

## DENEY RAPORU

**DENEY ADI** Polarografik Tayin (9 No'lu deney)

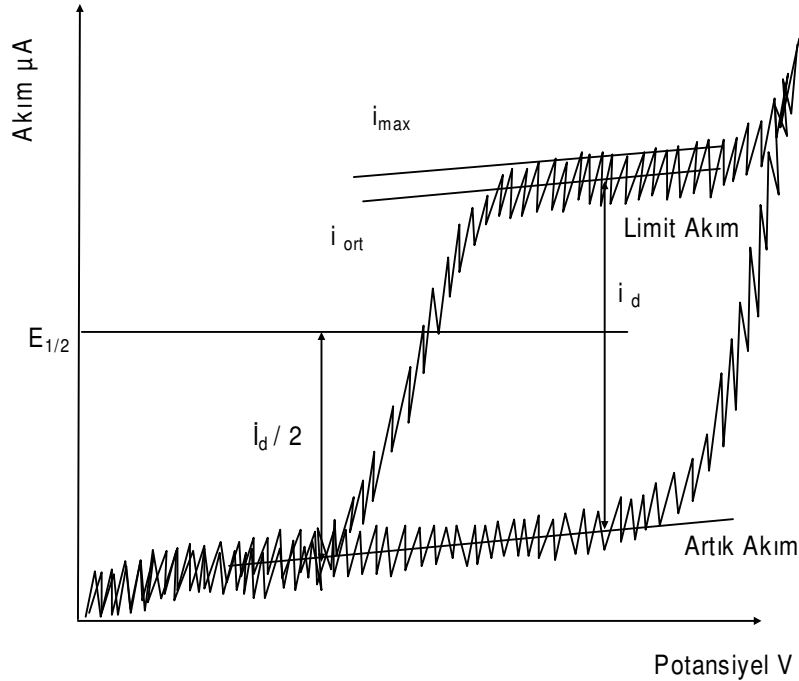
**DENEY TARİHİ** 19 Mart 2003 Çarşamba

**AMAÇ** Polarografik yöntemin incelenmesi ve verilen bir örnek içindeki  $Pb^{2+}$  miktarının bulunması

### TEORİK BİLGİ Polarografi

Polarografik analiz metodu, iki elektrottan birinin (referans elektrodu) potansiyelini sabit tutup, elektroliz voltajını değiştirerek diğer elektrodun(indikatör elektrodu) polarizasyon eğrisini çizmek esasına dayanır.

Akım şiddeti-Potansiyel eğrisinde diffüzyon pologramının yüksekliğinden iyon konsantrasyonu, yarı dalga potansiyelinden de iyonun türü belirlenebilir.



### Polarografik Analiz Hesaplamaları

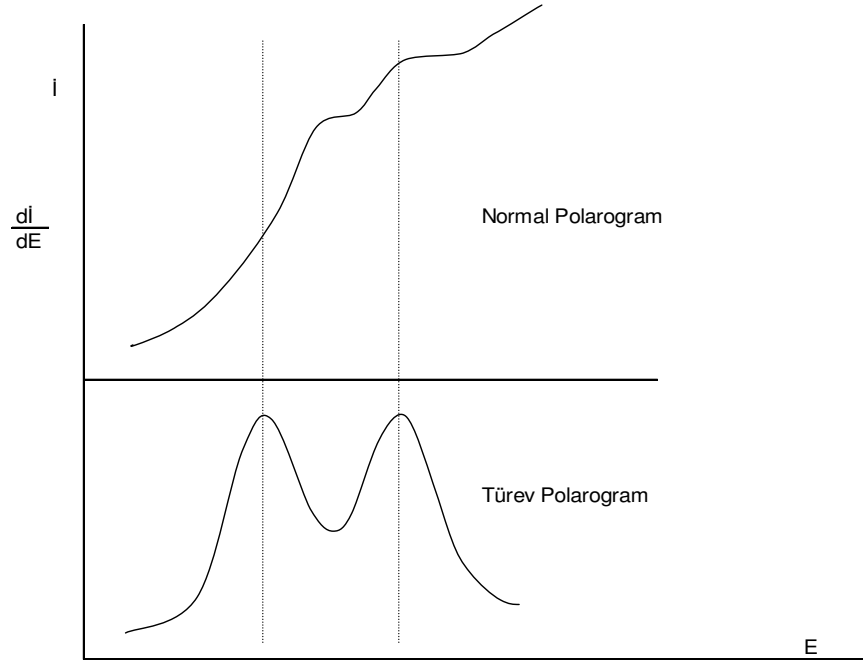
Polarografik analizlerde akım şiddeti-potansiyel eğrisi çizilir. Yarı dalga potansiyelleri belirlenir. Her reaksiyona karşılık gelen yarı dalga potansiyelleri standart olduğundan denemenin verdiği değer hangi reaksiyona ait olduğu bilinebilir.

