ve yükseltelen sinyal indikatör elektrotun potansiyelinin ikinci türevi ile orantılı bir voltaja dönüştürülür. Alınan verilerle Şekil-5(c)'de görüldüğü gibi bir grafik elde edilir; eşdeğerlik noktasında sinyalin işareti değişir. İşaretin değişmesi titrant akışını sağlayan vana sistemini kapatır ve akış durur.

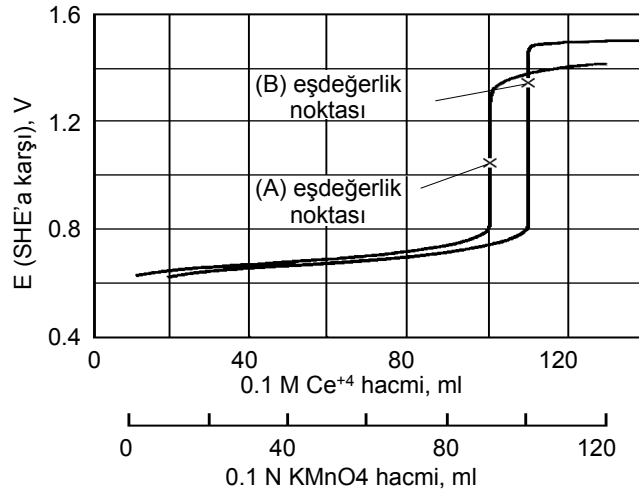




Şekil-5: 2.433 milieşdeğer Cl^- 'ün 0.1000 M $AgNO_3$ ile titrasyonunda, (a) potansiyelin madde hacmine göre değişim, (b) birinci türev, ve (c) ikinci türev eğrisi

Kimyasal reaksiyonda birbiriyle reaksiyona giren maddelerin eşdeğer molar oranlarda olması ve elektrot reaksiyonlarının da geri dönüşümlü reaksiyonlar olması koşullarında bu varsayım doğrudur. Bu koşulların karşılanamaması durumunda elde edilen eğri asimetric olur (Şekil-6, B eğrisi). Demir(2)'nin ceryum(4) ile yükseltgenmesinde elde edilen eğri ise eşdeğerlik noktası yakınlarında simetrikdir. Diğer taraftan her mol permanganat için 5 mol demir(2) harcanır ve simetrisi çok bozuk bir eğri elde edilir.

Eşdeğerlik noktasının bulunduğu bölge içinde bu eğrilerin potansiyel değişimi çok yüksektir ve dönüm noktası olarak eğrilerin dik olarak yükselen kısmının tam ortası alınırsa normal çalışmalarda fazla bir hata yapılmamış olur. Ancak özel bir hassasiyet isteniyorsa veya çok seyreltik çözeltilerle çalışılıyorsa dönüm noktası saptanmasında eğrinin simetriden sapma faktörü dikkate alınmalıdır. Bu gibi hallerde bir standartın titrasyonu yapılarak düzeltme saptanır; veya eşdeğerlik noktasının doğru yeri teorik olarak hesaplanabilir.



Şekil-6: 100 ml 0.100 N Fe⁺² çözeltisinin, (A) Ce⁺⁴ ve (B) MnO₄⁻ ile titrasyon eğrileri

Gran, titrasyon süresince elde edilen değerlerden sadece reaksiyonun tamamlanmasına yakın olanların kullanılmasıyla dönüm noktasının bulunmasını sağlayan bir yöntem geliştirmiştir. Yöntem, normal dönüm noktası saptama yöntemlerine göre daha az veriye dayandığından avantajlıdır. Hatta eşdeğerlik bölgesinde p fonksiyonundaki değişiklik hızı küçük olduğundan elde edilen dönüm noktası daha doğru olur.

Bir örnek olarak klorür iyonlarının gümüş nitrat ile titrasyonu için Tablo-1'de toplanan verilerin Gran yöntemi ile değerlendirmesini yapalım. Bu titrasyonda eşdeğerlik noktasından az önce gümüş elektrot klorür iyonlarına karşı ikinci-dereceden bir elektrot gibi davranır ve hücre potansiyeli $E_{göz}$, aşağıdaki eşitlikle tarif edilir.

$$E_{göz} = E_{AgCl}^0 - 0.0591 \log [Cl^-] - E_{SKE}$$

Bağlantı potansiyeli, potansiyometrik titrasyonda önemli olmadığından ihmal edilmiştir. Denklem,

$$\frac{1}{0.0591} = 16.9 \quad K' = \frac{E_{AgCl}^0 - E_{SKE}}{0.0591}$$

alınarak yeniden yazılır.

$$\log[Cl^-] = -16.9 E_{göz} + K'$$

Eşitliğin iki tarafının antilogaritması alınır ve $[Cl^-]$ konsantrasyonu bulunur.

$$[Cl^-] = \text{antilog} (-16.9 E_{göz} + K')$$

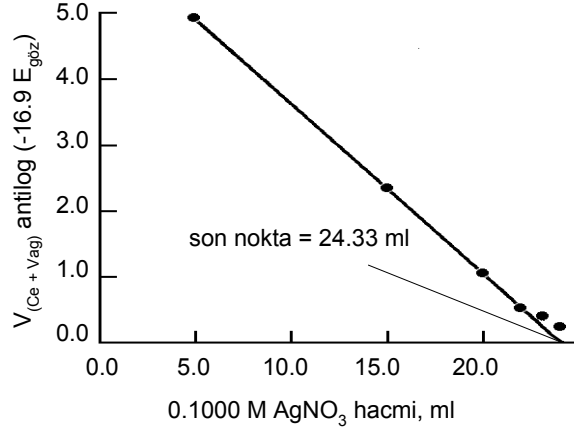
Dönüm noktasına ulaşıncaya kadar $[Cl^-]$ konsantrasyonu,

$$[Cl^-] = \frac{V_{Cl} N_{Cl} - V_{Ag} N_{Ag}}{V_{Cl} N_{Ag}}$$

denklemleriyle verilir. Burada V_{Cl} ve V_{Ag} örnek ve titrant çözeltilerinin ölçülen hacimleri, N_{Cl} ve N_{Ag} de iki çözeltinin başlangıç konsantrasyonlarıdır. İki eşitliğin birleştirilmesi ve yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$(V_{Cl} N_{Cl} - V_{Ag} N_{Ag}) = (V_{Cl} + V_{Ag}) \text{antilog} (-16.9 E_{göz} + K')$$

Bir titrasyonda bu eşitlikteki V_{Ag} ve $E_{göz}$ dışındaki bütün terimler sabittir. Buna göre $(V_{Cl} + V_{Ag}) \text{antilog}(-16.9 E_{göz})$ nün V_{Ag} karşı çizilen grafiği bir doğru olur. Ayrıca eşdeğerlik noktasında denklemin sol tarafı sıfırdır. Bu nedenlerle, antilog eksenindeki doğrunun sıfıra ekstrapolasyonu eşdeğerlik-noktasındaki hacmi verir.



Şekil-7: Tablo-1'deki verilerin Gran eğrisi

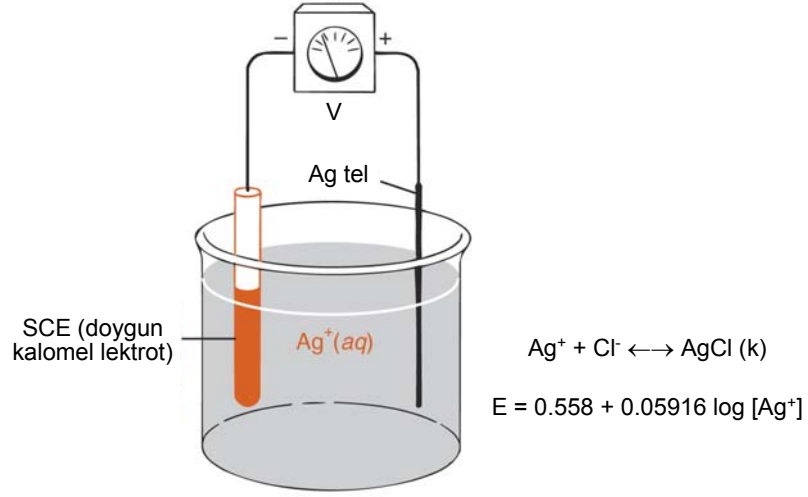
Tablo-1'deki verilerle çizilen gran eğrisi Şekil-7'de görölmektedir. İlk dört nokta düzgün bir doğru verir. Bundan sonraki noktalar doğrusallıktan sapmıştır; sapma eşdeğerlikten 2 ml kadar önce başlamıştır. Tamamlanma derecesi daha az olan reaksiyonlarda doğrunun eğilmesi daha önce başlar. Bu yöntemle eşdeğerlik noktası Tablo-1'deki 19 veri yerine 3 veya 4 veri ile sağlıklı olarak saptanabilir.

Dönüm noktası tayinini belirlenmiş bir potansiyele kadar titrasyon yöntemiyle de yapılabilir. Bir yöntemde dönüm noktası potansiyelinin önceden saptanması ve titrasyonun belirlenen bu potansiyele kadar yapılmasıdır. Seçilen değer normal potansiyellerden hesaplanan teorik eşdeğerlik potansiyeli veya standart çözeltilerin titrasyonu ile saptanmış olan ampirik bir potansiyeldir. Bu yöntemde sistemin eşdeğerlik-noktası kararlı olmalıdır.

