



Elektroanalitik Kimya

- Elektroanalitik yöntemleri ölçülen elektriksel parametre bakımından şu şekilde sınıflandırabiliriz:

Ölçülen Büyüklük	Yöntem Adı
Elektromotor kuvvet (EMK)	Potansiyometri
EMK'nin (sabit akımda) zamanla değişimi	Kronopotansiyometri
Aynılan türün ağırlığı	Elektrogravimetri
Direnç veya iletkenlik	Kondüktometri
Akım-voltaj değişimi	Polarografi, Voltametri
Sabit voltajda akım değişimi	Amperometri
Elektrik yükü (akım x zaman)	Kulometri

<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Elektroanalitik Kimya

- Şemadaki yöntemler temel olarak üç ana grupta toplanabilir:

- Hiç akım geçmeyen statik koşulda potansiyel ölçümü: Elektrotlarda net bir değişim yoktur. Sistemin potansiyeli ölçülür (**Potansiyometri**).
- Geçen akımı kontrol altında tutarak potansiyel ölçümü: Elektrotlarda net bir değişim (elektroliz) olur. **Kronopotansiyometri** de bu yöntem sınıfına girer.
- Potansiyel kontrol altında tutarak geçen akımın ölçümü: Elektrotlarda net bir değişim (elektroliz) olur (**Polarografi/Voltametri**).

- Akım ve potansiyelin kontrolü ve ölçümü için esas olarak:

- Potansiyometre
- Galvanostat
- Potansiyostat

kullanılır.

<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Akım ve Potansiyelin Kontrollü Ölçümü

POTANSİYOMETRE

Sıfır akım altında potansiyel ölçümünde kullanılır.

GALVANOSTAT

Akımı kontrol etmek için kullanılır.

POTANSİYOSTAT

Potansiyostat, potansiyeli kontrol etmek için kullanılır. Üç elektrotlu sistemler kullanılır. Çalışma Elektrodu - Referans Elektrot - Karşıt Elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. İstenilen potansiyel karşı elektroda bağlı direncin ayarlanmasıyla sabit tutulur. Eğer elektrotlardaki reaksiyon sonucu potansiyelde bir değişim olursa direncin manuel veya otomatik olarak ayarlanmasıyla potansiyel istenen değere ayarlanır. Potansiyel çalışma ve referans elektrot ile ayarlanırken, geçen akım galvanometre yardımıyla çalışma ve yardımcı elektrot arasında ölçülür.



<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Pil Gösterimleri

- Galvanik pillerin gösterimi, pilin nasıl oluştuğunu açıklamak için kullanılır;

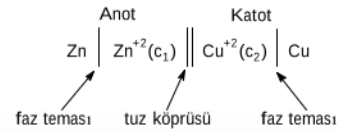
anot | anot elektroliti (... M) || katot elektroliti (... M) | katot

sırasına göre yazılır. Burada dikkat edilecek husus önce yükseltgenen yarı hücre reaksiyonundan başlayarak sırayla birbirine temas eden fazları yazmaktır.

Anot: Yükseltgenme

Katot: İndirgenme

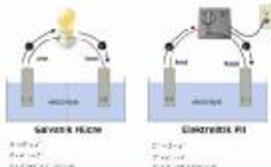
- Bir çinko-bakır galvanik pilinin gösterimi



<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Elektrokimyasal Hücreler

- Elektrokimyasal hücreler, elektrik enerjisi üretiminde kullanılıyorsa "galvanik", bir dış kaynaktan elektrik alıp harcayorsa "elektrolitik" olarak sınıflandırılır.
- Analitik kimyada iki tür hücre de kullanılır. Hücrelerin çoğu, deney koşulları değiştirilerek galvanik veya elektrolitik amaçlarla çalıştırılabilir.
- Elektrokimyasal bir hücrede, uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, iki metalik iletken (elektrot) bulunur. Elektrik akımı elde edilmesi için elektrotların dıştan iletken bir tel ile bağlanması ve iki elektrolit çözeltisinin, iyonların birinden diğerine hareketini sağlayacak şekilde birbiriyle bağlantı halinde bulunması gerekir.
- Bir elektrokimyasal hücrenin **katodunda indirgenme**, **anodunda yükseltgenme** reaksiyonu olur. Tanım galvanik ve elektrolitik hücreler için aynıdır.