**İlkoviç eşitliği** ile deneysel olarak belirlenen diffüzyon akımından iyon konsantrasyonu bulunabilir. Belli konsantrasyondaki standart çözeltisi ile deneme yapılır.  $I_d$  limit akımı pologramdan bulunur. Aynı şartlarda konsantrasyonu bilinmeyen X çözeltisiyle pologram çizilir. Limit akım belirlenerek konsantrasyon bulunur.

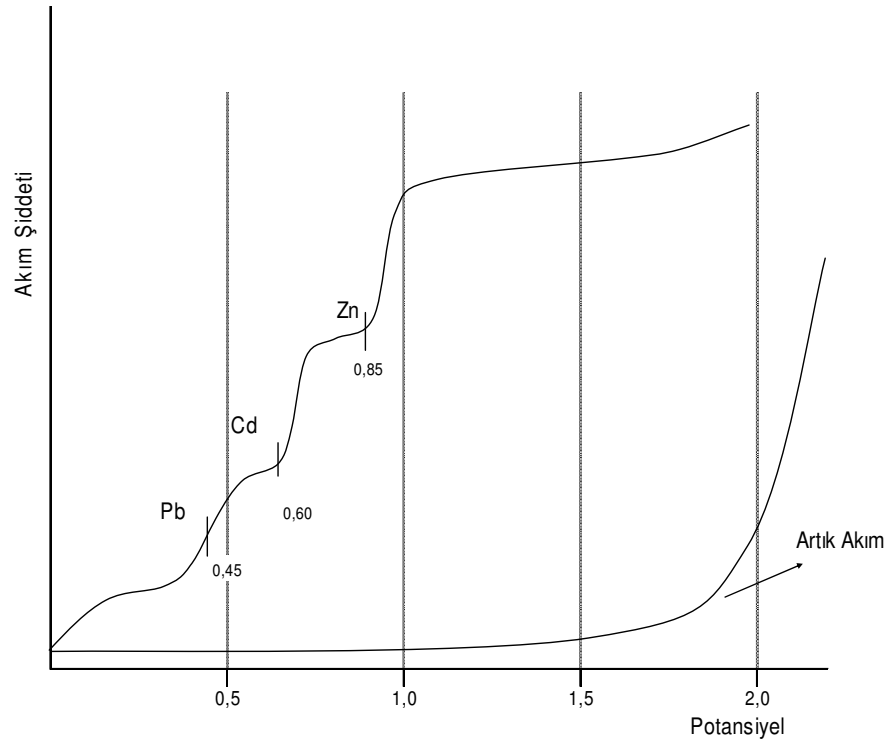
$$I = K \cdot c_{Ox} \quad X = c \cdot (I'_d / I_d)$$

Veya önce X çözeltisiyle pologram çizdirilir, sonra çözeltiye analizi yapılan örnekten belli miktar ( $c_0$ ) ilave edilip aynı şartlarda tekrar pologram çizdirilir. Bunlara karşılık gelen diffüzyon akımları  $I_d$  ve  $I'_d$   $I_d = K \cdot c_0 \cdot c_{Ox}$  dan hesaplanır.

$$(I_d / I'_d) = x / x + c_0$$



Yarı Dalga Potansiyelinin Polarogramda Gösterilmesi



Polarografik Yöntemle İyonların Ayrılması

## Polarografi ve Atomik Absorbsiyon Spektrometresi AAS Karşılaştırması

Polarografi	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi AAS
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Okunan polarogram akım ve potansiyelin göstergesidir.</li> <li>✓ Dalga yüksekliği konsantrasyona bağlıdır</li> <li>✓ Yarıdalga potansiyeli; <math>E_{1/2}</math> örneğin yapısına ve ortama bağlıdır.</li> <li>✓ <math>i - E</math> eğrileri kullanılan elektrot yöntemine bağlıdır</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Okunan pikler absorpsiyon veya yayılım dalgalarının haritasıdır.</li> <li>✓ Pik yüksekliği (absorpsiyon) konsantrasyona bağlıdır.</li> <li>Maximum dalga boyu; <math>\lambda_{max}</math>;</li> <li>✓ örneğin yapısına ve ortama bağlıdır.</li> <li>A - <math>\lambda</math> eğrileri enerji düzeyleri</li> <li>✓ arasındaki elektron geçişine bağlıdır.</li> </ul>

### $i_d = 708n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.c$ İlkoviç Eşitliğinin Çıkarılması

Kütle taşınımı yalnız lineer diffüzyonla oluyorsa

$$i = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{eşitliği geçerlidir.}$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \nabla \text{ Laplasien dönüşümü yapılırsa;}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + D \frac{2\partial c}{r\partial r} - v_k \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{eşitliği elde edilir.}$$

Bu eşitlik taşınımın yalnız lineer diffüzyonla olduğu damlayan civa elektrodunun kullanıldığı durumlar için geçerlidir.

