

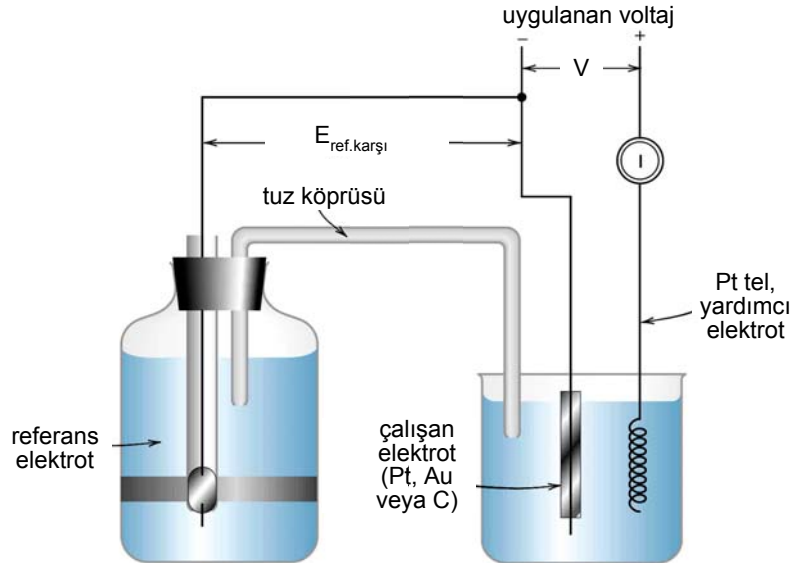
## VOLTAMETRİ VE POLAROGRAFI

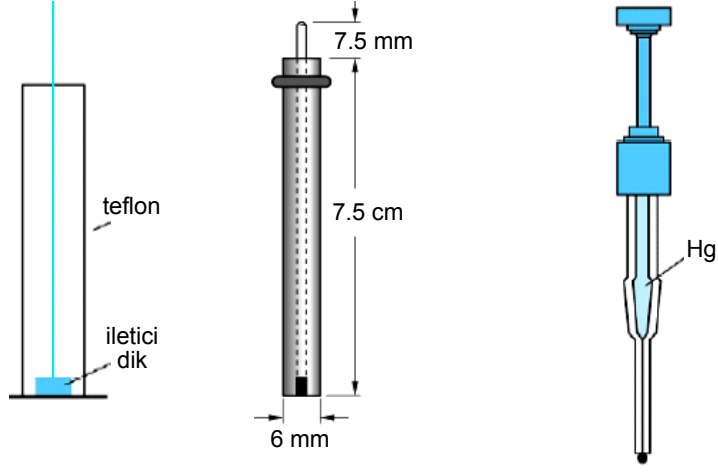
### Ref. Enstrümantal Analiz, Referans Elektrotlar, İndikatör Elektrotlar

Akım-voltaj eğrileri, akımı, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak irdelerler. Çalışma, indikatör elektrodun polarize olduğu koşullarda yapılır. Voltametri çalışılan elektrotların yüzey alanları küçüktür; yani, polarizasyonu artırıcı yönde etki yapar. Bu tip elektrotlara "mikroelektrotlar" denir.

1920'li yılların başında Çekoslovak kimyacı Yaroslav Heyrovsky'nin polarografi buluşuyla voltametrenin alanı geliştirildi. Polarografi, tüm voltametrik yöntemlerin kullanıldığı bir tekniktir; diğerlerinden ayrıldığı nokta burada mikroelektrot olarak "civa damlalı"elektrot kullanılmasıdır.

Aşağıdaki şekilde tipik bir voltametre hücresi ve voltametrik ölçme sistemi görülmektedir. Sistemde bir mikro çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir yardımcı (karşı) elektrot bulunur. Akım, çalışma ve yardımcı elektrotlar arasında akar; çalışma ve referans elektrotlar arasındaki voltaj kaydedilir.

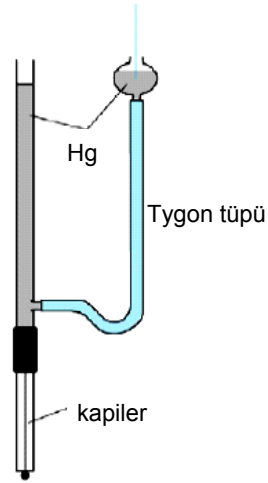




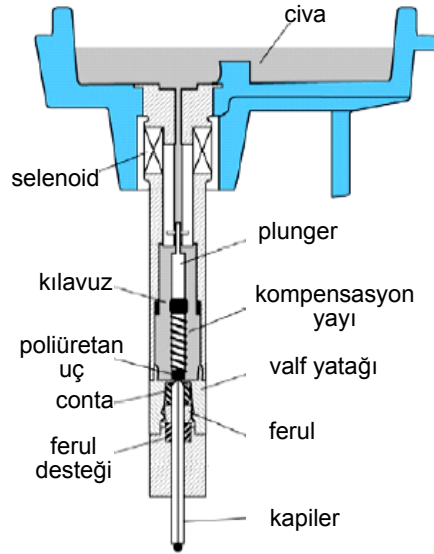
(a) disk elektrot

(b) asılı civa damla elektrodu

[http://www.chem.siu.edu/zang/courses/chem434/lecture\\_20.pdf](http://www.chem.siu.edu/zang/courses/chem434/lecture_20.pdf)



(c) civa damla elektrodu



(d) statik civa damla elektrodu

*Bazı voltametrik mikroelektrot tipleri: (a) disk elektrot, (b) asılı civa damla elektrodu (HMDE), (c) civa damla elektrodu, (d) statik civa damla elektrodu*

## POLAROGRAFI

Gerçekte her element, hangi durumda olursa olsun, polarografik yöntemle analiz edilebilir. Yöntem ayrıca birkaç organik fonksiyonel grubun tayininde de kullanılabilir. Herhangi bir maddenin polarografik davranışı kendine özgü olduğundan yöntem, seçiciliğin gerektiği analizlerde çok uygundur. Polarografik analizlerin çoğu sulu çözeltilerde yapılır, gerekli olduğu hallerde diğer çözen sistemleri de kullanılabilir. Kantitatif analizlerde optimum konsantrasyon aralığı  $10^{-2} - 10^{-4}$  M'dür, ancak ppb seviyelerindeki değerler de sistemde bazı değişiklikler yapılarak saptanabilir. Bir analizi 1-2 ml, hatta bir damla çözelti ile yapmak mümkündür. Bu nedenle polarograf miligramdan mikrograma kadar seviyelerdeki maddelerin analizine olanak verir.

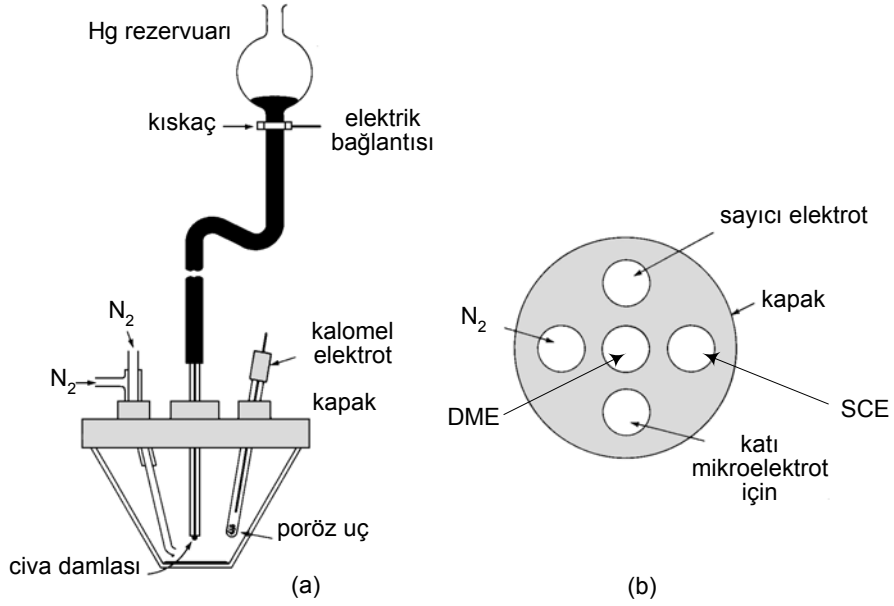
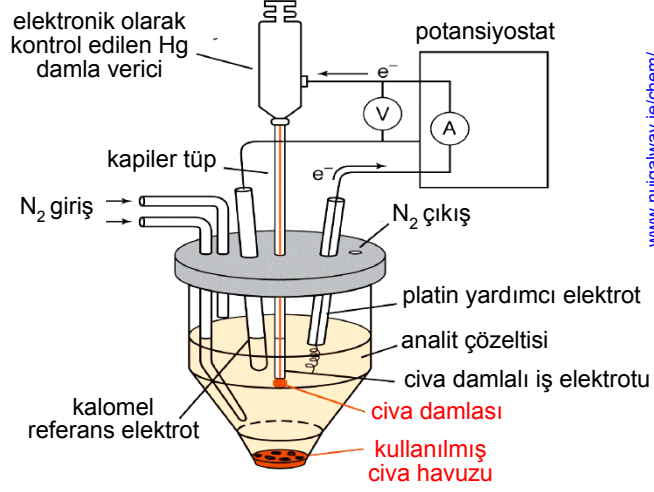
Rutin polarografik çalışmalarda karşılaşılan bağıl hata %2-3 dolayındadır.

Polarografik veriler, akımın özel bir elektrolitik hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülmesiyle saptanır. Elde edilen akım-voltaj eğrilerine "polarogramlar" denir; eğriler elektrotların daldırıldığı çözeltinin kantitatif ve kantitatif bileşimini tanımlarlar.

### Polarografik Hücreler

Polarografik bir hücrede kolaylıkla polarize olabilen küçük bir mikroelektrot, polarize olmayan büyük bir elektrot, ve analiz edilecek çözelti bulunur. Analitik reaksiyonun olduğu mikroelektrot bir kaç mm alanında bir civa yüzeyidir; metal(civa) kendi ağırlığı ile, çok ince bir kapilerden birbirine eşit ve 0.5-1mm çapında damlalar halinde sürekli olarak akar. Bir damlanın yaşam süresi 2-6 saniye kadardır. Civa damlalı elektrot özellikle, voltametrik çalışmalarda kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Polarografik bir hücredeki referans elektrot mikroelektroda göre ağır ve büyüktür, küçük akımlar geçişinde davranışı değişmez, ve analiz süresince polarize olmamış durumunu korur. Bu amaçla çoğunlukla doymuş bir kalomel elektrot ve tuz köprüsü (Şekil-1) kullanılabilir; büyük bir civa havuzu veya bir gümüş/gümüş klorür elektrot da çok kullanılan referans elektrotlardır.

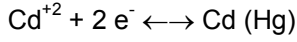


Şekil-1: Civa damlalı elektrot ve hücreler

## Polarogramlar

Bir polarogram, polarografik bir hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak çizilen akım eğrisidir. Mikroelektrot enerji kaynağının negatif ucuna bağlanır; bu durumda uygulanan potansiyelin işareti negatif olur. Bu elektrodun katot görevi yapması durumunda akım da pozitif işaretlidir.

Şekil-2'de iki polarogram görülmektedir. Alttaki eğri 0.1 N potasyum klorür çözeltisine, üsteki eğri de 0.1N potasyum klorür ile  $1 \times 10^{-3}$  N kadmiyum klorür çözeltisi karışımına aittir. Basamaklı bir akım-voltaj eğrisine "polarografik dalga" adı verilir ve bu durum aşağıdaki reaksiyonun bir sonucudur.

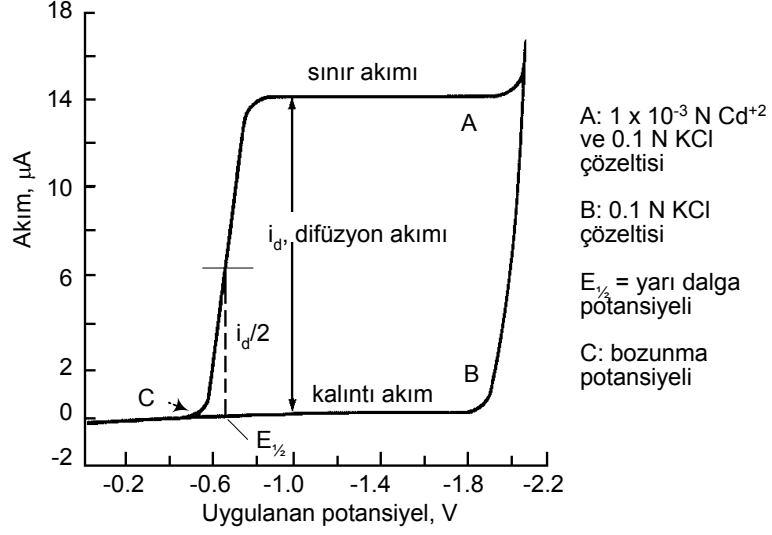


Cd (Hg), civada çözünmüş elementel kadmiyumu gösterir. Her iki eğride de -2V dolayında görülen ani yükselme potasyum iyonunun potasyum amalgamı şekline dönüşmesindedir.

Polarografik bir dalga, ancak bir "destek elektroliti" varlığında elde edilebilir. Verilen örnekte bu görevi potasyum klorür yapar. Destek elektrolitinin tek başına verdiği polarogram, ortamda kadmiyum iyonları bulunmadığı halde bile hücreden küçük bir akım (artık akım) geçtiğini gösterir.

Polarografik bir dalganın karakteristik bir özelliği, akımın aniden yükseldikten sonra uygulanan potansiyelden bağımsız duruma geldiği bölgedir; sabit olan bu akıma "sınır akımı" denir. Sınır akımının nedeni reaksiyon veren maddenin mikroelektrot yüzeyine taşınma hızının kısıtlanmasıdır. Deney koşullarının özel olarak kontrol edilmesiyle dalga üzerindeki her noktadaki taşınma hızı, maddenin difüzyon hızından tayin edilebilir. Difüzyon-kontrollü bir sınır akımına "difüzyon akımı" denir ve  $i_d$  sembolü ile gösterilir. Difüzyon akımı reaktif maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır ve bu nedenle de analizde en önemli veri niteliğindedir. Şekil-2'de görüldüğü gibi difüzyon akımı, sınır akımı ile artık (kalıntı) akımlar arasındaki farktır.

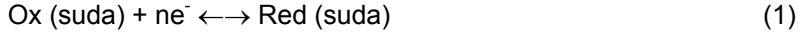
Diğer önemli bir veri akımın, difüzyon akımının yarısına eşit olduğu "yarı dalga potansiyeli" değeridir. Yarı dalga potansiyeli  $E_{1/2}$  sembolü ile gösterilir; bu değer maddenin kantitatif tayininde kullanılır.



Şekil-2: Kadmiyum iyonunun polarogramı

## Polarografik Dalgaların Yorumu

Tipik bir polarografik dalganın bir civa damlalı elektrotta, aşağıdaki (genel) yarı-reaksiyon sonucunda oluştuğu varsayalım



Burada elektronegatif bir maddenin oksidlenmiş (veya yükseltgenmiş) hali Ox ile, indirgenmiş hali de Red ile gösterilmiştir. Bir önceki örneğin tersine, Red bir amalgam değildir; işlem indirgenmeye kadar devam etmiştir.

Denklem(1) deki yarı-reaksiyonun dönüşümlü olduğu kabul edilir. Polarografik anlamda dönüşüm, elektrot prosesinin yeteri kadar hızlı olduğu anlamındadır. Çözelti ve civa elektrot arasındaki (yüzeyde) sıvı filmi içinde bulunan (reaksiyona giren ve çıkan) maddelerin konsantrasyonlarını sadece elektrot potansiyeli belirler; buna göre O X in dönüşümlü indirgenmesinde, filmdeki maddelerin herhangi bir andaki konsantrasyonları aşağıdaki denklemle tanımlanır.

$$E_{\text{DME}} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Ox}]_0} \quad (2)$$

Burada köşeli parantezler içindeki terimler reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin konsantrasyonlarıdır.  $E^0$  denklem(1) deki yarım-reaksiyonun standart potansiyeli,  $E_{DME}$  civa damla elektrodun, standart hidrojen elektroduna karşı potansiyelidir. Altlardaki sıfırlar, konsantrasyon terimlerinin sadece "yüzey filmi" ne uygulandığını gösterir; çözeltilerdeki konsantrasyon bu yüzey değerlerinden farklıdır.

Anot doymuş kalomel elektrot ise, uygulanan potansiyel,

$$E_{uyg} = E_{DME} - E_{SCE} - IR$$

eşitliğiyle verilir.