<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

<https://www.meb.gov.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Standart İndirgenme Potansiyelleri

- Bir pilde her bir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli ölçülebilir. Uluslararası bir gösterim olarak yarı reaksiyonlar için potansiyellerin indirgenme potansiyeli olarak verilmesi üzerinde anlaşılmıştır. 1 atm, 1 M ve 25°C de ölçülen bu değerler **standart elektrot potansiyeli** veya **standart indirgenme potansiyeli** olarak anılır. Standart indirgenme potansiyelleri ikinci bir yarı pil (yarı hücre) ile bir pil teşkil edilerek ölçülür. Bu ikinci referans yarı hücrenin standart potansiyeli sıfır olmaktadır. Hidrojen elektrotunun 25°C de standart potansiyeli 0.00 V dur.

Pil Potansiyelinin Hesaplanması- NERNST EŞİTLİĞİ

- Bir çalışma ve karşıt elektrottan oluşan bir pilin potansiyeli;

$$E_{\text{pil}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

- Eşitliğiyle hesaplanır. Burada sıvı-sıvı temas potansiyelinin olmadığı ve akım geçmediği kabul edilmiştir. Sıvı-sıvı temas potansiyeli doğrudan potansiyel ölçümlerindeki belirsizlik kaynaklarından biridir. Akım altındaki potansiyeller de bazı faktörlere bağlıdır. Potansiyometri dışındaki yöntemler akım altındaki ölçümlerdir.
- E_{katot} ve E_{anot} katotta ve anottaki reaksiyonlara ait indirgenme potansiyelleridir. Bu potansiyeller elektrotlardaki türlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu bağlamda Nernst eşitliğiyle verilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \text{ve} \quad E = E^0 - \frac{0.05915}{n} \log Q \quad (25^\circ\text{C için})$$

R: ideal gaz sabiti: 8,314 J/mol·K⁻¹

T: sıcaklık, K

F: Faraday sabiti, 96487 C/mol⁻¹ (Coulomb/mol)

n: e sayısı

E⁰ referans ve ürünler birim aktivitede ve basınçta olduğundaki standart hücre potansiyelidir.

- $Q = a_{\text{oks}}/a_{\text{red}}$ anlık **aktiviteler** oranıdır. Bu oran denge sabiti olarak düşünülmemelidir. Seyreltik çözeltilerde aktivite yerine molar konsantrasyon alınabilir.

$$\Delta G = -nFE_{\text{pil}} \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

E_{pil} pozitif işaretli (ΔG negatif) ise pilin kendiliğinden çalıştığını söyleyebiliriz.

<https://zotero.istanbul.edu.tr/10.1007/978-3-642-00000-0>

Kondüktometrik Titrasyonların Avantajları

Kondüktometrik titrasyonların avantajları;

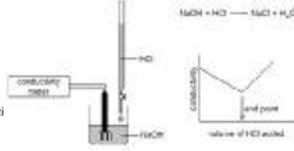
1. İndikatöre gerek yoktur
2. Renkli ve bulanık çözeltiler için kullanılabilir
3. Eşdeğerlik noktası grafiksel olarak bulunduğu için minimum hata
4. Süspansiyonlar, zayıf asit ve bazlar ve bunların karışımlarının analizi için kullanılabilir.

Dezavantajları;

1. Tuz derişiminin yüksek olması iletkenliği etkiler ve hatalı sonuçlara neden olur.
2. Redoks titrasyonlarında kullanımı sınırlıdır. Çünkü yüksek hidrojen iyonu derişimi iletkenliğin derişimini maskeler.

