

## FLORIT KONSANTRE VE ARTIKLARINDA FLORU SEÇİCİ ELEKTRODLA FLOR TAYİNİ

Mete ENUYSAL\*

### Özet

İyon seçici elektrotlardan  $\text{LaF}_4$  membi"anlı elektrod Flor iyonuna karşı hassas olması sebebiyle flor t yininde kullanılmaktadır. Çalışmada bu elektrodun yapısı ve işleyişiyle birlikte florit cevherleri konsantre ve artıklarının analizine tatbiki ile İlgili neticeler verilmektedir. Böylece en uygun t yin yolu elektrodu  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  titrasyonunun d n m noktasını ortaya koyacak şekilde kullanılarak bulunmuştur.

### Abstract

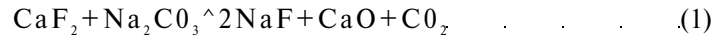
$\text{LaF}_4$  membrano electrode can be used in the measurements of fluoride ion activities in solutions because of its sensitivity to F. The presented work summarizes the behavior and structure of  $\text{LaF}_4$  membrano electrode together with a now procedure on its use for fluorite concentrates and tailings. The best results are obtained by using electrode as an indicator of the end point of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  titrations.

### Giriř

Fluoritle flor tâyini başlıca iki basamakta gerçekleştirilmektedir: Eritiř ve çözünme, tâyin. Cevherde eritiş analitik usullere göre, cevherin tamamını temsil edecek şekilde alınmiş ve  g t lm ř (– 65 mesh) numunenin, agat havanda pulverize edilip, kurutulup, 1 gram civarında tartılan kısmında yapılır. Bu numuneye tartımın 10 misli olacak şekilde, 1/1 oranında hazırlanmiş  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  karışımı katılır. Ayrıca cevherin 2.5 misli olacak şekilde pulvarize silis ilâve edilir.

(\*) Dr. Yük. Kimyager, O.D.T. . Öğretim Görevlisi.

Karışım, platin veya porselen kroze içinde  $CO$ , gazının çıkışı bitip, numune sıvı bir hal alana kadar ergitilir ve içinde 250 cc saf su bulunan bir behere, tamamen soğumasından önce batırılır. Beher ve içindekiler 1 saat müddetle kaynatılmadan sıcak tutulur. Bu arada krozeden kopan parçalar bagetle ezilir. 1 saat sonunda karışım 10 dakika kaynatılır (1). Böylece bütün numunelerdeki flor alttaki denklem gereğince çözülmüş halde bulunur:



Çökelek ise  $SiO_2$  ve bir kısım  $CaCO_3$  ihtiva eder. Platin kroze yerine porselen kroze kullanıldığında, kroze sıcakken suya batarak parçalanacağından, bagetle ezme işlemi, bütün karışma sıcak sudayken yapılır. Karışım süzülür, süzgeç kâğıdı su ile birden fazla defa yıkanır, süzüntü bütün flor iyonlarını içinde bulundurmaktadır.

Klâsik yoldan yapılacak tâyinler etraflı bir şekilde Scott W. W. (2) tarafından derlenmiştir. Biz burada elektrodla yapılacak tâyinlerin üstünlüğünün daha iyi görülebilmesi için gravimetrik yollardan birini kısaltılmış örnek olarak vereceğiz.

Tâyinden Önce amonyum karbonat kullanarak silis çöktürülür, süzülür, yıkanır. Çözelti fenol fitaleyn indikator kullanılarak,  $Na_2CO_3$  ve  $HCl$  yardımıyla nötrleştirilir. Nötr çözeltiye 1 cc  $2N Na_2CO_3$  katılır ve  $CaCl_2$  çözeltisi daha fazla çökelek hâsıl olmayıncaya kadar edilir. Çökelek süzülür, süzüntü  $CaCl_2$  ile tekrardan kontrol edilir. Çökelleme mevcut ise çökelekler birleştirilir, sıcak su ile yıkanır. Süzgeç kâğıdı ile birlikte çökelek platin kroze kurutulur ve yakılıp tartılır. Tartımdan sonra kroze içindekiler asetik asitle muamele edilir ve böylece karışımda kalabilen kalsiyum karbonat, kalsiyum asetat döndürülür. Sıcak suyla yıkanan karışım süzöldükten sonra çözünebilir hale geçirilen kalsiyum karbonat atılmış olur. Kurutulan süzgeç kâğıdı yakılır ve  $CaF_2$  olarak tartılır.