1. Çöktürme Titrasyonları

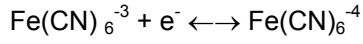
Çöktürme titrasyonlarında kullanılan indikatör elektrotu çoğunlukla, reaksiyona giren kationun metalidir; örneğin AgNO₃ ile Cl⁻ tayini yapılıyorsa Ag indikatör elektrot kullanılır.

Titrasyon işlemindeki iyonlardan herhangi birine karşı duyar olan membran elektrotlar da indikatör elektrot olarak kullanılabilirler. İnert bir platin elektrot da bu amaçla kullanıldığında bir indikatör elektrot gibi davranır.



Şekil-8: AgNO₃ ile Cl⁻ tayini yapılan Ag indikatör elektrotlu bir hücre

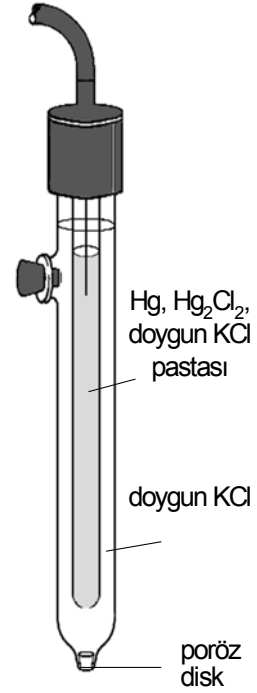
Örneğin, ferrisiyanür iyonlarının bulunduğu bir ortamda çinko iyonunun ferrosiyanür iyonları ile titrasyonu bir platin elektrotla izlenebilir. Elektrotta



yarı-reaksiyonun belirlediği bir potansiyel vardır. Titrasyon boyunca çinko iyonları ferrosiyanür ile reaksiyona girer ve potansiyelde önemli bir artış olmaz. Dönüm noktasına ulaşıldığında titrantın fazlası ortamdaki ferrosiyanür konsantrasyonunu süratle artırır, dolayısıyla elektrot potansiyeli uygun miktarda değişir.

Halojenler, halojenoidler, merkaptanlar, sülfürler, arsenatlar, fosfatlar ve okzalatların tayininde kullanılan gümüş nitrat uygulama sahası çok geniş olan bir volumetrik çöktürme maddesidir. Bu tip tayinlerin hepsinde gümüş indikatör elektrotu kullanılır.

Referans elektrot olarak çoğunlukla kalomel elektrot seçilir. Ancak çok seyreltik çözeltilerle çalışıldığında



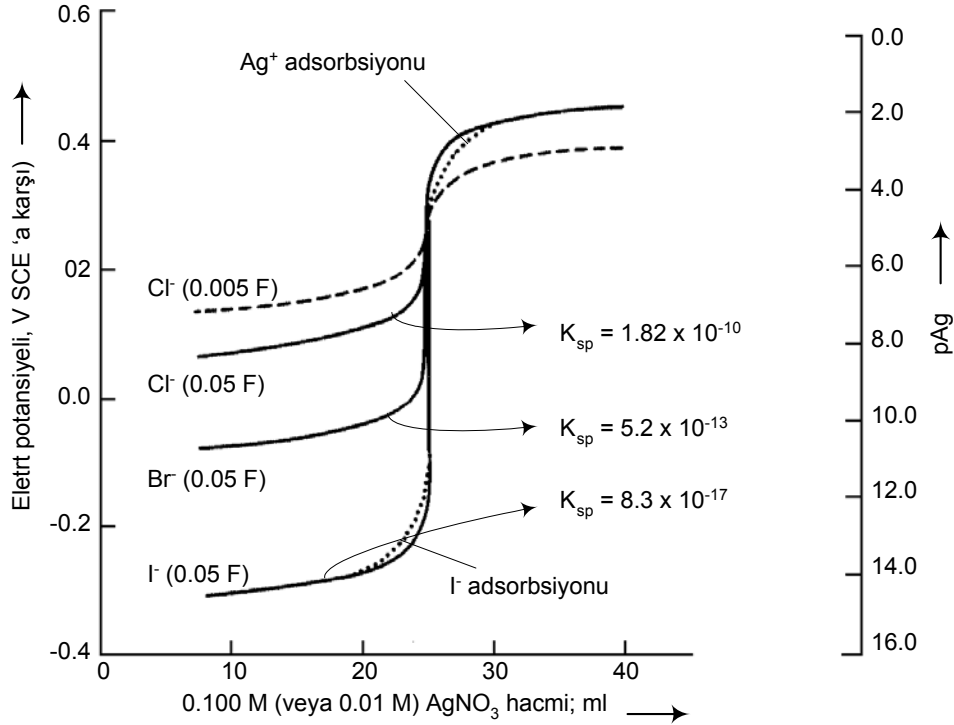
veya çok yüksek duyarlık istendiğinde Şekilde görülen tipte bir kalomel elektrot, poröz diskten (tuz köprüsü) çözeltiye klorür iyonları sızıntısı olacağından uygun değildir. Sorunu gidermek için kalomel elektrot derişik potasyum nitrat çözeltisine içine daldırılır, bu çözelti de %3 kadar potasyum nitrat içeren bir agar köprüsüyle örnek çözelti ile bağlanır. Titrant ve örnek çözeltilerin konsantrasyonlarının 0.1N veya daha fazla olması durumunda Şekildeki kalomel elektrot doğrudan kullanılabilir ve önemli bir hataya da neden olmaz.

Gümüş/doymun kalomel elektrot sistemi ile klorür, bromür ve iyodür iyonlarının verdiği teorik titrasyon eğrileri Şekil-9'da görülmektedir. Sol taraftaki ordinat volt olarak hücre potansiyellerini, sağ taraftaki de pAg'ü gösterir. Noktalı eğriler iyodür iyonunun deneysel verileriyle çizilen eğrilerdir; bunlar teorik değerlerden katı yüzeyinde adsorbsiyon etkisi nedeniyle bir dereceye kadar farklıdır. Eşdeğerlik noktasından hemen önce iyodür iyonları katı yüzeyinde tutulurlar ve böylece çözeltideki iyodür iyonları konsantrasyonu düşer, potansiyel bir miktar yükselir. Eşdeğerlikten sonra ise adsorbsiyon gümüş iyonları konsantrasyonunu azaltıcı yödedir; potansiyel değerleri azalır. Bu etki klorür ve bromür iyonları için çok zayıftır.

Eşdeğerlik-noktasının bulunduğu bölgede, elektrot potansiyelindeki değişiklik reaksiyon ürünlerinin çözünürlüğü azaldıkça artar (Şekil-9). Böyle bir etki tamamlanma derecesi çok yüksek olan reaksiyonlarda da görülür; bu durum birinciye göre daha geneldir ve kompleks oluşumu, nötralizasyon, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında karşılaşılır.

Şekil-9'de saptanan bir başka gözlem de farklı iki konsantrasyondaki klorür çözeltileri için elde edilen eğrilerin durumudur; örnek ve titrant çözeltilerinin konsantrasyonları azaldıkça dönüm noktasının keskinliği(veya belirginliği) de azalır. 0.001N kadar seyreltik bir klorür çözeltisinin titrasyonu yapıldığında relatif hata %1 civarında olur. Oysa ve bromür iyodür çözeltileri daha da düşük konsantrasyonlarda bile başarılı sonuçlar verir, çünkü bu iyonların gümüş iyonu ile reaksiyonlarının tamamlanma dereceleri daha yüksektir.

Aşağıda bu eğrilerin elde edilmesini açıklayan bir örnek verilmiştir. Şekildeki noktalı eğriler sodyum iyodür için I⁻ ve Ag⁺ iyonlarının AgI çökeleği üzerindeki adsorbsiyonları nedeniyle deneysel verilerin teorik eğriden sapmalarını gösterir



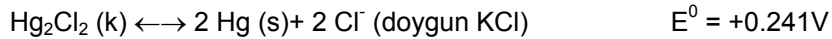
Şekil-9: 50.0 ml 0.0500 N (veya 0.005 N) sodyum halojenürlerin teorik titrasyon eğrileri

ÖRNEK

Bir gümüş indikatör elektrotu ve bir doymuş kalomel elektrottan oluşan elektrot sistemi ile, 100 ml 0.0200 M sodyum iyodürün 0.100 M gümüş nitrat ile potansiyometrik titrasyonu yapılıyor.

- Eşdeğerlik noktasından 1.00 ml önceki hücre potansiyeli nedir?
- Eşdeğerlik noktasındaki hücre potansiyeli nedir?
- Eşdeğerlik noktasından 1.00 ml sonraki hücre potansiyeli nedir?

Gerekli elektrot potansiyeli verileri aşağıda verilmiştir.



a. Tirasyonunda 20.0 ml AgNO_3 'a gereksinim vardır. 19.0 ml titrant ilave edildikten sonra iyodürün normal konsantrasyonu,

$$[\text{I}^-] = \frac{100 \times 0.0200 - 19.0 \times 0.100}{119}$$

$$[\text{I}^-] = 8.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

olur. Çökeleğin çözünürlüğünden ilave bir miktar daha iyodür oluşur. Bu nedenle oluşan iyodürün konsantrasyonu gümüş iyonları konsantrasyonuna eşit olacaktır, böylece toplam iyodür konsantrasyonu

$$[\text{I}^-]_{\text{toplam}} = 8.40 \times 10^{-4} + [\text{Ag}^+]$$

olur. $[\text{Ag}^+] \ll 8.40 \times 10^{-4} \text{ M}$ olduğu varsayılabilir, böylece indikatör elektrotun potansiyeli hesaplanır

$$E_{\text{Ag}} = -0.151 - 0.0591 \log 8.40 \times 10^{-4}$$

$$E_{\text{Ag}} = 0.031\text{V}$$

Kalomel elektrot anod ise, hücre potansiyeli bulunur

$$E_{\text{hücre}} = 0.131 - 0.241 = -0.210\text{V}$$

b. Eşdeğerlik noktasında:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$$

Gümüş iyodürün çözünürlük çarpımı 8.3×10^{-17} dir.

