

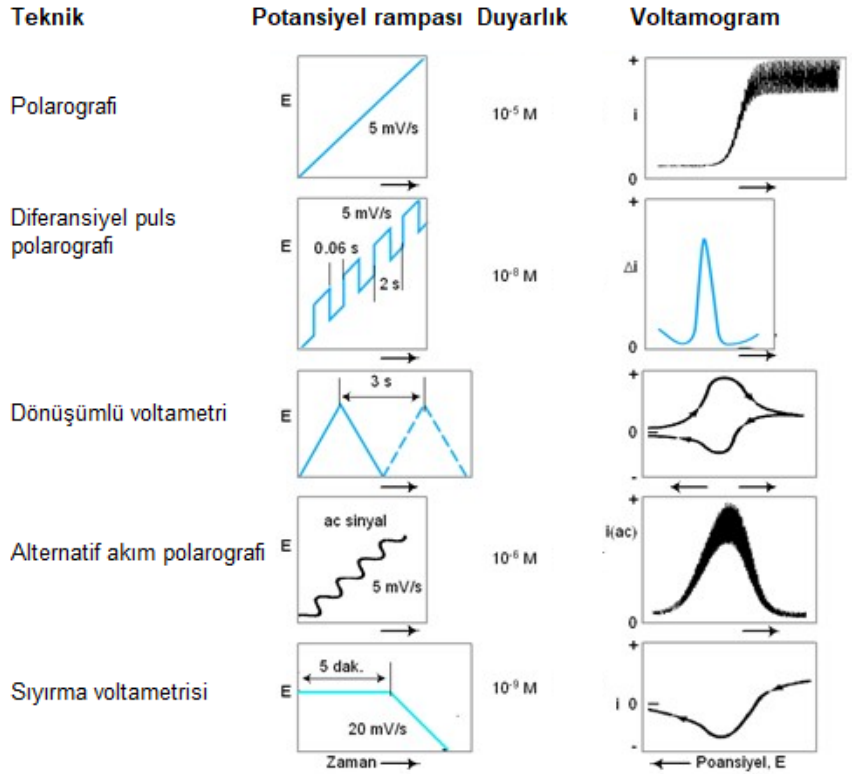
Voltametri ile Ferrisiyanür tayini

A) KURAMSAL BİLGİ

Elektroanalitik yöntemlerden biri olan voltametri, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçümüne dayanır. Voltametrde genellikle uygulanan potansiyel ya da izlenen akım, zamanın (t) bir fonksiyonudur. Başka bir ifadeyle tüm voltametrik yöntemler, E , i ve t 'nin bir fonksiyonu olarak düşünülebilir. Voltametrik yöntemler, potansiyometri gibi yöntemlerin aksine, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değişime yol açtığından, aktif yöntemler olarak kabul edilebilir.

Voltametrde elde edilen akım–potansiyel eğrisine *voltamogram* adı verilir. Hücrede elektrokimyasal tepkimeye yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamanla değişimi sinyalin dalga şeklini oluşturur. Uygulanan sinyalin şekline göre (Şekil 1) voltametri değişik isimler alır. Bunlardan bazıları, doğrusal tarama voltametrisi (LSV), dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV).

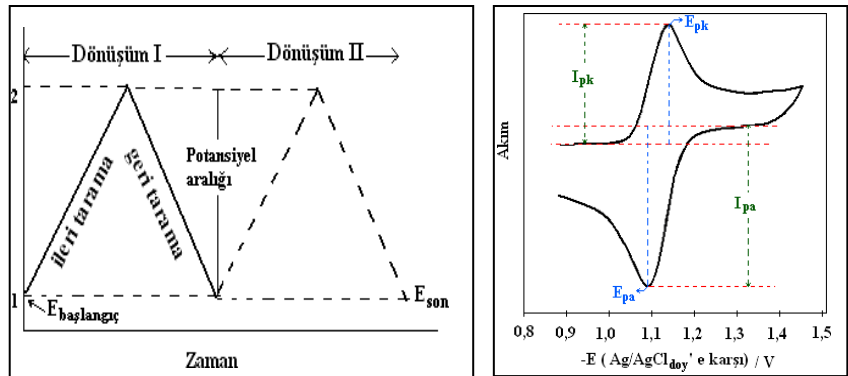
Voltametrik yöntemlerle organik, inorganik ve biyolojik türlerin düşük derişimlerde tayinleri mümkündür. Çalışma ortamında bulunan çözücü, destek elektrolit seçimi ve pH, elektrokimyasal cevabın alınmasında önemli rol oynar. Voltametrik yöntemlerden CV, daha çok nitel bilgi verirken, kare dalga voltametrisi daha çok nicel bilgi verir.



Şekil 1. Uygulanan potansiyel rampasına karşı elde edilen voltamogramlar

1. Dönüşümlü voltametri (CV)

CV, karıştırılmayan bir çözeltide çalışma elektroduna belli bir tarama hızında potansiyelin, katodik yönde sonra anodik yönde (ters de mümkündür) uygulanması temeline dayanır. İstenilen bilgiye bağlı olarak tekli ya da çoklu çevrimler alınabilir. Potansiyel taraması esnasında potansiyostat, uygulanan potansiyelin hücrede oluşturduğu akımı ölçer. Potansiyel taraması önceden belirlenen başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldıktan sonra geri yönde tarama yapılır (Şekil 2). Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları aynı tutulabileceği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. CV'de tarama hızı 5 mV/s'den 100 V/s'ye kadar değiştirilebilir. Farklı tarama hızları kullanılarak



Şekil 2. Dönüşümlü voltametrde uygulanan rampa (a) ve elde edilen voltomogram (b) (E_{pk} ; katodik pik potansiyeli, E_{ak} ; anodik pik potansiyeli, I_{pk} ; katodik pik akımı, I_{ak} ; anodik pik akımı)

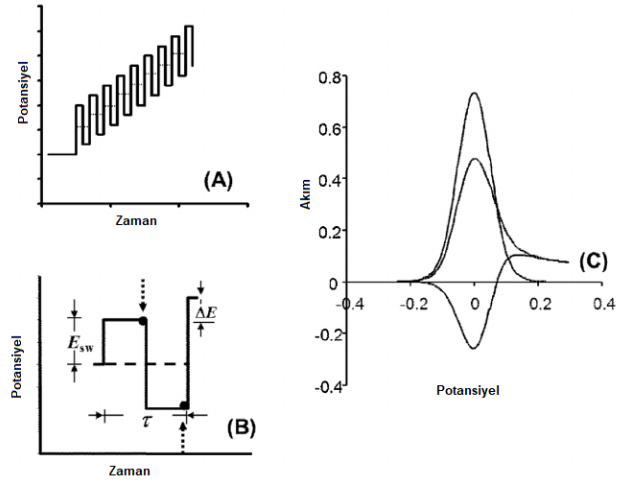
elektrokimyasal olayın difüzyon kontrollü olup olmadığı, tersinirliği ve elektrokimyasal indirgenme/yükseltgenme mekanizması hakkında bilgiler edinilir (Şekil 2).

2. Kare dalga voltametri

Bu teknikte çalışma elektroduna uygulanan zamanla artan potansiyel rampası, simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her iki kare döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır. Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 3c).

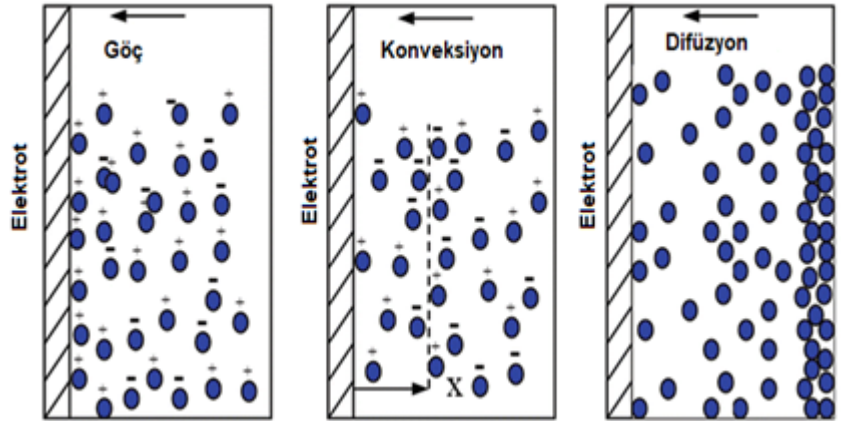
Kare dalga voltametri son derece hızlı ve duyarlı olması nedeniyle üstünlüğü olan bir voltametri tekniğidir. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (ΔE) değiştirilerek

Şekil 3 Kare dalga voltametri’de uygulanan rampa (a) potansiyelin ölçülmesi (b) elde edilen voltamogram (c)



3. Elektrokimyasal Hücrelerde Kütle Aktarımı

Elektrokimyasal süreçler, elektron aktarımının gerçekleştiği elektrik iletken bir yüzey olan elektrot ile temas halinde bulunduğu çözelti arasında bulunan bir ara yüzde gerçekleşir. Elektrot yüzeyindeki tepkimenin sürekliliği için tepkimeye giren türün çözeltiden (ana çözelti) elektrot yüzeyine taşınması gereklidir. Kütle aktarımı üç tür mekanizmayla olur: *göç*, *konveksiyon* ve *difüzyon* (Şekil 4).



Şekil 4 Çözeltideki iyonların elektrot yüzeyine taşınması

Göç, iyonlarla, yüklü elektrot arasındaki elektrostatik çekimin neden olduğu iyonların hareketidir.

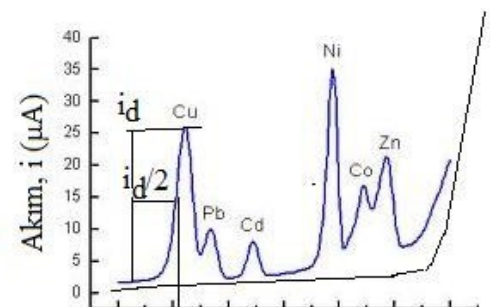
Konveksiyon, karıştırma veya elektrotun yüzeyinden geçen çözeltinin akışı sonucunda ortaya çıkan mekanik hareketi kapsamaktadır.

Difüzyon, türlerin ana çözelti ile elektrot yüzeyindeki derişimlerinin farklı olması nedeniyle yaptıkları harekettir.

Voltametriye konveksiyon ve göç yoluyla taşınma sonucu oluşan akım, derişimle doğru orantılı olmadığı için bu taşınma türleri istenmez. Ancak, difüzyonla elektrot yüzeyine gelen iyonların indirgenme/yükseltgenmesinden oluşan akım derişimle doğru orantılı olduğu için voltametriye sadece difüzyonla olan taşınma olayı tercih edilir.

Çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına gerilim uygulaması sonucu, çözeltide bir elektriksel alan oluşur. Bu alanın etkisiyle çözeltideki iyonlar zıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederler. Bu durumda akım göç akımı olur. Hücreye destek elektrolit (KCl, NaNO₃, HCl, NaAc/HAc.. gibi) **destek elektrolit** adı verilen derişimi analitin en az 100 katı olacak şekilde, elektroaktif olmayan bileşikler konarak göç akımı engellenir. Çözelti durgun vaziyette bulunduğu konveksiyon etkileri de akıma etki etmez. Elektrot yüzeyinde ilk elektrokimyasal tepkime sonucunda elektrot yüzeyi ile çözeltinin diğer bölgeleri arasında derişim farkı oluşur, bu sayede analit iyonları elektrot yüzeyine difüzyonla gider.

Difüzyon olayı çözeltideki analit derişimi ile elektrot yüzeyindeki analit



Şekil 5 Voltametriye difüzyon akımı ve yarı pik potansiyeli

derişiminin farklı olmasından kaynaklanır. Elektrot yüzeyine gelen analit indirgenme veya yükseltgenme yoluyla tüketildiğinden, çözelti ile elektrot yüzeyi arasındaki derişim farkı sürekli vardır.

Voltametik yöntemlerle nicel analiz ve nitel analiz yapmak mümkündür. Nitel analiz, maddeye özgü yarı pik potansiyelinin belirlenmesiyle yapılır. Yarı pik potansiyeli ($E_{p/2}$) difüzyon akımının yarıya ulaştığı noktadaki potansiyel değeri olup derişimden bağımsızdır (Şekil 5). $E_{p/2}$ değeri kullanılan çözücüye ve pH ya bağlı olarak verilir.

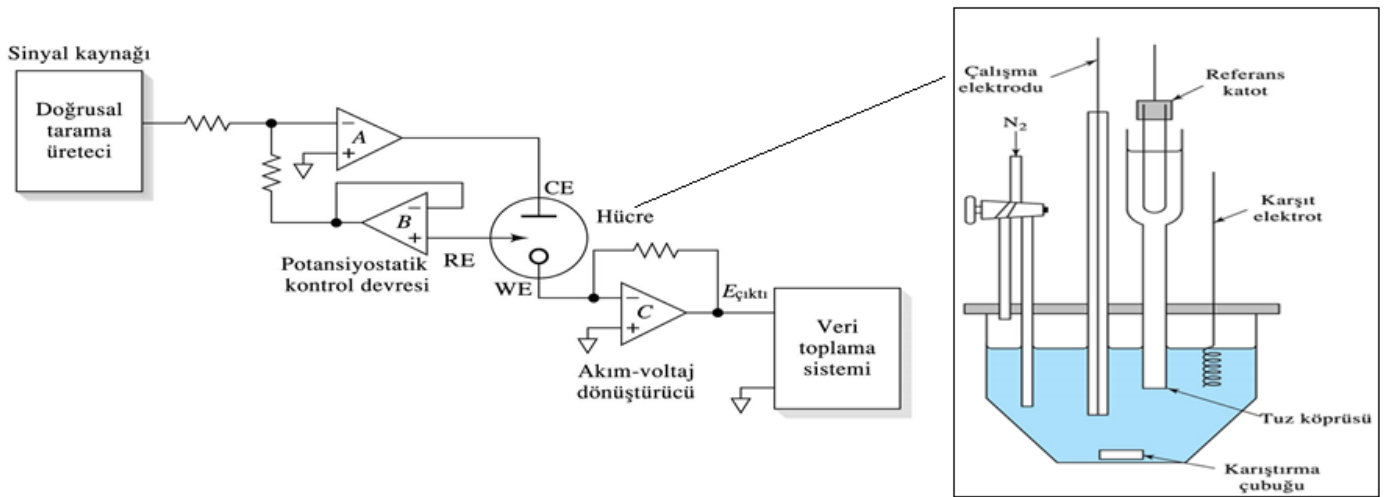
4. Tersinirlik Kriteri

Bir tepkimenin incelenmesinde tepkimenin tersinir olup olmadığının bilinmesi önemlidir. CV tekniği ile indirgenme/yükseltgenme tepkimelerinin tersinirliği belirlenebilir. Bunun için pek çok ölçüt mevcuttur. Hesaplama kolaylığı açısından aşağıdaki ölçüt yaygın olarak kullanılır.

$$E_{pk} - E_{pa} = 59/n$$

Burada E_{pk} ; katodik pik potansiyeli (mV), E_{pa} ; anodik pik potansiyeli (mV), n ; aktarılan elektron sayısıdır. Tek bir elektron aktarımı olan işlemde katodik pik potansiyeli ile anodik pik potansiyeli arasındaki fark 59 mV civarında ise tepkime tersinirdir.

B) Potansiyostat, Hücre ve Elektrotlar



Şekil 6 Potansiyostat cihazı ve hücre sisteminin şematik gösterilişi

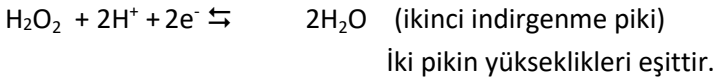
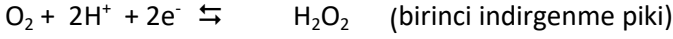
Voltametik yöntemler, potansiyostat tarafından uygulanan potansiyele karşı oluşan akımın ölçülmesiyle gerçekleşir. Voltametik deneyler üç elektrot içeren bir elektrokimyasal hücrede yapılır. (Şekil 6) Bu hücrede aynı zamanda bir çözücüde çözünmüş örnek ve destek elektrolit bulunur. Deneysel çalışmada elektrokimyasal hücrede, bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot bulunur. Çalışma elektrodu, elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrodu üzerinde elektroaktif türlerin indirgenmesinden dolayı oluşan akım *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akım *anodik akım* olarak adlandırılır. Voltametride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılırsa elektrot katot olarak davranır ve indirgenme tepkimesi meydana gelir. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli, pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrotunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağı, elektro aktif maddenin, ortamın ve elektrotun türüne göre belirlenir.

Çalışma elektrotu olarak cıva (Hg), altın (Au), platin (Pt) ve camsı karbon elektrot (GCE) yaygın olarak kullanılır.

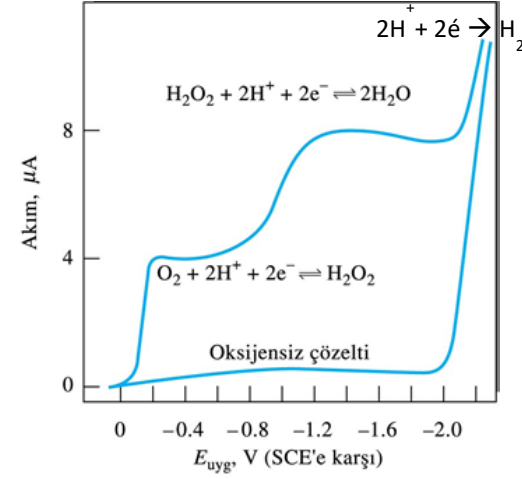
Referans elektrot, potansiyeli deney süresince değişmeyen başka bir ifadeyle polarizlenmeyen, karşılaştırma görevi gören elektrot olarak tanımlanır. Referans elektrot olarak, sulu ortam çalışmalarında standart hidrojen (SHE), doymuş kalomel (DKE) ve Ag/AgCl elektrot, susuz deney ortamlarında ise Ag/AgNO₃ gibi elektrotlar kullanılabilir. İdeal

bir referans elektrot; üzerinden küçük miktarda akım geçse dahi potansiyelini değiştirmeyen, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeyen bir elektrottur Üçüncü elektrot karşıt elektrottur. Bu elektrodun görevi, elektronların elektriğin sinyal kaynağından gelip, çözeltinin içinden geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlamaktır, genellikle karşıt elektrot olarak Pt kullanılır.

Voltametik ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal hücreler, 5-50 mL çözelti ile çalışılabilecek türde tasarlanır. Hücre, yüzeyde adsorpsiyonun önlenmesi için camdan yapılır. Elektrotlar teflondan yapılmış üzerinde birkaç giriş bulunan bir kapağa takılır. Hücreden ince bir boru yardımıyla yüksek saflıkta azot veya argon gazı geçirilir. Bunun nedeni, normal şartlarda havayla dengede olan bir çözeltideki çözünmüş olarak bulunan elektroaktif olan oksijen gazının uzaklaştırılmasıdır. Çözeltideki oksijen gazı belirgin bir şekilde indirgenme piki verdiğinden dolayı bazı analizleri olumsuz etkiler. Oksijen, asidik ve bazik ortamda aşağıdaki tepkimeleri verir (şekil 7):



Oksijeni uzaklaştırılan destek elektrolit çözeltisinde çalışma potansiyel aralığında uygulanan potansiyele karşı çok düşük de olsa devreden akım geçer. Bu akıma *artık akım* denir(şekil 7, alttaki eğri). Sulu ortamda potansiyel uygulaması H^+ 'nın indirgenme akımı ortaya çıkınca durdurulur. H^+ 'nın indirgenme potansiyeli pH değerine bağlı olarak değişir. Asidik çözeltelerde daha düşük potansiyellerde oluşur.

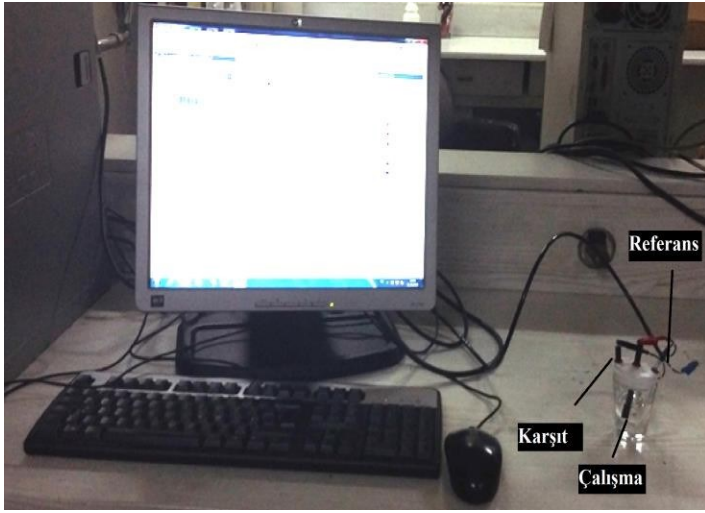


şekil 7 Sulu çözeltide oksijenin indirgenmesi

C. DENEY: Voltametik Yöntemle Ferrisiyanür Tayini ve Aktarılan Elektron Sayısının Bulunması

Cihaz ve malzemeler

- Potansiyostat (pamsense/Emstat)
- C3 hücre sistemi
- Çalışma elektrotu: camsı karbon elektrot
- Referans elektrot: Ag/AgCl referans elektrodu
- Karşıt elektrot: Pt tel
- Azot gazı
- $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisi, 1×10^{-3} M
- KNO_3 çözeltisi, 0,1 M



Şekil 8 Potansiyostat cihazı ve elektrotlar



Camsı karbon elektrot

Referans elektrot

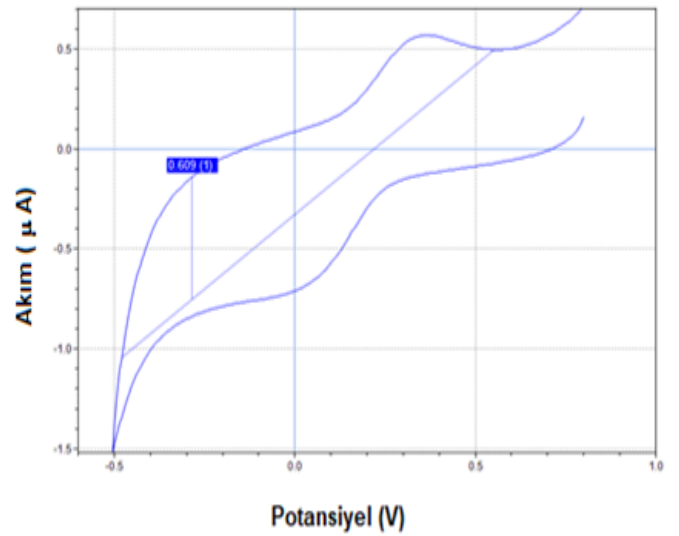


Karşıt elektrot

İŞLEM

1. Ferrisiyanürün nitel analizi

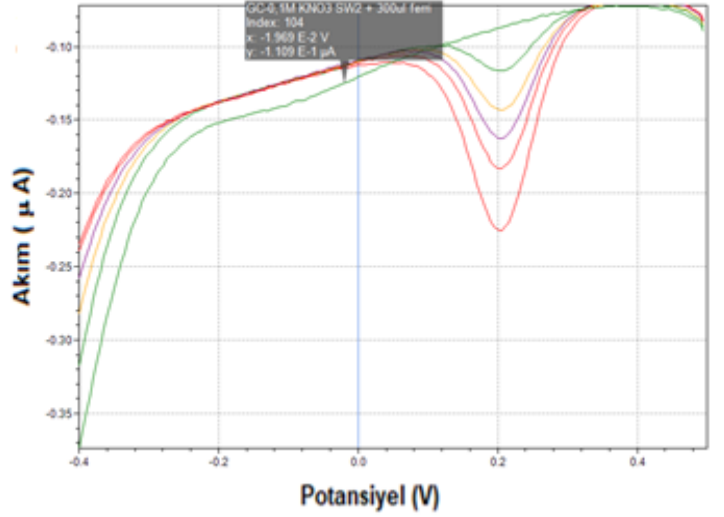
- Hücreye destek elektrolit olarak 10 mL KNO_3 çözeltisi konulduktan sonra elektrotlar yerleştirilir, bağlantıları yapılır ve hücreden 5 dakika N_2 gazı geçirilir.
- Cihazdan dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi seçilerek başlangıç ve bitiş potansiyelleri, tarama hızı gibi değişkenleri ayarlanır.
- Destek elektrolit çözeltisinin voltamogramı alınır.
- Aynı hücreye 0,1 mL 10^{-3} M ferrisiyanür çözeltisinden ilave edilir ve voltamogramı alınır (Şekil 9).
- İndirgenme ve yükseltgenme pik potansiyelleri ve yarı pik potansiyeli bulunur. Tersinirlik kriteri uygulanarak, indirgenme/yükseltgenmenin tersinir olup olmadığı belirlenir. $|E_p - E_p/2| = 59/n$ denklemi kullanılarak alınan verilen elektron sayısı bulunur.



Şekil 9 Ferrisiyanürün dönüşümlü voltamogramı

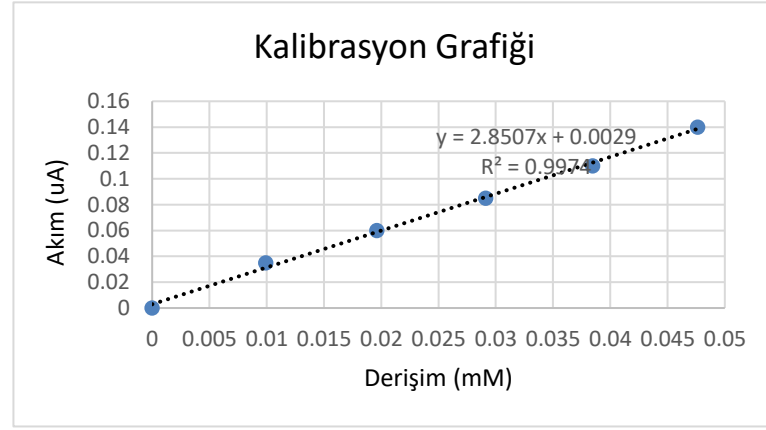
2a. Ferrisiyanürün nicel analizi (Kalibrasyon grafiği yöntemi)

- Hücreye destek elektrolit olarak 10 mL KNO_3 çözeltisi konulduktan sonra elektrotlar yerleştirilir, bağlantıları yapılır ve hücreden 5 dakika N_2 gazı geçirilir.
- Cihazdan kare dalga voltametri (SWV) yöntemi seçilerek başlangıç ve bitiş potansiyelleri, tarama hızı gibi değişkenleri ayarlanır.
- Destek elektrolit çözeltisinin voltamogramı alınır.
- Aynı hücreye 0,1 mL 10^{-3} M ferrisiyanür çözeltisinden ilave edilir ve voltamogramı alınır. 0,1 mL 10^{-3} M ferrisiyanür ilaveleriyle işlem toplam beş kez olacak şekilde tekrarlanır (Şekil 10).



Şekil 10 Ferrisiyanür eklemeleriyle elde edilen voltamogramlar

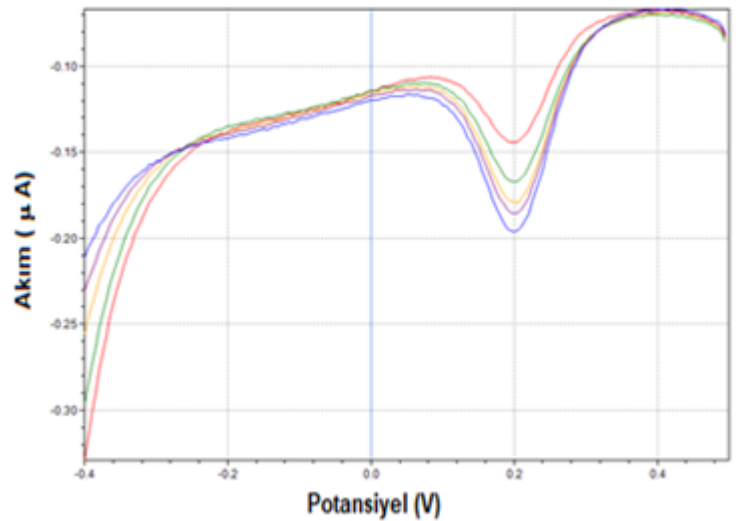
- Voltamogramlardan difüzyon akımlarındaki artışlar belirlenir (Her bir indirgenme piki ile artık akım arasındaki akım değerleri ölçülür). Her bir ilaveden sonra hücre içindeki ferrisiyanür derişimleri (seyrelme dikkate alınarak) hesaplanarak difüzyon akımlarına karşı grafiğe geçirilip kalibrasyon grafiği çizilir (Şekil 11). Ardından aynı destek elektroliti içeren yeni bir hücre hazırlanır ve derişimi bilinmeyen ferrisiyanür çözeltisinden ilave edilerek difüzyon akımı kaydedilir. Çizilen kalibrasyon grafiğinin doğru denkleminde yararlanarak bilinmeyen ferrisiyanür çözeltisinin derişimi hesaplanır. (Veya bilinmeyen derişimdeki ferrisiyanür çözeltisinin akım değeri kalibrasyon grafiğindeki doğruyla kestirilerek bilinmeyen derişimi belirlenir.)



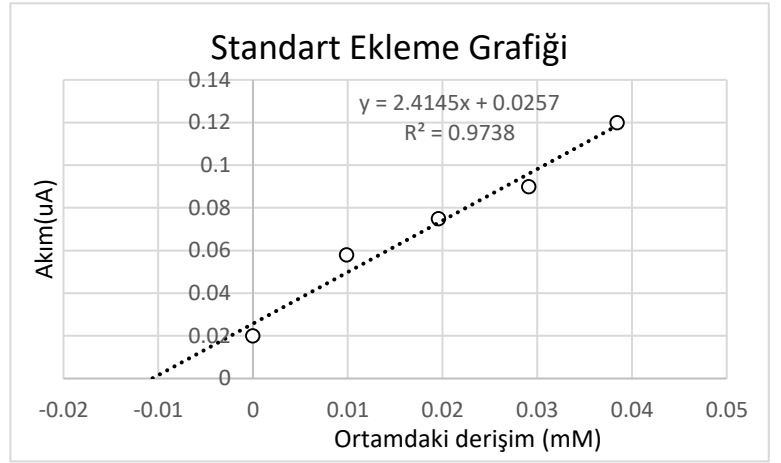
Şekil 11 Ferrisiyanür çözeltisinin kalibrasyon grafiği

2b. Ferrisiyanürün nicel analizi (Standart ekleme yöntemi)

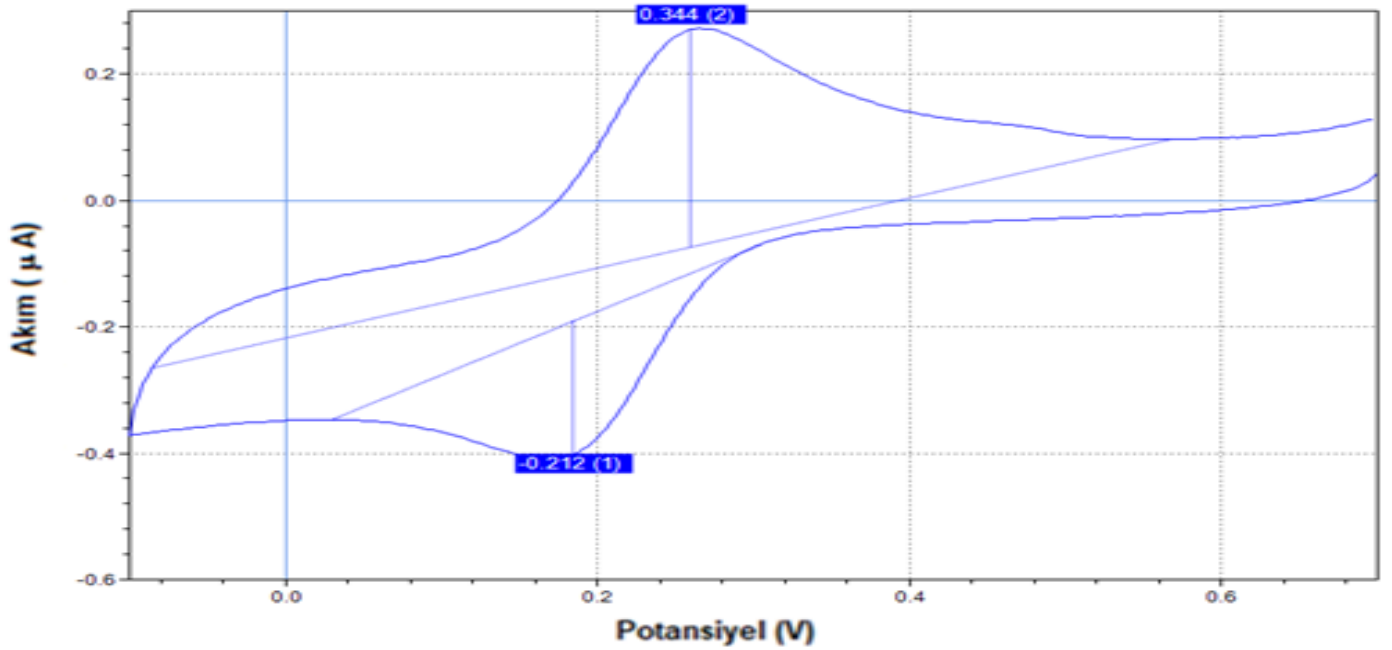
- Derişimi bilinmeyen ferrisiyanür çözeltisinin voltamogramı alınır.
- 0,1 mL 10^{-3} M ferrisiyanür ilaveleriyle işlem toplam beş kez olacak şekilde tekrarlanır (Şekil 12).
- Voltamogramlardan difüzyon akımlarındaki artışlar belirlenir (Her bir indirgenme piki ile artık akım arasındaki akım değerleri ölçülür). Her bir ilaveden sonra hücre içindeki ferrisiyanür derişimleri (seyrelme dikkate alınarak) hesaplanarak difüzyon akımlarına karşı grafiğe geçirilip kalibrasyon grafiği çizilir (Şekil 13).



Şekil 12 Ferrisiyanür eklemeleriyle elde edilen voltamogramlar



Şekil 13 Bilinmeyen tayini için Standart ekleme grafiği



Şekil 14 Ferisiyanürün dönüşümlü voltamogramında piklerin yerlerinin belirlenmesi

3.

Ferisiyanürün indirgenmesi esnasında aktarılan elektron sayısının bulunması:

Ferisiyanürün indirgenmesi esnasında aktarılan elektron sayısı; dönüşümlü voltamogramı kullanılarak, $|E_p - E_p/2| = 59/n$ (25 °C'ta) formülüyle bulunur.



Tepkimesinde alınan elektron sayısı 1 dir.

D. HESAPLAMALAR

1. Kalibrasyon yöntemi için hazırlanan standart ferrisiyanür çözeltilerinin derişimleri hesaplanır.

Stok ferrisiyanür çözeltisi derişimi: 10^{-3} M

Eklenen ferrisiyanür çözeltisi miktarı: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mL

Eklenen destek elektrolit (KNO_3) miktarı: 10 mL

Standart çözelti derişiminin hesaplanması:

$$\frac{M_1 \times V_1}{V_2} = M_2$$

M_1 = Stok ferrisiyanür çözeltisi derişimi, M

V_1 = Stok ferrisiyanür çözeltilisinden alınan hacim, mL

M_2 = Hazırlanan standart ferrisiyanür çözeltisi derişimi, M

V_2 = Toplam hacim (eklenen KNO_3 + eklenen ferrisiyanür çözeltisi), mL

Buradan her bir eklenen ferrisiyanür çözeltisi için derişim hesabı yapılır.

2. Hesaplanan derişimlere karşı ölçülen akım değerleri grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği hazırlanır.

Kalibrasyon doğrusunun eğimini ve kesim noktasını Excel'den bulup kalibrasyon grafiği doğru denklemi bulunur.

Bilinmeyen için bulunan akım değerine karşı gelen bilinmeyen derişimi ya kalibrasyon grafiğinde doğrudan okunacak ya da akım değeri kalibrasyon doğrusunun denkleminde yerine konularak bilinmeyen (burada ferrisiyanür) derişimi hesaplanır.

3. Standart ekleme yöntemiyle tayin yapıldığında önce bilinmeyen derişimdeki çözeltilinin akım değeri sonra eklenen standart ferrisiyanür çözeltilerinin akım değerleriyle, ortamdaki derişime karşı akım grafiği oluşturulur. Sonra yatay ekseninin negatif kısmına kadar uzatılmış doğrunun kestiği noktaya karşılık gelen değer mutlak değeri, bilinmeyen hücredeki derişimi olarak okunur. Numunenin seyrelmesi de dikkate alınarak orijinal numunedeki ferrisiyanür derişimi hesaplanır.

E. ÇALIŞMA SORULARI

1. Voltmetri ile ferrisiyanür tayini amacıyla hücreye önce elektroaktif olmayan KCl çözeltilisinden 20 mL ekleniyor. Daha sonra hücreye 10^{-3} M ferrisiyanür çözeltilisinden 0,200 mL ekleniyor ve akım 0,30 μA olarak ölçülüyor. Bu akım değerini veren ferrisiyanürün hücre içerisindeki derişimi kaç moldur?

2. En yüksek pik potansiyeli $E_p = 320$ mV olan bir çözeltide $2 e^-$ aktarımı olduğu biliniyorsa yarı pik potansiyeli $E_{p/2}$ kaçtır?

3. Voltametri de kullanılan elektrotlar nelerdir, tanımları ile açıklayınız ve birer örnek veriniz.

4. Voltametrik analizde hücreden belirli bir süre azot veya argon gazı geçirmenin nedeni nedir?

F) KAYNAKLAR

[1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. Edition, 2004. Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz. Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı. 2011, Ankara.

[2] D.C. Harris, Nicel Kimyasal Analiz, 8. Baskı, Çeviri Editörü: A. R. TÜRKER, Palme Yayıncılık. 2015, Ankara.

[3] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch Enstrümental Analiz, 2007, 6. Edition, Çeviri editörleri: E. Kılıç, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 2013, Ankara.