Polarografik akımlar genelde çok küçük akımlardır.  $IR$ , diğer iki terime kıyasla ihmal edilebilir. Bu durumda yukardaki eşitlikteki  $E_{DME}$  yerine denklem (2) konularak  $E_{uyg}$  için aşağıdaki ifade çıkarılır.

$$E_{uyg} = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Red]_0}{[Ox]_0} \quad (3)$$

$E_{uyg}$  'nın bozunma potansiyelinden (Şekil-2) daha negatif yapılması halinde nasıl bir durumla karşılaşılır? yarı reaksiyon dönüşümlü olduğundan, denklem(3) tekrar geçerli hale gelinceye kadar  $[Ox]_0$  'da ani bir azalma ve buna uygun olarak da artma olur. İndirgenme reaksiyonu ani olduğundan, akımın büyüklüğü  $Ox$  taneciklerinin çözeltilerden reaksiyonun olduğu yüzeye hareket hızına bağlıdır. Buna göre,

$$i = k' r_{ox}$$

Burada  $i$  uygulanan bir potansiyeldeki akımı,  $r_{ox}$   $Ox$  taneciklerinin göç etme hızını gösterir,  $k'$  bir orantı sabitidir.

Bir hücredeki iyonlar veya moleküllerin göçü difüzyon, konveksiyon (ısısal veya mekanik), ve elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi altındadır. Polarografide konveksiyon ve elektrostatik etkilerin olması istenmez. Bu nedenle çözeltinin karıştırılması veya titreşiminden kaçınılmalı ve reaktif olmayan elektrolit biraz fazla kullanılmalıdır; elektrolit konsantrasyonu reaktantdan 50 kat veya daha fazla olduğunda elektrot ile yüklü tanecikler arasındaki çekme veya itme kuvvetleri ihmal edilebilir düzeye iner.

Mekanik karıştırma ve elektrostatik kuvvetler olmadığı zaman  $Ox$  in elektrot yüzeyine taşınmasındaki etken sadece difüzyon olayıdır. Difüzyon ise bir çözeltinin iki

kısmı arasındaki konsantrasyon (daha doğrusu aktivite) farkı ile orantılı olduğundan aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$r_{ox} = k'' ([Ox] - [Ox]_0)$$

Burada  $[Ox]$  iyonların elektroda doğru difüzlendiği çözeltideki konsantrasyonu,  $[Ox]_0$  ise elektrodu saran sulu filmdeki konsantrasyonudur. Difüzyonla sadece Ox taneciklerinin taşınması durumunda aşağıdaki eşitlik geçerli olur.

$$i = k' r_{ox} = k' k'' ([Ox] - [Ox]_0)$$

$$i = k ([Ox] - [Ox]_0) \quad (4)$$

$E_{uyg}$  nın negatifliği arttıkça  $[Ox]_0$  küçülür, yani uygulanan potansiyelin artırılması akım ve difüzyon hızını da artırır. Potansiyelin çok yüksek negatif değerlere ulaşmasıyla yüzey filmindeki Ox taneciklerinin konsantrasyonunu, çözeltideki konsantrasyonuna kıyasla sıfıra yaklaşır ve difüzyon hızı ve akım sabit olur. Bu durum,

$$[Ox]_0 \ll [Ox]$$

$$i_d = k [Ox] \quad (5)$$

ifadeleriyle tarif edilir;  $i_d$ , potansiyelden bağımsız difüzyon akımını gösterir. Buna göre "difüzyon akımının büyüklüğü, çözeltideki reaktantın konsantrasyonu ile doğru orantılıdır" tanımı yapılabilir. Kantitatif polarografi bu esasa dayandırılır.

Bir hücredeki akım, reaktantın elektrot yüzeyine taşınabileceği kadarsa "tam bir konsantrasyon polarizasyonu" durumu olduğu söylenebilir. Bu koşullar için gerekli akıma bir mikroelettrotla ulaşılabilir ve değeri oldukça küçüktür,  $10^{-3}$  M çözelti için 3-10  $\mu A$  (mikroamper) kadardır. Bu seviyedeki bir akım, aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi, reaktant konsantrasyonunu önemli derecede değiştirmez.



## Polarografik Dalga Denklemi

Akım ve potansiyel ilişkisinin bulunduğu bir eşitlik elde etmek için, denklem(5)den denklem(4) çıkarılır ve aşağıdaki şekilde düzenlenir.

$$[\text{Ox}]_0 = \frac{i_d - i}{k}$$

Yüzey filmindeki Red konsantrasyonu akımla orantılı olacaktır. Bu durumda

$$i = k_R [\text{Red}]_0$$

veya,

$$[\text{Red}]_0 = \frac{i}{k_R} \text{ dir.}$$

Bu değerler denklem(3)'de yerine konularak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{\text{uyg}} = E^0 - E_{\text{SCE}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k}{k_R} \quad (6)$$

$$i = \frac{i_d}{2} \text{ olduğunda,} \quad E_{\text{uyg}} = 1/2 \text{ dir.}$$

Bu bağıntı denklem(6)'da yerine konularak aşağıdaki eşitlik çıkarılır.

$$E_{1/2} = E^0 - E_{\text{SCE}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k}{k_R} \quad (7)$$

Buna göre yarı-dalga potansiyeli, yarı-reaksiyonlar k ve k R nin standard potansiyelleri ile ilişkili bir sabittir. k ve k R ise iki maddenin difüzyon katsayıları ile damla elektrodun bazı özelliklerine bağlı sabitlerdir. Denklem(7), (6)'da yerine konularak denklem(8) çıkarılır.

$$E_{\text{uyg}} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (8)$$

$i_d$ , elektrodun özelliklerinden ve Ox 'in difüzyon katsayısından hesaplanır. Böylece herhangi bir  $E_{\text{uyg}}$  değeri için i akımı bulunabilir.

Denklem(7)den, polarografik bir dalgada yarı-dalga potansiyelinin referans bir nokta olduğu anlaşılır; bu değer reaktant konsantrasyonundan bağımsızdır, fakat yarı-reaksiyonun standart potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yarı-dalga potansiyeli,

bir polarografik dalgayı oluşturan maddelerin tanımlanmasında önemli bir değerdir. Yarı-dalga potansiyeli, yavaş ve geri dönüşümsüz elektrot reaksiyonlarında önemli derecede değişebilir; denklem(8) böyle dalgaları tam olarak tanımlayamaz.

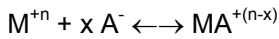
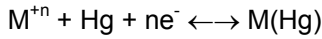
### Polarografik Dalgalara Kompleks Oluşumunun Etkisi

Metalik bir iyonun yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli, ortamda bu iyonla kompleks yapabilen maddelerin bulunmasından etkilenir. Polarografik yarı-dalga potansiyellerinde de benzer etkilerin olması doğaldır. Tablo-1'deki veriler, bir metal kompleksinin indirgenmesindeki yarı-dalga potansiyelinin, aynı metalin basit iyonunun indirgenmesine kıyasla çok fazla negatif olduğunu gösterir.

**Tablo-1: Civa Damla Elektrodunda Polarografik Yarı-Dalga Potansiyellerine Kompleks Yapıcı Maddelerin Etkisi**

| İyon             | Kompleksiz ortam | 1 N KCN    | 1 N KCl | 1 N NH <sub>3</sub> , 1N NH <sub>4</sub> Cl |
|------------------|------------------|------------|---------|---|
| Cd <sup>+2</sup> | -0.59            | -1.18      | -0.64   | -0.81                                       |
| Zn <sup>+2</sup> | -1.00            | (a)        | -1.00   | -1.35                                       |
| Pb <sup>+2</sup> | -0.40            | -0.72      | -0.44   | -0.67                                       |
| Ni <sup>+2</sup> | -                | -1.36      | -1.20   | -1.10                                       |
| Co <sup>+2</sup> | -                | -1.45      | -1.20   | -1.29                                       |
| Cu <sup>+2</sup> | +0.02            | ind. olmaz | +0.44   | -0.24                                       |
|                  |                  |            | -0.22   | -0.51                                       |

Lingane, kompleks yapıcı maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak yarı-dalga potansiyelinde saptanan kayma miktarından kompleksin formülünün ve oluşum sabitinin bulunabileceğini ispat etmiştir (damla elektrottaki katyon reaksiyonu dönüşümlüdür). Buna göre reaksiyonlar,



şeklinde yazılabilir. Lingane, aşağıdaki ifadeyi çıkarmıştır.

$$(E_{1/2})_C - E_{1/2} = -\frac{0.591}{n} \log K_{ol} - \frac{0.591x}{n} \log F_A \quad (9)$$

Burada  $(E_{1/2})_C$ , A'nın oluşum konsantrasyonu  $F_A$  olduğu zamanki yarı-dalga potansiyeli,  $E_{1/2}$  ise kompleks yapıcı maddenin bulunmadığı haldeki yarı-dalga potansiyelidir.  $K_{ol}$  kompleks oluşum sabitidir.

Denklem(9) la bir kompleksin değerlendirilmesi yapılabilir. Birkaç ligand konsantrasyonuna ait yarı-dalga potansiyelinin,  $\log F_A$  'ya karşı grafiğe alınmasıyla düz bir doğru elde edilir, doğrunun eğimi  $0.0591x/n$  'dir.  $n$  biliniyorsa, ligandın metal iyonuna bağlanma oranı bulunur. Bundan sonra denklem(9)dan  $K_{ol}$  hesaplanır.

Kompleks yapıcı maddelerin yarı-dalga potansiyellerine etkisi önemlidir. Bu nedenle polarografik verilerin bir çözeltide bulunan maddelerin kantitatif tanımlanmasında kullanılacağı durumlarda, çözeltideki elektrolit miktarı dikkatle kontrol edilmelidir.

### **Tersinmez Reaksiyonların Polarogramları**

Pek çok polarografik işlemler, özellikle de organik sistemler, tersinmez reaksiyonlar verirler; böyle durumlarda alınan dalgalar fazla tanımlayıcı olmazlar ve kantitatif tanımlama için denklem(8)e ilave bir terim konulması gerekir. Bu terim reaksiyonun aktivasyon enerjisi ile ilgilidir ve elektrot işleminin kinetiği bakımından önemlidir. Tersinmez reaksiyonların yarı-dalga potansiyelleri konsantrasyona bağımlı, difüzyon akımları ise doğrusaldır; bu durum böyle reaksiyonların da kantitatif uygulamalarda kullanılmasına olanak verir.

### **Civa Damla Elektrodu**

Civa damla elektrodu, voltammetrik çalışmaların gerektirdiği özellikleri içeren tipte bir elektrottur.

#### **Bir Damlanın Yaşam Süreci Sırasındaki Akım Değişiklikleri**

Civa damlalı bir elektrodun bulunduğu hücrede, damlama hızına göre periodik salınımlar gözlenir. Bir damla koptuğunda akım sıfıra düşer (Şekil-3a), sonra hızla yükselir; yükselme, difüzyon olayının gerçekleştiği yüzeyin genişlemesi sonucunda elektrot alanının büyümesinden ileri gelir.

Ortalama akımı tayin etmek için akımdaki büyük dalgalanmaların azaltılması (söndürülmesi) gerekir; bunun için de bir dalga söndürücü cihaz kullanılır, veya



## Civa Damla Elektrodun Uygulamaları ve Sınırlamalar

Civa damla elektrodun, diğer mikroelektrotlara kıyasla çeşitli avantajları vardır. Bunlardan birincisi, hidrojen iyonlarından hidrojen oluşumundaki yüksek aşırı gerilimdir; bu durum, asidik çözeltilerden herhangi bir engelleme olmaksızın pek çok maddenin indirgenebilmesini sağlar. İkinci avantaj, sürekli olarak yeni bir metal yüzeyin yaratılmasıdır, elektrodun eskimesi veya geçmişi deneyi etkilemez; bu da elektrot önceden nasıl kullanılmış olursa olsun tekrarlanabilir akım-voltaj eğrileri alınmasını sağlar. Damla elektrodun üçüncü avantajı, herhangi bir uygulama potansiyelinde tekrarlanabilir ortalama akımlara hemen ulaşılabilmesidir.

Damla elektrodun en önemli dezavantajı civanın yükseltgenmesidir; bu özellik elektrodun anot olarak kullanılmasını sınırlar. +0.4V 'dan yüksek uygulama potansiyellerinde civa(1) iyonu oluşur; bu esnadaki akım, çözeltideki diğer yükseltgenebilen polarografik dalgaları kapatır (maskeler). Bu nedenle civa damla elektrot, sadece indirgenebilen veya kolaylıkla yükseltgenebilen maddelerin analizinde kullanılabilir. Diğer dezavantajlar ise kullanımının zor olması ve tıkanma sonucu çalışamaz duruma gelebilmesidir.

## Polarografik Difüzyon Akımları

### Ilkovic Denklemi

1934'de D. Ilkovic, bir civa damlalı elektrodu ile elde edilen difüzyon akımlarının saptanabildiği temel bir denklem çıkarmıştır. Ilkovic, 25 °C 'de,

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (10)$$

eşitliğinin olduğunu göstermiştir. Burada  $i_d$ , bir damlanın yaşam süresindeki ortalama difüzyon akımıdır ( $\mu A$ ) (Şekil-3);  $n$  her mol reaktantın faraday sayısı,  $D$  reaktif maddelerin difüzyon katsayısı ( $cm^2/s$ ),  $m$  civa akış hızı ( $mg/s$ ),  $t$  damlama zamanı (s), ve  $C$  reaktantın konsantrasyonudur (mmol/l). 607, birkaç sabitin biraraya gelmesiyle bulunmuştur (maks. akım için bu sabit 709 olur).

Ilkovic denklemi bazı kabullere dayanır, bu nedenle de hesapla ve deneyle bulunan difüzyon akımları arasında % birkaç seviyesinde farklılıklar olur. Bazı düzeltme faktörleri ile daha uyumlu sonuçlar alınırsa da pek çok uygulamada denklem basit haliyle kullanılabilir.

## Kapiler Özellikler

Ilkovic denklemindeki  $m^{2/3} t^{1/6}$  "kapiler sabiti" dir ve damlalı elektrot özelliklerinin difüzyon akımına etkisini tanımlar; hem  $m$  hem de  $t$  deneysel olarak bulunabildiğinden, farklı kapilerlerden alınan difüzyon akımları kıyaslanabilir.

Kapiler sabitinin büyüklüğünü, kapilerin geometrisinden başka, iki faktör belirler. Cıvayı kapiler içinden iten kafa  $m$  ve  $t$  yi, difüzyon akımı kolon yüksekliğinin kare kökü ile doğru orantılı olacak şekilde yönlendirir. Bir elektrodun damlama zamanı  $t$ , aynı zamanda uygulanan potansiyelin de etkisindedir; çünkü cıva ve çözelti arasındaki yüzey gerilim damla üzerindeki yüke göre değişir. Çoğunlukla,  $-0.4$  V dolayında  $t$  bir maksimumdan geçer ve hızla düşer;  $-2.0V$ 'da  $t$  maks. değerinin sadece yarısıdır. Difüzyon akımının damlama zamanının sadece  $1/6$ . kuvveti kadar değişmesi önemli bir avantajdır; küçük potansiyel aralıklarında akımdaki düşme ihmal edilebilir düzeydedir.

## Sıcaklık

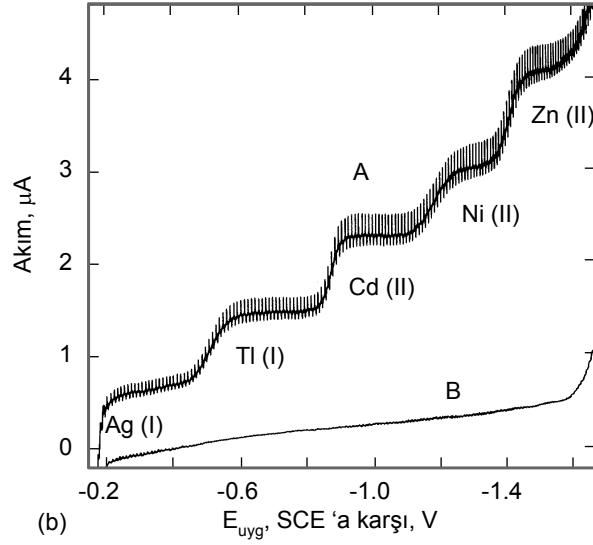
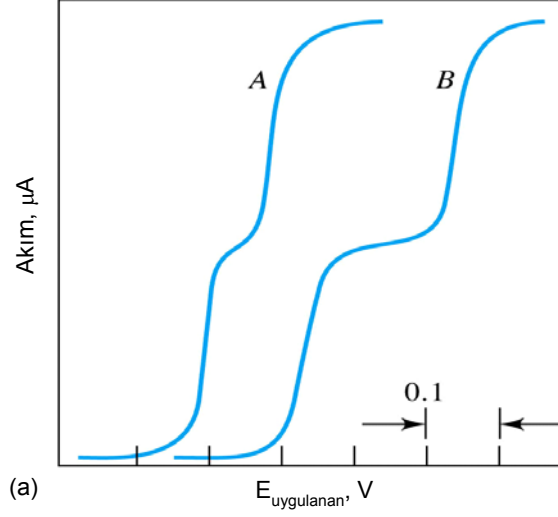
Sıcaklık, çeşitli değişkenleri etkileyerek difüzyon akımına hakim olur ve tüm olayı karmaşık bir duruma getirir. Ilkovic denkleminde sıcaklığa en hassas faktör difüzyon katsayısıdır, 1 derece için % 2.5 kadar değişiklik gösterir. Doğru analizler için sıcaklığın onda birkaç seviyelerde kontrol edilmesi gerekir.

## Reaktant (Elektroaktif Madde) Karışımlarının Polarogramları

Bir karışımdaki reaktantlar bir mikroelettroda, normal olarak birbirinden bağımsız davranırlar; bu durum bir karışımın polarogramında karışımdaki her maddeye ait dalgaların bulunmasını sağlar.

Şekil-4(a)'da iki-madde karışımının voltamogramları görülmektedir; A eğrisinde yarı-dalga potansiyeli  $0.1$  V, B eğrisinde ise  $0.2$  V farklıdır.

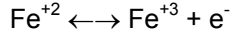
Şekil-4(b)'de beş katyon karışımının polarogramı görülmektedir. Böyle bir ayırma, tek bir polarogramla birkaç elementin kantitatif analizine olanak verir. Analizin başarısı, birbirini takip eden yarı dalga potansiyelleri arasında yeterli farkın bulunmasına bağlıdır. Bu fark, iki indirginebilen madde ikiye elektron alıyorsa  $0.2$  V, birincisi bir elektrot alıyorsa en az  $0.3$  V olmalıdır.



Şekil-4: (a) iki-madde (A ve B) karışımının voltamogramları, (b) beş madde karışımının polarogramları: A 0.1 mM  $Ag^{+1}$ ,  $Tl^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  iyonu içeren 1N  $NH_3/1N NH_4Cl$  (%0.002 Triton X-100 'lü) çözeltisi; B: destek elektrolit

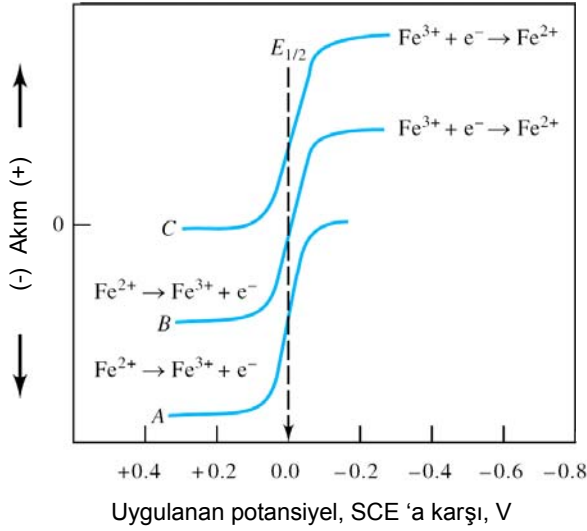
## Anodik Dalgalar ve Anodik-Katodik Dalga Karışımları

Polarografide katodik dalgalar kadar anodik dalgalarla da karşılaşılır. Anodik dalgalar, anodik potansiyel aralıklarının dar olması nedeniyle daha az görülür. Şekil-5'de anodik bir dalga örneği (A eğrisi) verilmiştir; burada elektrot reaksiyonu, sitrat iyonlarının bulunduğu bir ortamda demir(2)'nin demir(3)'e yükseltgenmesidir. Elde edilen difüzyon akımı,



reaksiyonuna göre +0.1 V dur. Potansiyel daha negatif yapıldığında anodik akımda düşme gözlenir, -0.02 V 'da, demir(2) iyonunun yükseltgenmesi duracağından akım sıfır olur.

C eğrisi aynı ortamdaki demir(3) çözeltisinin polarogramını gösterir. Burada demir(3) iyonlarının demir(2)'ye indirgenmesiyle katodik bir dalga oluşur. Yarı-dalga potansiyeli anodik dalgada olduğu gibidir, bu durum demirin iki ayrı değerlikli halinin yükseltgenme ve indirgenmesinin damla elektrotta tersinir reaksiyonlar oluşturduğunu gösterir.



A:  $[\text{Fe}^{+2}] = 1 \times 10^{-3}$  N olan çözeltinin anodik dalgası

B:  $[\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] = 0.5 \times 10^{-3}$  N olan çözeltinin anodik-katodik dalgası

C:  $[\text{Fe}^{+3}] = 1 \times 10^{-3}$  N olan çözeltinin katodik dalgası

<http://rubingulaboski.synthasite.com/resources/Elektrohemija-cyclic%20voltammetry2.ppt>

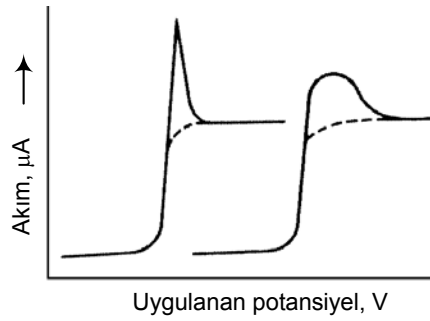
Şekil-5: Sitratlı bir ortamda demir(2) ve demir(3)'ün polarografik davranışı



B eğrisi eşdeğer normalitede demir(2) ve demir(3) içeren bir çözeltinin polarogramıdır. Eğrinin sıfır-akım çizgisinin altında kalan kısmı demir(2)'nin yükseltgenmesini gösterir; bu reaksiyon, uygulama potansiyeli yarı-dalga potansiyeline eşit olduğunda durur. Eğrinin üst kısmı ise demir(3) iyonlarının indirgenmesine aittir.

### Maksimum Akım (Maksima)

Polarogramların şekilleri, "maksimum akım" denilen bir etki ile, çoğunlukla, bozulur (Şekil-6). Bu durum difüzyon akımları ve yarı-dalga potansiyellerinin doğru olarak bulunmasını engeller. Söz konusu maksimumun sebeplerinin tam olarak bilinmemesine rağmen, giderilmesi için çeşitli deneysel yöntemler vardır. Bunlardan en çok uygulananları ortama eser miktarda büyük molekül ağırlıklı bazı maddelerin ilave edilmesidir; Triton X-100 (ticari bir yüzey aktif madde), metil kırmızısı veya diğer boyalar gibi. Bu maddelerin gereğinden fazlasının kullanılması difüzyon akımını düşürebilir. Gerekli miktar deneme yanılma yöntemiyle saptanmalıdır; her madde için miktar farklıdır.



Şekil-6: Tipik maksimum akımlar

### Artık Akım

Şekil-4(b)'deki B eğrisi tipik bir artık akım eğrisidir ve iki kaynağı vardır. Bunlardan birincisi şahit çözeltide bulunabilecek eser miktardaki safsızlıkların indirgenmesidir; bunlar az miktardaki çözünmüş oksijen, distile sudaki ağır metal iyonları ve destek elektroliti olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar olabilir.

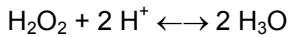
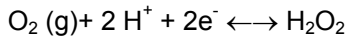
Artık akımın ikinci kaynağı, civa taneciklerini (çözeltiye karşı) yükleyen elektron akımıdır, buna "kapasite akımı" denir; bu akım pozitif veya negatif olabilir. -0.4V dan daha negatif potansiyellerde elektronların fazlası her damlanın yüzeyinin negatif yüklenmesine yol açar. Bu fazla elektronlar damla koparken onunla birlikte aşağı taşınır; oluşan her yeni damla da yükleneceğinden, küçük fakat kararlı bir akım meydana gelir. -0.4V dan daha küçük uygulama potansiyellerinde civa, çözeltiye karşı pozitif olma eğilimindedir; bu durumda her damla oluşurken elektronlar damla yüzeyinden civa kütlesine doğru itilirler ve negatif bir akım oluşur. -0.4V civarında civa yüzeyi yüksüzdür ve kapasite akımı sıfırdır (Şekil-4,B eğrisi). Elektrik, elektrot-çözelti arasında taşınırken yükseltgenme-indirgenme olayı meydana gelmediğinden kapasite akımı faradaik bir akım değildir. Polarografik yöntemin doğruluk ve hassasiyeti artık akımın büyüklüğüne bağlıdır.

### **Destek Elektroliti**

Çözeltide elektrot ve analit arasındaki çekme ve itme kuvvetlerini sıfıra yakın bir değere kadar düşürebilen destek bir elektrolitin varsa, elektrot işlemi, sadece difüzyon-kontrollüdür. Bu koşul destek elektroliti konsantrasyonunun reaktif maddelerden 50-100 kat fazla olmasıyla gerçekleşebilir; böylece reaktif tanecikler tarafından taşınan yük, diğer iyonların çok fazla olması dolayısıyla, ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Böylece sınır akım, elektrolit konsantrasyonundan bağımsız bir difüzyon akımı olur.

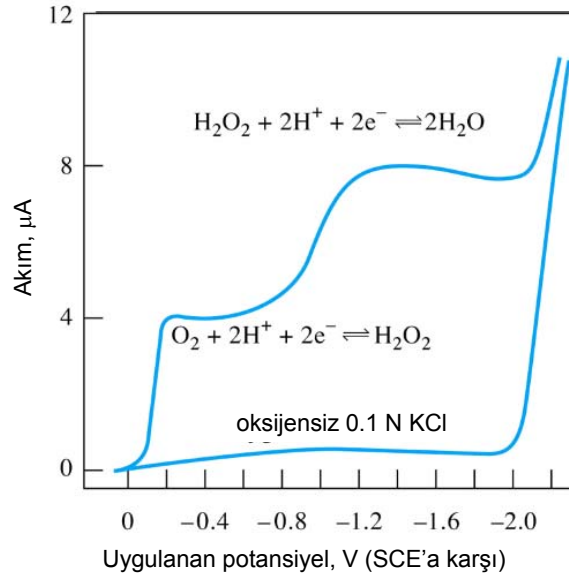
### **Oksijen Dalgaları**

Çözünmüş oksijen, civa damlalı elektrotta indirgenir; hava ile doyurulmuş sulu bir çözeltide iki dalga bölgesi bulunur (Şekil-7). Birinci dalga oksijenin peroksida yükseltgenmesinden dolayıdır, ikincisi, oluşan hidrojen peroksidin indirgenme reaksiyonu sonucudur:



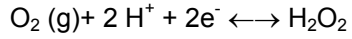
Stökiyometrik yönden de anlaşıldığı gibi iki dalga eşit yüksekliklerdedir. Bu polarografik dalgalar çözünmüş oksijen hesaplarında kullanılabilir; ancak ortamda

oksijenin bulunması, diğer maddelerin tayinini engeller. Bu bakımdan polarografik analizlerde ilk olarak oksijen uzaklaştırılır. Bunun için çözelti içinden birkaç dakika inert bir gaz geçirilir; analiz süresince yüzeyden aynı gaz (çoğunlukla azot) akımı sürdürülerek çözeltinin tekrar oksijen absorblamasına engel olunur.

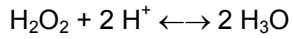


Şekil-7: Havayla doymuş 0.1 N KCl'de oksijenin indirgenme polarogramı

Çözünmüş oksijen, civa damlalı elektrotta indirgenir; hava ile doyurulmuş sulu bir çözeltide iki dalga bölgesi bulunur (Şekil-7). Birinci dalga oksijenin perokside yükseltgenmesinden dolayıdır.



İkincisi, oluşan hidrojen peroksidin indirgenme reaksiyonu sonucudur:



## POLAROFRAFİ UYGULAMALARI

### Hücreler

Polarografik analizlerde kullanılan tipik bir genel-amaçlı hücre Şekil-1'de görülmektedir. Analiz edilecek çözelti kalomel elektrottan sinterli bir cam disk ile ayrılmıştır. Cam diskin arkasına potasyum klorür ile doyurulmuş agar bir tapa konulmuştur. Böyle bir köprü taze hazırlanır. Kapiler bir yan kol ile çözülden azot (veya diğer) gazı akımı sağlanır. Analiz sırasında çözeltinin inert gazla korunduğundan emin olmak gerekir.

Daha basit bir sistemde, polarize olmayan elektrot örnek kabının dip kısmındaki bir civa havuzudur. Burada gözlenen yarı-dalga potansiyelleri, literatür değerlerinden biraz farklı olabilir; bu durum doygun kalomel referans elektrottan kaynaklanır.

### Damlalı Elektrotlar

Şekil-1'deki gibi damlalı bir elektrot çeşitli ticari kaynaklardan sağlanabilir. 50 cm kadar civa sütunu altına yerleştirilmiş 10 cm'lik bir kapilerden damlama zamanı 3-6 saniye olan damlalar alınır. Kapilerin ucu civa dolu tüp ile aynı düşey doğru üzerinde bulunmalıdır; aksi halde damlaların hızı ve büyüklüğü farklı olacağından tekrarlanabilir sonuçlar alınmaz.

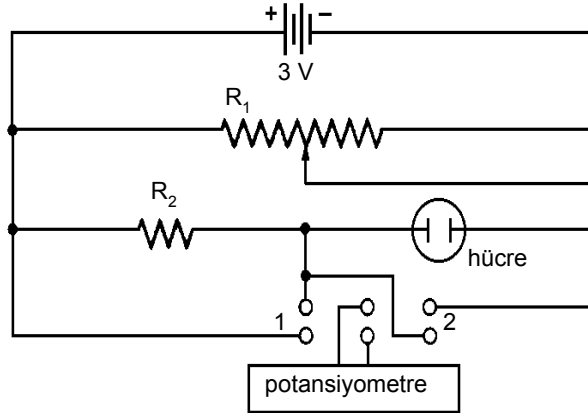
Bilinçli ve özenle çalışıldığında bir kapiler yıllarca kullanılabilir. Civanın temiz olması, civa kolonunun temiz ve bakımlı olması önemlidir. Kapilerin iç yüzeyine çözelti değerse elektrot çalışamaz duruma gelir. Bu nedenle kapiler ucu çözülye daldırılmadan önce düzenli bir akış sağlanacak şekilde, civa kolonu yükseltilmelidir.

Bir elektrodun saklanması daima sorun olur. Saklama yöntemlerinden biri, kapilerin su ile çalkalanıp kurutulduktan sonra, civa kolonunun seviyesini civa akması kesilinceye kadar azaltmaktır (civa seviyesini çok düşürmekten kaçınılmalıdır). Kullanmadan önce, seviye tekrar yükseltilir, kapiler ucu bir dakika kadar 1/1 lik nitrik asit içine daldırılır ve sonra distile su ile çalkalanır.

## Cihaz

Polarografik ölçmelerde kullanılan cihaz oldukça basittir. Uygulanan voltajı 0 'dan  $\pm 2.5$  V kadar sürekli olarak değiştiren bir voltaj bölücü gerekir; uygulanan voltaj  $\pm 0.01$  V yakınlıkla bilinmelidir. Ayrıca, akımların çalışma aralığı boyunca, 0.01 A farkla, hatta 100 mA farkla (0.01 mA hassasiyetle) ölçülebilmesi önemlidir.

Şekil-8'de polarografik çalışmalarda kullanılabilen basit bir cihazın devre diyagramı verilmiştir. Voltaj iki tane 1.5 V'luk bataryadan sağlanır. Voltaj bölücü  $R_1$  (100 ohm) ile hücreye uygulanan potansiyel değiştirilebilir. Voltajın büyüklüğü, anahtar 2 konumuna getirilecek potansiyometre ile saptanır. Akım, hassas 10000 ohm 'luk  $R_2$  direncindeki potansiyel düşmesinin, aynı potansiyometre ile anahtarın 1 konumuna getirilmesiyle ölçülür. Damlalı elektrotla ilgili akım osilasyonları için otomatik sıfırlayıcı (null detecting) bir galvanometre kullanılır.



Şekil-8: Polarografik ölçmeler için basit bir devre şeması

Şekil-8'de görülen cihaz rutin kantitatif çalışmalar için yeterlidir; bu tür uygulamalarda,  $i_d$  'yi tanımlamak için sadece iki farklı voltajdaki akımın ölçülmesi yeterlidir. Bunlardan biri bozunma potansiyelinden önceki, diğeri sınır-akımı bölgesindeki akımlardır. Diğer taraftan, tüm polarogramın çekilmesinin istendiği hallerde eğrinin her noktasına ait değerlerin alınması gerekir ki bu oldukça zahmetli ve zaman alıcı bir çalışma olur; bu tür çalışmalarda otomatik kaydedicili bir sistemin kullanılması tercih edilir.

## Verilerin Değerlendirilmesi

Değerlendirmede galvanometre veya kaydedici osilasyonlarının ya ortalaması veya maksimum değerleri alınır.

## Difüzyon Akımlarının Saptanması

Kantitatif çalışmada sınır akımları artık akıma göre düzeltmelidir. Yöntemlerden biri deneysel-artık akım eğrisi çizilmesidir; bu bir şahit ile yapılır. Bundan sonra sınır-akımı bölgesinde herhangi iki potansiyel arasındaki farktan difüzyon akımı çıkarılır. Artık akım uygulanan potansiyelle hemen hemen doğrusal bir artış gösterdiğinden, düzeltme, daha çok ekstrapolasyonla yapılır.

## Karışımların Analizi

Çok maddeli bir karışımdaki her maddenin kantitatif tayininin tek bir polarogramda yapılması teorik olarak mümkündür, ancak maddelerin yarı-dalga potansiyelleri birbirinden yeteri derecede farklı olmalıdır. Karışımda fazla miktarda bulunan maddenin, en az miktardaki maddeye göre çok daha kolay indirgenebilir özellikte olması ikinci maddenin tayin hassasiyetini zayıflatır, çünkü miktarı az olan maddenin difüzyon akımı da düşük olacağından akım skalasında isgal ettiği yer de çok az olur. Böyle durumlarda akım ölümünde yapılacak küçük bir hata analizde büyük bir hataya yol açar.