$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8.3 \times 10^{-17}$$

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{8.3 \times 10^{-17}} = 9.1 \times 10^{-9}$$

Buradan,

$$E_{\text{Ag}} = -0.151 - 0.0591 \log 9.1 \times 10^{-9} = 0.324$$

Kalomel elektrot anod olduğundan

$$E_{\text{hücre}} = 0.324 - 0.241 = 0.083\text{V}$$

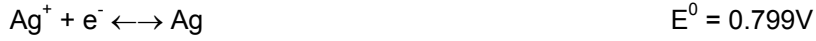
Elektrotların polaritelerinin, titrantın ilk ilavesi ile eşdeğerlik noktası arasında değiştiğini belirtmek gerekir. Ancak böyle bir durumla çok sık karşılaşılmaz.

c. Eşdeğerlik noktası 1.00 ml geçildiğinde fazla Ag^+ konsantrasyonu:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.00 \times 0.100}{121} = 8.26 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 8.26 \times 10^{-4} + [\text{I}^-] \sim 8.26 \times 10^{-4} \text{ M}$$

dür. Burada gümüş elektrotun davranışı aşağıdaki denklemlerle açıklanır



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

$$E_{\text{Ag}} = 0.799 - 0.0591 \log \frac{1}{8.26 \times 10^{-4}} = 0.617 \text{ V}$$

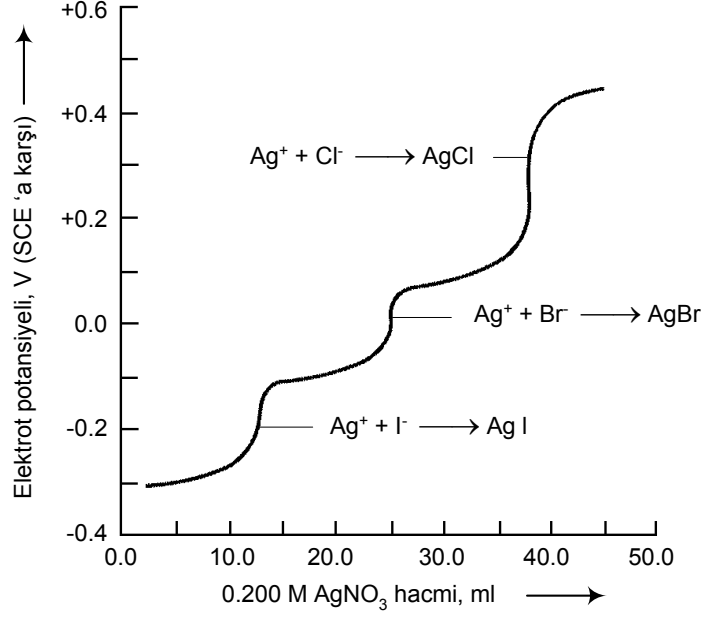
$$E_{\text{hücre}} = 0.617 - 0.241 = 0.376 \text{ V}$$

Karışımların Titrasyonu

Potansiyometrik yöntemin önemli bir avantajı bir titrantla reaksiyon veren ve bir karışım halinde bulunan maddelerin çoğu zaman ayrı ayrı tayinine olanak vermesidir. Şekil-10'da eşdeğer molaritede iyodür, bromür ve klorür iyonlarının bulunduğu bir karışımın titrasyon eğrisi verilmiştir. Titrasyonun başlangıcında çözünürlüğü en düşük halde olan gümüş iyodür çöker. Teorik olarak hesaplandığında çözeltide bulunan iyodür iyonlarının %0.02 'si gümüş iyodür olarak çökeldikten sonra bromür iyonlarının çökmesi de başlar.

Ancak ilk çökelen gümüş iyodür olduğundan iyodür iyonunun tamamı çökelinceye kadar eğrinin şekli Şekil-9'da görülen gümüş iyodür çökme eğrisinin şekline benzer. Sonra gümüş bromür çökler; burada da teorik olarak bromür iyonlarının %0.3 kadarı çökelinceye kadar gümüş klorür çökmesi olmaz. Bu nedenle titrasyon eğrisi bu bölgede sadece bromür iyonunun çökme eğrisinin şekline benzer. Son olarak klorürün çökmesi başlar, eğrinin son kısmı Şekil-9'daki klorür iyonunun çökme eğrisiyle aynı görünümü alır.

Halojenür karışımlarının tek bir potansiyometrik titrasyonla tayin edilebileceği Şekil-10'da gösterilmiştir; gerçekte böyle bir analizin yapılabilirliği deneysel olarak da ispatlanmıştır.



Şekil-10: 2.50 mmol g I^- , Br^- ve Cl^- 'ün 0.2 M $AgNO_3$ ile potansiyometrik titrasyonu

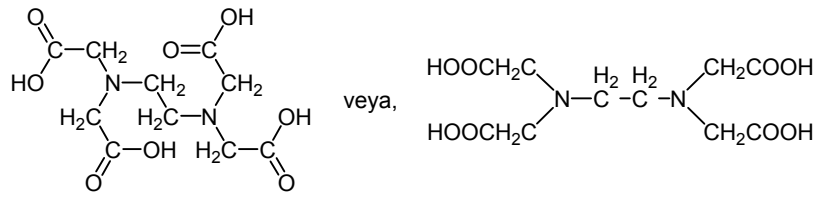
Bu üç iyondan herhangi ikisinin bulunduğu bir karışımın titrasyonunda, birinci dönüm noktasına ulaşmak için harcanan gümüş nitrat çözeltisi miktarının teorik olarak gerekli miktardan biraz daha fazla olduğu, ancak toplam hacmin ise teorik değere eşit olduğu saptanmıştır.

Bu gözlemler, az çözünen gümüş halojenürün çökmesi sırasında, ona kıyasla çözünlüğü daha fazla olan diğer halojenürün de kısmen beraber çökmesiyle açıklanır, böylece titrasyonun birinci kısmında gereğinden fazla titrant harcanır.

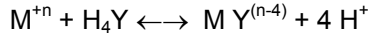
Beraber çökme hatasına rağmen potansiyometrik titrasyon halojenür karışımlarının analizlerinde kullanılan yararlı bir yöntemdir. Eşit miktarlardaki halojen iyonlarının analizinde yapılan relatif hata %1- 2 arasındadır.

2. Kompleks Oluşum Titrasyonları

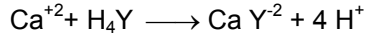
Çözünebilen komplekslerin oluşum reaksiyonlarında dönüm noktası tayininde metal ve membran elektrotlardan yararlanılabilir. Kompleksometrik titrasyonda kullanılan en önemli madde bir amino karboksilik asitler grubu olan etilen-diamintetraasetik asittir (EDTA) ve H_4Y formülü ile tanımlanır; yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



İki amin azotu ve dört karboksilat fonksiyonel grubu metal iyonları ile bağ oluşumunu sağlar. Katyonun yükü dikkate alınmayarak kompleks oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir



Bu yöntemle yapılan analizlerden, sert suda kalsiyum ve magnezyum tayini önemli bir örnektir. Kalsiyum tayinindeki reaksiyon aşağıda verildiği şekildedir.

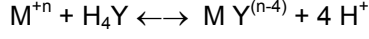


EDTA anyonu için ikinci- derece elektrot olarak civa elektrotu kullanılabilir.

Potansiyometrik EDTA Titrasyonlarının Uygulamaları

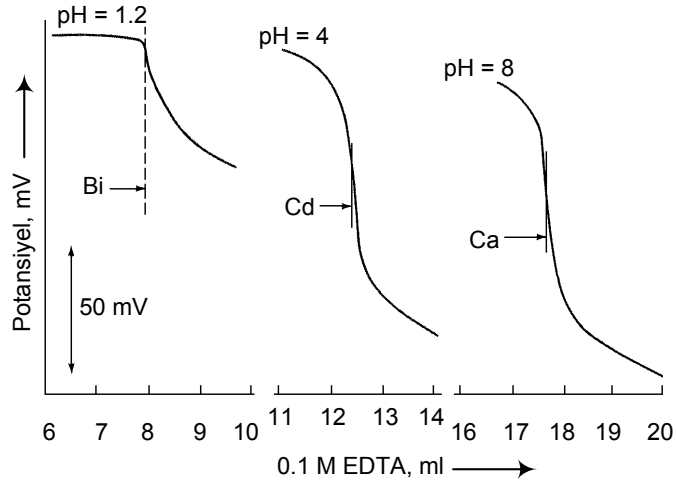
Reilley ve arkadaşları civa elektrot ile 29 adet iki, üç ve dört değerlikli iyonların EDTA titrasyonunu, deneysel ve teorik bazda sistematik olarak incelenmişlerdir. Çalışmalarda 5-500 mg katyon, 0.05 veya 0.005N EDTA çözeltisi kullanılmıştır. Her titrasyonda birer damla 10^{-3} N HgY^{-2} çözeltisi bulunur.

