

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI FAZ EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE TALYUM  
TÜRENDİRME ÇALIŞMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Hüseyin ALTUNDAĞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Şahin DÜNDAR**

**Ekim 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI FAZ EKSTRAKSİYON TEKNİĞİ İLE TALYUM  
TÜRENDİRME ÇALIŞMASI

DOKTORA TEZİ

Hüseyin ALTUNDAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Şahin DÜNDAR

Bu tez 22/10/ 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. M. Şahin DÜNDAR Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY  
Jüri Başkanı Jüri Üyesi Jüri Üyesi

Prof. Dr. Ali Osman AYDIN  
Jüri Üyesi

Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL  
Jüri Üyesi

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışma süresince yüksek bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim lisans, yüksek lisans ve doktora tez danışmanım kıymetli hocam Sayın Doç Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a teşekkür ederim.

Yapılan çalışmanın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bana her zaman destek olup bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca değerli fikirleriyle destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e, Sayın Yard. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e, Sayın Yard. Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na ve tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma, Zeynep KARAÇOBAN ve Çağla TÜTÜNOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen çok kıymetli aileme ve yine bugüne kadar desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan, her şeyin daha güzel olmasının sebebi sevgili eşim Selma ALTUNDAĞ'a, gösterdiği sabır ve anlayıştan ötürü teşekkür ederim.

Bu tez Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından 2006.50.02.049 numaralı proje ile desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Kimyasal Türlenme.....	2
1.2. Türlenme İçin Analitik Metotlar.....	3
1.3. Bu Çalışmanın Amacı.....	3
BÖLÜM 2.	
AĞIR METALLER VE TALYUM .....	6
2.1. Ağır Metaller.....	6
2.2. Talyum.....	8
2.2.1. Talyumun kimyasal özellikleri .....	8
2.2.2. Talyumun fiziksel özellikleri.....	9
2.3. Talyum Kimyası.....	12
2.3.1. Talyumun reaksiyonları .....	12
2.3.2. Metalik talyum kimyası.....	13
2.3.3. Talyumun etkileri.....	14
2.3.3.1. Talyumun zehirliliği.....	14
2.3.3.2. Talyumun kullanımı.....	17

2.3.3.3. Çevrede bulunabilen talyum.....	18
2.4. Talyum Tayini İçin Analitik Metotlar.....	22
2.4.1. Elektrokimyasal metotlar.....	23
2.4.2. Spektrometrik metotlar.....	24
2.4.3. Florimetrik metotlar.....	24
2.4.4. Diğer metotlar.....	24

### BÖLÜM 3.

TALYUM TÜRLENMESİ.....	25
3.1. Kimyasal Türlenme.....	25
3.2. Kimyasal Türlenmenin Önemi.....	25
3.3. Talyum Türlenmesi.....	27
3.4. Talyum (I) Kimyası.....	28
3.4.1. Talyum (I) tuzları.....	28
3.4.2. Talyum (I) oksit ve talyum (I) hidroksit.....	29
3.5. Talyum (III) Kimyası.....	29
3.5.1 Talyum (III) tuzları .....	30
3.5.2 Talyum (III) oksit.....	30
3.5.3. Diğer asitlerin talyum (III) tuzları .....	31
3.5.4. Talyum (III) kompleksleri.....	31
3.6. Talyum (II) Kimyası.....	32
3.7. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Katı Faz Ekstraksiyonu.....	32
3.8. İyon Değiştiriciler.....	34
3.8.1. İyon değiştiricilerin sınıflandırılması.....	37
3.8.1.1. İyon değiştiricilerin yapılarına göre sınıflandırılmaları.....	37
3.8.1.2. İyon değiştiricilerin fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılmaları.....	39
3.8.1.3. İyon değiştiricilerin şekillerine göre sınıflandırılmaları.....	41
3.8.2. İyon değiştiricilerin özellikleri.....	41

3.8.2.1. Tanecik büyüklüğü.....	41
3.8.2.2. Porozite .....	43
3.8.2.3. Kapasite.....	44
3.8.2.4. Seçicilik.....	45
3.8.2.5. Çözünürlük.....	47
3.9. Katı Faz Ekstraksiyonu .....	47
3.9.1. Giriş.....	47
3.9.2. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları.....	48
3.9.2.1. Katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılması....	49
3.9.2.2. Numunenin kolondan geçirilmesi.....	50
3.9.2.3. Yıkama veya seçimli yıkama.....	50
3.9.2.4. Elüsyon.....	51
3.10. Katı Faz Ekstraksiyonu Mekanizması.....	51
3.10.1. Adsorpsiyon.....	51
3.10.1.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	52
3.10.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	52
3.10.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	52
3.10.2. Katı faz üzerinde adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri.....	53
3.10.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler.....	54
3.10.3.1. pH.....	54
3.10.3.2. Sıcaklık.....	54
3.10.3.3. Yüzey alanı.....	55
3.10.4. Örnek hazırlamanın önemi.....	55

#### BÖLÜM 4.

SPEKTROSKOPİK TEKNİKLER .....	56
4.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	56
4.1.1. Atomik absorpsiyonun temel kuralları.....	57
4.1.2. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi.....	59
4.1.2.1. Işın kaynağı.....	60
4.1.2.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz.	63
4.1.2.3 AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler.....	64

4.1.2.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler ve önlenmesi.....	68
4.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi.....	72
4.2.1. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi .....	72
4.2.1.1. ICP' yi karakterize eden özellikler.....	73
4.2.2. ICP kaynağı.....	74
4.2.3. Spektrometre.....	75
4.2.4. ICP-MS girişimleri.....	76
4.2.4.1. Girişimlerin önlenmesi.....	77
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	79
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	79
5.2. Kullanılan Kimyasallar.....	81
5.3. Deneysel Yöntem.....	82
5.3.1. Kolonun hazırlanması.....	82
5.3.2. Çeşitli numunelerde tayinler.....	85
5.3.3. Sentetik numunelerde talyum tayini.....	85
5.3.4 CRM numunesinde talyum tayini.....	85
BÖLÜM 6.	
TALYUM TÜRLERİNİN MİNTEQA2 TÜRENDİRME YAZILIMI İLE TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ.....	86
6.1. Giriş.....	86
6.2. Hidroliz-Çözünme-Çökeltme.....	87
6.3. Kompleksleşme.....	90
6.4. Yüzey ve Adsorplanan Türler.....	92
6.5. Mıntıqa2 türlendirme yazılımı ile Tl (I) ve Tl (III) türlerinin klor ile yaptığı türlerin belirlenmesi.....	94
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	103
7.1. Talyumun Zenginleştirilmesi.....	103

7.1.1. İyon değiştirme reçineli kolonunun hazırlanması.....	103
7.1.2. Talyumun geri kazanımı ve elüasyonu.....	103
7.1.3. Nehir suyu örneklerini alınması.....	104
7.1.4. Sakarya nehrinde talyumun zenginleştirilmesi.....	105
7.2 Talyumun Kimyasal Türlenmesi.....	105
7.2.1. Dowex anyon değiştirme reçinesi ve kolonun hazırlanması.	105
7.2.2. Talyum (I) ve talyum (III)'ü ayırma deneyleri.....	106
7.2.2.1. pH nın etkisi.....	106
7.2.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	107
7.2.2.3. Akış hızının etkisi.....	109
7.2.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	110
7.2.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	112
7.2.2.6. Optimum şartlarda talyum (III)'ün % geri kazanım kesinliği.....	113
7.2.2.7. Dowex reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi.....	114
7.2.2.8. Tl (III) iyonunun gözlenebilme sınırı.....	116
7.3. Çeşitli Numunelerde Talyum Tayinleri .....	117
7.3.1. Standart referans maddede talyum tür tayini.....	118
7.3.2. Sentetik çözeltilerde talyum tür tayini.....	119
7.3.3. Sakarya nehri suyunda toplam talyum tayini.....	120
7.3.4. Sakarya nehri suyunda talyum türlenmesi.....	121
BÖLÜM 8.	
TARTIşMA VE ÖNERİLER.....	122
KAYNAKLAR.....	126
ÖZGEÇMİş.....	133



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

kg	: Kilogram
g	: Gram
dak.	: Dakika
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
ng	: Nanogram
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
L	: Litre
N	: Ölçüm sayısı
V	: Hacim
t	: İstatistiksel parametre
s	: Standart sapma
°C	: Santigrad derece
K	: Kelvin
CRM	: Sertifikalı standart referans madde
% R	: % Geri kazanım
M	: Molarite
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
LEAFS	: Lazer etkili atomik floresans spektrometresi
FIA	: Akışa enjeksiyon analiz

ppm	: Parts per million
ppb	: Parts per billion
mesh	: Elekte bir inch karedeki gözenek sayısı.
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
$C_0$	: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu
$C_e$	: Çözeltinin denge konsantrasyonu
$Q_{max}$	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit
K	: Adsorplanma enerjisi ile ilgili sabit

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları.....	7
Şekil 3.1.	İyon değiştirme diyagramı.....	36
Şekil 3.2.	Katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.3.	Katı faz ekstraksiyonu (SPE) işlem basamakları.....	50
Şekil 3.4.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.....	54
Şekil 4.1.	Alevli AAS cihazının gösterimi.....	57
Şekil 4.2.	Oyuk katot lambası.....	60
Şekil 4.3.	Atomlaşma sırasında oluşan süreçler.....	62
Şekil 4.4.	Standart ekleme yöntemi.....	64
Şekil 4.5.	Tipik indüktif eşleşmiş plazma.....	74
Şekil 4.6.	Plazma geometrisi ve dikey sıcaklık profili.....	75
Şekil 5.1.	Alevli AAS ile talyuma ait kalibrasyon eğrisi.....	80
Şekil 5.2.	ICP-MS ile talyuma ait kalibrasyon eğrisi.....	80
Şekil 5.3.	Kolonda katı faz ekstraksiyonu.....	83
Şekil 6.1.	pH'nın bir fonksiyonu olarak Tl (III) hidroksit türlerinin dağılımı.....	88
Şekil 6.2.	Tl <sup>3+</sup> - OH <sup>-</sup> - Cl <sup>-</sup> için hesaplanan baskın diyagram.....	91
Şekil 6.3.	Talyum iyonuna göre talyum (I) türleri.....	94
Şekil 6.4.	Talyum iyonuna göre talyum (I) türleri (0,5 mol/L HCl ortamında)...	95
Şekil 6.5.	Klorür iyonuna göre talyum (I) türleri.....	96
Şekil 6.6.	Klorür iyonuna göre talyum (I) türleri (0,5 mol/L HCl ortamında).....	97
Şekil 6.7.	Klorür iyonuna göre talyum (III) türleri.....	98
Şekil 6.8.	Klorür iyonuna göre talyum (III) türleri (0,5 mol/L HCl ortamında).....	99
Şekil 6.9.	Talyum iyonuna göre talyum (III) türleri.....	100
Şekil 6.10.	Talyum (I) iyonuna göre talyum türleri (0,5 mol / L HCl ortamında).	101

Şekil 6.11.	Talyum (III) iyonuna göre talyum türleri (0,5 mol/L HCl ortamında).....	102
Şekil 7.1.	Farklı akış hızlarında Amberlit IR-120 reçineli kolondan talyumunun % adsorpsiyon grafiği.....	104
Şekil 7.2.	Farklı konsantrasyon ve pH larda Tl (I) ve Tl (III)'e ait % adsorpsiyon grafiği.....	106
Şekil 7.3.	Farklı akış hızlarında reçineli kolondan talyum (III)'ün adsorpsiyonu.....	110
Şekil 7.4.	Çözelti hacmi ile Tl (III) geri kazanımının değişimi.....	111
Şekil 7.5.	Karıştırma süresi ile adsorplanan Tl (III) miktarının değişimi.....	115
Şekil 7.6.	Tl (III) için Dowex Monosphere 550 A (OH) reçinesinin adsorpsiyon izotermi.....	115
Şekil 7.7.	Tl (III) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	116

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı inorganik talyum bileşiklerinin fiziksel özellikleri.....	10
Tablo 2.2.	Talyum'a ait kimyasal, fiziksel, nükleer ve elektron kabuk özellikleri...	11
Tablo 2.3.	Laboratuvar hayvanlarının talyum üzerindeki öldürücü verilerin özeti..	16
Tablo 2.4.	Talyum için çevresel standartlar .....	19
Tablo 2.5.	Kayalar ve madenler içindeki talyumun kimyasal bileşimi, özelliği ve içeriği.....	20
Tablo 2.6.	Talyumun doğadaki bulunuşu.....	21
Tablo 2.7.	Tatlı sulardaki talyumun konsantrasyonu.....	22
Tablo 2.8.	Talyum için elektroanalitiksel metotların bazı uygulamaları.....	23
Tablo 3.1.	Sulu çözelti içindeki talyum (I) tuzlarının oluşum sürekliliği.....	29
Tablo 3.2.	Talyum (I) ve talyum (III) iyonların iyonik yarıçapı.....	30
Tablo 3.3.	Talyum (I) ve talyum (III)'ün klorür ile verdiği kompleks kararlılık sabitleri.....	32
Tablo 3.4.	Farklı tipteki iyon değiştiricilerin etkin olduğu pH aralıkları.....	45
Tablo 4.1.	AAS'de alevlerin özellikleri.....	62
Tablo 4.2.	Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları.....	68
Tablo 5.1.	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde talyuma ait ölçüm koşulları.....	79
Tablo 5.2.	ICP-MS için işletme koşulları.....	79
Tablo 6.1.	Talyum bileşiklerinin çözünürlüğü.....	89
Tablo 6.2.	Üç değerlikli hidroksitlerin çözünürlük çarpımları.....	89
Tablo 6.3.	Talyum kompleksleri için kararlılık sabitleri.....	93
Tablo 7.1.	Elüsyon çözeltisinin talyum (III) geri kazanımına etkisi.....	108
Tablo 7.2.	Akış hızının talyum (III) geri kazanımına etkisi.....	109
Tablo 7.3.	Çözelti hacminin Tl (III) geri kazanımına etkisi.....	111
Tablo 7.4.	Matriks iyonlarının talyum (III) geri kazanımına etkisi.....	112