Floru seçici elektrod kullanılacak tâyinlerde, çözünebilir hale getirilmiş sıvı numuneyi belli bir hacme tamamlayıp doğrudan kullanarak çöktürmeler, süzmeler ve tartmalar dizisinden uzak, çabuk ve güvenilir neticeler alınmaktadır. Elektrodla yapılan

analizden önce bu basamakta elektrodun yapısı ve işleyişi ile ilgili bilgi faydalı olur kanaatindeyim.

Flor elektrodu, içinde iletkenliği arttırmak üzere az miktarda  $\text{EuF}_2$  bulunan,  $\text{LaF}_3$  tek kristalinden *alınmış*, ince kesitlen meydana gelen bir membran elektrodudur (3, 4, 5, 6, 7). Membran tarifi, tek kristalden hazırlanmış kesitleri, silikon kauçuğu içine dağılmış çökelekleri ve sıvı iyon değiştiricileri içine almaktadır. Membran elektrod deyimi elektrokimyasal olarak, aktivitesi ölçülecek iyonu bünyesinde bulunduran membranın iç kısmında sabit konsantrasyonda aynı iyonu bulunduran bir çözelti, diğer tarafta deney çözeltisi olduğu düzenler için tarif edilir.

Böylece membranı meydana getirecek madde, ekseriyetle ölçülecek iyonu, çapı en küçük iyon olarak yapısında taşıyan, çözünürlüğü az, mekanik olarak dayanıklı, inorganik tek kristallerden alınmış ince kesitlerdir. Ölçülecek iyon aktivitesi hakkında bilgi veren özellik, membran içinde bulunan "kristal yapıdaki iyon boşluklarıdır" (Vacancy). Eğer membranın iç ve dış yüzeylerindeki çözeltilerde ölçülecek iyon konsantrasyonları aynı değilse, konsantrasyonu yüksek olan kısımdan alçak olan kısma doğru, "kristal yapı iyon boşluklarına", komşu hareketli iyonların atlamasıyla bir iyon akımı doğar. Bu akım iyonların elektrikle yüklü olmaları sebebiyle bir elektriksel potansiyel doğurur. Potansiyel iyonların daha fazla hareketlerine mâni bir değere varıncaya kadar artar ve bu basamakta denge kurulur, işte denge halinde ölçülebilen bu potansiyel, bizim bilinmeyen çözeltimizdeki iyon aktivitesinin bir fonksiyonudur.

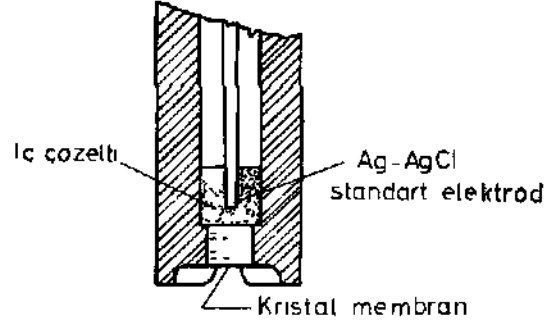
İndikator elektrod potansiyeli, E.M.K. bilinen bir standart elektroda karşı ölçüldüğünde ölçülen toplam hücre potansiyeli  $E_r$  ise,