Şekil-11'de bizmut, kadmiyum ve kalsiyum iyonları karışımı için yapılan çalışmanın eğrileri verilmiştir. Önce pH =1.2'de bizmut(3) titre edilmiştir. Bu kadar asidik bir ortamda kadmiyum ve kalsiyum reaksiyon vermez;



denkleminde bu iki iyon için denge sol tarafa doğrudur.

Oysa bizmut kararlı bir kompleks oluşturur. Bizmutun titrasyonu tamamlandıktan sonra çözeltiliye asetik asit/asetat tamponu ilave edilir ve pH = 4 yapılır, kadmiyumun dönüm noktasına ulaşıncaya kadar titrasyona devam edilir. Bu ortamda kalsiyum iyonları reaksiyon vermez. Çözeltiliye amonyak/amonyum klorür tamponu ilave edilerek ortam bazikleştirilir ve sonra kalsiyum iyonlarının titrasyonu yapılır.



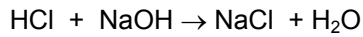
Şekil-11: Üç katyon karışımının potansiyometrik EDTA titrasyonu

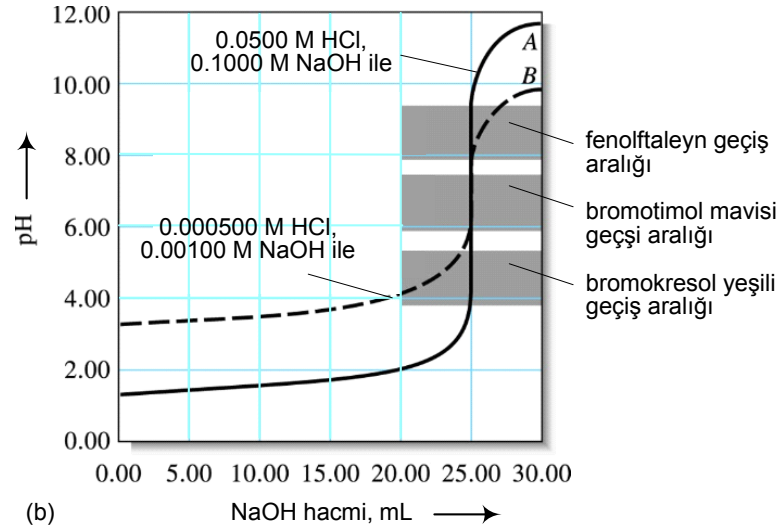
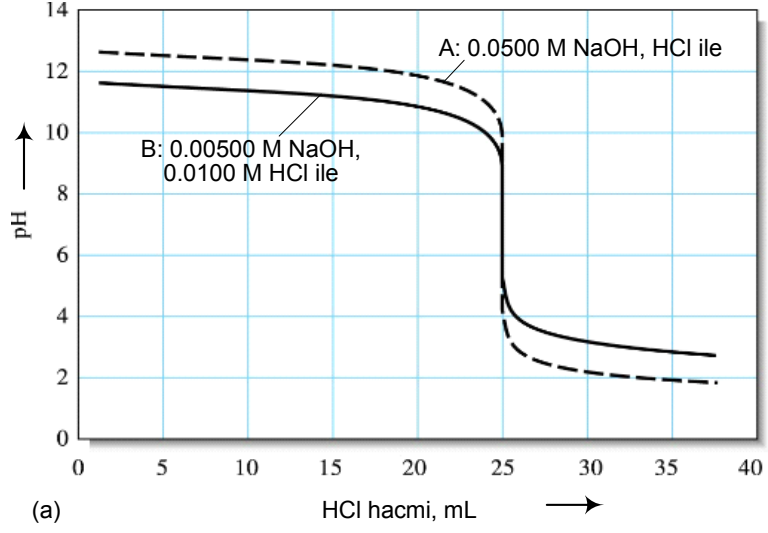
3. Nötralleşme Titrasyonları

Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında cam/kalomel elektrot kullanılır. Bu yöntemde renkli veya bulanık çözeltilerle de başarılı sonuçlar alınır.

Kuvvetli Asitlerin Kuvvetli Bazlarla Titrasyonu

Nötralizasyon:





Şekil-12: Kuvvetli asit-baz titrasyonları; (a) NaOH'in HCl ile, (b) HCl'in NaOH ile titrasyon eğrileri (50.00 mL örneklerle çalışılmıştır)

**Kuvvetli Bir Asitin Kuvvetli Bir Baz ile
Titrasyonunda pH Değişimi**

| NaOH mL | pH | |
|---------|-------|------|
| | A | B |
| 0.00 | 1.30 | 3.30 |
| 10.00 | 1.60 | 3.60 |
| 20.00 | 2.15 | 4.15 |
| 24.00 | 2.87 | 4.87 |
| 24.90 | 3.87 | 5.87 |
| 25.00 | 7.00 | 7.00 |
| 25.10 | 10.12 | 8.12 |
| 26.00 | 11.12 | 9.12 |
| 30.00 | 11.80 | 9.80 |

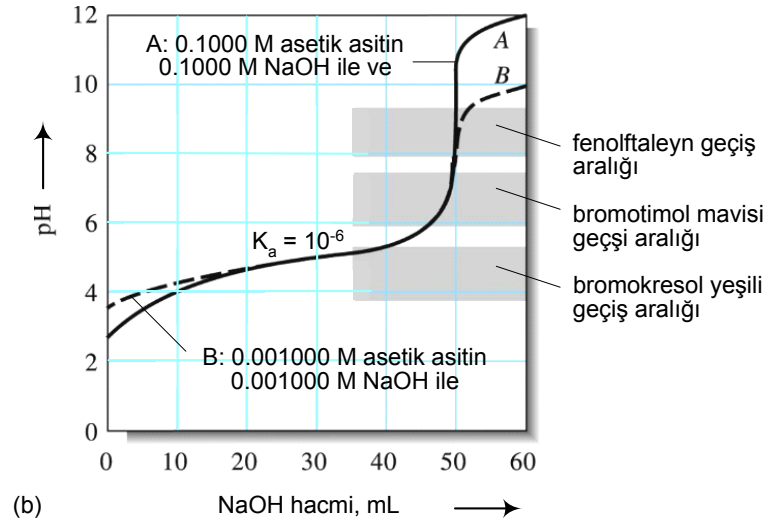
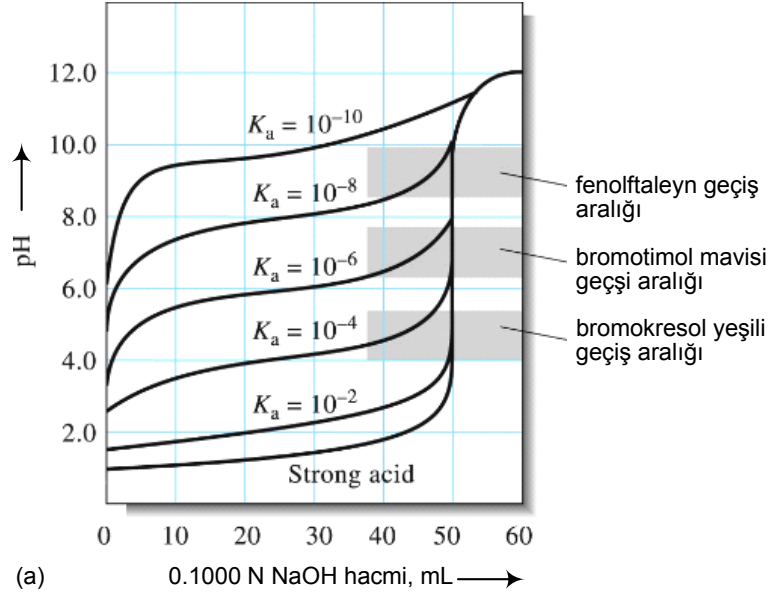
A: 50.00 mL 0.0500 M HCl'in 0.100 M NaOH ile titrasyonu

B: 50.00 mL 0.000500 M HCl'in 0.00100 M NaOH ile titrasyonu

Zayıf asitlerin (veya Zayıf Bazların) Titrasyon Eğrileri

şekil-13(a)'da disosiyasyon sabitleri farklı olan bazı asitlerin standart sodyum hidroksit ile titre edilmesi halinde elde edilecek teorik eğriler çizilmiştir. şekil-131(b)'de de bu asitlerden birisi alınarak titrasyon eğrisine örnek çözeltisinin ve titrantın konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

Cam/kalomel elektrot sistemi ile elde edilen deneysel eğriler bu teorik sonuçlara oldukça yakın değerler verir. Asidin kuvveti azaldıkça ve konsantrasyonu düştükçe, dönüm noktasının saptanması zorlaşır. Zayıf bir asitin kuvvetli bir baz ile potansiyometrik titrasyonunun % 1'lik bağlı hata ile yapılabilmesi için, $N_{NaA} K_a \geq 10^{-5}$ olması gerektiği ileri sürülmüştür. Burada N_{NaA} , titre edilen asitin sodyum tuzunun dönüm noktası konsantrasyonu, K_a asitin ayrışma sabitidir. Zayıf bazik çözeltilerin kuvvetli asitlerle titrasyonunda da benzer yorumlar geçerlidir.



Şekil-13: (a) Titrasyon eğrilerine asit kuvvetinin (disosiyasyon sabiti) etkisi (her eğri 50.00 mL 0.1000 M asitin 0.1000 M baz ile titrasyonunu gosterir), (b): asetik asitin NaOH ile titrasyon eğrileri

**Zayıf Bir Asitin Kuvvetli Bir Baz ile
Titrasyonunda pH Değişimi**

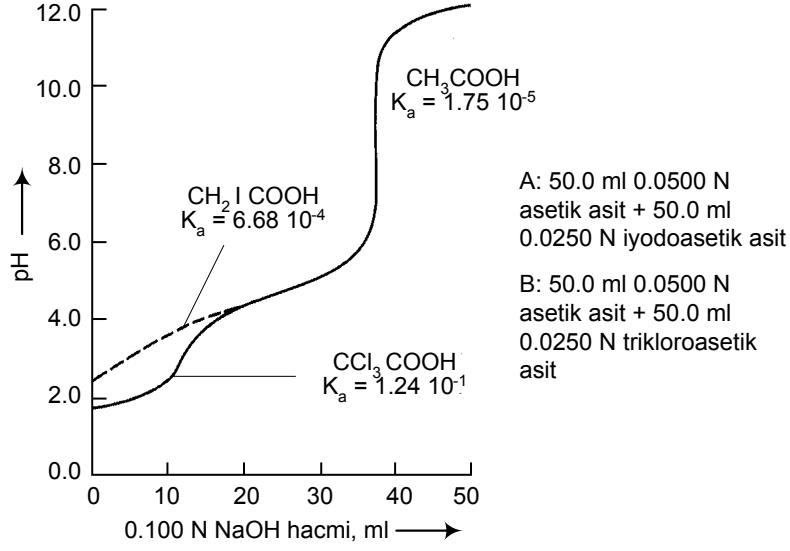
| NaOH mL | pH | |
|---------|-------|-------|
| | A | B |
| 0.00 | 2.88 | 3.91 |
| 10.00 | 4.16 | 4.30 |
| 25.00 | 4.76 | 4.80 |
| 40.00 | 5.36 | 5.38 |
| 49.00 | 6.45 | 6.46 |
| 49.90 | 7.46 | 7.47 |
| 50.00 | 8.73 | 7.73 |
| 50.10 | 10.00 | 8.09 |
| 51.00 | 11.00 | 9.00 |
| 60.00 | 11.96 | 9.96 |
| 70.00 | 12.22 | 10.25 |

A: 50.00 mL 0.1000 M HOAc'in 0.1000 M NaOH ile titrasyonu

B: 50.00 mL 0.001000 M HOAc'in 0.001000 M NaOH ile titrasyonu

Asit Karışımlarının (veya Baz Karışımlarının) Titrasyonu

Potansiyometrik titrasyonlar asit karışımlarının (veya baz) titrasyonunda da başarıyla kullanılır. Karışımındaki asitlerin disosiyasyon sabitleri birbirinden yeteri kadar farklı ise her birinin konsantrasyonunu saptamak mümkün olur. Bu uygulamaya bir örnek Şekil-14'de görülen eğridir. Trikloroasetik asit ve asetik asit konsantrasyonları, karışımın potansiyometrik titrasyon eğrisinden hesaplanabilir. İyodoasetik asit ve asetik asit karışımı için durum farklıdır; bu iki asitin asitlik kuvvetleri birbirinden yeteri kadar farklı olmadığından karışımın titrasyonu ile sadece toplam asit konsantrasyonu bulunur. İki asit (veya baz) karışımındaki asitlerin disosiyasyon sabitleri arasındaki oran 10^{-4} veya daha büyük olursa her bir asitin konsantrasyonunu titrasyon eğrisinden bulunabilir.

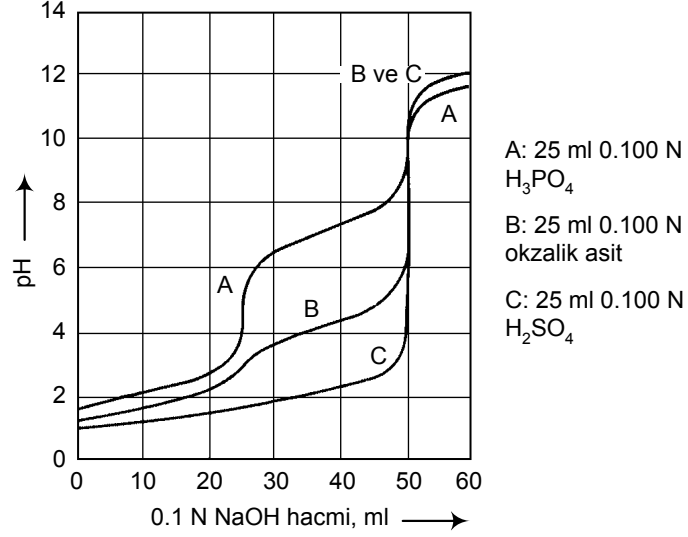


Şekil-14: İki asit karışımının titrasyon eğrileri

Poliprotik Asitler veya Bazların Titrasyon Eğrileri

Şekil-15'de çok bilinen üç asitin titrasyon eğrileri verilmiştir; bunların birden fazla titre edilebilir hidrojenleri vardır. Sülfürik asit (C), iki protonun ayrışma derecesi birbirinden yeteri kadar farklı olmadığından bir tane dönüm noktası gösterir (ikinci proton için $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$ iken birinci proton tamamiyle ayrışır). Okzalik asitin K_1 ve K_2 arasındaki oran 1000 dir; titrasyon eğrisi (B) birinci eşdeğerlik noktasında bir eğilme gösterir. Ancak dönüm noktasının doğru olarak saptanması için gerekli pH değişikliği değeri oldukça küçüktür; ikinci dönüm noktası çok belirgindir ve bu asitin kantitatif tayininde bu nokta kullanılır.

Fosforik asit için $K_1/K_2 = 10^5$ tir; iki iyi dönüm noktası elde edilir. Bu nedenle fosforik asit, sodyum dihidrojen fosfat ve bunların karışımının analizleri tek bir potansiyometrik titrasyonla bulunabilir. Fosforik asitin üçüncü hidrojeninin ayrışması çok yavaştır ($K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$) ve bir dönüm noktası vermez.



Şekil-15: Polibazik asitlerin 0.100 N NaOH çözeltisi ile titrasyon eğrileri

Asitlerin (veya Bazların) İyonlaşma Sabitlerinin Tayini

Zayıf bir asit veya bazın iyonlaşma sabiti için potansiyometrik titrasyon eğrilerinden yaklaşık sayısal bir değer bulunabilir. Teorik olarak bu değer, eğri boyunca bulunan noktalardan herhangi biri kullanılarak hesaplanabilir; pratikte nötrleşmenin yarısına gelindiği noktadaki pH değerinden yararlanılır. Örneğin, zayıf bir asit olan HA'nın titrasyonunda orta noktada

$$[HA] = [A^-]$$

olduğu varsayılır, bu durumda,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

Bu yöntemle saptanan bir iyonlaşma sabiti, herhangi bir iyonlaşma sabitleri tablosunda bulunan değerden farklıdır (2 veya daha yüksek bir faktör kadar). Çünkü iyonlaşma sabitleri tablosundaki değerler aktivite bazına göre hesaplanmıştır,

burada ise konsantrasyon değerleri kullanılır. İyonlaşma sabitinin, daha doğru şekli olan aktivite değerleri ile yazılmasıyla aşağıdaki K_a ifadesi çıkarılır.

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} [A^-] \cdot f_{A^-}}{[HA] f_{HA}}$$

$$[HA] = [A^-]$$

kabul edilir ve K_a ,

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} [A^-] \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}$$

şeklini alır. Eşitliğin iki tarafının negatif logaritması alınır ve p fonksiyonuna dönüştürülür.

$$-\log K_a = -\log a_{H_3O^+} - \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$$

$$(pK_a)_{deney} = pH = pK_a + \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Yani gerçek pK_a deneysel pK_a 'dan aktivite oranının logaritması kadar farklıdır. Titrasyon sırasında iyonik kuvvet genelde 0.1 veya daha büyüktür. Bu nedenle f_{A^-} 'nin f_{HA} 'ya oranı HA yüksüz ise en az 0.75 olur. $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} gibi iyonlar için bu oran daha da büyüktür.

Susuz Çözgenlerde Titrasyon

Sulu çözgenlerdeki asit-baz titrasyonları asidik veya bazik denge sabitlerinin 10^{-9} 'dan büyük olması halinde uygulanabilir. Daha zayıf asitler ve bazlar için reaksiyonun tamamlanma derecesi eşdeğerlik noktasında yeterli pH değişikliği elde edilmesine olanak vermeyecek kadar düşüktür. Bu gibi hallerde su yerine susuz çözücülerin kullanılmasıyla uygun sonuçlar alınabilir. Örneğin, anilin sulu çözeltisi ($K_b \approx 10^{-10}$) çok zayıf bazik özellik gösterir ve perklorik asitle yapılan titrasyonu başarısız olur.

Oysa anilin glacial asitik asitteki çözeltisinin perklorik asitle titrasyonunda anilin ve perklorik asit arasındaki reaksiyon hemen hemen tamdır ve eşdeğerlik noktasındaki pH değişikliği oldukça büyüktür. Benzer şekilde, fenolün ($K_a \approx 10^{-10}$) metil izobutil keton gibi susuz bir çözücüdeki baz ile titrasyonunda olumlu sonuç alındığı halde sulu çözeltisinde başarısız olur.