Tablo 7.5.	Optimum şartlarda % geri kazanım kesinliği.....	113
Tablo 7.6.	Dowex reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi.....	116
Tablo 7.7.	Talyum elementi için gözlenebilme sınırı.....	117
Tablo 7.8.	Standart referans maddede toplam talyum tayini sonuçları.....	118
Tablo 7.9.	Standart referans maddede talyum tür tayini.....	118
Tablo 7.10.	Tek tür standardın beş tekrarı için ortalama standart sapma ve geri kazanım.....	119
Tablo 7.11.	Sentetik zeltelerde talyum türlerinin tayini.....	120
Tablo 7.12.	Katı faz ekstraksiyon tekniği ile Sakarya nehri suyunda talyum tayini..	121
Tablo 7.13.	Sakarya nehri suyunda talyum türlenmesi.....	121

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Türlendirme, zenginleştirme, dowex reçinesi, amberlit reçinesi, talyum, atomik absorpsiyon spektrometresi, indüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon tekniği ile çeşitli ticari reçineler kullanılarak (Amberlit IR-120 H<sup>+</sup> formu (Fluka) reçine ve Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesi) Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılma şartları incelendi.

Bu reçineler ile Tl (I) ve Tl (III) iyonlarının zenginleştirilmesi ve türlendirilmesi kolon yöntemi ile incelendi. Çözeltinin pH sı, hacmi, akış hızı, matris bileşenleri ile elüsyon çözeltisinin türü, hacmi ve konsantrasyonu gibi faktörlerin bu elementin türlenmesi ve zenginleştirilmesi üzerine etkileri araştırıldı. Böylece Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılma şartları ve zenginleştirilmesi için optimum koşullar tespit edildi. Bu metod, talyum tayini amacıyla sentetik çözeltiler ve nehir suyuna uygulandı. Belirlenen yöntem aynı şekilde uygulanarak, eser miktarda talyum içeren ve standart referans madde olarak kullanılan bir sediment numunesinde talyum tayini talyum türlenmesi yapılarak sonuçların güvenilirliği ve talyum (III) türünün % geri kazanımı hesaplandı. Çalışmada ayrıca, Tl (I) ve Tl (III)'ün kararlılık sabitlerini içeren termodinamik verileri kullanarak sulu ortamda talyum türlerinin bilgisayar yazılımı ile teorik tahminleri yapıldı.

Sonuç olarak, talyumun eser miktarını belirlemek için, yeni, basit, oldukça duyarlı, seçici ve fazla maliyet gerektirmeyen spektrofotometrik bir metod geliştirildi. Yapılan türlendirme çalışmasında ayrıca hem Tl (I) hem de Tl (III) için geniş bir pH aralığında çalışılabileceği ortaya kondu. Böylelikle yapılan deneyler ile çalışmada kullanılan Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinin Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılması amacıyla kullanılabileceği sonucuna varıldı. Bu metod sentetik çözeltilerde, gerçek örneklerde ve standart referans maddeler üzerinde talyum türlendirme ve tayininde başarılı bir şekilde uygulandı.

# THALLIUM SPECIATION STUDY WITH SOLID PHASE EXTRACTION TECHNIQUE

## SUMMARY

Key words: Speciation, preconcentration, dowex resin, amberlit resin, thallium, atomic absorption spectrometer, inductively coupled plasma - mass spectrometer.

In this study, separation and speciation of Tl (I) and Tl (III) species from the solution with using various commercial resins (Amberlite IR-120 H<sup>+</sup> form (Fluka) resin and Dowex Monosphere 550 A (OH), anion exchange resin) by solid phase extraction (SPE) technique.

Preconcentration and speciation of Tl (I) and Tl (III) ions were investigated in the of are mentioned resins using SPE column technique. Enfluents of pH, volume, flow rate, matrix components of solution and type, volume and concentration of elutionsolution were investigated for the element studied over the speciation and preconcentration. Thus, optimum conditions were determined for seperation and preconcentration of Tl (I) and Tl (III) species in the solution. This method was applied fort he determination of Thallium species in synthetic and river water samples. The method was also applied to the Cerified Reference Material containing trace Thallium element as river sediment sample for the purpose of method validation. Percentages of Thallium recoveries were calculated using CRM. Comparison of the results obtained from the experimental data were made using computer simulation program Minteqa2.

As a result, a new, simple, highly sensitive, selective and low cost spectrophotometric method has been developed to determine trace amounts of thallium species. In addition, it was found that both Tl (I) and Tl (III) species can be studied in a wide range of pH. Thus, the experimental results showed that Dowex Monosphere 550 A (OH) anion exchange resin can be used to separate Tl (I) and Tl (III) species. This developed method was applied to synthetic solutions, real sample solutions, and standard referans materials for thallium speciation and determination study.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Analitik kimya kalitatif ve kantitatif analiz olarak ikiye ayrılır. Maddenin türünün belirlenmesi kalitatif analiz, miktarının tayin edilmesi de kantitatif analiz olarak tanımlanmaktadır. Kantitatif analizler gravimetri, volumetri gibi klasik yöntemlerle veya aletli olarak yapılmaktadır. Enstrümental yöntemler klasik yöntemlere göre çok hassas olup, bu yöntemle düşük derişimdeki madde miktarları tayin edilebilir [1].

Eser analiz deyimi eser yani çok küçük miktardaki maddelerin saptanmasını açıklamaktadır. Bu eser madde örnek olarak ele alınan karışım içerisinde çok küçük düzeyde olmakla birlikte çoğu kez bu karışımın özelliğinde büyük etkinliğe sahiptir. Bu elementlerin vücutta son derece düşük miktarlarda bulunmalarına karşın, organizma için son derece önemli işlevleri vardır. O kadar ki, bu elementlerden herhangi birinin vücutta tümüyle yok olması, ölüme bile neden olabilmektedir [2].

Günümüzde enstrümental analizde kullanılan cihazlarda kaydedilen büyük gelişmelere rağmen, çok düşük konsantrasyondaki yani eser elementlerin direk olarak tayinleri oldukça zordur [2]. Atık su, cevher, tuz, alaşım gibi karışık yapıya sahip numunelerde eser element tayinlerinin, matriks etkisi ve analitin konsantrasyonunun çok düşük olmasından dolayı, hassas ve doğru olarak yapılması güçtür. Enstrümental olarak yapılan bir analiz işleminde, eser elementin sinyalinin matriksden dolayı artması ya da azalmasına matriks etkisi denir. Bu problemin çözümü için, eser elementin matriksten ayrılması sağlanarak daha basit bir ortama alınmalı ve konsantrasyonu artırılmalıdır. Eser elementin konsantrasyonunun artırılması işlemine zenginleştirme denir. Zenginleştirme ile eser elementin kısmen ya da tamamen matriks elementlerinden ayrılması sağlanır [3,4].

Eser elementlerin enstrümental analizinde bir ön işlem olarak yapılması gereken zenginleştirme işlemi; sorpsiyon, solvent ekstraksiyonu, çöktürme, flotasyon gibi

çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilir. Bunlardan sorpsiyon yöntemi basitliği, hızlılığı, büyük zenginleştirme katsayısından dolayı öteki yöntemlerden daha üstündür. Sorpsiyon çözeltide bulunan iyonların ya da moleküllerin katı madde (sorbent) üzerinde tutunması olarak tanımlanabilir. Sorbent olarak aktif karbon, iyon değıştiriciler ve şelat reçineleri kullanılır [5,6,7].

### 1.1. Kimyasal Türlenme

Kimyasal türlenme eser elementlerin belirlenmesinde çok sık kullanılan bir terimdir [8]. Kimyada türlenme terimi genellikle verilen bir matrikste farklı elementlerin atomlarının birikmesi veya bir elementin moleküler formlarına ilişkindir. Örneğin Tl (I) ve Tl (III) talyum elementi türleridir. Biyolojide türler kalıtsal karakterlere sahip olan organizma topluluğu anlamına gelir. Türlenme orijinal anlamı organizmadaki gelişim sürecini belirler. Kimyada bu terim çeşitli anlamlara sahiptir ve genel olarak hala kabul edilebilir bir anlamı yoktur. Bununla birlikte, bir örnekte eser elementin reaksiyona girmesi ve dönüşümü için bilim adamları tarafından kullanılmıştır. İşlevsel manada eser elementlerin belirlenme sürecinde kimyasal türlenme çok önemlidir. Çünkü her bir tür miktarıyla ve matriksteki özel türlerin oluşumu ile ilişkilidir [8-11].

Türlendirme;

- a) Oksidasyon sayısına göre
- b) Fraksiyonlarına göre
- c) Organo türlerine göre üç şekilde olmaktadır.

Talyum'daki tür tayinleri oldukça önemlidir ve son birkaç yıldır bu konuya ilgi giderek artmaktadır. Çünkü redoks hali onların özelliklerini ve zehirliliğini etkilemektedir. Böylece talyum içeriği ve onların türlenmesi önemlidir ve sistematik olarak kontrol edilmelidir. Talyum (III) kompleksi talyum (I) kompleksinden daha iyi kararlılık göstermesine rağmen Tl (I) iyonları sulu çözelti içinde daha karardır ve daha fazla biyolojik aktivasyon göstermektedir. Bundan

dolayı, elementin her redoks hali farklı biyolojik aktivite ve zehirlilik özelliği gösterir. Bu nedenle çevresel örneklerde talyum türleşmesi önemlidir [8,9,10].

## 1.2. Türleşme İçin Analitik Metotlar

Modern enstrümental tekniklerin geliştirilmesi ile birçok cihazlar eser seviyedeki türleşmelerin belirlenmesine olanak sağlamıştır. Bu aletsel metotların bir kısmı her bir türleşmenin doğrudan miktarının belirlenmesi için uygundur. AAS ve ICP-MS gibi hassas teknikler bir örnekte yalnızca elementin toplam konsantrasyonunu belirler. Fakat elementin her bir türleşmesini belirlemede bu teknikler için bir ayırma tekniği de sisteme ilave edilmelidir. Spektrometre ile kromatografinin birleşmesiyle oluşan bu metot hibrit teknik adını alır. Kromatografik teknikler analiz edilen türlere bağlı olan uygun bir tayin sistemi ile birlikte en popüler ayırma sistemleridir [12,13]. Akışa enjeksiyon analiz (FIA) kimyasal türleşme için çok faydalı bir metottur. Elektrokimyasal metotlar kimyasal türleşme için yaygın bir şekilde kullanılır. Bu metotlar bir türleşme yalnızca o anda ölçülebilir. Böylece türleşmenin toplam konsantrasyonunu elde etmek için yükseltgenme ve indirgenme işlemleri de yapılabilir. Bu metotların diğer bir dezavantajı ise matristeki diğer elementlerden kaynaklanan girişimlere karşı hassastırlar [8].

## 1.3. Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, elementel tayin sistemi olarak Alevli AAS ve ICP-MS kullanıldı. Bu tez çalışmasının amaçları:

- a) 1 ng/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda toksik özellik gösteren talyum türleşmelerinin daha hızlı bir şekilde tayin edilebilmesi için metot geliştirilmesi,
- b) Geliştirilen metodun gerçek örneklere (Sakarya nehir suyu gibi) uygulanması,
- c) Deneysel yolla elde edilen türleşmelerin bilgisayar programı yardımıyla (Minteqa2 Equilibrium Türleşme Modeli (version 1.50)) teorik simülasyonu yapılarak sonuçların karşılaştırılması,

- d) Geliştirilen metodun validasyonunun LGC Promochem Marka NCS-DC 73312 nolu CRM (Sertifikalı Referans Madde) maddesi ile sağlanması şeklinde sıralanabilir.

Analitik yöntemlere dayanan bu çalışma Sakarya nehrindeki talyum davranışını ve gelecek için de talyumun sistematik sonuçlarını ilk defa sunacaktır. Sakarya nehri sularında talyumun elde edilebilir hiçbir verisi yoktur ve bu çalışma bu boşluğu dolduracaktır. Kaldı ki Türkiye’de talyum türlenmesi üzerine de yapılan herhangi bir akademik çalışma ve yayına rastlanmamıştır. Çünkü Sakarya nehrinin bölge halkı için hem balıkçılıkta hem de tarımsal sulamada kullanılması neticesinde mikroorganizma ve canlılar yoluyla besin zincirine girip insanlara ulaştığı, bu açıdan Sakarya nehrindeki talyum profilinin çıkarılması önemlidir.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon tekniği ile çeşitli ticari reçineler (Amberlit IR-120 H<sup>+</sup> formulu (Fluka) reçine ve Dowex Monosphere 550 A (OH) (Sigma-Aldrich, Germany) anyon değiştirme reçinesi) kullanılarak Tl (I) ve Tl (III)’ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılma şartları incelendi. Bu amaçla bu iki türü (Tl (I) ve Tl (III)) içeren çözeltilere 0,5 M hidroklorik asit ilave edilerek Tl (III) kompleksleştirildi ve Dowex reçinesi ile dolu olan kolonda tutulması sağlandı. Kolon yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme ve türlendirme işlemlerinde, çözeltinin pH sı, hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi.

Elementlerin analizinde indüktif eşleşmiş plazma - kütle spektrometresi (ICP-MS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Yapılan çalışmalar sonunda, zenginleştirme ve türlendirme için belirlenen optimum şartlar sentetik çözeltilere ve Sakarya nehrinden alınan su örneklerine uygulanarak talyum türlerinin analiz çalışması yapıldı. Belirlenen yöntem aynı şekilde uygulanarak, eser miktarda talyum içeren ve standart referans madde olarak kullanılan bir sediment numunesinde talyum tayini ve sediment numunesindeki talyum türlenmesi yapılarak sonuçların güvenilirliği ve talyum (III) türünün % geri kazanımı hesaplandı.

Çalışmada ayrıca deneysel yolla elde edilen türlerin bilgisayar programı yardımıyla (minteqa2 (version 1.50) Equilibrium Türlenme Modeli) teorik simülasyonu yapılarak sonuçların karşılaştırılması yapıldı.

## **BÖLÜM 2. AĞIR METALLER VE TALYUM**

### **2.1. Ağır Metaller**

Eser analiz deyimi eser yani çok küçük miktardaki maddelerin saptanmasını açıklamaktadır. Bu eser madde örnek olarak ele alınan karışım içerisinde çok küçük düzeyde olmakla birlikte çoğu kez bu karışımın özelliğinde büyük etkinliğe sahiptir. Bu terim kimi zaman mikro ya da ultramikro analiz veya hacminin çok küçük olduğu anlamını taşımaktadır [14,15]. Çeşitli çevresel örneklerde bu iyonların derişimlerinin belirlenmesi çevre kirliliğine yönelik çalışmaların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Su, toprak, sediment gibi ortamlarda ağır metal tayini de önemli bir yer tutar. Metallerin zehir etkisi, inorganik formlarından başka kimyasal yapılarına da bağlıdır [14,15].

Günümüzde organik, inorganik ve organometalik maddelerin eser düzeylerinin çevre klinik örneklerde izlenmesi oldukça önem kazanmıştır. Bunun yanı sıra ürün kalitesinin artırılmasında ve ürün alım ve satımında denetim mekanizmalarında da eser analiz önemli bir rol oynamaktadır [14,15].

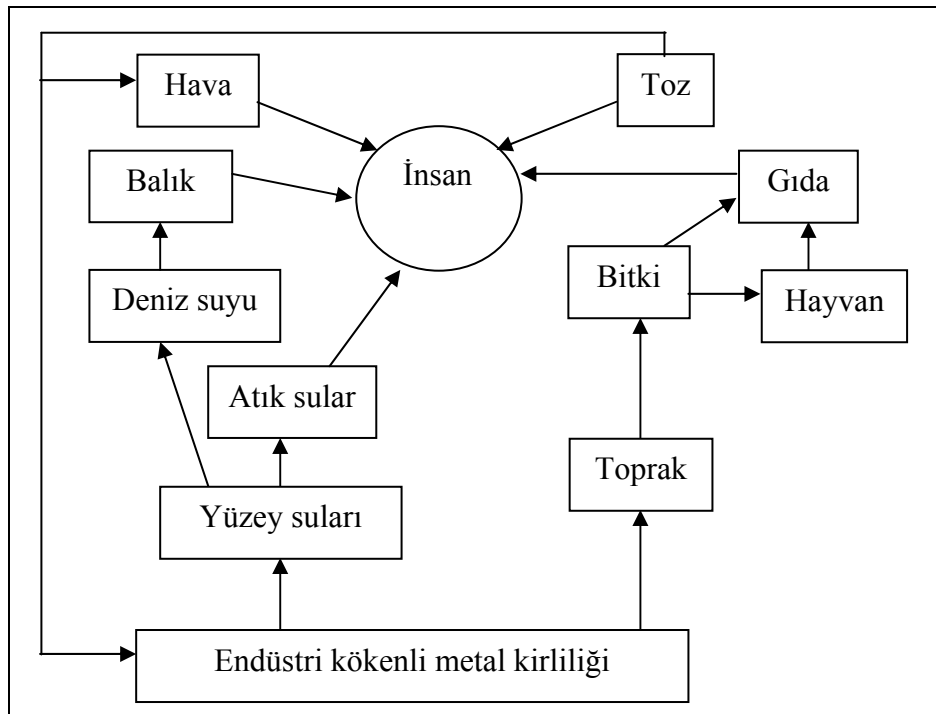
Çevremizde bulunabilen ağır metaller hem doğal hem de insan kaynaklıdır. Sanayi devrimi öncesi madenler ve volkanlar en önemli kirlilik kaynaklarını oluştururken, 19. yüzyıldaki sanayi devrimi ile başlayan teknolojik alandaki ilerlemeler dünyamızı çevre kirliliği sorunları açısından kritik bir noktaya getirmiştir. Sanayileşme ve kentleşmenin artışı, havada, suda ve toprakta kirlenmenin artışına yol açmış ve bu kirlilik günümüzde kimi bölgelerde biyolojik tolerans sınırlarını aşmıştır [14,15].

Ağır metal doğal sistemlerde ortaya çıkan bir grup elementi ifade edebildiği gibi, organizmalar tarafından az miktarda alınan fakat onların beslenmesi için önemli olan elementler olarak da tanımlanmaktadır. Genel olarak ağır metal doğal ve bozulan

sistemlerde düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmalara zehirli etkisi olan elementler olarak tanımlanır [14,16].

Ağır metallerin doğal kökenli kaynaklarının başında toprak ana maddesi gelir. Önemli bir diğer kaynak ise metal sanayiidir. Çeşitli madenlerin çıkarılmasından işletilmesine kadar olan bütün kademelerde atmosfere belli oranlarda Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Mn verilmektedir. Kömür atıkları, ticari gübreler, tarımda kullanılan pestisitler, endüstriyel atık sular, kanalizasyon atıkları, hayvansal atıklar, trafik kökenli atıklar da diğer ağır metal kaynaklarını oluşturur (Şekil 2.1.).

Ağır metalleri zehirlilik derecesi ve canlı bünyedeki işlevlerine göre sınıflandırabiliriz. Bilinen en ağır metaller kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve cıvadır (Hg) [14,16,17].



Şekil 2.1. Ağır metallerin insan ile etkileşim yolları

İkinci grup metaller arsenik (As), bizmut (Bi), indiyum (In), antimon (Sb) ve talyum (Tl) insan bünyesine biyokimyasal açıdan gerekli değildir ve ancak diğer kimi biyokimyasal sistemlerde eser düzeyleri tolere edilebilir [14].

Üçüncü grup metaller ise biyokimyasal olarak gerekli metallerdir. Bunlar bakır (Cu), çinko (Zn), kobalt (Co), nikel (Ni), vanadyum (V), selenyum (Se), krom (Cr) ve demirdir (Fe). Bununla birlikte bu metaller belli derişim düzeyinin üzerinde zehirli konuma gelmektedirler. Bu grup elementlerden Ni, Cr, Cu ve Se nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki göstermektedirler [14,16,17].

Ağır metallerin zehirli etkisi biyolojik bünyede bozunmaya uğramayıp, biriktikleri için giderek etkin hale gelir. Özellikle beyin ve karaciğer gibi yaşamsal organlarda ve kemiklerde birikime uğrarlar [14,16,17]. Ağır metallerin biyolojik sistem üzerine etkileri metalin yükseltgenme basamağına ve kimyasal yapısına bağımlıdır.

## 2.2. Talyum

Talyum 1861’de Sir William Crookes adlı bir İngiliz tarafından keşfedilmiş [17,18] ve 1862’de Lamy adlı bir Fransız tarafından izole edilmiştir [17,19]. Çok reaktif bir metal olan talyum, 20 °C’de havada yavaş yavaş oksitlenerek talyum (I) oksit ve talyum (III) oksite dönüşürken ısıtma esnasında bu durum daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle talyum benzin, gaz yağı ve gliserin içerisinde saklanır [20-25].

### 2.2.1. Talyumun kimyasal özellikleri

#### a) Kabuk modeli





- İyonik yarıçap :  $1,5A^\circ$
- Doldurulan orbital :  $6p^1$
- Elektron sayıları : 81
- Nötron sayıları : 123
- Proton sayıları : 81
- Valans elektronları :  $6s^2 p^1$

b) Nokta modeli



- Valans elektron potansiyeli (-eV) : 9,6

### 2.2.2. Talyumun fiziksel özellikleri

- Ortalama Atomik Kütle : 204,38
- Kaynama Noktası : 1746 K
- Boyca Genleşme Katsayısı ( $cm / ^\circ C (0 ^\circ C)$ ) : 0,000028
- İletkenlik
  - Elektrik :  $0,0617 \cdot 10^6 / cm \Omega$
  - Isı : 0,461 W/cm K
- Yoğunluk : 11,85 g/mL
- Niteliği : Gümüşümsü beyaz renk geçiş metali

Tablo 2.1. Bazı inorganik talyum bileşiklerinin fiziksel özellikleri [18,26]

Bileşik	Formülü	Çözünürlük g/L (20°C)	Çözünürlük çarpımı Kçç	Sıcaklık (°C)	
				Erime Noktası	Kaynama Noktası
Talyum (I) bromür	TlBr	0,48	$2,6 \times 10^{-6}$	480	815
Talyum (I) bromat	TlBrO <sub>3</sub>		$1,10 \times 10^{-4}$		
Talyum (I) karbonat	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52,3		273	
Talyum (I) klorür	TlCl	3,4	$1,5 \times 10^{-4}$	430	720
Talyum (III) klorür	TlCl <sub>3</sub>	826		37	
Talyum (I) kromat	Tl <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		$8,67 \times 10^{-13}$		
Talyum (I) ferrosiyanat	Tl <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>6</sub>	3,7	$3,8 \times 10^{-14}$		
Talyum (I) florür	TlF	786		327	655
Talyum (I) hidroksit	TlOH	350		139	
Talyum (III) hidroksit	Tl(OH) <sub>3</sub>		$1,68 \times 10^{-44}$		
Talyum (I) iyodür	TlI	0,06	$3,6 \times 10^{-8}$	440	823
Talyum (I) iyodat	TlIO <sub>3</sub>		$3,12 \times 10^{-6}$		
Talyum (I) nitrat	TlNO <sub>3</sub>	86,7		206	430
Talyum (I) oksalat	Tl <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,3	$1,57 \times 10^{-4}$		
Talyum (I) oksit	Tl <sub>2</sub> O			300	1080
Talyum (III) oksit	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			717	875
Talyum (I) fosfat	Tl <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5.0	$6.6 \times 10^{-9}$		
Talyum (I) sülfid	Tl <sub>2</sub> S				
Talyum (I) sülfat	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46.4		632	

Tablo 2.2 Talyum'un a) ait kimyasal, fiziksel, nükleer ve elektron kabuk özellikleri [21]

<b>Tl</b>		<b>Atom numarası : 81</b>	<b>Atom numarası : 81</b>																																																												
<b>Kimyasal Özellikler</b>		<b>Talyum</b>																																																													
<p><b>Yumuşak ve gürültü eni renkte metal.</b> Rutbet ve buharla TlOH oluşturmak üzere reaksiyona girer. HNO<sub>3</sub> ile lüti bir şekilde reaksiyon verir. Zehirliği yüzünden çok az kullanılmaktadır. Fakat hala özel cam yapımında kullanılmaktadır.</p> <p><b>Yarıyapırm :</b> Tl<sup>+</sup> 149, Tl<sup>3+</sup> 105; atomik 170,4 (α form), kovalent 155</p> <p><b>Ektronegatiflik :</b> 1.62 (Pauling birimine göre) 2.25 (Sanderson elektronegativitesine göre)</p> <p><b>Etkin nükleer yarı :</b> 5,00 (Slater); 12,25 (Clementi); 13,30 (Froese-Fischer)</p>		<p>1861 yılında İngiltere Londrada W. Crookes tarafından keşfedilmiştir.</p> <p>1862 yılında C.-A. Lamy tarafından Fransa / Paris'te izole edilmiştir.</p> <p><b>Atom numarası :</b> 81</p> <p><b>Termal nötron yalıtılması :</b> 3.4 ± 0.5</p> <p><b>İzotop sayısı (nükleer izomerler) :</b> 28</p> <p><b>İzotop kitile arabığı :</b> 191? 210</p>																																																													
<p><b>Standart indirgenme potansiyeli E°/V</b></p> <table border="1"> <tr> <td>Tl<sup>3+</sup>/Tl</td> <td>0.77</td> </tr> <tr> <td>Tl<sup>+</sup>/Tl</td> <td>-0.3345</td> </tr> <tr> <td>Tl<sup>3+</sup>/Tl<sup>+</sup></td> <td>0</td> </tr> </table>		Tl <sup>3+</sup> /Tl	0.77	Tl <sup>+</sup> /Tl	-0.3345	Tl <sup>3+</sup> /Tl <sup>+</sup>	0	<p><b>Anahar izotoplar</b></p> <table border="1"> <tr> <th>Çalınma</th> <th>Atomik Kütle</th> <th>Doğal Bül (%)</th> <th>Yarıyapım T<sub>1/2</sub></th> <th>Boruma (alk ve saygı, MeV)</th> <th>Yükseklik</th> <th>Elektron kabuk</th> </tr> <tr> <td><sup>203</sup>Tl</td> <td>202.9723</td> <td>29.524</td> <td>İstabil</td> <td></td> <td>5</td> <td>5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup></td> </tr> <tr> <td><sup>205</sup>Tl</td> <td>204.9745</td> <td>70.474</td> <td>İstabil</td> <td>β (0.743), EC</td> <td>2</td> <td>5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup></td> </tr> <tr> <td><sup>207</sup>Tl</td> <td></td> <td>0.002</td> <td>3.102a</td> <td>β (4.594), γ</td> <td>5</td> <td>5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup></td> </tr> </table>		Çalınma	Atomik Kütle	Doğal Bül (%)	Yarıyapım T <sub>1/2</sub>	Boruma (alk ve saygı, MeV)	Yükseklik	Elektron kabuk	<sup>203</sup> Tl	202.9723	29.524	İstabil		5	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>205</sup> Tl	204.9745	70.474	İstabil	β (0.743), EC	2	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	<sup>207</sup> Tl		0.002	3.102a	β (4.594), γ	5	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>																										
Tl <sup>3+</sup> /Tl	0.77																																																														
Tl <sup>+</sup> /Tl	-0.3345																																																														
Tl <sup>3+</sup> /Tl <sup>+</sup>	0																																																														
Çalınma	Atomik Kütle	Doğal Bül (%)	Yarıyapım T <sub>1/2</sub>	Boruma (alk ve saygı, MeV)	Yükseklik	Elektron kabuk																																																									
<sup>203</sup> Tl	202.9723	29.524	İstabil		5	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>																																																									
<sup>205</sup> Tl	204.9745	70.474	İstabil	β (0.743), EC	2	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>																																																									
<sup>207</sup> Tl		0.002	3.102a	β (4.594), γ	5	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>																																																									
<p><b>Elektron kabuk</b></p> <table border="1"> <tr> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> </tr> <tr> <td>1s<sup>2</sup></td> <td>2s<sup>2</sup></td> <td>3s<sup>2</sup></td> <td>4s<sup>2</sup></td> <td>5s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>2p<sup>6</sup></td> <td>3p<sup>6</sup></td> <td>4p<sup>6</sup></td> <td>5p<sup>6</sup></td> <td>6s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>3d<sup>10</sup></td> <td>4d<sup>10</sup></td> <td>5d<sup>10</sup></td> <td>6d<sup>10</sup></td> <td>7s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>4f<sup>14</sup></td> <td>5f<sup>14</sup></td> <td>6f<sup>14</sup></td> <td>7f<sup>14</sup></td> <td>8s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>5g<sup>14</sup></td> <td>6g<sup>14</sup></td> <td>7g<sup>14</sup></td> <td>8g<sup>14</sup></td> <td>9s<sup>2</sup></td> </tr> </table>		Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3p <sup>6</sup>	4p <sup>6</sup>	5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup>	5d <sup>10</sup>	6d <sup>10</sup>	7s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	5f <sup>14</sup>	6f <sup>14</sup>	7f <sup>14</sup>	8s <sup>2</sup>	5g <sup>14</sup>	6g <sup>14</sup>	7g <sup>14</sup>	8g <sup>14</sup>	9s <sup>2</sup>	<p><b>NMR</b></p> <table border="1"> <tr> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> <th>Elektron kabuk</th> </tr> <tr> <td>1s<sup>2</sup></td> <td>2s<sup>2</sup></td> <td>3s<sup>2</sup></td> <td>4s<sup>2</sup></td> <td>5s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>2p<sup>6</sup></td> <td>3p<sup>6</sup></td> <td>4p<sup>6</sup></td> <td>5p<sup>6</sup></td> <td>6s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>3d<sup>10</sup></td> <td>4d<sup>10</sup></td> <td>5d<sup>10</sup></td> <td>6d<sup>10</sup></td> <td>7s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>4f<sup>14</sup></td> <td>5f<sup>14</sup></td> <td>6f<sup>14</sup></td> <td>7f<sup>14</sup></td> <td>8s<sup>2</sup></td> </tr> <tr> <td>5g<sup>14</sup></td> <td>6g<sup>14</sup></td> <td>7g<sup>14</sup></td> <td>8g<sup>14</sup></td> <td>9s<sup>2</sup></td> </tr> </table>		Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>	2p <sup>6</sup>	3p <sup>6</sup>	4p <sup>6</sup>	5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup>	5d <sup>10</sup>	6d <sup>10</sup>	7s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	5f <sup>14</sup>	6f <sup>14</sup>	7f <sup>14</sup>	8s <sup>2</sup>	5g <sup>14</sup>	6g <sup>14</sup>	7g <sup>14</sup>	8g <sup>14</sup>	9s <sup>2</sup>
Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk																																																											
1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>																																																											
2p <sup>6</sup>	3p <sup>6</sup>	4p <sup>6</sup>	5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup>																																																											
3d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup>	5d <sup>10</sup>	6d <sup>10</sup>	7s <sup>2</sup>																																																											
4f <sup>14</sup>	5f <sup>14</sup>	6f <sup>14</sup>	7f <sup>14</sup>	8s <sup>2</sup>																																																											
5g <sup>14</sup>	6g <sup>14</sup>	7g <sup>14</sup>	8g <sup>14</sup>	9s <sup>2</sup>																																																											
Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk	Elektron kabuk																																																											
1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup>	5s <sup>2</sup>																																																											
2p <sup>6</sup>	3p <sup>6</sup>	4p <sup>6</sup>	5p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup>																																																											
3d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup>	5d <sup>10</sup>	6d <sup>10</sup>	7s <sup>2</sup>																																																											
4f <sup>14</sup>	5f <sup>14</sup>	6f <sup>14</sup>	7f <sup>14</sup>	8s <sup>2</sup>																																																											
5g <sup>14</sup>	6g <sup>14</sup>	7g <sup>14</sup>	8g <sup>14</sup>	9s <sup>2</sup>																																																											
<p><b>Erime noktası/K :</b> 576,7</p> <p><b>Kaynama noktası/K :</b> 1730</p> <p><b>H<sub>2</sub>O'daki çözünürlüğü/g/100g :</b> 4,31</p> <p><b>H<sub>2</sub>O'daki çözünürlüğü/g/100g :</b> 166,1</p>		<p><b>Temel hal elektron konfigürasyonu :</b> [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup></p> <p><b>Sevkiyet :</b> 3</p> <p><b>Elektron ilgisi (M<sup>+</sup> M<sup>0</sup>/g mol<sup>-1</sup>) :</b> 30</p> <p><b>İyonlaşma enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>) :</b></p> <table border="1"> <tr> <td>1. M<sup>+</sup> M<sup>0</sup></td> <td>589,5</td> </tr> <tr> <td>2. M<sup>2+</sup> M<sup>+</sup></td> <td>1971,0</td> </tr> <tr> <td>3. M<sup>3+</sup> M<sup>2+</sup></td> <td>3876</td> </tr> <tr> <td>4. M<sup>4+</sup> M<sup>3+</sup></td> <td>4800</td> </tr> <tr> <td>5. M<sup>5+</sup> M<sup>4+</sup></td> <td>6100</td> </tr> <tr> <td>10. M<sup>10+</sup> M<sup>9+</sup></td> <td>11400</td> </tr> </table>		1. M <sup>+</sup> M <sup>0</sup>	589,5	2. M <sup>2+</sup> M <sup>+</sup>	1971,0	3. M <sup>3+</sup> M <sup>2+</sup>	3876	4. M <sup>4+</sup> M <sup>3+</sup>	4800	5. M <sup>5+</sup> M <sup>4+</sup>	6100	10. M <sup>10+</sup> M <sup>9+</sup>	11400																																																
1. M <sup>+</sup> M <sup>0</sup>	589,5																																																														
2. M <sup>2+</sup> M <sup>+</sup>	1971,0																																																														
3. M <sup>3+</sup> M <sup>2+</sup>	3876																																																														
4. M <sup>4+</sup> M <sup>3+</sup>	4800																																																														
5. M <sup>5+</sup> M <sup>4+</sup>	6100																																																														
10. M <sup>10+</sup> M <sup>9+</sup>	11400																																																														
<p><b>Termodinamik özellikler (298,15 K, 0,1 MPa)</b></p> <table border="1"> <tr> <th>Hal</th> <th>H°/kJ mol<sup>-1</sup></th> <th>G°/kJ mol<sup>-1</sup></th> <th>S°/J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup></th> <th>C<sub>p</sub>/J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup></th> </tr> <tr> <td>Katı</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>64,18</td> <td>26,32</td> </tr> <tr> <td>Sıvı</td> <td>182,21</td> <td>147,41</td> <td>180,963</td> <td>20,786</td> </tr> </table>		Hal	H°/kJ mol <sup>-1</sup>	G°/kJ mol <sup>-1</sup>	S°/J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> /J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Katı	0	0	64,18	26,32	Sıvı	182,21	147,41	180,963	20,786	<p><b>Elektron Kabuk Özellikleri</b></p>																																														
Hal	H°/kJ mol <sup>-1</sup>	G°/kJ mol <sup>-1</sup>	S°/J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	C <sub>p</sub> /J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>																																																											
Katı	0	0	64,18	26,32																																																											
Sıvı	182,21	147,41	180,963	20,786																																																											
<p><b>Fiziksel Özellikler</b></p> <p><b>Yoğunluk/g cm<sup>-3</sup> :</b> 11830 (293 K)</p> <p><b>Termal iletkenlik/W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> :</b> 46,1 (300 K)</p> <p><b>Elektriksel direnç/Ω m :</b> 18,0 x 10<sup>-8</sup> (273K)</p> <p><b>Kitle manyetik hassasiyeti/g m<sup>-3</sup> :</b> 5,13 x 10<sup>10</sup></p> <p><b>Molar hacim/cm<sup>3</sup> :</b> 17,24</p> <p><b>Doğrusal genleşme katsayısı/K<sup>-1</sup> :</b> 28 x 10<sup>-6</sup></p> <p><b>Yüzey gerilimi (hücre boyutları/pm), boyutluk gerilimi :</b></p> <p>α-Tl hegzagonal (a=345,6, c=552,5), P6<sub>3</sub>/mmc</p> <p>β-Tl kübik (a=388,2), Im3m</p> <p>γ-Tl f.c.c. (a=483,1), Fm3m</p> <p>T<sub>α/β</sub> β=505 K</p> <p><b>X-Ray Değeri/K<sub>α</sub> K<sub>β</sub> absorpsiyon katsayıları (μ<sub>0</sub>/cm<sup>2</sup>) :</b> CuK<sub>α</sub> 224 MoK<sub>α</sub> 119</p>																																																															

### 2.3. Talyum Kimyası

Talyumun elektronik konfigürasyonu  $6s^2 6p^1$ 'dir. Talyumun +1 ve +3 olmak üzere iki farklı oksidasyon hali vardır. Böylece Tl (I) ve Tl (III) ilişkisi talyumun kimyasal baskın bir özelliğidir. Talyum (I) iyonları, potasyum permanganat, potasyum bikromat, klor, brom ve kral suyuyla (3:1 HCl: HNO<sub>3</sub>) talyum (III) haline yükseltgenir.

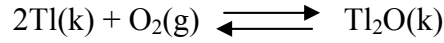
Talyumun biyolojik rolü bilinmemesi ile birlikte vücut için gerekli olmayan zehirli bir elementtir. 1 µg/L'den daha az konsantrasyonlardaki örneklerde tehlike oluşturmamaktadır. Amerika Çevre Koruma Bakanlığı talyumu öncelikli kirleticiler olarak oldukça zehirli element olarak listelemiştir. Talyum bileşikleri de oldukça zehirli olarak bilinir. Talyum bileşiklerinin küçük dozları (8 mg Tl (I)/kg) yüksek zehirliliği ile vücuttaki deri üzerindeki bir mikrobun ve diğer deri enfeksiyonlarının tedavisinde insanları öldürmesi nedeniyle kullanımı durdurulmuştur [17,26]

Yerkabuğunda talyum konsantrasyonu 1-3 mg/L civarında olup en sık rastlanan 58. element olarak bilinmektedir [27,28]. Talyum doğada sülfürlü ve alkali metallerin yer aldığı cevherlerde ve deniz suyunda da bulunmaktadır [26,28-31]. Talyum ile kirlenmiş bölgelerde konsantrasyonlar; havada <1 ng/m<sup>3</sup>, suda <1 µg/litre, sudaki çökeltilerde <1 mg/kg'dır. Bitki ve hayvan kaynaklı besinler, <1 mg/kg (kuru ağırlık) talyum içermektedirler. Dolayısıyla, insanlar tarafından alınan besinlerde talyumun ortalama 5 µg/gün'den az olduğu görülmektedir. Solunum sistemiyle alınımı ise <0,005 µg Tl/gün'dür [32,33].

#### 2.3.1. Talyumun reaksiyonları

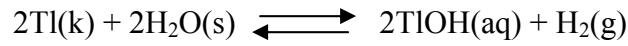
##### a) Hava ile reaksiyonu

Talyum metali kesildiği zaman havada çok yavaş bir şekilde matlaşarak yüzeyi gri oksit tabakası ile kaplanır. Bu oksit tabakası metalin hava ile etkileşmesine engel olur. Oksijen ile beraber ısıtılması sonucunda zehirli talyum(I) oksit bileşiğini oluşturur [32].



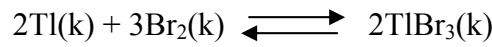
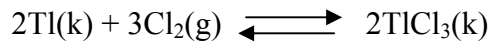
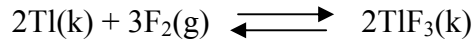
b) Su ile reaksiyonu

Talyum metali havadaki nem nedeni ile matlaşır. Suda çözünerek zehirli talyum (I) hidroksit çözeltisini oluşturur [32].



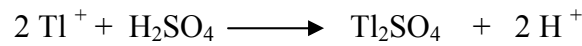
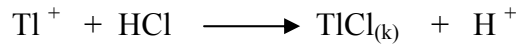
c) Halojenler ile reaksiyonu

Talyum metali halojenlerle reaksiyona girerek zehirli talyum(III) halojenürlerini oluşturur [32].



d) Asit ile reaksiyonu

Talyum metali seyreltik sülfürik asit ve hidroklorik asit içerisinde yavaşça çözünür [32].



### 2.3.2. Metalik talyum kimyası

Metalik talyum, kuru oksijen veya azot yada oksijen içermeyen suda dengededir. Nemsiz bir ortam ve oda sıcaklığında talyum oksitin gri filme dönüşümüyle oksitlenme hızlıca gerçekleşir, bu ise 100 °C'de kahverengi  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  oluşmasına neden olur. Oda sıcaklığında oksijenle reaksiyona giren talyum her iki oksiti de verir. Oksijen içeren su hızlı bir şekilde metal hidroksite ( $\text{TlOH}$ ) oksitlenir [20]. Talyum

bazik çözeltilerle reaksiyona girmez. Mineral asitleri, özellikle sülfürik asit ve nitrik asit talyum metalini çözebilir.

### 2.3.3. Talyumun etkileri

#### 2.3.3.1. Talyumun zehirliliği

İnsan vücudu talyumu deri, solunum ve sindirim yollarıyla çok etkili bir şekilde alır. Talyum zehirlenmesine çoğunlukla büyük miktarlarda talyum sülfat içeren fare zehrinin kazara alınması sebep olur. Bunun sonucunda karın ağrısı görülür ve sinir sistemi tahrip olur. Bazı durumlarda tahrip geri dönülemez boyutlara ulaşır ve ölümle sonuçlanabilir. Talyum zehirlenmesine maruz kalan ve hayatını devam ettirebilen bir insanda titreme, felç olma, davranış bozuklukları gibi kalıcı sinir sistemi rahatsızlıkları görülebilir [31,33,34]. Talyum vücuttan idrar ile birlikte atılmaktadır. Bütün vücut ağırlığının yalnız % 3'ü idrar ile atılır. Talyum'un vücutta birikmesiyle kronik etkiler görülür. Bunlar yorgunluk, baş ağrısı, depresyon, iştah kapanması, ayak ağrıları, saç dökülmesi ve dikkat dağınımasıdır. Talyumun yüksek toksitesinden dolayı ciddi zararlara sebep olduğu ortaya konulmuştur (Örneğin saç kaybı, sinirsel hastalıklar, görme kaybı ve büyüme gerilemesi gibi). Ayrıca talyum zehirlenmelerinden dolayı sinir ve eklem ağrıları da görülür.

Talyum; civa, kadmiyum, kurşun, bakır ya da çinko'dan daha zehirlidir. Talyum (I) omurgasız canlı hayvanlarda ve bitkilerde kadmiyum'dan 100 kat daha zehirlidir. Bunlar talyum'un gıda yoluyla alınması sonucu oluşur. Bununla beraber, gıda kaynaklı talyum zehirliliği çok nadirdir ve neredeyse tamamına yakını çevresel kaynaklıdır [31,32,33].

Tl<sup>+</sup> iyonları kolaylıkla sindirim sisteminde emilir ve buradan çeşitli dokulara dağılarak böbrekler, miyokart, testis, tükürük bezleri, bağırsak, iskelet kasları, tiroid bezleri ve böbreküstü bezlerinde yüksek konsantrasyonlarda birikirler. Solunum yoluyla talyum içeren tozların alınımı zehirlilik etkisini artırır. Deri yoluyla emilimi özellikle talyum içeren merhem kullanımından sonra mümkün olmaktadır. Kuvvetli akut zehirlenmeden sonra Tl (I) iyonları dışkı yoluyla atılır. Bağırsak-karaciğer

sirkülasyonu ile boşaltımın yarılanma ömrü 1,7 ile 30 gün arasında değişmektedir. [31-36].

Yetişkinler için talyum tuzlarının ortalama öldürücü dozu 1 g (10-15 mg/kg vücut ağırlığı)'dır. Terapi görülmediğinde, bu ortalama doz, 10-12 gün içinde ölüme sebebiyet verir. Kanda düşük seviyelerde talyumun bulunması talyumlu ortama maruz kalındığının belirtisidir. Fakat bundan zehirlenme derecesi hakkında sonuç çıkarılamaz. Ancak, 300 µg/L kan veya 100 µg/L idrar (etki altında kalmamış bir insan idrarındaki ortalama değer 0,3 µg/L'dir) üzerindeki seviyelerde şiddetli zehirlenme görülür [31-35]. Talyum tuzları iç salgı bezlerini ve özellikle sinir sistemini bozarak sindirim sisteminde, hareket ve duyu sinirlerinde rahatsızlık oluşturur ve davranışta ağır bozukluklara neden olur.

Talyumun toksikolojik önemi, bazı inorganik ve organik tuzlar (TlCl, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve TlCH<sub>3</sub>COO gibi) için sınırlandırılmıştır. Elementel talyumun zehirlilik etkisi bu tuzlarla karşılaştırıldığında daha nadiren gözlenir. Civaya benzer olan bir durumu vardır. Tl (III) doğada mikrobiyal faaliyet ile metil-bileşikler haline dönüşerek potansiyel tehlike yaratır [36-40].

Hayvanlarda talyum zehirlenmesi:

Talyumun kemirgen öldürücü olarak yaygın kullanımı ile büyük sayılarda köpek, kedi, porsuk, yabani sansar ve kızıl tilkinin ölümüne neden olduğu ve yüksek talyum içerikli sebze yetiştirilmesi ile çiftlik hayvanlarında geniş çapta zehirlenmelere neden olduğu gözlenmiştir [31,33]. Zehirliliğinden dolayı kemirgen öldürücü olarak da kullanılan Talyum birçok ülkede yasaklanmıştır. Smith ve Carson'a göre talyum sağlığa zararlı olarak cinsel davranışı ve memelilerin üreme organlarını etkilemektedir. Küçük miktarlarda talyumun devamlı olarak yenmesi ile yapılan hayvanlar üzerindeki deneyler sinir hücrelerinin mitokondrial sistemindeki zarar ve değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Küçük miktarlardaki kronik talyum zehirlenmesi hakkında çok az şey bilinmektedir [31,33,34].

Tablo 2.3. Laboratuvar hayvanlarının talyum üzerindeki öldürücü verilerin özeti [18,26]

<b>Tür/Cinsiyet</b>	<b>Verilme şekli</b>	<b>Bileşik</b>	<b>LD<sub>50</sub> (mg Tl/kg)</b>
Fare/E	Ağızdan	TlCl	20
Fare/E	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18
Fare/E	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19
Fare/E	Ağızdan	TlNO <sub>3</sub>	25
Sıçan/D	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
Sıçan/E	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16
Sıçan/D	Ağızdan	TlCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	32
Domuz/D	Ağızdan	TlCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	12
Tavşan/D	Ağızdan	TlCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	19
Tavşan/E	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
Köpek/E	Ağızdan	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30

İnsanlarda talyum zehirlenmesi:

a) Aktif zehirlilik

Büyük miktarda talyuma kısa süre içinde maruz kalan insanlarda yapılan çalışmalar kusma, ishal, geçici saç dökülmesi ve sinir sistemi, akciğer, kalp, karaciğer ve böbrekler üzerine olan etkisini rapor edilmiştir. Düşük seviyede talyumun uzun süre yenmesinden ne gibi etkiler olduğu bilinmemektedir. İnsanlarda bilinen aktif talyum zehirlenmeleri mide ve bağırsak iltihabı, sinir sisteminde rahatsızlık ve saç dökülmesidir [31-35].

b) Kronik zehirlilik

350 yıllık madencilik tarihi ile Langmuchang Tl-Hg birikimi birçok insanın dünyada benzeri bilinmeyen bir derece ile kronik talyum zehirlenmesinden acı çekmesine neden olmuştur. Talyum zehirlenmesinin en önemli semptomları iştahsızlık, baş ağrısı, karında, üst kollarda ve uyluklarda hatta bütün vücutta ağrılar şeklinde



oluşmaktadır. Uç durumlarda kellik, körlük ve hatta ölümle de sonuçlanabilir. Kadınlarda adet düzensizliği, erkeklerde iktidarsızlık ve cinsellik iç güdüsü eksikliği etkilerini gösterebilir [31-35].

Sularda talyum zehirliliği ve etkisi:

Nriagu'nun 2003 yılında yapmış olduğu çalışmada Tl (III) iyonlarının sucul ortamlarda kadmiyum iyonlarından yaklaşık 34.000 kez daha zehirli olduğunu göstermiştir. Göl balıklarında yüksek düzeyde talyum varlığı sucul beslenme zincirinde bu elementin biyoakümülyasyon ile birikmesi sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu aynı zamanda balık ile beslenen gıda zinciri üyeleri için potansiyel bir risk oluşturmaktadır. Talyum tuzları ABD federal su kirliliği kontrolü anlaşmasında tehlikeli maddeler sınıfında yer almaktadır. Ayrıca ABD ile Kanada arasında Great Lakes su kalite anlaşması çerçevesinde öncelikli kirletici olarak sınıflandırılmıştır. Özellikle içme suyu amaçlı yüzey sularında yüksek düzeyde talyum bulunması insan sağlığına doğrudan tehdit oluşturmaktadır. Buna ilaveten toprak ve tahıllar üzerine oluşturduğu kirlilik de söz konusudur. Talyum; civa, kadmiyum, bakır, kurşun ve çinkodan daha zehirlidir. Talyumun sucul zehirliliği suyun sertliğinden ve hümitik asit derişiminden etkilenmez [18,19,29].

### 2.3.3.2. Talyumun kullanımı

İnsanlar tarafından çok yoğun olarak kullanılmamaktadır. Kükürt, selenyum ya da arsenik ile oluşturduğu bileşikler, 125-150 °C arası sıcaklıklarda sıvı hale geçen camların yapımında kullanılır. Bu camlar, oda sıcaklığında normal cama benzer özellikler gösterir. Talyumun bir diğer kullanımı da, belirli deri enfeksiyonlarının tedavisindedir. Ancak, tedavi açısından olumlu özelliği ve zehirli etkisi arasında çok dar bir aralık olması nedeniyle, bu kullanımı oldukça sınırlıdır. Talyumun endüstriyel olarak çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır: optik camların üretiminde, yarı iletkenlerde, bazı alaşımlarda, düşük-sıcaklık termometrelerinde, devre anahtarlarında (şalter), kimya endüstrisinde, katalitik proseslerde ve yeşil havai fişeklerde kullanılır [18,20-22,32]. Talyum (I) oksit, kırılma indisi yüksek camların üretiminde, güneş gözlüklerinin yapımında ve gama ışıması detektörlerinde

kullanılır. Kokusu ve tadı olmayan talyum (I) sülfat, kemirgen ve karınca öldürücü olarak kullanılır. Ancak, mesleki maruz kalmanın taşıdığı sağlık riskleri sebebiyle talyum (I) sülfatın bazı ülkelerde kullanımı yasaklanmıştır. Talyum (I) sülfat elektrik iletkenliği nedeniyle ışığı infrared ışığına dönüştürür. Buda fotosellerin yapımında kullanılır. Dünyada bazı bölgelerde talyum, kemirgen hayvan öldürücü ilaçlarda kullanıldığı gibi sigara dumanında da bulunmuştur. Kızılötesi ışığa maruz kaldığında elektrik iletkenliğinin değişmesi nedeniyle güneş gözlüklerinde kullanılır. Talyum (I) bromür-iyodür kristalleri de kızılötesi optik malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca klinik fotoğraflamada talyum izotopları kullanılmaktadır. Talyum sülfür kızılaltı ışınım için ısı elektrik fotosellerin yapımında kullanılır. Talyum halojenürler ise kızılaltı ışınları geçiren ince lamellerin, prizmaların ve ince camların yapısına katılır [18,20-22,32].

Talyumun diğer kullanımları pigmentler, boyalar, deri ve ağaçların mantar ve bakterilere karşı doyurulması ile minerolojik ayırmadaki kullanımını içermektedir. Talyum iyonları çok iyi derecede nükleer manyetik etki göstermektedir ve alkali metallerin özellikle  $K^+$  ve  $Na^+$ 'nın biyolojik fonksiyonlarını örnek almak için prob olarak kullanılmıştır [18,20-22,32].

Saf talyum, kötü mekanik özellikleri ve oksitlenme eğiliminin yüksek olması sebebiyle doğrudan kullanıma uygun değildir [28].

Talyum ve tuzlarının diğer kullanım alanları ise; taklit mücevherat, seramik yarı iletken ve yüksek reaktif bir indekse dayalı optik lenslerdedir. Polimerizasyon ve epoksidasyon için talyum tuzları hidrokarbonların ve olefinlerin oksidasyonu için de kullanılır. Talyum genellikle alaşımlarda elektronik aletlerde ve özel camlarda kullanılır. Talyumun en büyük kullanımı özelleştirilmiş elektronik araştırma ekipmanlarındadır.

### **2.3.3.3. Çevrede bulunabilen talyum**

Yer kabuğunun doğal bir bileşeni olarak talyum hemen hemen bütün doğal ortamlarda eser düzeylerde bulunur. Kıtasal tabakada 0,049 mg/L, okyanus

tabakasında 0,013 mg/L ortalama konsantrasyonlu bir elementtir. Fakat bu metalin önemli bir miktarı günümüzde ticari hiçbir çekiciliği olamayan potasyum minerallerinde bulunduğu için bu geniş yaygınlık talyumun kullanışlığını göstermemektedir [18,20-22,32].

Tablo 2.4. Talyum için çevresel standartlar [18]

<b>Kaynak</b>	<b>Standart, µg/L</b>
USEPA Temel içme suyu yönetmeliği, maksimum kirlilik seviyesi (MCL)	2
Deniz suyunda insan sağlığı etkileri	4
Atık sular (RCPA için kategoriler: P113, P115, U214, U215, U216, ve U217)	140
Su kalite kriteri, tatlı sular	
Akut, 1 saat	Tayin edilemedi
Kronik, 4 saat	Tayin edilemedi
Montana su kalite kurulu ilgili standartları, su madenleri	
Suda yaşayan	Tayin edilemedi
İnsan sağlığı	1.7
Montana nondegradation trigger	0.3
Stack gaz, (Federal Republic of Germany)	0.2 mg/m <sup>3</sup>
Toprak	1 mg/kg
US, FRG, Switzerland'da talyum bileşikleri için Environmental Threshold Exposure	0.1 mg Tl/ m <sup>3</sup>

+1 yükseltgenme basamağında talyum feldspars ve micas gibi potasyum mineralleri ile birlikte yaygın bir şekilde bulunur. Hidrotermal şartlar altında talyum +3 halinde oluşur. Bundan dolayı, talyumun kayda değer nitelikleri çinko-kurşun madenlerinden, marcasites, galenite, antimon yatağındaki tuzlar ve diğer madenlerde toplanmıştır. Doğada yalnız birkaç talyum madeni vardır. Tablo 2.5'de talyum madenleri verilmiştir.

Tablo 2.5. Kayalar ve madenler içindeki talyumun kimyasal bileşimi, özelliği ve içeriği [18,32]

<b>Maden</b>	<b>Kimyasal bileşimi</b>	<b>Özelliği</b>	<b>% Tl</b>
Lorandite	$TlAsS_2$	Kırmızı, sarı, colloform pirit	59
Picotpaulite	$TlFe_2S_3$		
Chalkothalite	$Cu_3TlS_2$		
Vrbaite	$Hg_3Tl_4S_8Sb_2S_{20}$	Kırmızı, sarı, colloform pirit	29-32
Urbaite	$TlAs_2SbS_5$		30
Hutchinsonite	$(Pb,Tl)_2(Cu,Ag)As_5S_{10}$	Fe, Pb, Zn, As'nin sülfürleri	18-33
Bukovite	$Cu_{3+a}Tl_2FeSe_{4-a}$		
Wallisite	$PbTlCuAs_2S_5$		
Hatchite	$PbTlAgAs_2S_5$		
Crookesite	$(Cu,Tl,Ag)_2Se$	Selenidler	17
Avicennite	$Tl_2O_3$		

Yer kabuğundaki talyum 0,1-1,7 mg/kg derişim aralığındadır ve çinko, bakır, ve kurşunun sülfid cevherleri ile kömürde mevcuttur. Talyum bileşikleri yüksek sıcaklıklarda uçucu olduklarından dolayı verimli olarak tutulmamaktadırlar. Böylece bu proseslere giren talyumun büyük bir kısmı atmosfere bırakılmaktadır. Talyum; normal koşullarda sülfid mineralleri arasına serpiştirilmiş halde bulunur. Talyum içeren sülfid minerallerinden bazıları şunlardır: carlinite, lorandite ( $TlAsS_2$ ), christite, ellisite, weissbergite, galkhaite, crookesite [ $(Cu,Tl,Ag)_2Se$ ], vrbaite ve hutchinsonite ( $(Pb,Tl)_2(Cu,Ag)As_5S_{10}$ ' dir

Tablo 2.6. Talyumun doğadaki bulunuşu [18,19]

<b>Kaynak</b>	<b>µg/L</b>	<b>µg/kg</b>
İçme suyu	7.2	
Yeraltı suları, nehir suları	20-24	
Derin deniz sedimentleri		200-5700
Derin deniz mangan modülü		100.000
Termik santraller (Dünya genelinde)		599.000
Lanmuchang talyum cevherleri, Hg-Tl	0.4-2.7	720.000
Su (kuyu, kaynak, nehir, maden suyu)		3.800.000
Nanhua talyum cevherleri As-Tl	0.1-16.5	960-1.900
Su (kaynak, maden suyu, bataklık suyu)	-	-
Sülfür mineralleri: kalkopirit		% 5
Galena		1400-20.000
Spalerit		8000-45.000
Pirit		5000-23.000
Sülfürden üretim (dünya genelinde), kg/yıl		1998'de 15.500
Giriş, Pb, Zn, Cu eritilmesi (dünya genelinde), kg/yıl		> 160.000
Demirin eritiminden üretimi (ABD), kg/yıl		> 140.000
Toplam dünya hareketliliği, kg/yıl		> 2.000.000

Talyumun altın, bakır, kurşun ve uranyumun geri dönüşümü için işlenen çıkarılmış maden minerallerinin de bulunması mümkündür. Talyum genel olarak endüstriyel atık sularda da mevcuttur. Cheam at al. talyumun çevresel bir kirletici ve sedimentlerde de bulunduğunu belirtmiştir. Tl/Hg'nın gözlenen yüksek oranları kristal konsantrasyona oranıyla karşılaştırıldığında en az % 25 ile talyumun bir zenginleştirilmesi olduğunu önermektedir [18,19,32].

Tablo 2.7. Tatlı sulardaki talyumun konsantrasyonu [18,19]

Ortam		Derişim (ng/L)	Ülke
Nehirler	Warta	14,3	Polonya
	Odra	16,7	Polonya
	Plica	5,1	Polonya
	Rhine	71	Almanya
	Mahanadi	73300	Hindistan
	A	64	Çin
	B	155	Çin
	C	1350	Japonya
	D	790	Japonya
	Viskan	56	İsveç
	Stors Nedern	13	İsveç
	Huron	40	ABD
	Raisin	43	ABD
Göller	Kiekrz	8,5	Polonya
	Superior	1,2	ABD-Kanada
	Erie	9,1	ABD-Kanada
	Ontario	5,8	ABD-Kanada
	Gola alv	24	İsveç
	Landvettersjon	24	İsveç
	Radasjon	20	İsveç
	Stora Kasjon	16	İsveç
	Lilla delsjon	18	İsveç

#### 2.4. Talyum Tayini İçin Analitik Metotlar

Son on yıl boyunca talyumun zehirlilik özelliğinden dolayı doğal sularda, deniz suyunda ve toprakta talyum belirlemeye artan bir ilgi olmuştur.

Birçok yayında talyum türlerini belirleme ve ayırma belirtilmiştir. Tercih edilen ayırma metodu farklı matrikslerden talyumun sıvı ekstraksiyonudur. Diğer ayırma metotları; reçineler, sorpsiyon ayırıştırma ve iyon değiştirme kromatografisi gibi ayırma metotları önerilmiştir. Talyum tayini için birkaç tayin metodu önerilmiştir. Bunlar elektrokimyasal ve spektrometrik metotlardır [18,32,41].

### 2.4.1. Elektrokimyasal metotlar

Farklı anodik sıyırma voltametri, talyum tayini için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu metotta talyum (III) içeren örnekler önce talyum (I)'e indirgenir ve sonra talyum (I) ölçülebilir [41,42].

Talyum iyonlarının tayininde Prusya Mavisi tabanlı reaktif elektrot kullanılır. Bu elektrokimyasal yöntemde talyum iyonları redoks döngüsü içinde Prusya Mavisi çözeltisine pompalanır. Devamında ise anodik sıyırma voltametrik tayin ile talyum düzeyi belirlenir.

Tablo 2.8. Talyum için elektroanalitiksel metotların bazı uygulamaları [17,18,26]

Örnek	Tayin sınırı (ng/L)	Örnek içindeki Tl miktarı	Açıklama
Tatlı sular	2	5 - 2040 ng/L	90 dak. içinde elektrobirikimi
Toprak		100 - 700 ng/g	HNO <sub>3</sub> ekstraksiyonu
Su	47		8-hidroksiknolin
Su	20000	2 - 4 µg/L	8-hidroksiknolin
Nehir suları	400	71 ng/L	
Su	60		2 dak. içinde toplanması
Toprak		100 - 300 ng/g	(HCl+HNO <sub>3</sub> ) ekstraksiyon
Doğal sular		16 ng/L	Anyon değiştirici
Bizmut tuzları	200	60 - 1200 ng/g	
Deniz suyu		10 - 20 µg/L	
Kadmiyum tuzları		0,04 - 22,4 µg/g	
Doğal sular		3,7 - 13 ng/L	Anyon değiştirici

### 2.4.2. Spektrometrik metotlar

Talyum tayini için spektrofotometrik metotlar da etkilidir. Bu metotta talyum (I) talyum (III)'e yükseltgenir. Çünkü talyum (III) kolaylıkla birçok kimyasal ile renkli kompleksler oluşturabilir [43]. Atomik absorpsiyon spektrometresi ve alevli atomik emisyon spektrometresi talyum tayini için kullanılabilir. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometre ise talyum tayini için düşük bir tayin sınırına sahiptir [44]. Bu metotlar, bölüm 4'te ayrıntılı olarak verilmektedir.

### 2.4.3. Florimetrik metotlar

Talyum türlenmesi için lazer etkili atomik floresans spektrometre (LEAFS) ve akışa enjeksiyon spektroflorimetrik metotlar gibi hassas metotlar önerilmiştir. Ayrıca Tl (I), HCl'li ortamda floresansının ölçülmesiyle belirlenmiştir [45].

### 2.4.4. Diğer metotlar

Yukarıda sözü edilen tayin metotlarına ilaveten talyum, talyum-204<sup>β</sup> aktivitesinden dolayı sıvı sintilasyon sayımı ile belirlenebilir. Talyum (I) titrasyona dayanan iyon çifti oluşumu ile potansiyometrik olarak da tayin edilebilir [46].



## **BÖLÜM 3. TALYUM TÜRLENMESİ**

### **3.1 Kimyasal Türlenme**

Kimyasal türlenme eser elementlerin belirlenmesinde çok sık kullanılan bir terimdir [8]. Kimyada türlenme terimi genellikle verilen bir matrikste farklı elementlerin atomlarının birikmesi veya bir elementin moleküler formlarına ilişkindir. Örneğin Tl (I) ve Tl (III) talyum elementi türleridir. Biyolojide türler kalıtsal karakterlere sahip olan organizma topluluğu anlamına gelir. Türlenmenin orijinal anlamı organizmadaki gelişim sürecini belirler. Kimyada bu terim çeşitli anlamlara sahiptir ve genel olarak hala kabul edilebilir bir anlamı yoktur. Bununla birlikte, bir örnekte eser elementin reaksiyona girmesi ve dönüşümü için bilim adamları tarafından kullanılmıştır. İşlevsel manada eser elementlerin belirlenme sürecinde kimyasal türlenme çok önemlidir. Çünkü her bir tür miktarıyla ve matriksteki özel türlerin oluşumu ile ilişkilidir [8-11].

### **3.2. Kimyasal Türlenmenin Önemi**

Metal tür tayini genel olarak örneklerde metallerin kimyasal şekillerinin (türlerinin) belirlenmesi ve tayin edilmesi olarak tanımlanır [12,18]. Son on beş yirmi yılda kimyasal tür analizlerine olan ilgi oldukça artmıştır. Bunun nedeni elementlerin toksisitelerinin kimyasal şekilleri ile yakından ilişkili olduğunun anlaşılmış olmasıdır. Ayrıca metallerin çevrede taşınması, bitkiler ve hayvanlar tarafından alınması ve depolanması bunların kimyasal türlerine bağlı olarak değişmektedir [19,27]. Farklı yükseltgenme basmağına sahip metal iyonlarının toksisiteleri oldukça farklı olabilmektedir. Bazı eser metallerin en büyük yükseltgenme basamakları daha toksiktir, örneğin krom (III) bileşikleri insanlar için yararlı krom (VI) bileşikleri toksiktir. Arsenik elementi, anorganik  $As^{3+}$  ve  $As^{5+}$  veya organik arsenik bileşikleri şeklinde bulunur. Bunun yanı sıra bazı metallerin de organik türleri inorganik

türlerine oranla daha toksiktir; örneğin metil civa, civa tuzlarından daha toksiktir. Anorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerine göre ve  $As^{3+}$  bileşikleri de  $As^{5+}$  bileşiklerine göre daha zehirlidir [27].

Bu nedenden ötürü, elementlerin gerçek koşullarda nasıl davrandığı hakkında her zaman yeterli bilgi sağlayamadığı için tür tayinine ihtiyaç duyulmaktadır. Tür tayin çalışmaları en çok toprakta, sedimentte, suda biyolojik ve gıda maddelerinde yapılmaktadır.

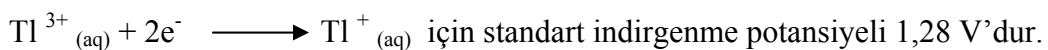
Eser elementlerin çevresel, biyolojik sistemler üzerinde ve bir çok endüstriyel prosesdeki etkisini değerlendirmek için yalnızca toplam element konsantrasyonunu belirlemek yeterli değildir. Bir element, zehirlilik, biyoalınabilirlik ve reaktivite farkı ile bir çok farklı tür oluşturabilir. Bu, her bir türün konsantrasyonunu belirlemede gereklidir. Bir çok örnek çevresel ve biyolojik alanlardan toplanabilir. Kimyasal türlenme endüstriyel proseste büyük bir öneme sahiptir. Son zamanlarda endüstriyel analizde yalnızca metal türlenmesi önemli değil, ametal türlenmesi de önemli dikkat çekmiştir [47,48].

Çevredeki eser elementlerin dağıtımı ve miktarını belirlemede organizmalar tarafından biriktirilmeleri, biyoalınabilirlikleri ve organizmalara ve insanlara zehirliliği yalnız eser element türleri bakımından anlaşılabilir. Tam kesin ve hassas analitik metotlar örneklerdeki her bir türün miktarını belirlemek için geliştirilir.

Türlendirme;

- a) Oksidasyon sayısına göre,
- b) Fraksiyonlarına göre,
- c) Organo türlerine göre üç şekilde olmaktadır.

Yükseltgenme -indirgenme reaksiyonları çeşitli yükseltgenme hallerinde var olabilen talyumun kimyasal türlenmesi üzerinde kontrol edebilen bir etkisi vardır.



Türlerin aktivitesini ya da toprak, sediment ve çamur örneklerinde ağır metallerin bağlanma şekillerini tayin etmek için çeşitli ekstraksiyon yöntemleri hem tekli liç etme aşamaları olarak, hem de ardışık kombine ekstraksiyon işlemleri şeklinde uygulanmıştır. Fraksiyonlama ile ilgili ciddi bir sorun ekstraksiyon hızının yavaş olması ve analizi tamamlamanın birkaç gün almasıdır. Ekstraksiyonun hızlandırılması için yüksek basınç ve sıcaklıklarda mikrodalga ile bozundurma etkili olmuştur. Diğer taraftan, çoğu zaman biyolojik ve gıda örneklerinde tür tayini için analitik tekniklerin eşleştirilmesi gerekmektedir. Organometalik bileşikler gibi küçük bileşiklerin tür tayinlerinde gaz kromatografisi veya yüksek basınç sıvı kromatografisi AAS, ICP vb. tayin yöntemleri eşleştirilmektedir [18,19]

### 3.3. Talyum Türlenme

Talyum'daki tür tayinleri oldukça önemlidir ve son birkaç yıldır bu konuya ilgi giderek artmaktadır. Çözeltiler içindeki talyum türlenme oldukça önemlidir. Çünkü redoks hali onların özelliklerini ve zehirliliğini etkilemektedir [14,17,19,49,50]. Talyum iki farklı yükseltgenme halinde bulunabilir, bunlar Tl (I) ve Tl (III)'dür. Talyumun düşük değerlikli hali oldukça toksiktir ve +3 değerlikli hali ise genellikle daha az reaktiftir. Bu nedenle Tl (I) tayini Tl (III)'den daha önemlidir [19,22,26].

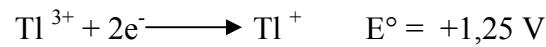
Böylece talyum içeriği ve onların türlenme önemlidir ve sistematik olarak kontrol edilmelidir. Talyum (III) kompleksi talyum (I) kompleksinden daha iyi kararlılık göstermesine rağmen Tl (I) iyonları sulu çözelti içinde daha karardır ve daha fazla biyolojik aktivasyon göstermektedir. Bundan dolayı, elementin her redoks hali farklı biyoalınabilirlik ve zehirlilik özelliği gösterir. Bu nedenle çevresel örneklerde talyum türlenme önemlidir [19,48-54].

Sulu ortamda talyumun toplam konsantrasyonu için oldukça yüksek duyarlıkta ve düşük tayin limitine sahip analitiksel tekniklere ihtiyaç vardır. Örneğin İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Lazer Etkili Atomik Floresans Spektrometresi (LEAFS) ve Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazı talyum tayini için kullanılmaktadır. Fakat ICP-MS pahalı bir analiz gerektirmektedir. Enzimlerin aktivasyonunda Tl (I)'in potasyum iyonlarının yerine geçtiği görülmüştür

[17,19,26,49]. Sonuç olarak çevresel numunelerde kimyasal türleri belirlemek önemlidir ve son birkaç yılda gözle görülebilir bir artış olduğu ifade edilebilir. [17-20,49,50].

### 3.4. Talyum (I) Kimyası

Standart potansiyel açısından talyum:



Talyum (I), ya talyum metalinin yükseltgenmesinden yada talyum (III) bileşiklerinin indirgenmesinden kolaylıkla oluşabilir. Talyum (I), sulu çözeltiler içinde en dengeli iyondur. Renksiz Tl (I) iyonu  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ve  $\text{K}^+$  ile karşılaştırılabilir bir yarıçapa sahiptir. Talyum iyonu hem gümüş iyonlarına hem de alkali kimyasına benzemektedir.  $\text{Tl}^+$  tuzları alkali tuzlara karşılık gelen tuzlardan daha az çözünürlüğe sahiptir.

#### 3.4.1. Talyum (I) tuzları

Talyum (I) tuzları halojenler ile talyumun doğrudan reaksiyonu ile elde edilebilir. Talyum (I) tuzları havada dengededir, renksiz (TlF, TlCl) ve sarı (TlBr, TlI) katıdır. Talyum (I) florür hariç su içinde oldukça iyi çözünür, diğerleri daha az çözünür. Talyum (I) tuzları iyoniktir ve nötral çözeltiler verirler.

Talyum (I) iyonunun geniş boyutundan dolayı, talyum (I) iyonu büyük kompleks iyonlarını dengede tutmak için uygun bir karşıt iyondur. İki tip talyum (I) florür kompleksi iyi bilinir. Bunlar;

- (1)  $\text{TlM}^{\text{III}}\text{F}_4$  (M=B, Al, Ga, As, Sb, Bi, Fe) ve  $\text{TlM}^{\text{V}}\text{F}_6$  (M=P, As, Sb, V, Nb, Ru)
- (2)  $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{II}}\text{F}_4$  (M=Be),  $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$  (M=Al, Sb) ve  $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$  (M=Si, Ti, Zr, Hf).

Talyum (I) klorür gümüş klorüre benzer. Işığa maruz kaldığında koyu renge dönüşür. Talyum (I) klorür iki yada üç klorürlü örneğin,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  gibi çift tuzları oluşturmaya eğilimlidir.

Talyum (I) bromür ışııkta koyu gri olan  $\text{TlCl}$ 'e benzer.  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CaBr}_2$  ve  $\text{HgBr}_2$  ile çift tuzları oluşturabilir.

Talyum (I) iyodür seyreltik hidroklorik asit ve sülfürik asit içinde dengededir. Fakat nitrik asitle ayrıştırılır.  $\text{NaTI}$ ' yi vermek için sıvı amonyak içinde sodyumla reaksiyon verir. Çift tuzlar  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{SbI}_3$  ve  $\text{BiI}_3$  oluşturulabilir [19,22,26].

Tablo 3.1. Sulu çözelti içindeki talyum (I) tuzlarının oluşum sürekliliği( $k_i$ ) (iyonik güç = 4 M perklorat içinde)[19,26]

Kompleks	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$
$(\text{TlCl}_n)^{1-n}$	0,79	0,2	-	-
$(\text{TlBr}_n)^{1-n}$	2,1	0,68	0,35	0,18
$(\text{TlI}_n)^{1-n}$	5,0	1,5	1,5	0,42

### 3.4.2. Talyum (I) oksit ve talyum (I) hidroksit

Talyum (I) oksit ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ), siyah ve hidroskopiktir. Suda çözündüğü zaman talyum (I) hidroksit ( $\text{TlOH}$ ) verir. Talyum (I) hidroksit katı halde ve sulu çözeltilerde havadan  $\text{CO}_2$  emen çözülebilir kuvvetli bir bazdır.

### 3.5. Talyum (III) Kimyası

Talyum (III) kimyası diğer organik ve inorganik ligantlarla kompleksleri kolay oluşturduğu için talyum (I)'den daha karışıktır.

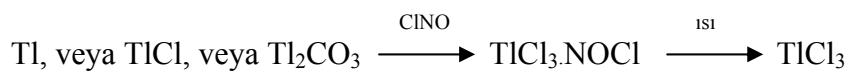
Tablo 3.2. Talyum (I) ve talyum (III) iyonların iyonik yarıçapı [18,19]

Tür	Koordinasyon sayısı	İyonik yarıçapı (Å°)
Tl (I)	VI	1,50
	VIII	1,60
	XII	1,70
Tl (III)	VI	0,88
	VIII	1,00

### 3.5.1. Talyum (III) tuzları

Talyum (III) florür, klorür ve bromürlü talyum (III) tuzları oluşturur. Fakat, talyum (III)'ün kuvvetli oksitlenme özelliğinden ve iyodürün güçlü indirgenme özelliğinden dolayı talyum (III) iyodür oluşmaz. Talyum (III) florür ise dengededir, beyaz katıdır ve erime noktasına (550 °C) yakın bir sıcaklık artışına kadar bozunmaz. Talyum (III) florür LiF.TlF<sub>3</sub> ve NaF.TlF<sub>3</sub> gibi çift tuzları da oluşturabilir [28,29].

Aşağıdaki sıraya göre hazırlanabilen en yaygın tuz TlCl<sub>3</sub>' tür.



Bütün talyum (III) tuzları suda çözülebilir. Talyum (III) bromür ve talyum (III) klorür dengesizdir. Bunlara ilaveten talyum (III); TlFCl<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, TlFBr<sub>2</sub> gibi karışık tuzları ve TlOF, TlOCl ve TlOBr gibi oksituzları oluşturur.

### 3.5.2. Talyum (III) oksit

Talyum (III) oksit, Tl<sub>2</sub>O vermek için 100 °C civarında oksijen kaybeden kahverengi-siyah bir katıdır. Suda çözülemez fakat tuz vermek için asetik asit ve oksalik asit gibi mineral asitler içinde çözülür. Aynı zamanda talyum (III) oksit, sırasıyla AlCl<sub>3</sub> ve S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek TlCl ve Tl<sub>3</sub>(TlCl<sub>6</sub>) bileşiğini oluşturabilir [28,29].

### 3.5.3. Diğer asitlerin talyum (III) tuzları

Talyum (I) gibi talyum (III) de asitliği farklı tuzlar oluşturabilir. Talyum (III) nitrit straw - sarıdır.  $TlNO_3$  ve  $N_2O_3$ 'ye bozunmasından dolayı atmosferde kahverengiye dönüşür. Talyum (III) nitrat derişik nitrik asit ile  $Tl_2O_3$ 'ün reaksiyonu ile hazırlanabilir. Talyum (III) nitrat kuvvetli bir yükseltgendir. Hemen hemen bütün çözülebilir talyum (III) tuzları sulu çözeltide çözüldüğünde kolayca hidrolize edilebilir [28,29].

### 3.5.4. Talyum (III) kompleksleri

Talyum (III), talyum (I)'den inorganik veya organik ligantlarla daha fazla kompleksler oluşturur. Ligantlar, tetrahalo, pentahalo veya heksahalo gibi talyum (III) komplekslerini veren başlıca tuz iyonlarıdır. Organo talyum (III) genellikle donar oksijen veya azot ile organik ligantlı oluşturulur.

#### a) Halo-talyum (III) kompleksleri

Talyum (III) 4-,5- veya 6- koordinasyon kompleksleri talyum (III) tuzları üzerinde ligantın direk eklenmesiyle hazırlanabilir.

#### b) Organa-talyum (III) kompleksleri

Talyum; talyum (I) in birkaç bileşigi,  $RtI$  ve talyum (III) ün hepsi,  $RTIX_2$ ,  $R_2TIX$  ve  $R_3Tl$  ( $R$  = hidrokarbon radikalleri,  $X$  farklı inorganik iyonları olabilir) gibi organo türevleri oluşturur.

#### c) Diğer kompleksler

Talyum (III) şelat bileşigi oluşturabilir. En önemli kompleksler  $\beta$ -dikeron, pyrocatechol, dikarboksilli asitler ve 8-kinolinin kompleksleridir.

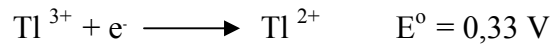
Tablo 3.3. Talyum (I) ve talyum (III)'ün klorür ile verdiği kompleks kararlılık sabitleri

Merkez iyon	pK <sub>1</sub>	pK <sub>1,2</sub>	pK <sub>1,2,3</sub>	pK <sub>1,2,3,4</sub>	pK <sub>1,2,3,4,5</sub>	pK <sub>1,2,3,4,5,6</sub>
Tl (I)	0,52*	0,09	-0,8	-	-	-
Tl (III)	8,14	13,60	15,78*	18,00	17,47	-

\* Nötral molekül içindeki özelti

### 3.6. Talyum (II) Kimyası

Talyum (I) ve talyum (III)'ün kimyasına ilaveten talyum, metal-metal bağlarına sahip olan talyum (II)'nin dengesiz bileşiklerini oluşturabilir. Talyum (II) iyonunun dengesizliği çok kuvvetli oksitlenme özelliğinden kaynaklanır. Bu özellik standart potansiyellerden görülebilir.



### 3.7. Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Katı Faz Ekstraksiyonu

Zenginleştirme, eser elementin büyük bir hacimden alınarak çok daha küçük bir hacme toplanması ile konsantrasyonunun artırılması işlemidir. Zenginleştirme ile eser elementin konsantrasyonunun artırılmasının yanında matriksten ayrılması da sağlanır.

Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde zenginleştirmenin verimliliği, geri kazanım ve zenginleştirme katsayısı terimleri ile ifade edilir. Geri kazanım (R), eser elementin birinci ortamdan ayrılmasının bir ölçüsü olup, ikinci ortama çekilen miktarının numunedeki başlangıç miktarına oranıdır. Eşitlik olarak;

$$R = \frac{q_c}{q_s}$$



şeklinde ifade edilir. Burada, eser elementin ikinci ortamdaki miktarı  $q_c$ , numunedeki miktarı ise  $q_s$ 'dir. Yüzde geri kazanım ise;

$$\% R = \frac{q_c}{q_s} \cdot 100$$

şeklinde ifade edilir.

Gene zenginleştirme verimliliğini ifade etmekte kullanılan zenginleştirme katsayısı (K) aşağıda verilen formülle hesaplanır.

$$K = \frac{\frac{q_c}{Q_c}}{\frac{q_s}{Q_s}} = R \frac{Q_s}{Q_c}$$

Bu eşitlikteki  $Q_s$  ve  $Q_c$  sırasıyla matriksin ikinci ortamındaki ve numunedeki miktarıdır [55,56,57,58].

Zenginleştirme ya matriksi uzaklaştırarak ya da eser elementi ayırarak yapılır. Bir numunede bulunan ve analizi istenen elementler yerine matriks elementlerinin numuneden ayrılması sağlanıp, eser elementlerin sulu fazda bırakılmasına matriks ayırması denir. Bir tayinde hangi yöntemin seçileceği numunenin yapısına ve zenginleştirme yöntemine bağlıdır. Matriks basit bir yapıdaysa yani asıl bileşen olarak bir ya da iki element içeriyorsa bu durumda matriks uzaklaştırılır. Eğer matriks; mineraller, alaşımlar ve topraklar gibi çok fazla element içeriyorsa eser elementler zenginleştirilir. Çöktürme gibi bazı zenginleştirme yöntemleri ise eser elementlerin zenginleştirilmesi için daha uygundur. Çünkü matriks çöktürmesi yapıldığında bir miktar eser element de matriksle beraber çökebilir ve bu eser elementin sulu fazda kalan konsantrasyonunu azaltarak hataya neden olur [57].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi ve ayrılmasında kullanılan başlıca yöntemler birlikte çöktürme, çözücü ekstraksiyonu ve sorpsiyondur. Sorpsiyon yöntemi eser elementlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [7,55]. Sorpsiyon yönteminin basitliği, hızlılığı ve büyük zenginleştirme katsayısına sahip olması gibi

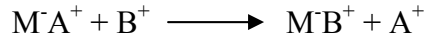
üstünlükleri vardır [2]. Sorpsiyon metodunun zenginleştirmede kantitatif olarak değerlendirilmesinde dağılma katsayısı kullanılır. Belirli miktardaki sorbent ile belirli konsantrasyondaki çözelti karıştırıldığında çözeltildeki çözünmüş maddenin bir kısmı sorbent tarafından tutulur, bir kısmı da çözeltilde kalır. Sorbent tarafından tutulan madde miktarının ( $m_2$ ), çözeltilde kalan madde miktarına ( $m_1$ ) oranı dağılma katsayısı olarak bilinir. Bir sorbentin zenginleştirme amacıyla kullanılabilmesi için dağılma katsayısının yeterince büyük olması gerekir [57]. Sorpsiyon yöntemi ile zenginleştirme üç yolla yapılmaktadır. Bunlar beç, filtrasyon ve kolon yöntemleridir. Sorpsiyon yönteminde kullanılan sorbentler aktif kömürler, sentetik iyon değiştiriciler, gözenekli organik polimerler, kompleks oluşturan sorbentler ile selüloz ve kitin gibi doğal polimerlerdir [2]. Ayrıca flotasyon, filtrasyon, buharlaştırma, membran ayırması, elektrokimyasal ve pirometalurjik yöntemler de kullanılan diğer zenginleştirme metotlarıdır [3,57,58].

### 3.8. İyon Değiştiriciler

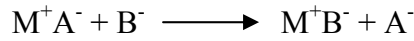
Bir kimyasal analiz süresince bir iyonun miktarının tayini ortamda bulunabilecek başka iyonlar bulunması nedeniyle çoğunlukla güçleştirir. Örneğin; kalitatif analiz yapılırken bazik ortamda fosfat iyonlarının bulunması katyon ayrılmalarını bozar. Aynı şekilde ikinci ve üçüncü grup metalleriyle güç çözünen tuzlar veya kompleksler meydana getiren diğer anyonlar da reaksiyonları bozarlar. Kalitatif analizde yine fosfat iyonu alkali metallerin tayinini bozar. Bazı katyonların bulunması halinde sülfat iyonunu baryum sülfat şeklinde tayin etmek olanaksızdır. Bugün bu gibi durumlarda, çözeltilerdeki anyon ve katyonların çok çabuk ayrılmalarını sağlayan ve ayrıca güç tayin edilen iyonların kolay tayin edilen iyonlarla değiştirilmesinde kullanılan iyon değiştirme yönteminden yararlanır.

İyon değiştirme bir katı maddenin yapısında bulunan iyonların temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla bir dengeye göre yer değiştirmesi esasına dayanır. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında hiç çözünmeyen büyük molekülü doğal ve yapay maddelerdir [59,60]. İyon değiştirme basit olarak şu şekilde açıklanabilir:  $M^- A^+$  yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak buradaki  $M^-$  kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu,  $A^+$  ise

değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer  $M^+A^-$  iyon değiştirici, içerisinde  $B^+$  katyonları bulunan bir sulu çözeltiye konursa aşağıda verilen katyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



Eğer  $M^+A^-$  yapısındaki bir iyon değiştiriciyi, içerisinde  $B^-$  anyonları bulunan sulu bir çözeltiye ilave ettiğimizde, aşağıda verilen anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



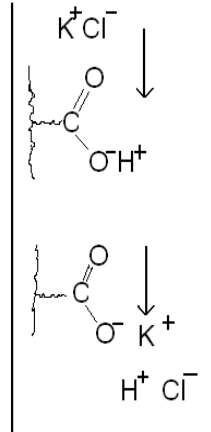
İyon değiştirme işlemi stokiyometrik bir denklem olup, katı fazdan çözeltiye ve çözültiden de katı faza geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazdaki üç adet  $Ca^{+2}$  iyonu çözeltiye geçtiğinde çözelti, eğer  $Na^+$  iyonu içeriyor ise altı adet  $Na^+$  iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen toplam değerlik sayısının eşit olması sağlanır [56,61].

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir:

- Kimyasal stabilite (aside dayanıklılık)
- Hidrolik dizaynın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel stabilite
- Hızlı iyon değiştirme mekanizması
- Kontrollü ve efektif bir iyon değiştirme kapasitesi
- Termal stabilite
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi
- Geniş pH çalışma aralığı [57,60].

İyon değiştiricilerin önemli özelliği, çeşitli iyonlar arasında farklılandırma yeteneği, yani adsorpsiyonda bir iyon cinsini diğerine tercih etmesidir. Genel olarak bir iyon

değiştiricinin bir iyon için ilgisi onun yükü ile artar. Bu nedenle ilgi örneğin  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$  sırasına göre artar. Elementlerin elektriksel potansiyel sırası gibi iyon değiştirme işleminde aşağıda görüldüğü gibi bir bağıl afinite sırası vardır.



Şekil 3.1. İyon değiştirme diyagramı

Aynı değerlikli iyonlar söz konusu olursa ilgi artan atom ağırlığı ile veya hidratize olmayan iyonun hacminin artması ile veya hidratize iyonun çapı ile artar. İyon değiştiricilerle ayırmalarda ayrılacak iyonun çapı da rol oynar. İyonun çapı ne kadar küçük ise iyon değiştirici tarafından o derece kuvvetle tutulur. 1, 2 ve 3 değerlikli iyonlarda sıra çoğunlukla  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{La}^{3+}$  şeklinde olur. Çözeltideki katyon, katyon değiştiricinin yapısındaki katyondan bağıl afinite sırasında daha önce yer alıyorsa değiştirilebilir. Katyon değiştirici  $\text{H}^+$  şeklinde ise  $\text{K}^+$  ile yer değiştirebilir. Diğer elementlerin iyonlarında tam bir kural yoktur.

$\text{Tl}^+$  ve  $\text{Ag}^+$  aynı değerlikli diğer elementlerden daha kuvvetli bağlanırken,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  nin yeri  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  arasındadır. Çok büyük iyonlar iyon değiştirici içine yayılamadıkları için iyon değiştirici ile değiştirilemezler [56,60].

### 3.8.1. İyon değiştiricilerin sınıflandırılması

İyon değiştiriciler yapılarına, aktif gruplarına ve şekillerine göre sınıflandırılırlar.

#### 3.8.1.1. İyon değiştiricilerin yapılarına göre sınıflandırılmaları

##### a) Doğal iyon değiştiriciler

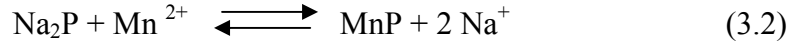
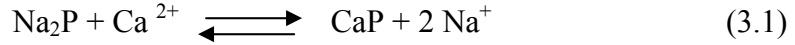
İnorganik iyon değiştiricilerdir. Doğada iyon değişimi yapma yeteneğine sahip birçok madde bulunur ve uygulamada kullanılır. Bunları esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler oluşturur. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri silikat minerallerine göre 3-10 kat daha fazladır.

Kil minerallerinin ve zeolitlerin sahip oldukları iyon değiştirme özellikleri, üç temel noktadan kaynaklanır.

Birinci nokta, kristal yapıyı oluşturan  $\text{SiO}_4$  tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değerliğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir.

İkinci nokta, boyut küçültme (kıırma, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değişebilir özellikte katyonlar ( $\text{H}^+$  vb.) veya anyonlar ( $\text{OH}^-$  vb.) adsorbe olabilir.

Üçüncü nokta ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı  $\text{H}^+$  iyonlarıdır. Yapıdaki bu  $\text{H}^+$  iyonları da değişebilir özellikte olup, diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Özellikle kil minerallerindeki iyon değiştirme kapasitesinin % 20' si son iki unsurdan kaynaklanır [56,61]. Zeolitler yapılarında bulunan sodyum iyonlarını  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip olan maddelerdir. Bir zeolit kısaca  $\text{Na}_2\text{P}$  şeklinde gösterilir ve sulu ortamda,



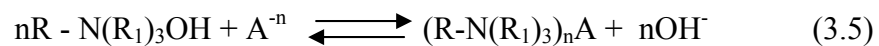
dengelerini meydana getirir. Bu dengelere ortamın pH'nın oldukça büyük etkisi vardır. Zeolit kullanarak endüstride yumuşak su da elde edilir. Bu reaksiyonlar tersinir olduğundan kullanılan zeoliti tekrar aktifleştirerek kullanmak mümkündür [62].

#### b) Sentetik iyon değiştiriciler

Organik iyon değiştiricilerdir. