**VOLTAMETRİ VE POLAROGRAFİ**

Akımın, elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektrokimyasal yönteme ***voltametri*** denir. Voltametrik deneyler bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir ve genellikle üç elektrotlu bir sistemler kullanılır. Bu elektrotlar, çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı (karşıt) elektrottur. Voltametri yönteminde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına değeri zamanla değişen bir potansiyel uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı grafiğine ***voltamogram*** denir. Voltametride herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek üzere uygulanabilecek potansiyel aralığı, çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolit türüne bağlıdır.

Voltametrik yöntemlerin ilki olan polarografi, 1922 yılında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuştur ve bu buluşundan ötürü 1959 yılında Nobel Kimya Ödülü’nü kazanmıştır. Elektrokimyanın önemli bir dalı olan polarografide, voltametriden farklı şekilde, çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrot kullanılmaktadır. Bu yöntemde uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı grafiğine ***polarogram*** denir.



***Şekil 11.*** *Polarogram ve voltamogram*

Analizi yapılacak maddenin elektrotla reaksiyona girmeye başlamasından sonra, potansiyelde oluşabilecek en küçük değişikliğe karşı akımdaki artış hızlı olacaktır. Akımın büyüklüğü elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine ulaşma hızı ile sınırlanır ve bu sebepten dolayı belli potansiyel değerinden sonra artış görülmez. Artışın görülmediği bu bölgedeki akım büyüklüğüne ***sınır akımı* (C-D)**denir.

Elektroaktif maddenin elektrot ile reaksiyona girmesinden önce küçük bir akım gözlenmektedir. Elektriksel çift tabakanın yüklenmesi ve çözeltideki safsızlıklar gibi nedenler dolayısıyla oluşan bu akım büyüklüğüne ***artık akım* (A-B)**denir.

Şekildeki B-C bölgesinde potansiyeldeki küçük bir artışla akım büyük oranda artış göstermektedir. Bu bölgedeki akımın büyüklüğüne ***difüzyon akım* (*i*d)**denir. Difüzyon akımının yarısına karşılık gelen potansiyele ***yarı dalga potansiyeli* (*E*1/2)**denir.

Voltamogram ve polarogramlar maddenin hem kalitatif (nitel) hem de kantitatif (nicel) analizini yapmamıza imkan verir:

1. Her madde için belirli koşullar altında belirli bir yarı dalga potansiyeli vardır. Yarı dalga potansiyelleri, elektroaktif maddeler için karakteristik olduklarından kalitatif analizde kullanılırlar.
2. Difüzyon akımının derişimle orantılı olması özelliğinden yararlanılarak kantitatif analizde kullanılırlar. Bu ilişki ***İlkoviç denklemi*** ile verilir:

*i*d = 605 *n* *D*1/2 *C* *m*2/3 *t* 1/6

*i*d: difüzyon akımı

*n*: elektrot reaksiyonunda yer alan elektron sayısı

*D*: çözünen maddenin difüzyon katsayısı

*C*: çözünen maddenin derişimi

*m*: civa kütlesi mg/s olarak

*t*: s olarak damlama zamanı

605: damlanın geometrisi ve Faraday sabitini içeren bir sayı

İlkoviç denkleminde kullanılan elektrot ve madde için diğer parametreler sabit iken *i*d değeri ile *C* arasında doğrusal bir ilişki vardır (*i*d = k × *C*). Bundan yararlanılarak farklı derişimlerdeki standart maddelerin ölçülen akım değerleri ile elde edilen kalibrasyon denkleminden hareketle bilinmeyen numunedeki madde miktarı hesaplanabilir.

Kantitatif analizde ayrıca bilinen ve bilinmeyen derişimdeki çözeltiler için okunan *i*d değerleri oranlanarak da miktar tayinleri yapılabilir:

$$\frac{i\_{d\_{standart}}}{i\_{d\_{numune}}}=\frac{C\_{standart}}{C\_{numune}}$$

**Voltametrik Yöntemle İlaç Analizi**

Bu deneyde verilen ilaç çözeltisinin derişimi voltametrik yöntemle tayin edilecektir. Bunun için öncelikle ilaç etken maddesinin stok çözeltisinden hareketle beş farklı derişimde çözeltiler hazırlanarak akım değerleri ölçülecek ve derişime karşı akım doğrusu elde edilecektir.

İlaç numunesinin içerdiği etken madde standardının stok çözeltisi hazırlanacaktır (1×10-3 M). Bu stok çözeltiden hareketle 2×10-5 M, 4×10-5 M, 6×10-5 M, 8×10-5 M ve 1×10-4 M derişiminde analiz çözeltileri H2SO4 destek elektroliti ortamında hazırlanacaktır. Her birinin ölçülen akım değeri derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilerek doğru denklemi elde edilecektir. Verilen numunenin (derişimi bilinmeyen) ölçülen akım değeri bu doğru denkleminde yerine yazılarak numunenin derişimi hesaplanacaktır.