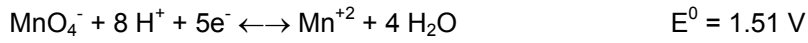
Potansiyometrik titrasyon, susuz çözücülerdeki titrasyonların eşdeğerlik noktalarını saptamada özellikle uygulanan bir yöntemdir. Elektrotlar bilinen cam/kalomel elektrot sistemidir, titrasyondan önce elektrotlar su içinde tutularak camın kuruması ve tuz köprüsündeki potasyum klorürün çökmesi önlenir. Ölçmelerde potansiyometrenin pH skalası yerine milivolt skalası kullanılır. Çünkü susuz çözeltilerin potansiyelleri pH'a göre daha sağlıklı ölçülür. Ayrıca sulu tamponlar susuz ortamlarda yeterli hassasiyet göstermezler. Bu nedenle titrasyon eğrileri ampirikdir.

4. Redoks (Yükseltgenme – İndirgenme) Titrasyonları

Pek çok yükseltgenme-indirgenme reaksiyon sisteminin potansiyeli platin elektrot ile ölçülür. Ölçülen potansiyel reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin konsantrasyonları arasındaki orana bağlıdır. Pt elektrot titrasyon süresince yükseltgenme-indirgenme sistemlerine karşı hassastır.

Demir(2)'nin standart KMnO_4 çözeltisi ile titrasyonu.

Reaksiyonlar:



Titrantın her ilavesinden sonra reaksiyon olur, bu işlem iki yarı-reaksiyonun potansiyellerinin birbirine eşit olduğu madde konsantrasyonlarına ulaşıncaya kadar devam eder. Denge,

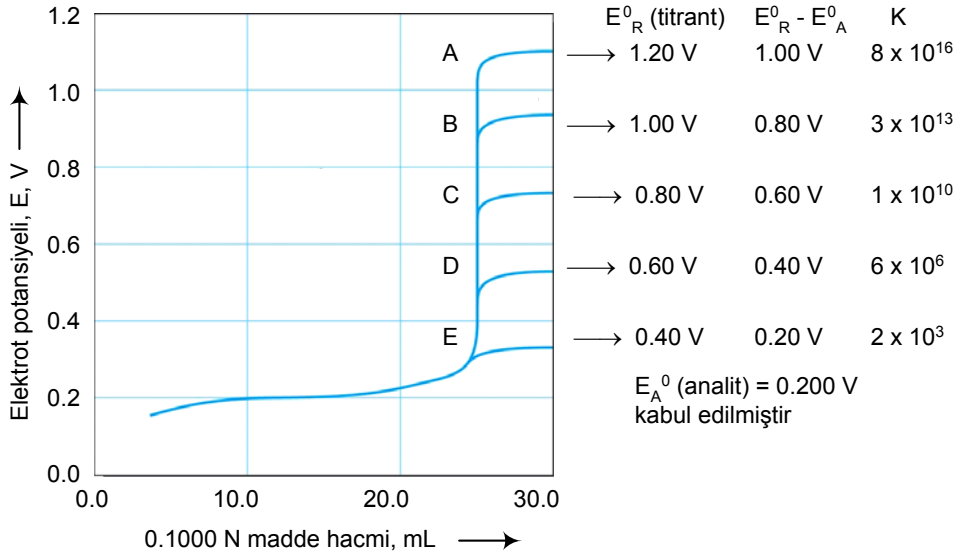
$$E_{\text{Pt}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$$E_{\text{Pt}} = 0.771 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

Ölçülen potansiyel iki yarı-hücre sisteminin herhangi birinden oluşan potansiyel olarak düşünülebilir.

Yükseltgenme-indirgenme titrasyonun eşdeğerlik noktası bölgesindeki elektrot potansiyeli değişikliği reaksiyonun tamamlanma derecesi arttıkça daha büyük olur. Diğer reaksiyon tiplerinde de benzer etkinin olduğu görülmüştür.

Şekil-16'da standart potansiyeli 0.2 V kabul edilen hayali bir örnek çözeltinin, standart potansiyelleri 0.4 V'dan 1.2 V'a kadar değişen çeşitli titrantlarla yapılan titrasyon eğrileri çizilmiştir, reaksiyonların denge sabitleri 2×10^3 'den 9×10^{16} 'ya kadar değişmektedir. Burada, reaksiyonun tamamlanma derecesi arttıkça dönüm noktası bölgesindeki elektrot potansiyeli değişikliğinin de arttığı açık bir şekilde görülür. Eğriler yükseltgenme ve indirgenmede bir-elektron değişimi olduğu varsayımına göre çizilmiştir; eğer iki-elektron değişimi olsaydı 24.9-25.1 ml titrant harcanan bölgedeki potansiyel değişimi 0.14V kadar daha fazla bulunurdu.

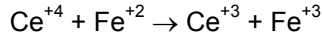


Şekil-16: 50 ml 0.0500 N A çözeltisinin titrasyonu; titrant (R) ve analitin (A) bir elektron değiştirdiği varsayılmıştır

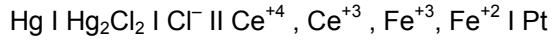
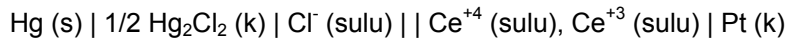
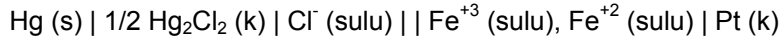
İki yükseltgeyici veya iki indirgeyici maddenin bulunduğu çözeltilerde iki dönüm noktası olan titrasyon eğrileri elde edilir; ancak iki maddenin standart potansiyelleri birbirinden yeteri kadar farklı olmalıdır. Her iki maddenin ayrı ayrı dönüm noktalarını saptamak için bu farkın en az 0.2V olması gerekir. Bu durum, denge sabitleri birbirinden farklı iki asit karışımının veya çözünürlükleri farklı iki iyon karışımının titrasyonuna benzer.

100.0 mL 0.0500 M Fe⁺² çözeltisinin, perklorik asitte, 0.100 M Ce⁺⁴ ile titrasyonunu inceleyelim.

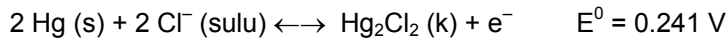
Titration reaksiyonu:



Hücre diyagramı:



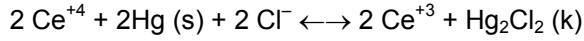
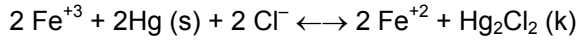
Standart kalomel elektrotta reaksiyon:



Pt elektrotta reaksiyonlar:



Hücre reaksiyonu:



$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Fe}} = E_{\text{çözelti}}$$

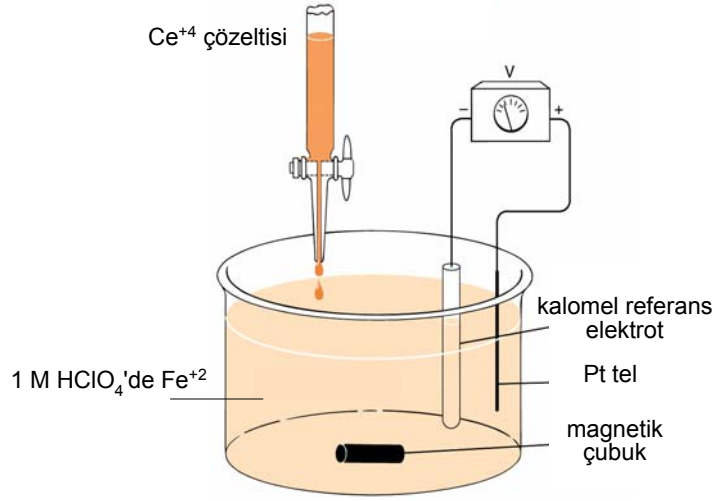
$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{çözelti}} - E_{\text{SCE}}$$

$$E^0_{\text{hücre}} = 0.767 - (0.241) = 0.526 \text{ V}$$

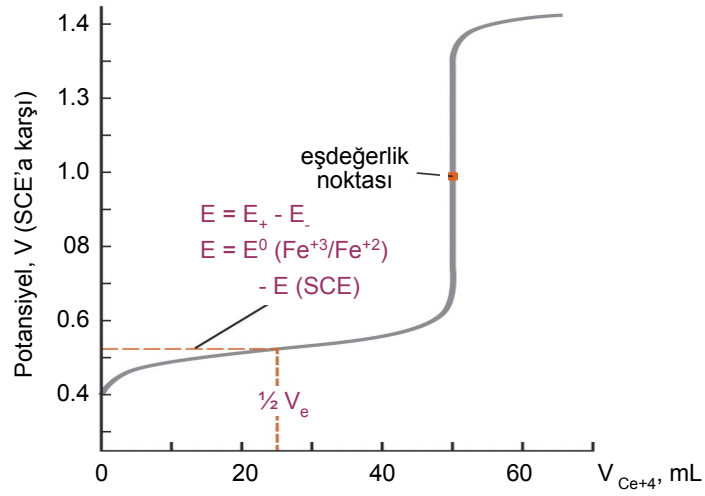
Reaksiyonun denge sabiti:

$$K = 10^{nE^0/0.0591}$$

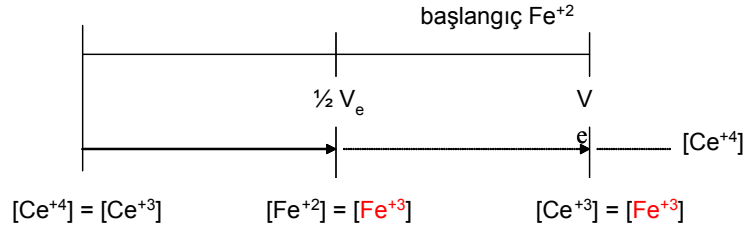
$$\log K = \frac{n E^0_{\text{hücre}}}{0.0591} = \log \frac{1 \times 0.520}{0.0591} \quad K = 1.7 \times 10^{17}$$