Bu gibi konsantrasyonu düşük maddeler içeren karışımların incelenmesinde bir kaç yöntem vardır. Bunlardan biri destek elektrolitin değiştirilmesiyle miktarı az olan maddenin ilk önce çıkmasının sağlanmasıdır; çeşitli kompleks yapıcı maddeler bu yöntemin çok sık kullanılmasına olanak verir. Diğer bir yöntem de karışımda kimyasal bir n ayırma yapılmasıdır. nc bir inceleme yönteminde ise miktarı fazla olan maddeden oluşan akım, akım lme devresine bir karşıt emf konularak sıfıra (veya çok düşük bir değere) düşürülür. Sonra akım hassasiyeti, en az miktardaki maddenin indirgenmesinde yeterli sinyal alınabilecek kadar artırılır. Modern polarografların çoğunda bu tür düzenleyici sistemler bulunur.

## Konsantrasyon Tayini

Kantitatif polarografik analizlerde uygulanan en iyi ve kolay yöntem, bir seri standart zelti ile önceden kalibrasyon eğrisi hazırlanmasıdır; standartlar, analiz edilecek örnekteki maddeleri içermeli ve maddelerin miktarları örnekteki maddelerin

konsantrasyonlarını kapsayacak şekilde ayarlanmalıdır. Örnekteki maddeler için saptanan akım değerlerinden, akım-konsantrasyon verilerinin bulunduğu kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyonlar bulunur.

Başka bir yöntem de standart katma metodudur. Bunda belli bir hacimdeki örneğin difüzyon akımı ölçülür. Sonra tayini yapılacak maddelerden bilinen miktarlarda (tercihen standart) ilaveler yapılır, sonra tekrar difüzyon akımı ölçülür. Akım ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki bulunduğundan dalga yüksekliklerindeki artıştan, örnekteki maddelerin konsantrasyonları hesaplanır. Standart ilavesi yöntemi, örnekteki bir maddenin difüzyon akımının diğer maddelere göre hassas olduğu durumlarda çok etkindir.

## İnorganik Polarografik Analizler

Polarografik yöntem, çoğunlukla inorganik maddelerin analizinde kullanılır. Metalik katyonların çoğu damla elektrotta indirgenerek bir metal amalgamı veya daha düşük oksidasyon halli bir iyonla dönüşür. Hatta alkali ve toprak alkali metaller bile, destek elektrolitin yüksek potansiyellerde (gereklidir) reaksiyon vermeyecek şekilde seçilmesiyle, indirgenebilirler; bu durumda destek elektrolit olarak tetraalkil amonyum halidler kullanılır.

Katyonların polarografik analizlerinde başarı, kullanılan destek elektrolite bağlıdır. Elektrolit seçiminde yardımcı olacak çeşitli tablolar hazırlanmıştır. Anyonun isabetli seçimi yöntemin seçiciliğini artırır. Örneğin, destek elektrolitin potasyum klorür olması durumunda demir(3) ve bakır(2) dalgaları birbirini engeller; fluorürlü bir ortamda ise demir(3)'ün yarı-dalga potansiyeli -0.5 V kadar kayarken bakır(2)'ninki sadece % birkaç volt kadar değişir. Fluorür anyonu iki iyonun dalgalarını birbirinden ayırır.

Polarografik yöntem, bromat, iyodat, dikromat, vanadat, selenit ve nitrit gibi inorganik anyonların analizinde de kullanılır. Bu maddelerin polarogramları, indirgenme reaksiyonunda hidrojen iyonunun da bulunması nedeniyle, çözeltinin pH'ından etkilenirler; tekrarlanabilir sonuçlar alınabilmesi için, çözeltinin pH'ı tamponlanarak sabit tutulmalıdır.

## Organik Polarografik Analizler

Polarografinin başlangıcından bu yana organik maddelerle de çeşitli çalışmalar yapılmış ve yayınlar çıkarılmıştır. Bazı fonksiyonel gruplar damla elektrotta yükseltgenmekte veya indirgenmektedir; böyle gruplar içeren organik maddeler polarografik yöntemle analiz edilebilmektedir.

Organik bileşiklerin bir mikroelektrottaki reaksiyonları, genelde, inorganik maddelere göre yavaş ve karmaşıktır. Bu nedenle verilerin teorik olarak tanımlanması zordur. Buna rağmen polarografi organik yapısal analizde, kalitatif tanımlamada ve karışımların kantitatif analizlerinde kullanılabilir.

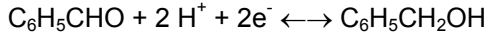
### Polarogramlara pH'ın Etkisi

Organik elektrot işlemleri hidrojen iyonu ile ilgilidir ve çoğu,

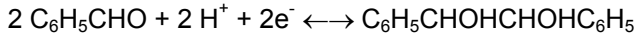


eşitliği ile gösterilir.

Burada R ve  $RH_n$  organik molekülün oksitlenmiş ve indirgenmiş hallerini gösterir. Buna göre, organik bileşiklerin yarı dalga potansiyelleri pH'a önemli derecede bağlıdır. pH'ın değişmesi reaksiyon ürünlerini de değiştirir. Örneğin, benzaldehit bazik bir çözeltide indirgendiğinde -1.4 V 'da bir dalga oluşur ve benzil alkol meydana gelir.



pH < 2 olduğunda ise dalga -1.0 V 'da çıkar ve bir öncekinin tam yarısı büyüklüğündedir; buradaki reaksiyonda hidrobenezoin ürünü oluşur.



Ara pH 'larda iki reaksiyonun da gerçekleştiğini gösteren iki dalga gözlenir.

Bir elektrot işleminde hidrojen iyonları harcanıyor veya üretiliyorsa "elektrot yüzeyinde"ki çözeltinin pH'ı değişir; çözelti iyice tamponlanmamış ise yüzey filminin pH'ı elektroliz süresince değişir. Bu değişimler reaksiyonun indirgeme potansiyelini etkileyerek bozuk ve zayıf dalgalar çıkmasına neden olur. Bundan başka difüzyon akımı-konsantrasyon arasındaki doğrusal oran da bozulur. Bu nedenlerle, tekrarlanabilir yarı-dalga potansiyelleri ve difüzyon akımları elde edebilmek için çözelti tamponlanarak pH'ın sabit tutulmalıdır.



## Organik Polarografide Kullanılan Çözgenler

Organik maddelerin saf sudaki çözünürlüklerinin az veya hiç olmayışı bazı çözgenlerin kullanılması zorunluluğunu yaratır; glikoller, dioksan ve alkoller gibi suyla karışabilen bazı çözgenlerin sulu karışımları bu tip çözgenlerdir. Cellosolve veya asetik asit de aynı amaçla kullanılabilir. Asetik asit, formamid, dietilamin ve etilen glikol gibi susuz ortamlarda da çalışılabilir. Destek elektroliti olarak çoğunlukla, lityum tuzları veya tetraalkil amonyum tuzları kullanılır.

## Reaktif (Elektroaktif) Fonksiyonel Gruplar

Aşağıdaki fonksiyonel gruplardan herhangi birini içeren organik maddeler bir veya daha fazla polarografik dalga verirler.

1. Karbonil grubu: Aldehitler, ketonlar ve kinonlar polarografik dalga verirler. Aldehitler, çoğunlukla, ketonlardan daha düşük potansiyellerde indirgenirler; karbonil çift bağının konjugasyonu da yarı-dalga potansiyellerin düşmesine sebep olur.

2. Karboksilik Asitler: Basit alifatik ve aromatik monokarboksilik asitlerin indirgenmemesine rağmen, bazı karboksilik asitler polarografik olarak indirgenebilirler. Karboksil gruplar birbiri ile konjuge halde bulunan, fumarik, maleik veya ftalik asitler gibi dikarboksilli asitler karakteristik polarogramlar verirler; aynı durum bazı keto ve aldehido asitler için de geçerlidir.

3. Peroksidler ve Epoksidler: Bu tür bileşiklerin pek çoğu polarogram verir.

4. Nitro, Nitrozo, Amin Oksid, Azo Grupları: Bu gruplar damlalı elektrotta tam olarak indirgenirler.

5. Organik Halojen Grupları: Bu grupların çoğu, Halojen grubunun bir atom hidrojen ile yer değiştirmesi sonucu polarografik bir dalga verirler.

6. Karbon/karbon Çift Bağı: Karbon karbon çift bağı, başka bir çift bağ, bir aromatik halka veya doymamış bir grup ile konjuge halde ise indirgenir.

7. Hidrokinonlar ve Merkaptanlar: Bu tür gruplar anodik dalgalar verirler.

Ayrıca, bazı organik gruplar katalitik hidrojen dalgaları verirler. Aminler, merkaptanlar, asitler ve heterosiklik azot bileşikleri bu tür gruplardandır. Biyolojik sistemlerde de çok sayıda uygulamalar vardır.

## KATI ELEKTROTLU VOLTAMETRİ

Civa damlalı elektrodunun iki olumsuz özelliği, kimyacıları, bunun yerini alabilecek araştırmalara yöneltmiştir. Bu özelliklerden biri civanın kolaylıkla oksitlenmesidir; bu durum oksidasyonun +0.4 V 'dan (SCE'a karşı) daha büyük potansiyelerde olması halinde çalışmanın yapılamamasına neden olur (halojenler ve bazı iyonlar varsa, elektrot potansiyelinin 0.0 V 'dan daha negatif olması gerekir); veya kuvvetli oksitleyici maddelerin indirgenmesi mümkün olmaz, çünkü bu tür maddeler civayı yükseltgerler.

Damla elektrodun ikinci olumsuz özelliği duyarlılığıdır, bu elektrot  $10^{-5}$  M'den daha seyreltik çözeltilerin analizine olanak vermez. Daha düşük konsantrasyonlarda difüzyon akımı, artık akıma eşittir veya daha küçüktür. Temel akımda yapılan düzeltmeler büyük hatalara yol açar ve hassasiyeti önemli derecede düşürür. Artık akımların pek çoğu faradaik değildir ve bir mikroamperin % birkaçından daha az seviyeye indirilemez. Ana kaynakları yükleme akımı ve gürültü akımlarıdır ve aletin hücre devresi ile diğer elektrik kaynaklarından ileri gelir; diğer elektrik kaynaklarının etkisi hücre direncinin büyümesiyle artar.

Damla elektrotların yerini çoğunlukla, platin, altın ve grafitten yapılan katı elektrotlar almaktadır. Bunlarda iki tür çalışma uygulanır.

- Birincide, elektrot sabittir, titreşimden ve konveksiyonla karıştırmadan özenle kaçınılır.
- İkinci çalışma şeklinde ise elektrot sabit bir hızla döndürülür veya titreştirilir; veya elektrot sabit tutulur, çözelti düzenli ve bilinen koşullarda karıştırılır.

Her iki halde de elektrot ve çözelti birbirine karşı hareket halindedirler.

### Sabit Elektrotlu Voltametri

Çeşitli organik maddelerin analizinde sabit mikroelektrotlar kullanılır; indikatör elektrotta, çoğunlukla, anodik oksidasyon reaksiyonu olur. Bu tür elektrotlarla kuvvetli inorganik oksitleyici maddelerin analizleri de yapılabilir; en önemli uygulama sudaki çözünmüş oksijenin tayinidir.

## Elektrodun Yapısı

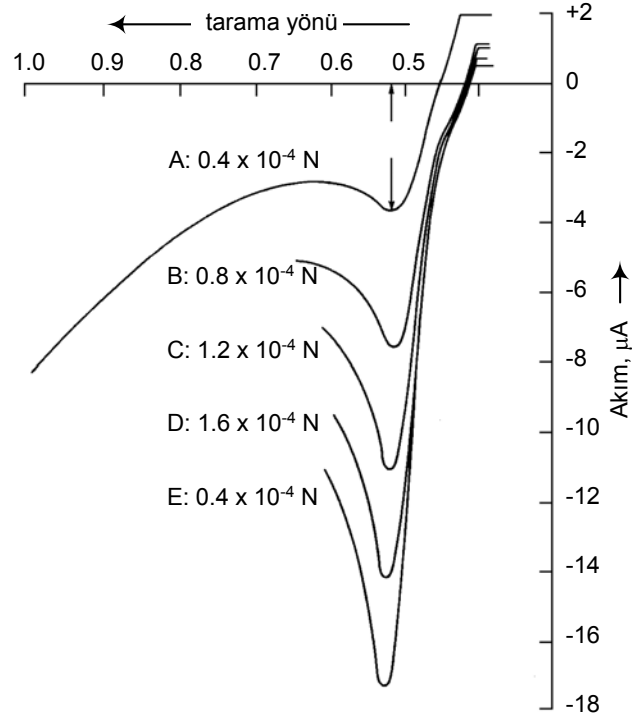
Platin bir elektrot, yumuşak bir cam tüpün ucuna bir platin tel (levha) takılarak hazırlanır. Bu tür elektrotlar (grafit ve altın elektrotlar da) hazırlanmış olarak satılmaktadır.

Katı elektrotların hiçbiri, sürekli olarak yeni ve taze bir yüzey oluşturan civa damlalı elektrot kadar iyi tekrarlanabilir akım-voltaj sonuçları vermez. Tersine, katı elektrodun davranışı adsorbsiyon, kalıntı toplanması veya oksid oluşumu nedeniyle zamanla değişir. İşlem zamana-bağımlı olduğundan elektrodun özellikleri eskiliğinden önemli derecede etkilenir.

## Sabit Elektrotlarla Alınan Akımlar

Katı bir mikroelektroda, bir elektrot reaksiyonunun meydana gelebileceği kadar potansiyel uygulandığında büyük bir başlangıç akımı gözlenir. Birkaç dakika sonra bu akım azalarak sabit ve tekrarlanabilir bir seviyeye iner. Başlangıç akımı elektrot yüzeyinden, onda birkaç mm mesafeye kadar yayılan bir konsantrasyon değişim bölgesinin oluşmasından ileri gelir. Bu bölge içinde reaktant reaksiyonu sürekli olarak artarak elektrot yüzeyindeki denge değerinden çözültedeki değerine ulaşır. Konsantrasyon ve elektrot yüzeyinden olan uzaklık doğrusal hale geldiğinde (eğim sabittir), analizde kullanılan sabit akım oluşur; bu durum 2-5 dakika içinde gerçekleşir. Aynı akım değişiklikleri damla elektrotta da gözlenir.

Genelde, sabit elektroda uygulanan her yeni voltaj için sabit akımlar elde edilmesi beklenmez. Bunun yerine "doğrusal voltaj taraması" işlemi uygulanır. Burada uygulanan potansiyel sabit bir hızla değiştirilirken o anda oluşan akım da kaydedilir ve Şekil-9'daki gibi bir eğri elde edilir. Burada voltaj taraması +0.4V (SCE a karşı) dolayında başlatılmış ve +0.7 ve +1.0V'a kadar yayılmıştır; tarama hızı 74 mV/dak dır. Şekil-9, sulu ortamda bir mikro platin tel elektrottaki N,N'-tetrametilbenzidinin voltamogramlarıdır. Bir polarogramın tersine, sabit sınır akımı yerine, burada bir akım maksimumu gözlenir. Maksimumun yüksekliği konsantrasyonla orantılıdır. Pikin potansiyel eksenini boyunca kapladığı konum elektroaktif maddelerin özelliğine göre değişir.



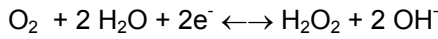
Şekil-9: *N,N'*-tetrametilbenzidin'in bir platin tel mikroelektrot ile alınmış doğrusal tarama voltamogramları

Başlangıç akımı yükselmesinin nedeni polarografik dalgada olduğu gibidir. Pik noktasında, elektrot yüzeyindeki reaktif maddelerin molekül veya iyon konsantrasyonları sıfırdır ve akım, bunların difüzyon hızları ile sınırlanmıştır. Voltaj taraması devam ederken, elektrolizin süresi uzar ve reaktif taneciklerin yüzeye ulaşmaları için kat etmeleri gereken mesafe büyür. Böylece yüzeye ulaştıklarında hızları düşer, dolayısıyla akım da düşer.