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad \text{Laplasien dönüşümü havadaki ses dalgalarının ve boşluktaki ışık dalgalarının (elektromagnetik dalga) differansiyel denklemdir. Dalgaların u yayılma hızı (faz hızı) ortamın özelliğine bağlıdır.}$$

Yukarıdaki differansiyel eşitliğin çözümünden;

$$D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = (c - c_0) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \sqrt{\frac{7}{3}} \quad \text{eşitliği bulunur.}$$

Buradaki  $\sqrt{7/3}$  çarpanı; bir elektroda birim zamanda taşınan derişimin lineer diffüzyonla taşınan derişimden  $\sqrt{7/3}$  çarpanı kadar fazla olduğunu ifade eder.

$$i = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{eşitliği} \quad i = nFA(c - c_0) \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \quad \text{halini alır.}$$

A değerini düzenlersek;

Birim zamanda akan civa kütlesi akış hızıdır (mg/s). Akış hızını "m" ile gösterirsek  $m.t = mg/s \cdot s = mg$  ise  $m.t$  çarpımı bir damlanın ağırlığını verir. Civa damlaları küresel sayılırsa hacmi aşağıdaki gibi olur.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{m.t}{d} = \frac{\text{ağırlık}}{\text{yoğunluk}} \quad \text{Bu eşitlikten " r " değerini çekersek;}$$

$$r = \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{mt}{d} \right]^{1/3} \quad \text{olur.}$$

Civanın damlasının alanı  $A = 4\pi r$  ise yukarıda bulduğumuz  $r$  eşitliğini burada yerine koyalım.

$$A = 4\pi \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{mt}{d} \right]^{2/3} \quad d_{\text{civa}} = 25 \text{ }^\circ\text{C 'de } 13,534 \text{ gr/cm}^3 \text{ ise;}$$

$A = 0,85 m^{2/3} \cdot t^{2/3}$  olarak bulunur. Bulunan bu  $A$  değerini  $i = nFA(c - c_0) \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}}$  eşitliğinde yerine yazalım.

$$i = nF(0,85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3})(c - c_0) \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}} \quad \text{D ve t değerlerini kök dışına çıkaralım.}$$

$$i = nF(0,85 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} D^{1/2} \cdot t^{1/2})(c - c_0) \sqrt{\frac{7}{3\pi}} \quad \text{eşitliği düzenlersek;}$$

$$i = 708n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot (c - c_0)$$

Elektrot yüzeyindeki derişim  $c^0 = 0$  olunca oluşan akım "sınır akım" olduğu için denklem aşağıdaki şekli alır.

$$i_d = 708n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad \text{Bu eşitliğe "İlkoviç Eşitliği" denir.}$$

- n elektron sayısı
- c elektroaktif türün derişimi
- D diffüzyon katsayısı
- t civa damlama süresi
- m civanın akış hızı

## DENEYİN YAPILIŞI

$Pb^{2+}$  analizi için önce artık akım pologramı alınır. 0,1 M  $Pb^{2+}$  ile standarda ait pologram alındıktan sonra örnek içine bir miktar  $Pb^{2+}$  ilave edilir.

Elde edilen ologramdan standart için  $I_d$  ve örnek+ standart için  $I_d$  limit akımları bulunur.

Standardın derişimi bilindiğine göre, derişimler limit akımlarla orantılı olacağından örneğimizin derişimi aşağıdaki gibi bulunur.

Standarda ait pologramda  $I_d$  için 11 cm pologram yüksekliği  
 Örnek+ standart  $I_d$  için 19,75 cm pologram yüksekliği elde edilmiştir.  
 Pologramda 25 cm = 10 $\mu$ A olduğu için akımlar aşağıdaki gibi bulunur.