Kullanım alanları;

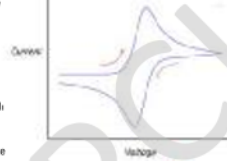
1. Su kirliliği analizleri
2. Suyun alkali derecesi ölçümleri
3. Deniz suyu tuz değeri
4. Gıdalarda mikrobiyolojik analizler
5. Meyve sularında şeker analizi
6. Antibiyotik tayinleri
7. Distile ve deiyonize suların saflık analizi
8. Çözünür tuzların analizi
9. Atmosferik kirlilik analizleri



<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

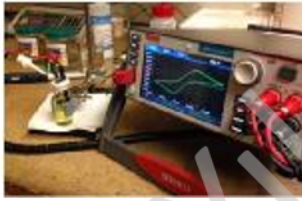
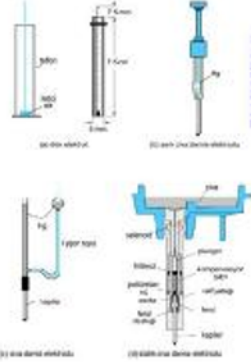
Voltametri ve Polarografi

- Polarografi ilk olarak 1922 yılında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuştur.
- Heyrovsky ilk olarak voltametrinin özel tipi olan polarografiyi bulmuş ve bu buluşundan ötürü 1959 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır.
- Elektrokimyanın önemli bir dalı olan polarografide, voltametri'den farklı şekilde, çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu kullanılmaktadır.
- Voltametri; bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlarda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçümüne dayanır.
- Voltametrde küçük yüzeyli bir çalışma elektrodu ile bir de büyük yüzeyli referans elektrot arasına bir potansiyel farkı uygulanır. Bu durumda hücreden akım geçerken Nernst eşitliği ile hesaplanan potansiyel farkı değişir ve Nernst eşitliğine uyum sağlamak üzere reaksiyona giren madde konsantrasyonları da değişir. Bu değişim ancak hücrede bir reaksiyon gerçekleşmesi ile mümkün olur ve bu reaksiyon sonunda da akım oluşur.
- Bir elektroliz hücresinde analizi yapılacak uygun bir çözeltiye gittikçe artan potansiyel uygulanır ve hücreden geçen akım ölçülür. Potansiyel-akım karşı bir eğri elde edilir. Bu eğriye akım-potansiyel eğrisi, kullanılan elektrodun cinsine göre de polarogram veya voltamogram olarak isimlendirilir.
- Bu şekilde akım-potansiyel eğrilerinden yararlanarak analiz yöntemine de polarografi veya voltametri denir.
- Deneyde kullanılan elektrot cıva (damlayan cıva elektrot, aslı damlayan cıva elektrot, durağan cıva damla elektrot ve cıva ince film elektrot) ise yöntem polarografi, kullanılan elektrot katı elektrot (membran, metalik, karbon elektrot) ise bu yöntem voltametri adı verilir.



<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/> <http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