Şekil-17. Bir potansiyometrik redoks titrasyon sistemi



Şekil-18: 100 mL 0.050 M Fe⁺² çözeltisinin 1 M HClO₄'de 0.100 M Ce⁺⁴ ile titrasyonu için teorik titrasyon eğrisi



| Bölge | Ana bileşen | Yorum |
|------------------------------|--|---|
| Titrasyon başlamadan önce | Fe^{+2} | hesaplama mümkün değil |
| Eşdeğerlik noktasından önce | $\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ce}^{+3}$ | analit yarı-reaksiyonu için Nernst eşitliği kullanılır |
| Eşdeğerlik noktasında | $\text{Fe}^{+3}, \text{Ce}^{+3}$ | elektrot potansiyeli eşitliği kullanılır |
| Eşdeğerlik noktasından sonra | $\text{Fe}^{+3}, \text{Ce}^{+3}, \text{Ce}^{+4}$ | titrant yarı-reaksiyonu için Nernst eşitliği kullanılır |

1. Eşdeğerlik noktasından önce

kalan Fe^{+2} miktarı = başlangıçtaki Fe^{+2} – ilave edile Ce^{+4} (~ kullanılan Fe^{+2} oluşan Fe^{+3} = kullanılan Fe^{+2}

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{\text{Fe}^{+2} \text{ (mmol)}}{\text{hacim (mL)}} \quad [\text{Fe}^{+3}] = \frac{\text{Fe}^{+3} \text{ (mmol)}}{\text{hacim (mL)}}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{çözelti}} - E_{\text{SCE}} = 0.767 - 0.241 \quad E_{\text{hücre}} = 0.526 \text{ V}$$

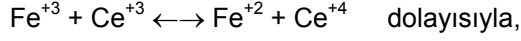
$$E_{\text{hücre}} = 0.767 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} - 0.241$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.526 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$V = \frac{1}{2} V_e \longrightarrow [\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] \quad E_{\text{hücre}} = 0.526 \text{ V}$$

2. Eşdeğerlik noktasında, Ce^{+4} ve Fe^{+2} reaksiyonu sonucunda,

$$[\text{Fe}^{+3}] = [\text{Ce}^{+3}]$$



$$[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Ce}^{+4}]$$

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

$$E_{\text{eşd.}} = E_{\text{Fe}^{+3}}^0 - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$2 E_{\text{eşd.}} = E_{\text{Ce}^{+4}}^0 + E_{\text{Fe}^{+3}}^0 = -0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]} - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$2 E_{\text{eşd.}} = E_{\text{Ce}^{+4}}^0 + E_{\text{Fe}^{+3}}^0 = -0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{+3}] [\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Ce}^{+4}] [\text{Fe}^{+3}]}$$

$$2E_{\text{eşd.}} = E_{\text{Ce}^{+4}}^0 + E_{\text{Fe}^{+3}}^0 = 1.70 + 0.767 = 2.467 \text{ V}$$

$$E_{\text{eşd.}} = \frac{E_{\text{Ce}^{+4}}^0 + E_{\text{Fe}^{+3}}^0}{2} = 1.23 \text{ V}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{sağ}} - E_{\text{kalomel}} = 1.23 - 0.241 = 0.99 \text{ V}$$

3. Eşdeğerlik noktasından sonra

$$[\text{Fe}^{+2}] = 0$$

$$E_{\text{hücre}} = E_+ - E_{\text{kalomel}}$$

$$E_{\text{hücre}} = (1.70 - 0.05916 \log \frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}) - 0.241$$

kalan Ce^{+4} = ilave edilen Ce^{+4} – kullanılan Ce^{+4} used

kalan Ce^{+4} = ilave edilen Ce^{+4} – (başlangıçtaki Fe^{+2} x reaktif oranı)

Aşağıda, 50.00 mL 0.05000 M Fe^{+2} .çözeltilisinin ve 50.00 mL 0.02500 M U^{+4} .çözeltilisinin titrasyon verileri ve titrasyon eğrileri aşağıda gösterilmiştir.

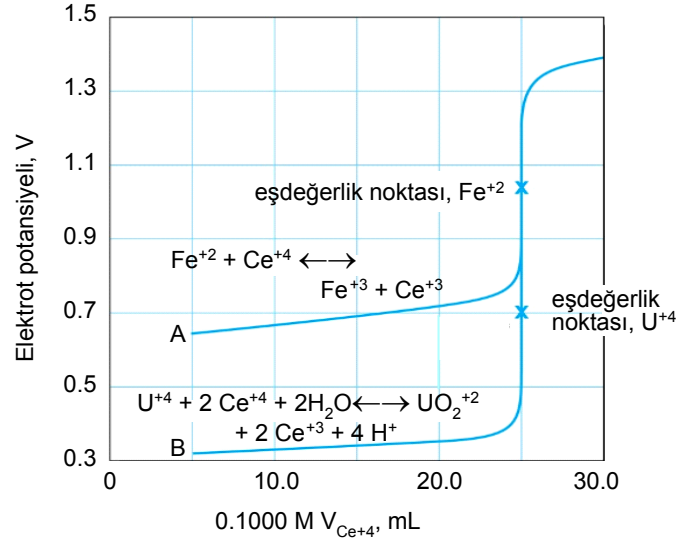
0.1000 M Ce⁺⁴ ile Titrasyonda Elektrot Potansiyeli (SHE'a karşı))

| Madde hacmi, mL | Potansiyel, V (SHE'a karşı) | | |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|
| | A | | B |
| 5.00 | 0.64 | | 0.316 |
| 15.00 | 0.69 | | 0.339 |
| 20.00 | 0.72 | | 0.352 |
| 24.00 | 0.76 | | 0.375 |
| 24.90 | 0.82 | | 0.405 |
| 25.00 | 1.06 | ←Eşdeğerlik noktası → | 0.703 |
| 25.10 | 1.30 | | 1.30 |
| 26.00 | 1.36 | | 1.36 |
| 30.00 | 1.40 | | 1.40 |

A: 50.00 mL 0.0500 M Fe⁺²

B: 50.00 mL 0.02500 M U⁺⁴

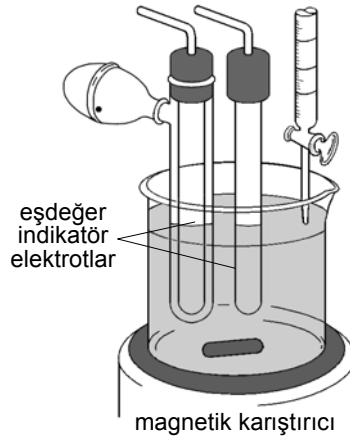
Her iki titrasyonda da H₂SO₄ konsantrasyonu: [H⁺] = 1.0



Şekil-19: 0.1000M Ce⁺⁴ çözeltilinin titrasyon eğrileri; A: 50.00 mL 0.05000 M Fe⁺².çözeltilisi, B: 50.00 mL 0.02500 M U⁺⁴.çözeltilisi

5. Diferensiyel Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyon verilerinden E'nin V 'ye karşı türevleri alınarak çizilen eğrinin eşdeğerlik noktasında keskin bir maksimum verdiği daha önce görülmüştü (Şekil-5b). Diferensiyel bir titrasyonda birbirinin aynı olan iki indikatör elektrota gereksinim vardır. Şekil-20'de tipik bir sistem görülmektedir. Burada elektrotlardan birisi, yan bağlantısında bir lastik puar bulunan bir test tüpünün içine konmuştur. Tüpün tabanında küçük bir delik ($\approx 1\text{mm}$) vardır ve örnek çözelti bu delikten tüpe dolarak elektrot ile bağlantı eder.



Şekil-20: Diferensiyel potansiyometrik titrasyon sistemi

Elektrotlar birbirinin aynı olduğundan başlangıçta her ikisinin potansiyeli de aynıdır ve potansiyel farkı (ΔE) sıfırdır. Çözeltiye titrant ilave edildiğinde, tüp içindeki elektrot yeni potansiyeli hemen algılayamaz ve hala başlangıç potansiyelini gösterirken diğer elektrotun potansiyeli değişir; yani çözelti bileşimindeki değişiklik elektrotlar arasında ΔE kadar potansiyel farkına neden olur. Titrantın her ilavesinden sonra elektrotun bulunduğu tüpteki çözelti, lastik puar bir kaç kez sıkılarak dipteki delikten örnek çözelti içine boşaltılır ve ana çözeltinin homogen hale gelmesi sağlanır. Homogenlik, iki elektrotun potansiyellerinin aynı değere gelmesiyle, yani $\Delta E = 0$ olmasıyla anlaşılır. Sonra homogen çözelti tekrar tüpe dolar. Tüpte bulunan ve elektrotu saran çözeltinin hacmi 1-5 ml gibi az miktarlarda ise titrasyonun sonuna da ilave edilen ve bu miktar ile bağlantı edemeyecek olan titrantdan ileri gelecek hata ihmal edilebilir düzeydedir.

6. Otomatik Titrasyonlar

Potansiyometrik ilkelere göre çalışan çeşitli otomatik titrasyon cihazları vardır. Bu tip enstrumanlar rutin analizler için çok yararlıdır. Otomatik titratörler, el ile çalışan potansiyometrik tekniklere göre daha hassas sonuç vermezler; ancak daha az zaman harcadığından ekonomik yönden önemli avantajları vardır.