$$E_T = E_{I+} + E_U + E_{J+} + E_R \dots \dots \dots (2)$$

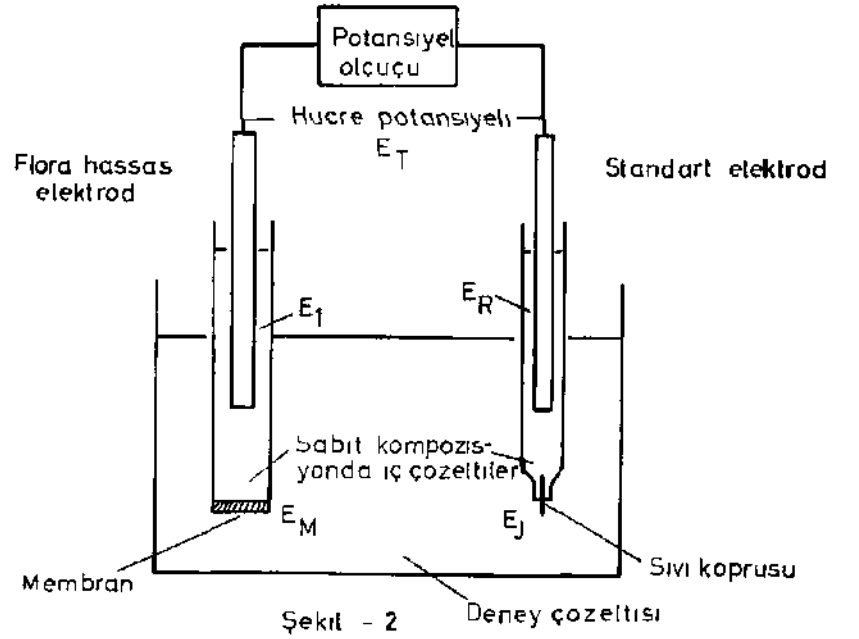
olarak ifade edilir ki, burada;

- $E_I$  = Indikator elektrodu iç potansiyeli
- $E_R$  = Referans elektrodu iç potansiyeli
- $E_J$  = Referans elektrodu iç sıvısı ve ölçülen sıvı arası köprü potansiyeli
- $E_{\ll}$  — Membran potansiyelidir.

Durumun daha iyi anlaşılabilmesi için, Şekil 1'de iç yapısı gösterilen ve Şekil 2'de gösterildiği üzere ölçme için hazırlanmış bir flora hassas elektrodun toplam hücre potansiyeli ( $E_T$ )'yi inceliydim.



Şekil -1



Şekil - 2

### Burada;

$E_I$  = Ag-AgCl referans elektrodu potansiyeli (doldurma çözeltisi  $Cl^-$  aktivitesine göre sabit)

$E_R$  = Hg-CL kalomel elektrodu potansiyeli (doldurma çözeltisi  $C\sim$  aktivitesine göre sabit)

$E_j$  = Referans elektrodu iç çözeltisi ile, deney çözeltisi arası köprü (junction) potansiyelidir ki doyum KCl kullanıldığında sabit ve küçük bir değere eşittir

$E_u$  = Membran elektrod potansiyelidir.

Böylece Şekil 2'ye göre hazırlanmış sistemlerde değişik deney çözeltilerinden ölçülecek değişik ( $E_r$ ) toplam potansiyeli, sadece ( $E_u$ ) membran potansiyelinin değişmesinden farklıdır

Dolayısıyla toplam potansiyel ( $E_r$ ), iyon seçici membranında ihtiva ettiği flor iyonlarının çözeltideki aktivitesinin bir fonksiyonudur. Yani matematiksel olarak;