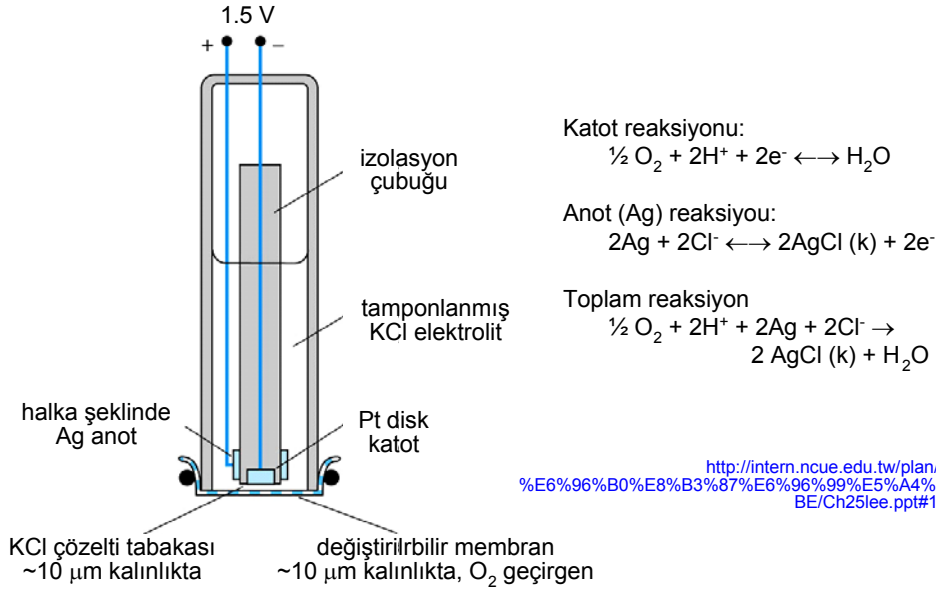
Sabit bir elektrotla elde edilen pik yüksekliği voltaj tarama hızının kare kökü ile orantılıdır ve tarama yönüne bağlıdır.

## 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 veya altın bir levhadır; levha bir destek çubuğu ucuna takılıdır; bir mikro elektrottur. Referans elektrot gümüş/gümüş klorür (veya diğer gümüş bazlı) dır. Elektrotlar arasına -0.8V (SCE'a karşı) kadar bir potansiyel uygulanır, çözeltideki oksijen, platin yüzeye bitişik sıvı filmi içinde indirgenir. Elektrot işlemi aşağıdaki reaksiyonla gösterilir



Akım iç çözeltideki oksijen konsantrasyonu ile, bu da elektroda bitişik dış çözeltideki oksijen konsantrasyonu ile orantılıdır.



Şekil-10: Clark Elektrod Hücresi

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

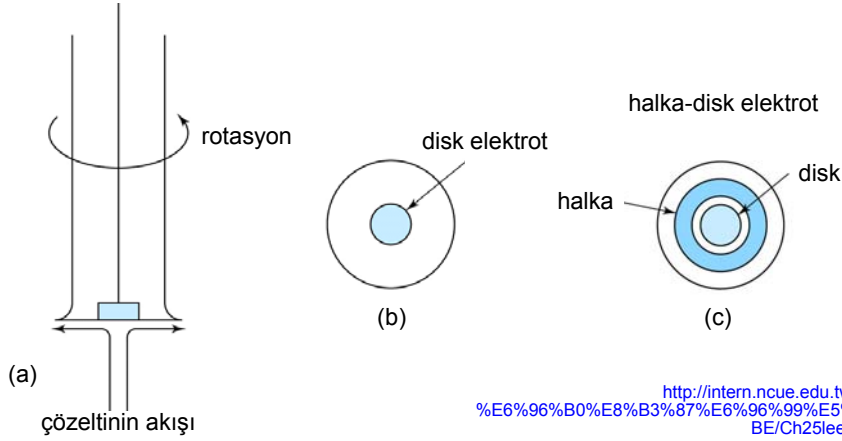
batarya ile sağlanır. Clark hücresi Ag/AgCl yarı-hücre ve altın, platin veya paladyum gibi metallerle hazırlanır. Membran boyunca olan difüzyon ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), ilnce elektrolitteki difüzyon ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) dir. Kararlı hal akımı (I), elektrokimyasal dengeye bağlıdır.

## Döner Platin Elektrotlu Voltametri

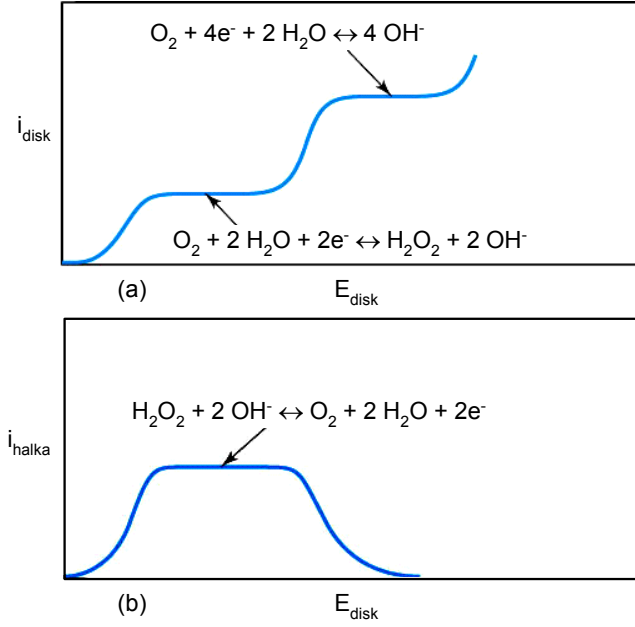
Katı elektrotlu voltametrik uygulamalarda çoğu kez "döner platin elektrot" kullanılır. Mikroelektrot, bir cam tüpün kenarına yapıştırılmış kısa bir platin teldir; tüpün içindeki civa, Pt tel ile elektrik bağlantısı teli arasında iletimi sağlar. Tüp bir senkron motora bağlanarak 600 rpm sabit hızla döndürülür.

Döner elektrotlar iki şekilde olabilir:: Döner disk elektrot (RDE), döner halka disk elektrot (RRDE)

Döner platin elektrotla elde edilen voltametrik dalgalar, damlalı elektrotta alınan dalgalara benzer. Bunda, taneciklerin elektrot yüzeyine taşınması sadece difüzyonla değil aynı zamanda karıştırma ile de olur. Elde edilen akım, difüzyonla elde edilen akımın 20 katı kadar daha yüksektir; bu durum döner elektrodun hassasiyeti yükselttiğini gösterir. Döner elektrotlar, damlalı elektrotlarda olduğu gibi, hemen kararlı akımlar verirler. Bu davranış, karıştırmanın bulunmadığı katı mikroelektrotlarda karşılaşılan durumun tam tersidir.



Şekil-11: Bir döner disk elektrotun (RDE) (a) yan kesiti ve (b) alttan görünüşü; (c) bir halka-disk elektrodun (RRDE) alttan görünüşü



<http://intern.ncu.edu.tw/plan/%E6%96%B0%E8%B3%87%E6%96%99%E5%A4%BE/Ch25lee.ppt#1>

Şekil-12: Döner-halka-disk elektrotta oksijenin indirgenmesi için, (a) disk ve (b) halka akımları

Döner platin elektrodun voltametri de yaygın olarak kullanılmasını engelleyen birkaç faktör vardır. Asidik çözeltilerde hidrojen aşırı voltajının düşük olması bu tip bir elektrodun katot olarak kullanılmasını engeller. Bundan başka, elde edilen yüksek akımlar elektrodu çözeltildeki eser miktardaki oksijene karşı hassas duruma getirirler. Bu iki faktör döner platin elektrodun anodik reaksiyonlarda kullanılmasını engeller. Sınır akımları elektrodun eskiliğinden etkilenir, alınan sonuçların tekrarlanabilirliği, damlalı bir elektrotta alınan difüzyon akımları kadar iyi değildir.

Döner elektrotlar en çok organik bileşiklerin oksidasyonu çalışmalarında ve amperometrik titrasyonlarda indikatör elektrot olarak kullanılırlar.

## POTANSİYOSTATİK KONTROLLÜ POLAROGRAFI

Dönüşümlü bir sistemde, hücre direncinin polarografik bir dalgaya etkisi Şekil-13'deki grafiklerde görülmektedir.  $100 \Omega$ 'da, IR düşmesi çok küçük olduğundan dalganın şekli fazla etkilenmez. Yüksek dirençler dalganın yayılmasına ve şeklinin bozulmasına yol açar. Bu etki aşağıdaki eşitlikle açıklanabilir

$$E_{uyg} = E_{ind} - E_{SCE} - IR \quad (12)$$

Burada,  $E_{ind}$  sabittir, IR küçükse  $E_{uyg}$  'daki değişikliği indikatör elektrot belirler. Eğer R büyükse, I'nın artmasıyla oluşan IR düşmesini yenmek için  $E_{uyg}$  potansiyelinin çok büyük bir kısmına gereksinim olur. Böylece  $E_{ind}$ ,  $E_{uyg}$  ile orantılı olmaktadır, sonuçta yaygın ve kötü dalgalar oluşur.

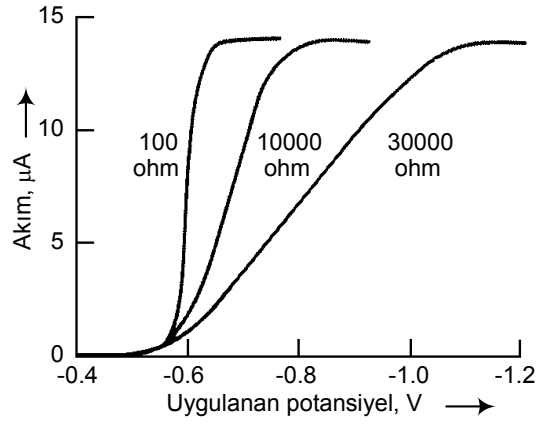
Polarografinin, elektrik direnci yüksek olan çözücülerde uygulaması potansiyostatik kontrollerle yapılır. Burada üç elektrot kullanılır; bir damlalı elektrot (veya diğer bir mikroelektrot), bir karşıt veya yardımcı elektrot, ve bir referans elektrot. Karşıt ve mikroelektrot normal polarografideki iki elektrodun görevini yapar. Referans elektrot ise mikroelektrodun potansiyelini ölçmek için kullanılır. Referans elektrot, damlalı elektrodun en yakınında bir yere konur ve bu ikisi arasındaki potansiyelle, uygulama potansiyeli ( $E_{uyg}$ ) kontrol altına alınarak  $E_{ind}$  in zamanla doğrusal bir değişme göstermesi sağlanır. Böylece, polarografik dalganın eksisi  $E_{uyg}$  yerine  $E_{ind}$  olur. Sonuçta, Şekil-13' deki en düşük dirençli dalgaya benzer bir dalga elde edilir.

Şekil-14 üç-elektrotlu bir cihazın devre diyagramını göstermektedir. Burada dört kısım bulunur: bir "aktif jeneratör", bir potansiyostat, üç-elektrotlu bir hücre, ve bir akım kuvvetlendirici ve kaydedici. Aktif jeneratör, indikatör doygun kalomel elektrot sisteminde sürekli değişen bir potansiyel oluşmasını veya doğrusal voltaj taramasını sağlar. Sabit giriş potansiyeli  $E_i$  ile alınan çıkış potansiyeli  $E_0$  arasındaki ilişki aşağıdaki ifade ile verilir

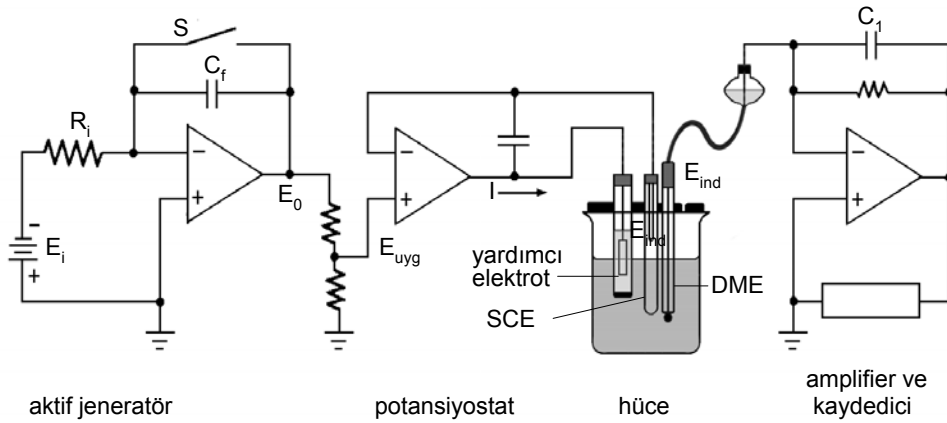
$$E_0 = - \frac{E_i}{R_i} \int_0^t dt = - \frac{E_i}{R_i} t \quad (13)$$

Buna göre çıkış potansiyeli,  $E_i$  ve  $R_i$  tarafından belirlenir ve S düğmesi kapatıldıktan sonra geçen zamanla doğru orantılıdır.  $E_0$  in bir kısmı, potansiyostattaki çalışan amplifierin sabit ucuna beslenir.





Şekil-13: Dönüşümlü bir polarografik dalgaya hücre direncinin etkisi



Şekil-14: Üç elektrotlu bir polarograf ve hücre kısımları

Hücrede bir civa damla elektrot, bir doymun kalomel elektrot (kontrol devresinin bir kısmıdır), ve bir yardımcı elektrot bulunur. Amplifierin iç direnci çok yüksek olduğundan referans ve indikatör elektrotların bulunduğu devrede akım yoktur. Bu nedenle ölçülen akım, damlalı elektrodun doymun kalomel elektroda göre olan potansiyelinden kaynaklanan çıkış akımı,  $[I]$ , dir.

Üç elektrotlu polarografik çalışmalarda yardımcı elektrot olarak, çoğunlukla, hücre tabanına konulmuş bir civa havuzu kullanılır. Şekil-14'deki yardımcı elektrot, analit çözeltisinden poröz bir diskle ayrılmış bir platin elektrottur.

Akım amplifier devresindeki  $C_1$  kapasitörü damla elektrottaki akım dalgalanmalarını söndürmede kullanılır.

## **BAZI VOLTAMETRİK YÖNTEMLER**

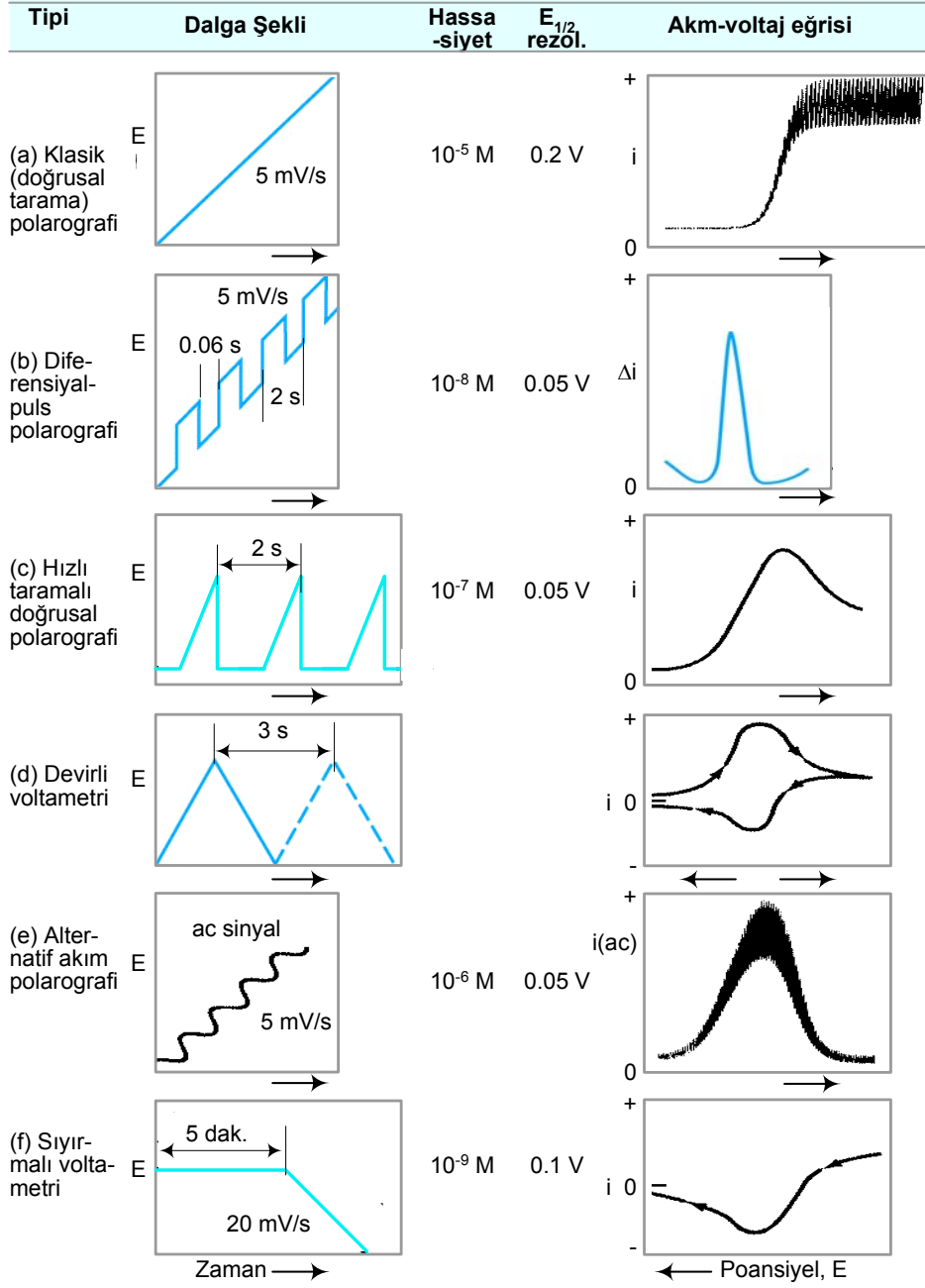
Daha önce de değinildiği gibi, civa damla elektrotlu klasik polarografi  $10^{-5}$  M'den daha derişik çözeltiler için uygundur; ayrıca, civanın kolaylıkla yükseltgenebilme özelliği dolayısıyla 0.4V'dan (SCE"a karşı) daha pozitif potansiyelerde çalışamaz. Klasik polarografide çeşitli değışiklikler yapılarak bu sınırlamalar bir dereceye kadar giderilmiştir. Bu uygulamaların bazıları Şekil-15'de gösterilmiştir.