<http://www.hannainst.com/usa/prods2.cfm?id=022&ProdCode=HI%20902C>

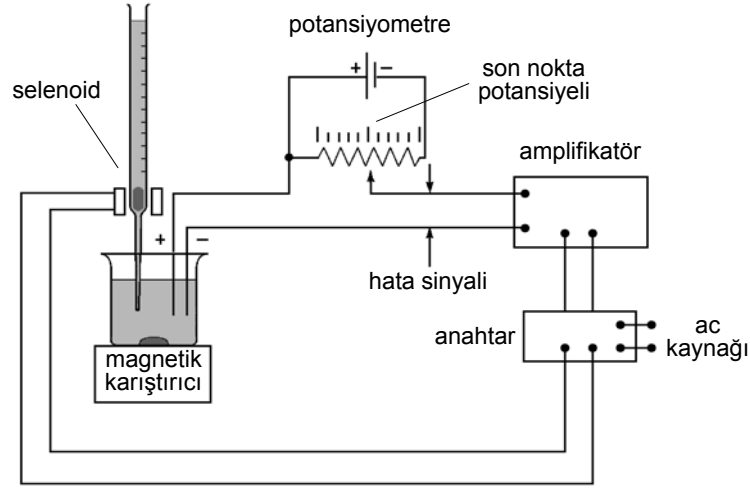
Şekil-20: Otomatik titrasyon sistemi

Titrant Akışının Kontrolü ve Hacminin Ölçülmesi

Bir titrantın ilavesini otomatik olarak kontrol eden ve hacmini ölçebilen çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan en basitinde musluk kısmı yerinde elektromagnetik bir sıkıştırma sistemi bulunan alalade bir büret kullanılır. Büretin iç kısmında (beden-uç arası) esnek plastik bir tüp bulunur. Titrantın akmasını önlemek için tüp yumuşak bir demir parçası ve metal bir takoz arasında yaylı bir sistemle sıkıştırılır. Titrantı akıtmak için de sıkıştırma sistemini saran selenoidden elektrik akımı geçirilir. Başka bir vana sisteminde ise bir cam veya plastik tüp içine küçük bir demir parçası konulur ve tüp ergitilerek kapatılır; parça bir büretin içine, iki yüzeyi tapa görevi yapacak şekilde yerleştirilir. Bir selenoide akım verildiğinde tapa açılır ve titrant akar. En çok kullanılan otomatik titrant akışı sağlayan sistem, motor-sürücü mikrometrik bir vida ile çalışan kalibre edilmiş bir şırıngadır.

Dönüm-Noktası Önceden Ayarlanabilen Titratörler

Kalibre edilmiş bir potansiyometre ile elektrotlara önceden bilinen dönüm noktası potansiyeli uygulanır. Bu potansiyel ile elektrotların potansiyelleri arasında bir farklılık olduğunda "hata" sinyali alınır. Sinyal büyütülür ve büretin selenoidle çalışan vanasından elektrik akımı geçmesini sağlayan elektronik düğmeyi kapatır. Hata sinyali sıfıra yaklaşırken selenoiddeki akım kesilir ve titrant akışı durur.



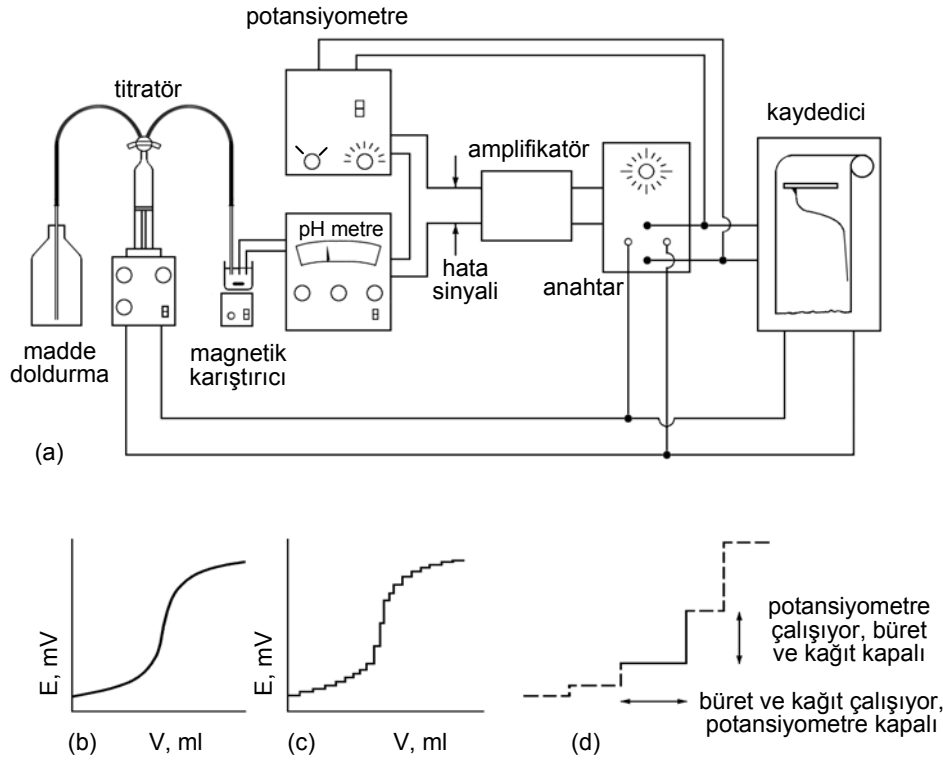
Şekil-21: Otomatik, dönüm noktası ayarlı bir titratör

Şekil-21'de görülen titratörlerin potansiyel değişikliğini algılamaları çok ani değildir ve dönüm noktasının üzerine çıkma eğilimleri vardır. Bu sorunu yenmek için cihaza, hata sinyali üzerine kare-dalga sinyali veren bir sistem yerleştirilir. Bu durumda selenoid düğmesi sadece net sinyal, kare dalga sinyalini aştığı zaman kapanacak şekilde ayarlanır. Sonra kare-dalga sinyallerinin frekansı tarafından kontrol edilen miktarlarda titrant ilave edilir.

Kaydedici Titratörler

Kaydedici titratörler analitin eğrisini çizerken titrasyona eşdeğerlik noktasından sonra da devam eder. Bazı cihazlarda titrant ilavesi, bir milivolt kaydedicinin kağıt hızıyla uyumlu olacak şekilde sabit bir hızda yapılır. Kalem yükseltilmiş hücre

çıkış potansiyelini zamanın fonksiyonu olarak çizer; burada zaman, titrant hacmiyle orantılıdır.



Şekil-22: (a) Otomatik kaydedici bir titratör, (b) teorik titrasyon eğrisi, (c) kaydedici tarafından çizilen titrasyon eğrisi, (d) c'deki eğrinin açıklamalı genişletilmiş şekli

Kaydedici titratörler, deneyimli bir kimyager gibi çalışırlar; dönüm noktası bölgesinden önce ve sonra titrant ilavesini hızlı ve fazla miktarlarda yaparlar, dönüm noktasına yaklaşıldığında ilave az miktarlarda ve yavaş yavaş yapılır. Şekil-23'de böyle bir cihazın basitleştirilmiş şeması verilmiştir. Cihazın anahtar sistemi yükseltilmiş hata sinyali sistemine göre çalışır; hata sinyali, elektrotların potansiyelinin potansiyometrenin uyguladığı potansiyelden farklı olduğu zaman çıkar. Bu

potansiyometre, kaydedici kalemi ayarlayan bir motorun kumandasındadır. Hata sinyali küçükse elektronik devre anahtarı şırınga tip büretin motorunu ve kaydedicinin kağıt yürütücüsünü harekete geçirir; aynı zamanda potansiyometre ve kalem yürütücü motor durdurulur. Hata sinyalinin belli bir seviyenin üstüne çıkmasını sağlayacak yeterli miktarda titrant ilave edildiğinde anahtarların açılıp-kapanma olayı tersine döner; bu halde büretten titrant akışı ve kağıdın ilerlemesi dururken potansiyometre ve kalem yürütücüler çalışır. Böylece Şekil-23c'de kaydedilmiş olan titrasyon eğrisinde de görüldüğü gibi bir seri titrant ilavesi yapılır.

Tam Otomatik Titratörler



<http://www.southwestscientific.com/laboratory-companies.php>

Şekil-23: Tam otomatik bir titratör

Tam otomatik titratörlerde çok sayıda örneğin konulabileceği dönen bir tabla bulunur. Bir örneğin titrasyonu tamamlandıktan sonra çözelti otomatik olarak titrasyon sisteminden atılır, kap ve elektrotlar çalkalanır, büret yeniden doldurulur, örnek tablası döner ve sisteme ölçülen miktarda yeni bir örnek alınarak titre edilmeye başlanır. Böyle bir sistem mikroprosesör ile kontrol edilir, hesaplamalar ve

analitik sonuçları kaydedici bilgisayar düzenekleri bulunur. Bunlar oldukça pahalı cihazlardır, ancak çok sayıda rutin analizleri kısa zamanda yapabilmesi nedeniyle parasını karşılayacak özelliklere sahiptirler.

Yararlanılan Kaynaklar

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

[분석강의 15장전위.ppt\[7926 KByte\] - Anal Chem Lecture Note ...](#)

http://mail.swu.ac.kr/~cat/ac_skoog_1_05/F_AC_12_1_051010.ppt#1