Voltametri



<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

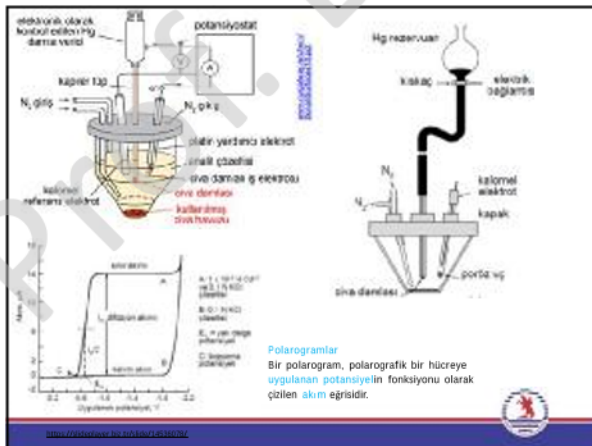
Polarografi

- Herhangi bir maddenin polarografik davranışı kendine özgü olduğundan yöntem, seçiciliğin gerektiği analizlerde çok uygundur.
- Polarografik analizlerin çoğu sulu çözeltilerde yapılır, gerekli olduğu halde diğer çözücü sistemleri de kullanılabilir.
- Kantitatif analizlerde optimum konsantrasyon aralığı 10^{-2} - 10^{-4} M'dir, ancak ppb seviyelerindeki değerler de sisteminde 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 kalitatif 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 oluştuğu mikroelektrot bir kaç mm alanında bir cıva yüzeyidir; metal(cıva) kendi ağırlığı ile, çok ince bir kaplıdan bir birime eylet ve 0.5-1mm çapında damlalar halinde sürekli olarak akar.
- Bir damlanın yaşam süresi 2-6 saniye kadardır. Cıva damla elektrot özellikle, voltametik çalışmalarda kullanılabilir özelliklere sahiptir.
- Polarografik bir hücredeki referans elektrot mikroelektroda göre büyüktür, küçük akımlar geçişinde davranışı değişmez, ve analiz süresince polarize olmaması durumunu korur. Bu amaçla çoğunlukla doymuş bir kalomel elektrot ve tuz köprüsü kullanılabilir; büyük bir cıva havuzu veya bir gümüş/gümüş klorür elektrot da çok kullanılan referans elektrotlardır.

<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/> <http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>



Polarogramlar
Bir polarogram, polarografik bir hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak çizilen akım eğrisidir.

<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

Cıva Damla Elektrodun Uygulamaları ve Sınırlamaları

- Damlayan Cıva elektrodun, diğer mikroelektrotlara kıyasla çeşitli avantajları vardır:
 - Bunlardan birincisi, hidrojen iyonlarından hidrojen oluşumundaki yüksek aşın gerilimidir; bu durum, asidik çözeltilerden herhangi bir engelleme olmaksızın pek çok maddenin indirgenmesini sağlar.
 - İkinci avantaj, sürekli olarak yeni bir metal yüzeyin yaratılmasıdır, elektrodun eskimesi veya geçmesi 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 ulaşabilmesidir.
- Damla elektrodun en önemli dezavantajı cıvanın yükseltgenmesidir; bu özellik elektrodun anot olarak kullanılması sınırlandırır. -0.4V'dan yüksek uygulama potansiyellerinde cıva(i) iyonu oluşur; bu esnadaki akım, çözeltideki diğer yükseltgenen polarografik dalgaları kapatar. Bu nedenle cıva damla elektrot, sadece indirgenen veya kolaylıkla yükseltgenen maddelerin analizinde kullanılabilir. Diğer dezavantajları ise kullanımının zor olması ve tıkanma sonucu çalışmaz duruma gelebilmesidir.
- Polarogramlar maddenin hem kalitatif (nitel) hem de kantitatif (nicel) analizini yapmamıza imkan verir:
 1. Her madde için belli koşullar altında belli bir yan dalga potansiyeli vardır. Yan dalga potansiyellerinin elektroaktif maddeler için karakteristik olmaları nedeniyle kalitatif analize kullanılabilir.
 2. Kantitatif analizde de difüzyon akımının konsantrasyonla orantılı olması özelliğinden yararlanılır. Bu bağlaşı ilköv denklemi ile verir:

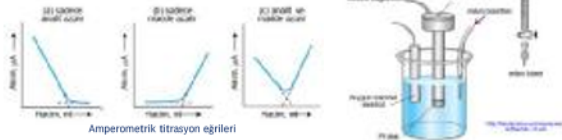
$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$
 where:
 - I_d : difüzyon akımı (mikro amper olarak)
 - n : cıva kölesi mg/l'n olarak
 - D : elektrot reaksiyonunda yer alan elektron sayısı
 - C : çözünen maddenin difüzyon katsayısı
 - m : çözünen maddenin milimetrelik olarak konsantrasyonu
 - t : cıva damlasının süresi
- İlkövi denklemine kullanılan elektrot ve madde için diğer parametreler sabit iken I_d değeri ile konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki vardır ($I_d = k \cdot C$). Bundan yararlanılarak, standart madde yardımıyla hazırlanacak olan kalibrasyon denkleminden hareketle bilinmeyen numunedeki madde miktarı hesaplanabilir.
- Kantitatif analizde ayrıca; bilinmeyen ile bilinen konsantrasyondaki çözeltiler için okunan I_d değerleri oranlanarak da miktar tayinleri yapılabilir:

$$I_{d, \text{standart}} / I_{d, \text{numune}} = C_{\text{standart}} / C_{\text{numune}}$$

<http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/> <http://www.sorumlu.com.tr/konu/450079/>

Voltametrik ve Amperometrik Titrasyonlar

- Voltametrik yöntemler titrasyonların eşdeğer noktalarını saptamak için kullanılır. Burada, reaksiyondan çıkan maddelerden en az bir tanesinin bir mikroelektrotta yükseltgenmesi veya indirgenmesi esastır. Yöntemde sabit bir potansiyeldaki 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 kesişimleri noktasının ekstrapolasyonu ile bulunur.
- Amperometrik bir titrasyon voltametrik titrasyonlardan daha hassastır ve mikroelektrot ve destek elektrolitin özelliklerine bağımlılığı daha azdır. Sıcaklığın sabit olması istenir, ancak sıkı bir kontrole gerek olmaz. Ayrıca tayin edilecek maddenin elektroaktif olması zorunluluğu yoktur; elektrotta titrant veya ürünün aktif olması da yeterlidir.



Amperometrik titrasyon eğrileri

- Amperometrik titrasyonlar basit bir polarograf cihazında yapılabilir. Üstte sağdaki şekli'de tipik bir amperometrik titrasyon hücresi görülmektedir. Polarize olmayan elektrot olarak (referans), çoğunlukla, bir kalomel yarı-hücre kullanılır; indikatör elektrot (polimik) ova damla elektrot veya döner disk elektrot olabilir.
- Amperometrik titrasyonların çoğunda ova damla elektrodu kullanılır. Yükseltgeyi maddelerin (brom, iyot, seleniyum, seryum-4 gibi) bulunduğu reaksiyonlarda ovanın yükseltgenmesi nedeniyle döner platin elektrot uygundur.

<https://slideplayer.biz.tr/slide/4530782/>

Kulometri ve Elektrogravimetri

- Kulometri:** Elektriksel yük ölçümüne dayanır
- Bir elektrokimyasal hücreden geçen elektrik yükü o hücreden geçen akımın hücreden geçme süresi ile çarpımına eşittir (Faraday kanunu)

$$Q = I \times t$$

Q: Kulon (Coulomb) cinsinden yük miktarı

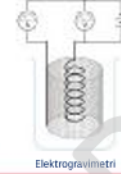
I: Amper cinsinden akım değeri

t: Saniye cinsinden zaman

1 Faraday = 96500 C

- Elektrogravimetri:** Elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan türün elektrot yüzeyinde toplanmasına ve elektrodun bu işleminden önce ve sonra tartılarak aradaki farkın alınmasına bağlıdır.

- Sabit akımda
- Sabit potansiyelde



Elektrogravimetri

<https://slideplayer.biz.tr/slide/4530782/>

<https://slideplayer.biz.tr/slide/4530782/>

Kulometri ve Elektrogravimetri Yöntemlerinin Potansiyometri'den Farkı

POTANSİYOMETRİ	KULOMETRİ-ELEKTROGRAVİMETRİ
0 akım altında yapılır	Akım geçmesi sağlanır
Galvanik hücre kullanılır	Elektroliz hücresi kullanılır
Ölçümler sırasında analit konsantrasyonu değişmez	Analit bir başka yükseltgenme basamağına dönüşerek önemli derece derişim değişir
Ölçülen büyüklük potansiyeldir	Elektrogravimetride ölçülen büyüklük analitin dönüştüğü ürün miktarıdır Kulometride ise analit derişimi ile orantılı yük miktarıdır
Kalibrasyon yapılabilir	Kalibrasyon işlemine gerek yoktur

<https://slideplayer.biz.tr/slide/4530782/>

Kaynaklar

- Elektrokimyasal Yöntemler, <https://slideplayer.biz.tr/slide/14536078/>
- Enstrümantal Analiz Temel İlkeler, Prof. Dr. Bilsen Beşergil, Gazi Kitabevi
- Enstrümantal Analiz Ders Notları (Prof. Dr. Nurcan Karacan)
- Enstrümantal Analiz İlkeleri, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Bilim Yayınevi