$$E_T = f \cdot a_F \quad (3)$$

Teorik olarak bu durum Nerst denklemince,

$$E_T = \text{Sabit} - \frac{2.3RT}{F} \log a_F \quad (4)$$

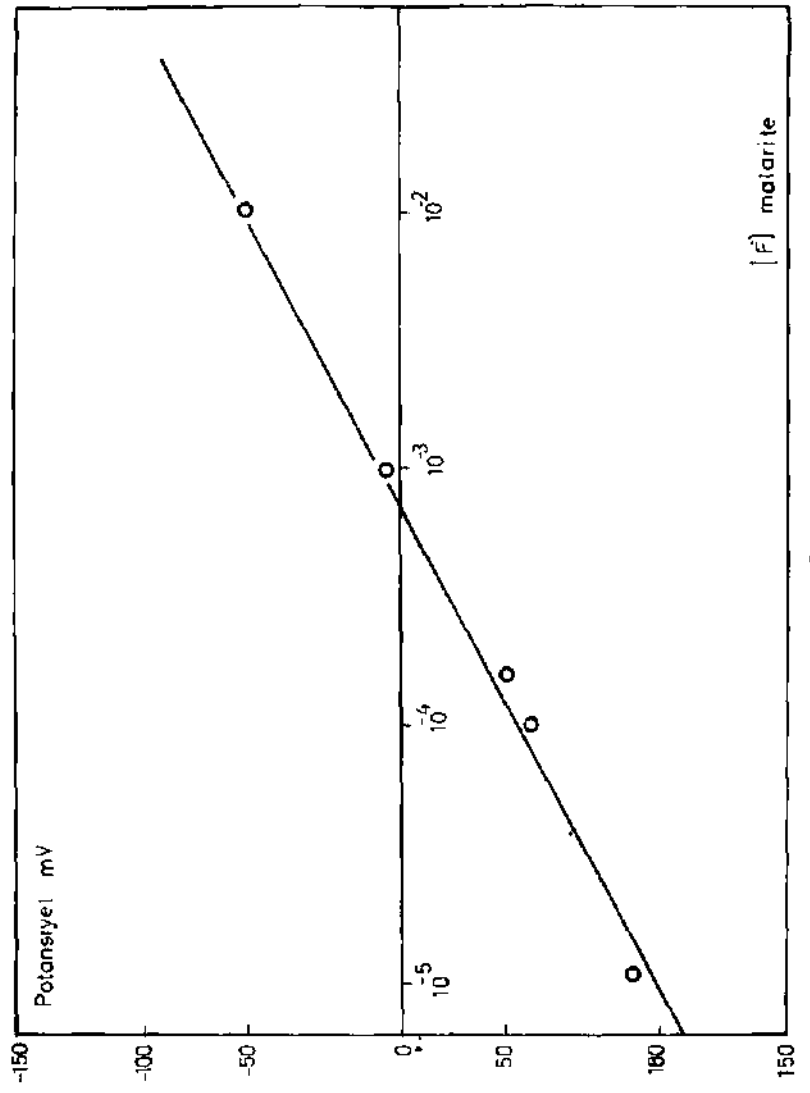
şeklinde gösterilir (8). R gaz sabitesi, T sıcaklık, F faraday,  $a_F$  ısı flor iyonu aktivitesidir.

### Tâyin Usulleri

Lâboratuvarımızda Şekil 2'ye göre kurulmuş bir düzende  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  ve  $1.3 \times 10^{-5}$  molar olarak hazırlanan NaF çözeltilerinin potansiyeli H-3 tipi = mV'a hassas bir Beckman pH metresini potansiyel ölçüsü olarak kullanarak Tablo 1 ve Şekil 3'te gösterilen neticeyi vermiştir.

**Tablo 1 — %15 Sodyum Asetatla Hazırlanan NaF Çözeltisinin Potansiyeli**

Konsantrasyon	Potansiyel
$10^{-1}$ m	-60 mV
$10^{-3}$ m	- 5 mV
10 i m	+50 mV
$13 \times 10^{-5}$ m	+90 mV