### **Diferensiyal Puls Polarografisi**

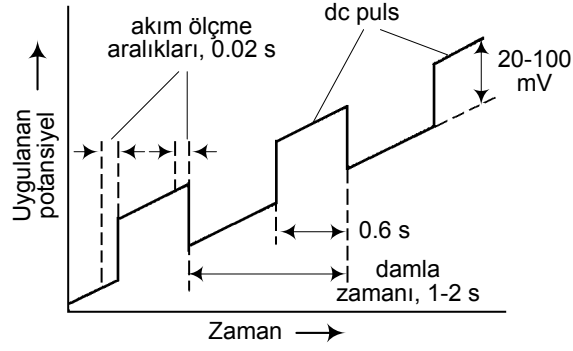
Diferansiyel puls polarografisinde polarografik hücreye zamanla artan bir doğru akım potansiyel uygulanır. Klasik polarografide olduğu gibi, artış hızı 5 mV/s kadardır. Ayrıca, 1-3 saniye gibi düzenli aralıklarla, 20-100 mV kadar ilave bir de puls uygulanır; pulsun uzunluğu 60 ms kadardır ve elektrottan civa damlasının koptuğu noktada sona erer. Pulsun damla ile beraber hareket etmesi için damla, elektrot hareket ettirilerek veya mekanik bir yöntemle koparılır. Voltaj programı Şekil-16'de görülmektedir.

İki akım ölçümü yapılabilir. Bunlardan biri dc (doğru akım) pulsdan önce, diğeri pulsun sona erdiği noktada bulunur (Şekil-16). "Her puls için akımdaki fark ( $\Delta i$ )" doğrusal olarak artan voltajın fonksiyonu şeklinde kaydedilir. Böylece bir akım pikinin bulunduğu diferensiyal bir eğri elde edilir (Şekil-17); pikin yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır.

Türev-tip polarogramın bir avantajı, yarı dalga potansiyelleri birbirinden 0.04-0.05 V kadar az farklı olan maddeler için bile birer pik elde edilebilmesidir; tersine, klasik polarografide dalgaların saptanabilmesi için en az 0.2V potansiyel farkına gereksinim vardır. Diferensiyal puls polarografik yöntemlerde hassasiyet, diğeri- nin, üçüncü kuvveti kadar yüksektir.

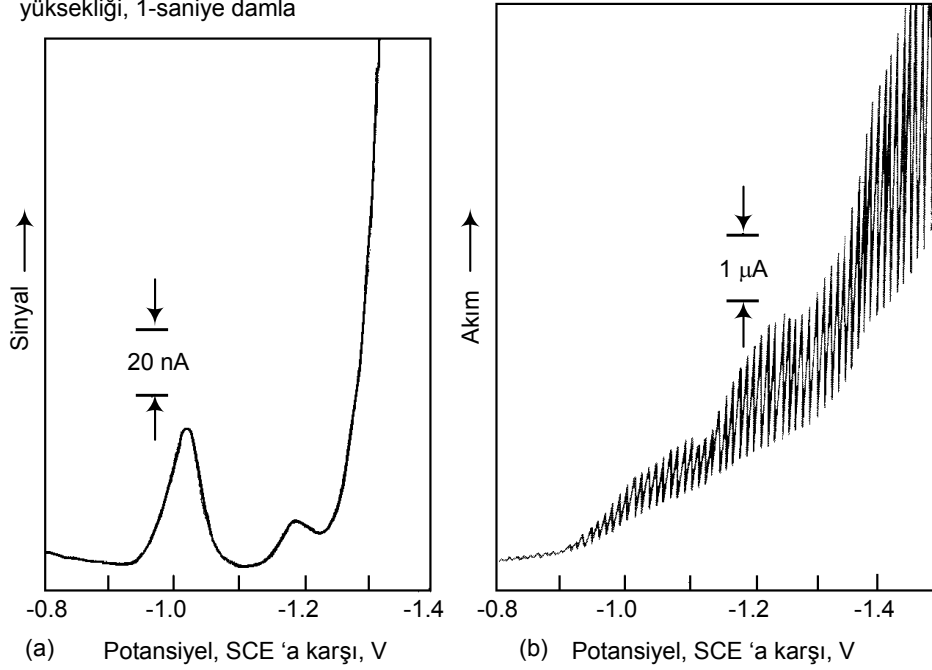


Şekil-15: Bazı polarografik yöntemler



Şekil-16: Diferensiyel puls polarografide voltaj programı

Koşullar: damlatmalı civa elektrodu, 50 mV puls yüksekliği, 1-saniye damla



Şekil-17:: (a) Diferensiyel puls polarogram; 0.1 M asetat tamponu içinde 0.36 ppm tetrasiklin HCl, pH = 4, (b) DC polarogram; 0.1 M asetat tamponu içinde 180 ppm tetrasiklin HCl, pH = 4

Bu durum Şekil-17'de görülmektedir. 180 ppm antibiyotik tetrasiklin içeren bir çözeltinin klasik polarogramı oldukça kötü dalgalıdır, aynı maddeden 0.36 ppm ( $2 \times 10^{-3}$  kez daha seyreltik) içeren örneğin puls polarogramında çok güzel iki pik bulunur. Akım skalası ( $\Delta i$ ) nA(nanoamper) veya  $10^{-3} \mu A$ 'dir.

Puls polarografinin yüksek hassasiyeti iki nedene dayanır. Bunlar faradaik akımdaki artma, ve faradaik olmayan akımdaki azalmadır. Faradaik akımdaki artışı açıklamak için potansiyelin aniden 20-100 mV artırılmasına bir elektrodun çevresindeki yüzeyde meydana gelen olayları inceleyelim. Bu yüzeydeki reaktif taneciklerin konsantrasyonu yeni potansiyelin gerektirdiği seviyeye düşecek şekilde akımda büyük dalgalanmalar meydana gelir. Denge konsantrasyonuna ulaşılırken akım azalarak, sadece difüzyona karşı koyacak bir seviyeye iner; bu "difüzyon-kontrollü akım" dır. Klasik polarografide başlangıç akımında dalgalanma görülmez, çünkü ölçme zaman skalası ani akımın yaşam süresine kıyasla oldukça uzundur. Puls polarografide ise akım, dalgalanma tümüyle kesilmeden önce ölçülür. Bu durumda, ölçülen akımda hem difüzyon kontrollü akım, hem de yüzey tabakasındaki konsantrasyonu Nernst denkleminin gerektirdiği seviyeye düşüren akım bulunur.

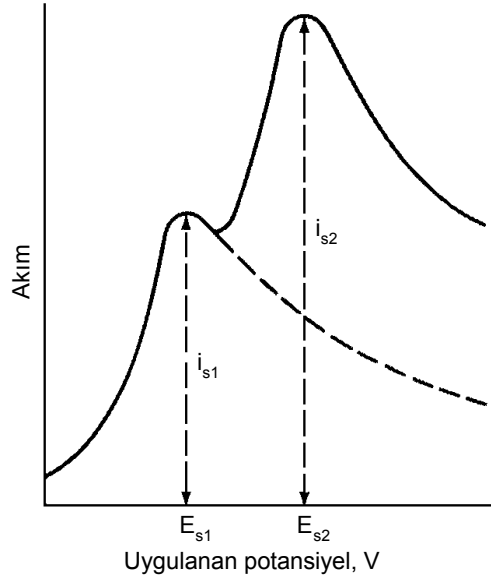
Elektroda ek potansiyel pulsu verildiğinde, aynı zamanda, faradaik olmayan akım dalgalanması da olur ve civa damlası üzerindeki yük artar. Bu akım zamanla eksponensiyel olarak azalarak, bir damlanın yüzey değişikliğinin en az olduğu (yaşamının sonuna yakın) zaman sıfıra düşer (Şekil-3a). Sadece bu anda ölçülen akımda artık akım yoktur ve sinyal/gürültü oranı büyüktür; sonuçta yüksek hassasiyet elde edilir.

### **Hızlı-Taramalı (Osilografik) Polarografi**

Hızlı-taramalı polarografide, tek bir civa damlasının yaşam süreci (veya yaşam sürecinin bir bölümü) boyunca, mesela 0.5V aralığında, potansiyel (uygulama potansiyeli) taraması yapılır. Akım-voltaj ilişkisini gösteren bir osiloskop vardır; osiloskoptaki görüntü, fotoğrafı çekilerek sabitleştirilebilir, veya veriler bir bilgisayarda depolanarak daha sonra grafik şeklinde alınabilir.

Çok başarılı bir hızlı-tarama işleminde voltaj taraması, toplam yaşam süreci 6-7 saniye olan bir damlanın son 2-3 saniyesinde yapılır. Bu koşullardaki artık akım, normal polarografide karşılaşılanla kıyasla çok küçüktür.

Şekil-18'de görüldüğü gibi, hızlı taramalı bir polarogram bir pik veya tepe şeklindedir. Tepe noktasındaki akım, iki akımın toplamıdır. Bunlardan biri, yüzey filminin konsantrasyonunu Nernst denkleminin tanımladığı denge konumuna getirmek için gerekli olan başlangıç-akım yükselmesi, diğeri normal difüzyon-kontrollü akımdır. Dengeye ulaşıldığında birinci akım sıfıra inerken, sonuçta, sadece difüzyon-kontrollü akım kalır.



Şekil-18: İkili bir karışımın hızlı taramalı polarogramı

Tersinir bir reaksiyonun 25 °C 'deki  $E_s$  "pik potansiyeli", yarı-dalga potansiyeli ile aşağıdaki şekilde bağıntılıdır.

$$E_s = E_{1/2} - 1.1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{0.0282}{n} \quad (14)$$

Tepedeki  $i_s$  akımı

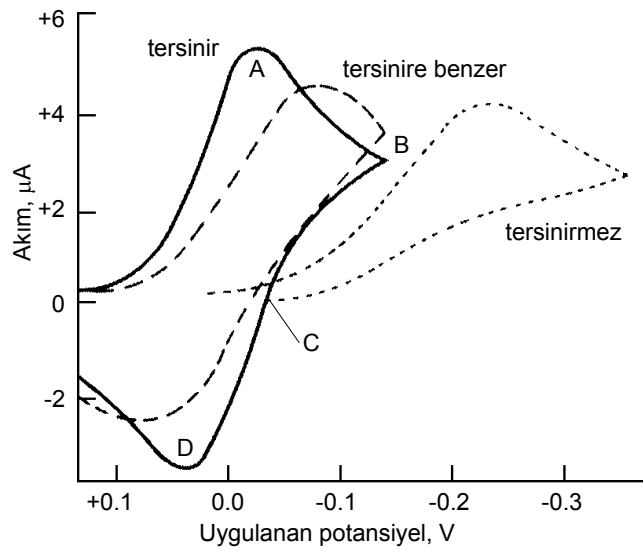
$$i_s = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (15)$$

denklemlerle verilir; A elektrodun alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $v$  tarama hızıdır ( $\text{V/sn}$ ). Kalan terimler Ilkoviç denklemindeki tanımlardır. Genelde, bir pik akımı difüzyon akımının 10 veya daha fazla katıdır.

Hızlı taramalı polarografinin en önemli avantajı yüksek hassasiyetidir. Bunlarda pik akımları difüzyon akımlarından daha büyük olduğu gibi, artık akımlar da çok küçüktür; sonuçta sinyal/taban oranı, normal polarografa göre büyük olur. Bu durumda,  $10^{-6} - 10^{-7}$  M gibi çok seyreltik çözeltilerde kantitatif analizler yapılabilir. Ayrıca, iki maddenin yarı-dalga potansiyelleri arasındaki farkın 0.05 V kadar küçük olmasında bile akımı doğru olarak ölçülebilir. Hızlı-taramalı polarografi, normal polarografiye göre daha karmaşık ve daha pahalı bir cihazdır.

### Dönüşümlü (Devirli) Voltametri

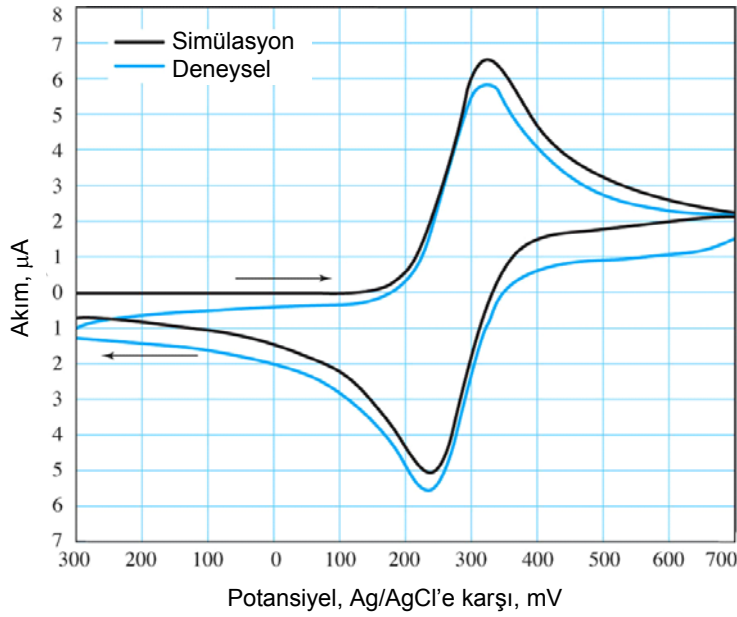
Dönüşümlü polarografi veya voltametri cihazı, hızlı-taramalı polarografiye benzer. Aralarındaki fark voltaj tarama programlarıdır. Devirli voltametrde tarama bir üçgen biçimindedir; potansiyel, doğrusal olarak pik noktasına kadar artırılır ve aynı hızda, başlangıç noktasına kadar düşürülür. Devir bir saniyenin kesirlerinden birkaç saniyeye kadar zaman içinde tamamlanır. Damlalı bir elektrotla çalışıldığında faradaik olmayan akımı en düşük düzeye düşürmek amacıyla, tarama, damlanın yaşam süresinin sonuna yakın bir zaman içinde tamamlanır.



Şekil-19: Devirli voltamogramlar

Şekil-19'da üç tane devirli voltametrik eğri görülmektedir. Kesiksiz eğri tersinir bir reaksiyona aittir. Katodik A pikinin oluşumu hızlı-taramalı polarografide olduğu gibidir. Potansiyel tersine çevrildiğinde(B noktası), akım pozitif kalır; bunun nedeni, çoğunlukla, analitin difüzyon kontrollü indirgenmesidir. Analit indirgenmeyecek duruma geldiğinde C potansiyeline ulaşılır; burada akım sıfırdır. Potansiyelde daha fazla pozitif değerlere gidildiğinde, önceden indirgenmiş olan tanecikler yükseltgenmeye başlar ve bu olay konsantrasyon sıfır oluncaya kadar devam eder. Sonuçta anodik D piki oluşur. Tersinir bir reaksiyonda A ve D pikleri arasındaki potansiyel farkı  $(2 \times 0.0282/n) V$ 'dur (denklem-14). Elektrot potansiyeli daha yavaş olursa veya daha az dönüşümlü ise, potansiyel farkı büyür. Eğri, Şekil-19'daki noktalı eğrilere benzer.

Devirli voltametri, reaksiyon mekanizmaları ve yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılabilen çok önemli bir cihazdır. Örneğin, 1 M KCl'de 0.1 mM  $Fe(CN)_6^{3-} - Fe(CN)_6^{4-}$  indirgenme reaksiyonunun ticari bir gümüş elektrotlu bir hücredeki deneysel ve simülasyon eğrileri Şekil-20'de gösterilmiştir.



<http://intern.ncue.edu.tw/plan/%E6%96%B0%E8%B3%87%E6%96%99%E5%A4%BE/Ch25lee.ppt#1>

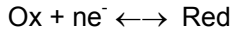
Şekil-20: Tipik bir indirgenme reaksiyonunun simülasyon ve deneysel voltamogramları



### Alternatif Akım Polarografisi

Burada polarografide kullanılan doğru akım (dc) potansiyeli üzerine birkaç milivolt alternatif akım (ac) (sini dalgası) bindirilir. Doğru akım potansiyeli belirlenen aralık içinde değiştirilir; ölçülen "alternatif akım" dır.

Bu yöntemin uygulamasına örnek olarak sadece, kolaylıkla indirgenebilen Ox taneciklerinin bulunduğu bir çözeltiyi inceleyelim. Ox, uygun bir potansiyelde, aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi hızlı ve tersinir bir reaksiyona girer.