$$\begin{array}{cc} 25 \text{ cm} & 10\mu\text{A ise} \\ \hline 11 \text{ cm} & X \mu\text{A} \\ X = 4,4 \mu\text{A} & \end{array} \qquad \begin{array}{cc} 25 \text{ cm} & 10\mu\text{A ise} \\ \hline 19,75 \text{ cm} & X \mu\text{A} \\ X = 7,9 \mu\text{A} & \end{array}$$

$$\frac{I_d}{I_d} = \frac{c}{x+c_0} \text{ eşitliğine göre } \frac{4,4}{7,9} = \frac{0,1}{0,1+c_0}$$

$$\begin{aligned} 4,4 \cdot c_0 + 4,4 \cdot 0,1 &= 7,9 \cdot 0,1 \\ 4,4 \cdot c_0 + 0,44 &= 0,79 \\ 4,4 \cdot c_0 &= 0,35 \\ c_0 &= 0,079 = 0,08 \text{ M olarak bulunur.} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{cc} 1000 \text{ ml de} & 0,08 \text{ mol Pb}^{2+} \text{ varsa} \\ \hline 25 \text{ ml de} & X \text{ mol} \\ X = 0,002 \text{ mol Pb}^{2+} \text{ olur.} & \end{array} \qquad \begin{array}{cc} 1 \text{ mol Pb}^{2+} & 207,2 \text{ g} \\ \hline 0,002 \text{ mol} & X \text{ gr} \\ X = 0,4 \text{ g bulunur.} & \end{array}$$

**Pb<sup>2+</sup> miktarı 0,4 g olarak bulunmuştur.**

## SORU

0,8 gr'lık Pb<sup>2+</sup> içeriği yüksek bir örnek 100 ml 1,5 M HNO<sub>3</sub> de çözülerek 1 ml'si 0,1 M 25 ml HClO<sub>4</sub> içeren destek elektrot ortamına ilave edilerek pologram alınıyor. Artık akım çıkarıldıktan sonra (-1 voltta) 39,5 mm  $I_d$  limit akım yüksekliği bulunuyor. Kalibrasyon için değerler aşağıdaki gibi ise verilen örnekteki Pb<sub>3</sub>(PbO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve Pb<sup>2+</sup> miktarını bulunuz. (1 mm 0,0055 $\mu$ A)

Pb <sup>2+</sup> x 10 <sup>-3</sup>	0,0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$I_d$ (mA)	4,5	11,0	21,0	34,5	54,0	70,5	86,5

## SORUNUN ÇÖZÜMÜ

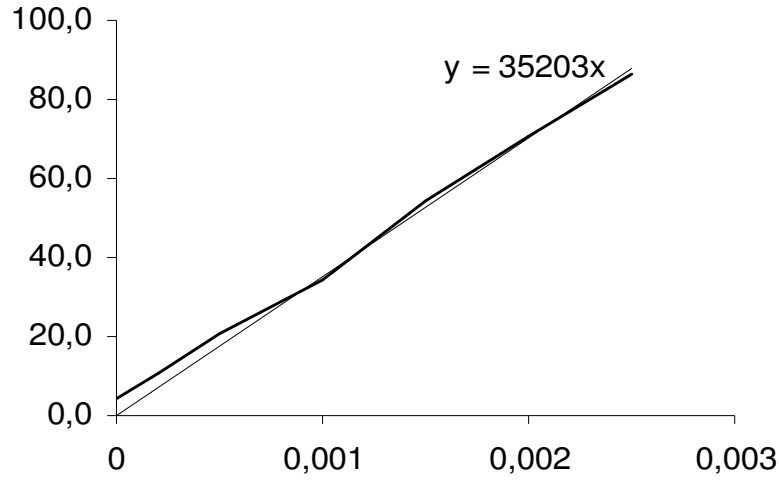
$$1 \text{ mm} \qquad 0,0055 \mu\text{A ise}$$

$$\begin{array}{cc} 39,5 \text{ mm} & X \\ \hline X = 0,21 \mu\text{A} = 210 \text{ mA} & \end{array}$$

Kalibrasyondaki değerlerden biri ile kıyaslarsak;

$$21 \text{ mA} \qquad 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M ise} \qquad 1000 \text{ ml'de} \qquad 0,005 \text{ mol}$$

$$\begin{array}{cc} 210 \text{ mA} & X \text{ M} \\ \hline X = 0,005 \text{ M} & \end{array} \qquad \begin{array}{cc} 100 \text{ ml'de} & X \\ \hline X = 0,0005 \text{ mol örnek} & \end{array}$$



Verilerin kalibrasyon grafiđini çizersek eđimi 35203 olarak buluruz.  $y = mx$  ise  $x = y/m$  olur.  $x = 210/35203 = 0,005$  M aynı sonucu elde ederiz.

$Pb_3(PbO_4)_2 = 813,6$  gr/mol ise 0,0005 molü 0,4 gr olarak bulunur.  
0,8 gr örnek içinde 0,4 gr  $Pb_3(PbO_4)_2$  varsa, örneğin %50'si  $Pb_3(PbO_4)_2$  dir.

*M. H. K.*  
*A. K.*

**EK:  $Pb^{2+}$  analizine ait pologram**