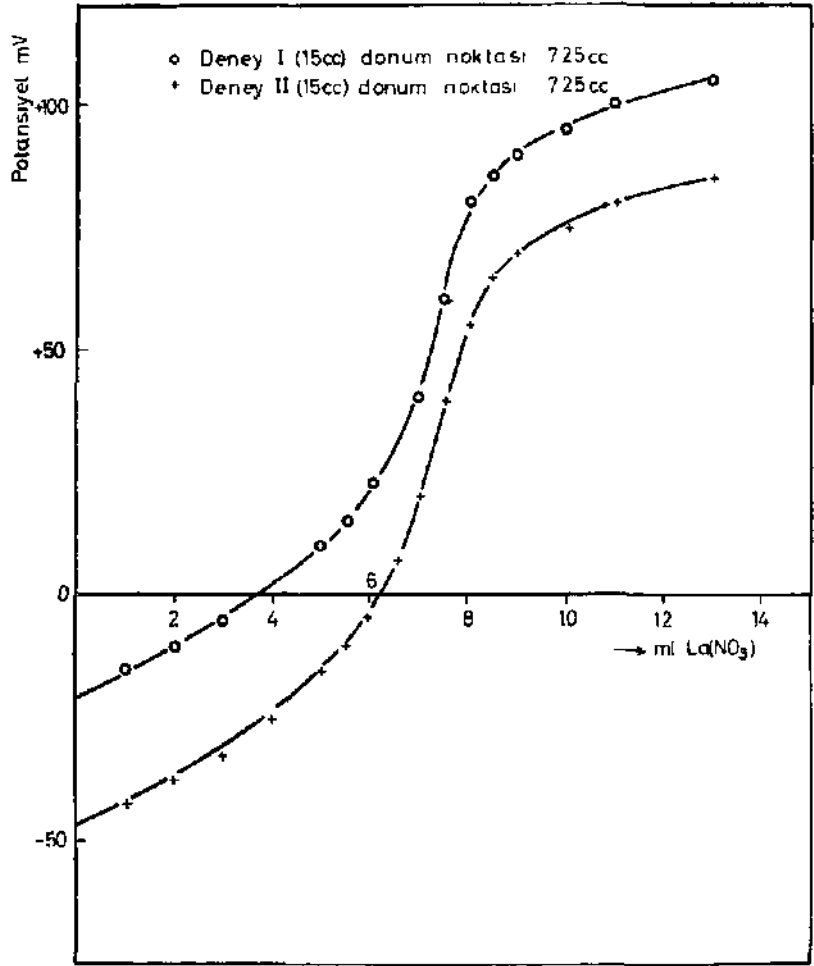
Sekil -3

Böylece çalışılan konsantrasyon aralığında 3'ü sağlayan bir doğru elde edilmesi dikkate değer.

Deney çözeltisinin toplam iyonik gücünü sabit tutarak hazırlanacak bilinmeyen çözeltilerde yapılacak potansiyel ölçmeleri Şekil 3'te verilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak flor iyonu konsantrasyonu cinsinden değerlendirilebilir. Bu ölçmelerde kalibrasyon eğrisinin çiziminde sağlanan deney bozucu iyonların mevcudiyeti, iyonik güç ve sıcaklık gibi ölçümü etkileyici faktörler bilinmeyen çözeltiler içinde aynı tutulmalıdır.

ikinci bir ölçüm yolu olarak da elektrod bir analitik titrasyonun dönüm noktasının tayini için kullanılabilir. Deneyin hassasiyeti sadece titrasyon için kullanılan çözeltinin Özelliklerine bağlıdır. Florit numunelerinde çok değişik birleşimde konsantrasyon ve artık elde edilmesi, kullanılan pH metrenin hassasiyetinin  $\approx 5$  mV olarak sınırlı bulunması deneylerin  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  titrasyonu ile yapılmasını şart kıldı. Bu tayinler için klâsik metodda belirtildiği şekilde eritilip yapılan numune, suda çözülüp, süzülüp pH 4.'a kadar asitlenerek (bu basamakta indikatör ile pH ayarlamasının yapılması pH metrenin cam elektrodunun flor tarafından harap edilmemesi için şarttır) olduğu gibi titrasyon numunesi için kullanıldı. Çözeltide kalmış olan silisin flor elektroduna ölçümü etkileyici bir tesiri görülmedi. Ölçmeler sırasında elektrodun da battığı tayin yapılacak çözelti bir karıştırıcı ile devamlı karışırken üstten bir büret yardımıyla  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  çözeltisi ilâve edildi. Böylece çözeltiye katılan La iyonları çözeltideki florla birleşerek  $\text{LaF}_3$  haline geldiklerinden potansiyel (—) değerden (-) değere doğru artmaktadır. Bu artış hızı titrasyonun dönüm noktası civarında fazla olduğundan, kullanılan  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 'e karşı ölçülen potansiyel bir grafik halinde çizilirse Şekil 4'te gösterilen tipte bir eğri elde edilir. Gerçekte Şekil 4, Tablo 2'de değerleri verilen aynı cevherden aynı şartlar altında hazırlanmış iki ayrı titrasyon için elde edilmiştir.

Başlangıç potansiyellerinin farklılığı ise çözeltiler arasında iyonik güç ve benzeri farklılıklar olduğunu gösterir. Dönüm noktasının her iki eğride 7.25 cc olarak aynı bulunması titrasyon metodunun avantajlarından biridir.



Sekil-4



Tablo 2 — La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*e Karşılık Potansiyel

La (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,	Potansiyel (mV)	
	1. Numune	II. Numune
0	- 45	- 20
1	- 42.5	- 15
2	- 37.5	- 10
3	- 32.5	- 5
4	- 25	0
5	- 15	+ 10
5.5	- 10	+ 15
6	- 5	-f 22.5
6.3	+ 7.5	-
7	+ 20	+ 40
7.5	+ 40	+ 60
8	+ 55	+ 80
8.5	+ 65	-f 85
9	+ 70	+ 90
10	+ 75	+ 95
11	+ 80	+ 100
13	+ 85	+ 105

### Münakaşa

Flor tâyini sırasında her numune için standart çözeltiler hazırlanırken kullanılan şartları aynen sağlama zorluğundan kaçınma, direkt olarak Ölçülen potansiyelden, flor iyonu konsantrasyonunun bulunması ihtimalini ortadan kaldırmıştır. Böylece tâyinler için La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile yapılan titrasyonlar kullanıldı. Flor elektrodun özellikle H<sup>+</sup> iyonlarına karşı; çözeltideki flor iyonlarının HF, HF<sub>2</sub>, HF<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HF<sub>x</sub><sup>n-</sup> şeklinde bağlanması sebebiyle duyarlık göstermesi neticesi doğabilecek güçlükler ise titrasyoonla ortadan kaldırılmıştır. Zira LaF<sub>3</sub> birleşigi hidrojenli birleşiklere kıyasla daha s tabiidir ve titrasyon boyunca HF<sub>x</sub><sup>n-</sup> kompleksleri bozularak LaF<sub>3</sub> haline dönüşmektedir.

### Sonuç

Flor elektrodu ile yapılan değerlendirmelerde, floritten klâsik yolda özetlenen şekilde ergitiş ve sıcak su eritişi ile elde edilen numunelerde, silis çöktürülmeksizin kantitatif flor tâyini yapmak mümkün olmuştur. Bu şekilde yapılacak tâyinlere kıyasla deney süresinde kısıklık avantajını sağlamıştır. Tâyinin

hassasiyeti ise doğrudan doğruya titrasyon için kullanılan titrasyon cihazının hassasiyetiyle sınırlanmıştır. Geliştirilen ve anlatılan tâyin florit konsantre ve artıklarında herhangi bir değişime ihtiyaç duymadan tatbik edilebilmekte ve güvenilir neticeler vermektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma MAG. 267 projesinin bir kısmı olarak Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunun desteğiyle hazırlanmıştır. Kuruma ve çalışmanın bu şekli almasında sonsuz yardımlarını gördüğüm, değerli hocam Prof. Dr. Raşit Tolun'a, çalışmanın değişik safhalarında yardımları dokunan Y. Kimyager Baran liter ile birlikte Levent Tezel ve Metin Özcan'a teşekkür ederim.

#### Bibliyografik Tanıtım

1. Kneckland E. Eng and Mining J, 80, 1212 (1906).
2. Standard Methods of Chemical Analysis Scott W. W D. Van Nostrand Co. Inc. (1956).
3. Frant U. S. ve Ross J. W., Science 154, 1553 (1966).
4. Van Loon J. C., Anal. Letters, 1, 393 (1968).
5. Lingane J. J., Anal. Chem., 39, 1881 (1967).
6. Lingane J. J., Anal. Chem., 40, 935 (1968).
7. Raby B. A. ve Sunderland W. E., Anal. Chem 39, 1304 (1967).
8. "Ion Selective Electrodes", Durst Richard A. Editor. National Bureau of Standards Special Pub No. 314 (1969).