Burada, destek elektrolitin fazlasının bulunduğu varsayalım.

Önce hücredeki "faradaik" alternatif akıma bakılır; bu akım, yüzeyler arasındaki yükseltgenme-indirgenme sonucunda oluşur. Böyle bir akımın bulunabilmesi için mikroelektrot yüzeyinde bir yükseltgenebilen ve bir de indirgenebilen madde bulunmalıdır. Uygulanan dc potansiyel, sadece, dc polarogramın dik olarak yükselen bölgesindeki potansiyelle aynı seviyede olduğu zaman önemli konsantrasyonda Red oluşur. Bu nedenle bozunma potansiyeline ulaşılmadan önce faradaik alternatif akım gözlenmez. Bozunma potansiyelinden hemen sonra, fakat yarı-dalga potansiyeline yaklaşırken yüzeydeki Ox ve Red konsantrasyonları arasında,

$$0 < [\text{Red}]_0 < [\text{Ox}]_0$$

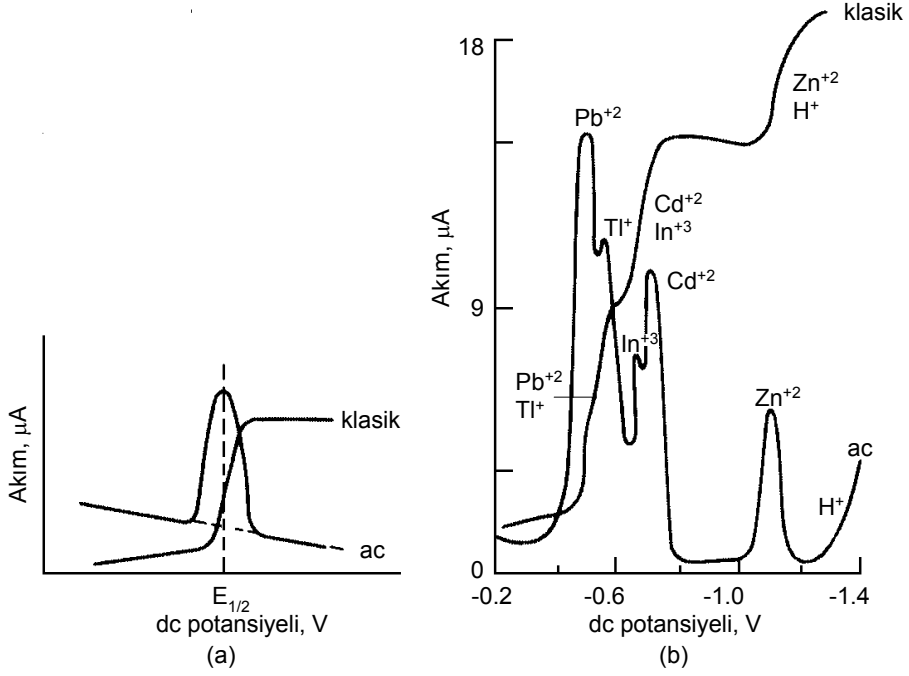
eşitliği çıkar ve alternatif akımın büyüklüğünü  $[\text{Red}]_0$  belirler. Yarı-dalga potansiyelinden çok az büyüklükteki uygulanan dc potansiyellerinde

$$[\text{Red}]_0 > [\text{Ox}]_0 > 0$$

bağıntısı vardır. Burada alternatif akımın büyüklüğünü  $[\text{Ox}]_0$  belirler. Yarı-dalga potansiyelinde ise,

$$[\text{Red}]_0 = [\text{Ox}]_0$$

dır ve faradaik akım en yüksek değerine ulaşır. Difüzyon akımı bölgesine uygun bir potansiyele ulaşıldığında  $[\text{Ox}]_0 \rightarrow 0$ , ve alternatif akım (indirgenecek bir taneciğin bulunmayışı dolayısıyla) tekrar sıfır olacaktır. Böylece her bir reaktif maddenin yarı-dalga potansiyelinde bir pikin bulunduğu tipik bir ac polarogram elde edilir. Şekil-21'de ac ve klasik dc polarogramları arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler verilmiştir.



Şekil-21: ac ve klasik (dc) polarogramların kıyaslanması

Bir elektrodu saran çift tabakanın yüklenmesiyle ilgili faradaik olmayan işlem sonunda da alternatif akımlar meydana gelir. Böylece, ac polarografik pikler faradaik olmayan akımın bir taban çizgisi üzerine biner. Çift faz yapısı dc akımından da etkilenir; bu nedenle bir ac polarogramın taban çizgisi yatay olmaz. Küçük bir potansiyel aralığında faradaik olmayan akım oldukça doğrusaldır ve pikin her iki tarafındaki taban çizgileri arasında doğrusal ekstrapolasyonla yeterli düzeltme yapılabilir (Şekil-21).

Bir ac polarografik pikin yüksekliği analitin çözeltideki konsantrasyonu ile, ve dönüşümlü bir reaksiyon için, frekansın kare kökü ile orantılıdır. Dönüşümlü elektrot reaksiyonlarında, ac polarogramlar klasik yöntemle kıyasla daha hassastır ve  $10^{-6}$  M kadar seyreltik çözeltilerde analiz yapılmasına olanak verirler.

Dönüşümsüz bir yarı-reaksiyonda (burada, bir yöndeki hız çok küçüktür) ac pik gözlenmez. Çünkü dc akımın oluşturduğu ürün, oksidlenme yarım-devri sırasında alternatif akımı taşıyabilecek kadar reaktant meydana getiremez. Yarı- reaksiyon-

larından herhangi birinin hızının çok küçük, fakat hala önemli olduğu elektrot işlemlerindeki alternatif akımın büyüklüğü, ac kaynağının frekansına bağlıdır. Frekans artırılırken, bir yarım-devrin süresinin yarı- reaksiyonunun(yavaş olanın) tamamlanmasına yetmediği bir koşula gelinir; bu durumda alternatif akımı reaksiyon hızı sınırlar ve akım maksimumu, tamamıyla dönüşümlü bir reaksiyona göre daha küçük olur. Bu bilgileri verebilmesi, ac polarografisinin elektrot reaksiyonlarının kinetik incelemelerinde kullanılan önemli bir cihaz olmasını sağlar.

Sinüzoidal dalga yerine bir kare dalgalı akımla çalışan ac polarografisi de vardır. Buna "kare-dalga polarografi" denir. Kare dalga şeklinin avantajı faradaik olmayan akımın zamanla eksponensiyel olarak azalması ve herbir yarım-devrin sonuna yaklaşınca sifira düşmesidir. Akımın, her bir yarım-devrin sadece sonunda ölçülmesiyle zemin akımı yok denecek kadar küçülür.

Alternatif-akımlı polarografi yüksek hassasiyetli bir yöntemdir. Klasik polarografinin tersine, daha düşük potansiyellerde dalgalar veren ve çözeltide yüksek konsantrasyonlarda bulunan diğer maddelerin yanında eser miktardaki taneciklerin (indirgenen) kolaylıkla tayinine olanak verir. Aynı zamanda elektrotların kinetik incelemelerinde kullanılır. Yöntemin dezavantajı ise karmaşık bir sistem olmasıdır.

### **Sıyırma Yöntemleri**

Sıyırma yöntemleri, başlangıç kademeleri karakteristik olan pek çok elektrokimyasal analizi kapsar. Bunların hepsinde analit, önce bir civa veya katı elektrot üzerinde toplanır, sonra çözülerek başlangıçtakinden daha derişik bir çözelti hazırlanır. Analiz, ya sıyırma işleminin sırasındaki elektrik ölçümlerine göre, veya daha derişik çözeltinin bazı elektroanalitik ölçümlerine dayanılarak yapılır.

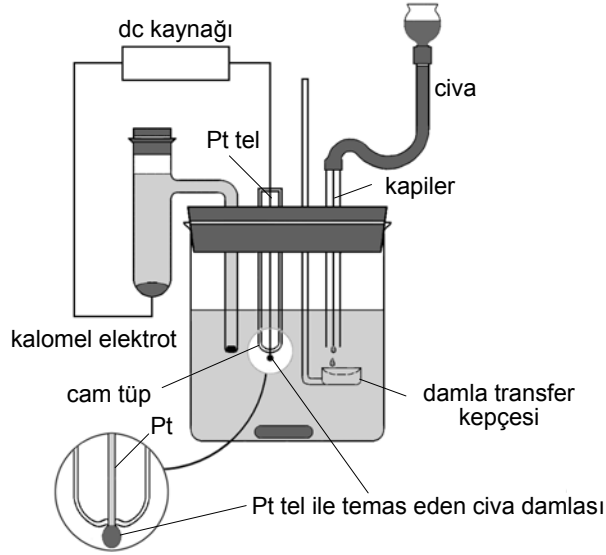
Sıyırma yöntemleri eser miktardaki maddelerin tayininde çok önemlidir, çünkü elektrolizle çok düşük konsantrasyonlardaki maddelerin toplanması mümkündür ( $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  M gibi). Toplama işlemi, çoğunlukla, mikro civa elektrotta gerçekleştirilir, sonra toplanan madde çözülür ve anodik voltametrik yöntemle analit ölçmeleri yapılır. Aşağıda yöntemin aşamaları anlatılmıştır.

#### **1. Elektrobiriktirme Basamağı**

Elektrobiriktirme işlemi sırasında analitin sadece bir kısmı elektrot yüzeyinde birikir; bu nedenle kantitatif analizde sadece elektrot potansiyeli yeterli olmaz.

Örnek ve kalibrasyon standard çözeltilerinde kullanılan elektrodun boyutları, çökeltinin uzunluğu, ve karıştırma hızı verileri de gereklidir.

Elektrolizde en çok kullanılan civa elektrodur (bazan platin veya diğer inert metal elektrotlarla yapılan elektrolizler de vardır). Civa hacmi en az seviyede tutularak biriken madde konsantrasyonunun fazla olması sağlanır. Kantitatif çalışmalarda boyutları kararlı bir mikroelektrot tercih edilir. Bu konuda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Şekil-22'deki sistemde bu tip bir "asılı damla" elektrodu görülmektedir. Burada normal bir civa damlatma kapilerinden teflon bir kaşığa belirli miktarda civa damlaları (1-3 damla) verilir (kapiler, bu uygulamada elektrot görevinde de-ğildir). Teflon kaşık, içindeki civa bir cam tüp ucundaki platin tel ile temas edecek şekilde döner, ve damla tele yapışarak asılı civa elektrodu oluşur. Damlanın platin tele iyi yapışması çözelti karıştırıldığında dağılmaması gerekir; aynı zamanda, elektrolizin sonunda hafifce vurulduğunda telden ayrılabilmelidir.



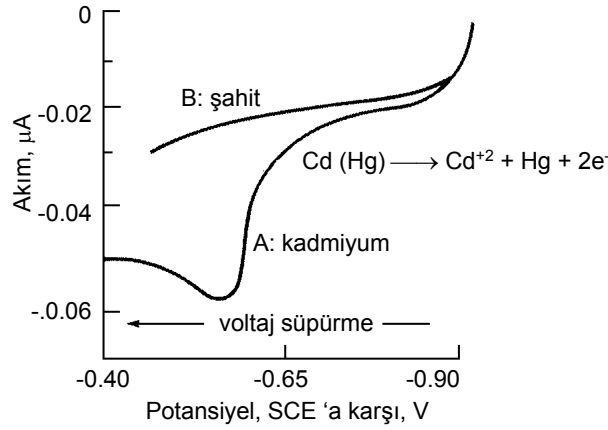
Şekil-22: Sıyırma analiz cihazı

Analize başlarken önce damla oluşturulur ve karıştırma başlatılır ve sisteme analizi yapılacak iyonun yarı-dalgı potansiyelinden onda birkaç volt daha negatif bir potansiyel uygulanır; birikme başlar. Birikme periyodu,  $\geq 10^{-7}$  M konsantrasyonlar için 5 dakika  $\geq 10^{-8}$  M için 10 dakika, ve  $\geq 10^{-9}$  M için 60 dakikadır. Sürenin

dikkatle ölçülmesi gerekir. Bu süreler çözeltildeki iyonun tümünün birikmesi için, çoğu zaman, yeterli değildir. Elektroliz periyodu, tüm analizi kapsayan analiz yöntemine göre seçilir.

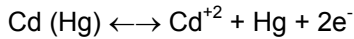
## 2. Analizin Voltametrik Olarak Tamamlanması

Asılı civa elektrotta toplanan analit voltametrik ölçmeyle tayin edilebilir. Analitin toplanmasından sonra 30 sn. kadar beklenir ve karıştırma durdurulur. Voltaj, sabit bir hızla, orijinal katodik değerinden anodik değere düşürülür ve elde edilen anodik akım, uygulanan voltajın fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu doğrusal tarama Şekil-23'deki gibi bir eğri verir.



Şekil-23: Anodik sıyırma işleminde akım-voltaj eğrisi

Bu deneyde,  $1 \times 10^{-8}$  M lık kadmiyum çözeltine, -0.9V (SCE'a karşı) potansiyel uygulanarak kadmiyum biriktirilmiştir. -0.9 V kadmiyum iyonunun yarı-dalga potansiyelinden 0.3V daha negatif bir değerdir. 15 dakikalık elektroliz periyodu sonunda, karıştırma durdurulmuş ve bundan 30 sn. sonra da potansiyel 21 mV/s hızla düşürülmeye başlanmıştır. Anodik akımda aşağıdaki reaksiyon sonucunda -0.65 V dolayında hızlı bir artış gözlenmiştir.



Bir maksimuma ulaştıktan sonra akımda düşme başlamıştır; bunun nedeni asılı civa damlasında elementel kadmiyum kalmamasıdır. Artık akım (Şekil-23, B eğrisi) düzeltilmesi yapıldıktan sonra elde edilen pik akımı,  $10^{-6}$  –  $10^{-9}$  M aralığındaki kadmiyum iyonu konsantrasyonu ile doğru, çökeltme süresi ile ters orantılıdır. Bu analizde kadmiyum iyonu standard çözeltileriyle kalibrasyon yöntemi uygulanır. Hassasiyet, konsantrasyona göre %2 seviyesindedir. Karışımlar durumunda elektrotta toplanan madde çözünme potansiyeli kontrol edilerek analiz yapılır.

Sıyırma yönteminde çeşitli analizler yapılabilir. Örneğin, platin bir katotta elektro biriktirme işlemiyle bazı metallerin tayini yapılabilir. Burada, biriken maddeyi çıkarmak için gerekli elektrik miktarı kulometrik olarak ölçülür. Yöntem, eser miktardaki maddelerin tayin edilebilmesine de olanak verir.

## AMPEROMETRİK YÖNTEMLER

Voltametik yöntemler titrasyonların eşdeğer noktalarını saptamak için kullanılır. Burada, reaksiyondan çıkan maddelerden en az bir tanesinin bir mikroelettotta yükseltgenmesi veya indirgenmesi esastır. Yöntemde sabit bir potansiyeldeki akım, titrant hacminin (veya madde bir sabit-akımlı kulometrik işlemle oluşturuluyorsa zamanın) fonksiyonu olarak ölçülür. Sonuçlar grafiğe alınarak incelenir. Eşdeğerlik noktasının her iki tarafındaki veriler eğimleri farklı birer doğru verir; dönüm noktası bu doğruların kesiştikleri noktanın ekstrapolasyonu ile bulunur.

Amperometrik bir titrasyon voltametik titrasyonlardan daha hassastır ve mikroelettrot ve destek elektrolitin özelliklerine bağımlılığı daha azdır. Sıcaklığın sabit olması istenir, ancak sıkı bir kontrole gerek olmaz. Ayrıca tayin edilecek maddenin elektroaktif olması zorunluğu yoktur; elektrotta titrant veya ürünün aktif olması da yeterlidir.

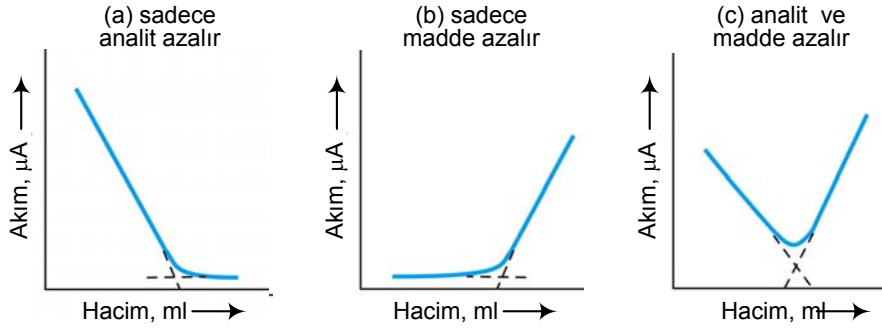
Amperometrik titrasyon eğrileri Şekil-24'de görülen eğrilerden herhangi birine benzeyebilir.

Şekil-24(a), elektrotta analitin reaksiyona girdiğini, titrantın girmediğini gösterir. Buna bir örnek olarak, kurşunun nitrat veya oksalat ile titrasyonu gösterilebilir. Uygulanan potansiyel kurşun için gerekli difüzyon akımı için yeterlidir; çözeltideki kurşun iyonları çökelmeyle ayrılırken akımda doğrusal bir düşme gözlenir. Eşde-

ğerlik noktası yakınındaki eğilme bu reaksiyondaki çökeltmenin tamamlanmadığını gösterir. Dönüm noktası, ekstrapolasyonla bulunur.

Şekil-24(b), mikroelektrotta titrantın reaksiyon verdiği, analitin ise reaksiyona katılmadığı bir titrasyonu gösterir; örneğin, magnezyumun 8-hidroksikinolin ile titrasyonu bu tip bir eğri verir. -1.6 V 'da 8-hidroksikinolinin difüzyon akımına ulaşılır, oysa bu potansiyelde magnezyum inerttir.

Şekil-24(c) kurşun iyonlarının, -1.0V'dan büyük bir uygulama potansiyelinde kromat çözeltisiyle titrasyonunu gösterir. Burada hem kurşun, hem de kromat iyonları difüzyon akımı verirler, eğri sinyallerindeki en düşük değer(minimum) dönüm noktasıdır. Böyle bir sistem, uygulama potansiyeli sıfır olduğunda, sadece kromat iyonları indirgeneceğinden, Şekil-24(b)'deki gibi bir eğri verir. Mikroelektrodun anot olarak, veya bir titrant için anot olduğu halde, bir diğeri için katot görevi yaptığı amperometrik titrasyonlar da vardır. Bunlarda alınan eğrilerin açıklaması yukardaki örneklerde olduğu gibidir. Sadece anodik akımın işareti değişir.

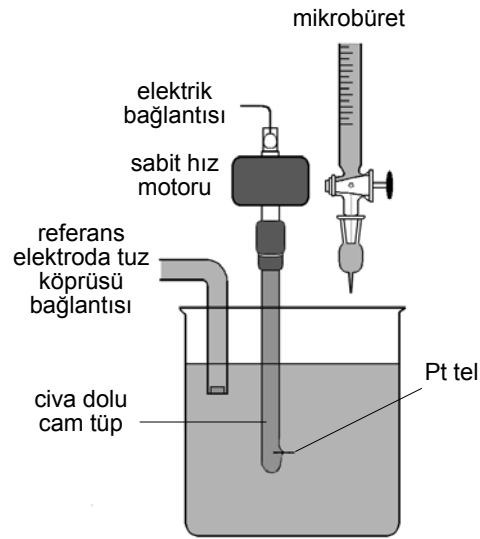
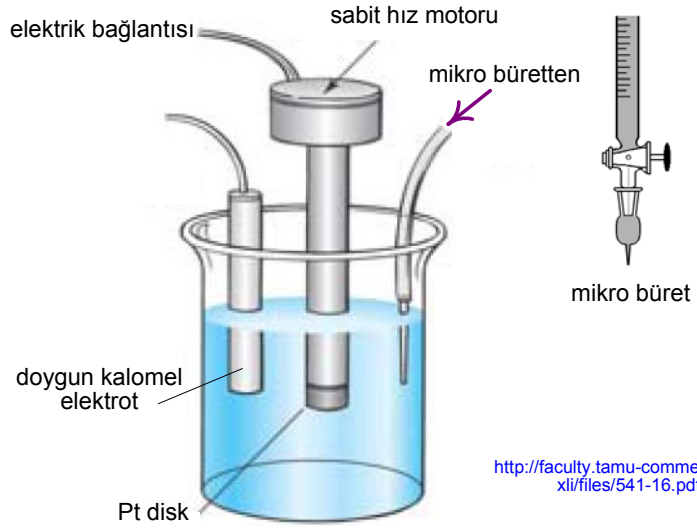


<http://faculty.tamu-commerce.edu/xli/files/541-16.pdf>

Şekil-24: Tipik amperometrik titrasyon eğrileri

Amperometrik titrasyonlar basit bir polarograf cihazında yapılabilir. Şekil-25'de tipik bir amperometrik titrasyon hücresi görülmektedir. Polarize olmayan elektrot olarak, çoğunlukla, bir kalomel yarı-hücre kullanılır; indikatör elektrot civa damlalı bir elektrot veya döner disk elektrot olabilir.

Amperometrik titrasyonların çoğunda civa damla elektrodu kullanılır. Yükseltgeyici maddelerin (brom, gümüş iyonu, seryum-4 gibi) bulunduğu reaksiyonlarda civanın yükseltgenmesi nedeniyle döner platin elektrot uygundur.



Şekil-25: Döner platin elektrotlu tipik amperometrik titrasyon hücreleri



Doğrusal grafiklerde, ilave edilen titrant nedeniyle hacim değişikliği düzeltilmesine gereksinim vardır. Ölçülen akım  $(V + v) / V$  ile çarpılır; burada V orijinal hacmi ve v de titrantın hacmini gösterir. Veya başka bir uygulamada, titre edilecek çözeltinin konsantrasyonundan 20 (veya daha fazla) kat daha konsantre bir titrant kullanılır. Bu durumda v çok küçük olacağından hacim düzeltilmesine gerek olmaz. Böyle bir uygulamada, 1-2 ml lik (toplam) titrant hacminin doğru olarak ölçülebilmesi için bir mikrobüret kullanılması gerekir.

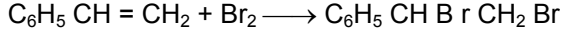
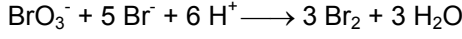
### Amperometrik Titrasyon Uygulamaları

Tablo-2'de görüldüğü gibi, amperometrik dönüm noktasına titrasyon sonundaki bir çökelek veya kompleks oluşumu ile ulaşılır. İstisnai bir durum bromür ve hidrojen iyonlarının bulunduğu bir ortamda, titrasyonun, bromat iyonu ile döner platin elektrotlu bir hücrede yapılması halinde görülür.

**Tablo: 2: Amperometrik Titrasyon Uygulamaları**

| Titran  | Ürün                                    | Elektrot <sup>(a)</sup> | Tayin edilen madde  |
|---|---|-------------------------|---|
| K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                   | çökelek                                 | DME                     | Pb <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup>   |
| Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | çökelek                                 | DME                     | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>                                     |
| 8-Hidroksikinolin   | çökelek                                 | DME                     | Mg <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> ,<br>Al <sup>+3</sup> , Bi <sup>+3</sup> , Fe <sup>+3</sup> |
| Kupferron   | çökelek                                 | DME                     | Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>   |
| Dimetilgliksim  | çökelek                                 | DME                     | Ni <sup>+2</sup>  |
| α-Nitrozo-β-naftol  | çökelek                                 | DME                     | Co <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Pd <sup>+2</sup>  |
| K <sub>4</sub> Fe (CN) <sub>6</sub>                               | çökelek                                 | DME                     | Zn <sup>+2</sup>  |
| AgNO <sub>3</sub>   | çökelek                                 | RP                      | Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , RSH  |
| EDTA  | kompleks                                | DME                     | Bi <sup>+3</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , v.s.  |
| KBrO <sub>3</sub> , KBr   | sübstitüsyon,<br>katılma,<br>oksidasyon | RP                      | bazı fenoller, armatik<br>amiler, olefinler, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ,<br>As(III), Sb(III)                                      |
| <sup>(a)</sup> DME: civa amla elektrot, RP: döner platin elektrot |   |                         |   |

Örneğin, %75 metanol bulunan asidik bir çözeltideki stiren, bir miktar potasyum bromür içeren standard KBrO<sub>3</sub> çözeltisiyle titre edilebilir. Titrasyonda aşağıdaki verilen reaksiyonlar olur ve titrasyon eğrisi Şekil-24(b)'dekine benzer.



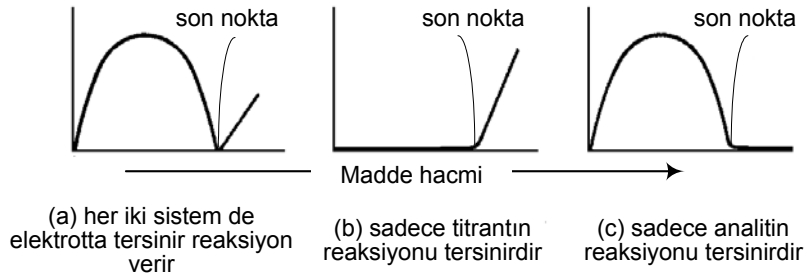
## İki Polarize Mikroelektrotlu Amperometrik Titrasyonlar

Amperometrik yöntemler, çok iyi karıştırılan örnek çözeltilisine, birbirinin aynı iki mikroelektrot daldırılarak da çalışılabilir. Bu elektrotlar arasına küçük bir potansiyel (0.1-0.2 V gibi) uygulanır ve çıkan akım ilave edilen titrant hacminin fonksiyonu olarak kaydedilir. Dönüm noktası, akımın sıfırdan aniden yükselmeye başladığı hacim, akımın sıfıra düştüğü hacim, veya V-şeklindeki eğrinin minimumunu (sıfır akımdaki) gösteren hacimdir.

İki polarize elektrotla dönüm noktası tayini ilk olarak 1900'den önce çalışılmıştır, ancak 30 yıl boyunca konu üzerinde fazla durulmamıştır. Yöntem "ölü-işaretli dönüm noktası" olarak adlandırılır.

## Yükseltgenme-İndirgenme Titrasyonları

Yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında dönüm noktası tayininde iki polarize Pt elektrot kullanılır. Şekil-26 'de çok karşılaşılan üç tip titrasyon eğrisi görülmektedir. Her iki sistemin (titrant ve analit) de elektrotlara karşı tersinir reaksiyon vermesi halinde, (a) eğrisine benzer bir grafik elde edilir. (b) ve (c) eğrileri, maddelerden sadece birinin reaksiyonunun tersinir olduğunu gösterir.



Şekil-26: İki polarize elektrotlarla yapılan amperometrik yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında dönüm noktaları

## 1. Her İki Sistem de Tersinir İse; Titrasyon Eğrileri

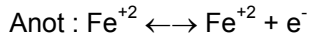
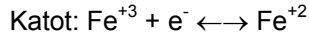
Tümüyle tersinir bir sisteme örnek olarak demir(III)'ün seryum(IV) ile titrasyonu gösterebilir. Denge yarı-reaksiyonu,



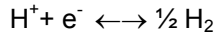
denklemlerle gösterilir ve platin elektrotta bir anda oluşur. Keza denge aşağıdaki denklemlerle de tanımlanır.



Demir(II) ve demir(III) iyonlarının bulunduğu bir çözeltiye bir çift platin elektrot daldırılmış ve elektrotlara 0.1V potansiyel uygulanmış olsun. Elektrotları saran yüzey filmi içinde aniden aşağıdaki reaksiyonlar oluşarak bir akım doğar; aşırı voltaj etkileri önemsizdir.

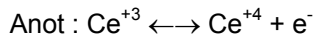
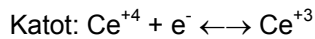


Elektrotlar küçük olduğundan, konsantrasyon polarizasyonu potansiyelin uygulandığı elektrotta olur; akımın büyüklüğünü de konsantrasyonu düşük olan maddenin elektrot yüzeyine taşınma hızı saptar. Örneğin, demir(II)'nin konsantrasyonu demir(III)'den daha düşükse konsantrasyon polarizasyonu anotda meydana gelir, ve akımın büyüklüğünü demir(II) nin konsantrasyonu belirler. Demir(II) nin fazla olması durumunda ise, katodik polarizasyon olur ve akımın miktarı demir(III) iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer demir(III) konsantrasyonu sıfır ise (titrasyonun başlangıcında olduğu gibi), küçük uygulama potansiyelinde bir miktar katot reaksiyonu oluşuncaya kadar bir akım gözlenmez. Burada olan,



reaksiyonudur. Hidrojenin platin üzerindeki aşırı gerilimi büyük olduğundan katot tümüyle polarize olur ve akım oluşamaz.

Seryum(III) ve seryum(IV) içeren bir çözeltideki ikiz elektrot sistemi de yukarıdakine benzer bir davranış gösterir. Buradaki elektrot reaksiyonları,



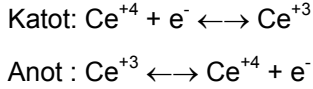
Bu reaksiyonların hızları da oldukça büyüktür ve gözlenen akımın büyüklüğü daha az miktardaki seryum iyonunun konsantrasyonuna bağlıdır.

Şimdi demir(II)'nin seryum(IV) ile titrasyon eğrisini(Şekil-26a) inceleyelim. Başlangıçta uygun bir katot reaksiyonu olmadığından akım da gözlenmez. Seryum(IV)'ün ilave edilmesiyle, demir(III) ve demir(II)'den oluşan bir karışım meydana gelir; bu durumda akım geçer. Akımın büyüklüğünü başlangıçta Fe(III) konsantrasyonu belirler. Titrasyonun orta noktasından sonra diğer iyonların konsantrasyonları Fe(II)'yi geçer ve akım da azalan demir(II) konsantrasyonuna göre azalır. Eşdeğerlik noktasında Fe(II) ve Ce(IV)'ün konsantrasyonları yok denecek kadar azalır. Buradaki elektrot reaksiyonları:



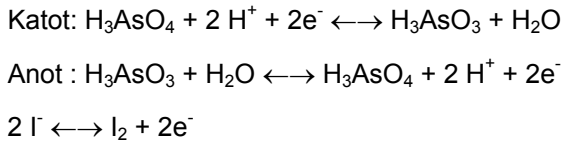
şeklinde. Bu reaksiyonların herhangi bir kombinasyonunun oluşabilmesi için 0.1V 'dan daha büyük bir potansiyele gereksinim vardır. Bu nedenle sistem tümüyle polarize olur ve akım sıfırdır.

Eşdeğerlik noktasından hemen sonra fazla seryum(4) iyonlarının varlığı nedeniyle polarizasyon azalır. Buradaki elektrot işlemleri aşağıdaki denklemlerle verilir. (Çözeltiliye seryum(4) iyonu ilave edildikçe akım da artar.)



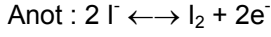
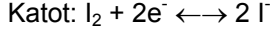
## 2. Sistemlerden Sadece Birinin Tersinir Olması Durumunda Titrasyon Eğrileri

Bir titrasyonda, analitin elektrotlarda çok yavaş reaksiyon verdiği (yani tersinmez bir sistem olduğu) koşullardaki ikiz elektrot sisteminin davranışını inceleyelim. Örneğin, Arsenik(3)'ün iyod ile titrasyonu böyle bir sistemdir. Titrasyonun başlangıcında çözeltide az miktarda  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ve  $\text{I}^{-}$  vardır. Bir potansiyel uygulandığında aşağıdaki elektrot işlemleri olacaktır.



Her iki arsenik bileşiğinin reaksiyonları da, Pt bir yüzeyde yavaştır ve reaksiyonların gerçekleşmesi için onda birkaç voltluk aşırı voltaja gereksinim vardır. Bu nedenle, eşdeğerlik noktası geçilinceye kadar önemli miktarda bir akım gözlenemez

(Şekil-26b). Eşdeğerlik noktasından hemen sonra, aşağıdaki denklemlerin tesiri ile, hücre 0.1V'da depolarize olur.

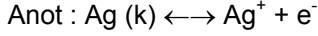
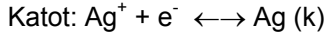


Burada gözlenen akım, fazla iyodun kontrasyonuna bağlıdır.

Şekil-26(c) Seyreltik iyod çözeltisinin tiyosülfat iyonu ile titrasyonunu gösterir. Titrasyonun başlarında hem iyod hem de iyodür iyonu vardır, ve her ikisi de elektrotta dönüşümlü reaksiyon verirler; çıkan akım, ortamdaki konsantrasyonu düşük olan madde tarafından belirlenir. Tiyosülfat iyonunun elektrottaki reaksiyonu tersinir değildir; bu sebeple de eşdeğerlik noktasında akım sıfır olarak kalır.

### Çökeltme Titrasyonları

Gümüş iyonlarının titrasyonunda dönüm noktası ikiz gümüş mikroelettrotla tayin edilir. Örneğin, gümüş iyonlarının standard klorür iyonu çözeltisiyle titrasyonunda, aşağıdaki reaksiyonlar sonucu metal iyonu konsantrasyonu ile orantılı akımlar oluşur.



Gümüş iyonunun analitik reaksiyonla ortamdaki uzaklaştırılmasıyla, katodik polarizasyon meydana gelir ve akım dönüm noktasında sıfıra düşer.

İki mikroelettrotlu amperometrik yöntemler iyod titrasyonunda çok kullanılır; brom; titanyum(III), ve seryum(IV) için de kullanımı oldukça yaygındır. Önemli bir uygulama alanı suyun Karl Fisher maddesi ile titrasyonudur. Yöntem, aynı zamanda kulometrik titrasyonlarda dönüm noktası tayininde de uygulanır.

İkiz mikroelettrot işleminin en önemli avantajı basitliğidir. Referans elektroda gereksinim olmaz. Sistemde basit bir voltaj bölümü, kuru bir hücreden alınan güç, ve akımı saptamak için bir akım algılayıcı veya bir galvanometre bulunur.

### Yararlanılan Kaynaklar

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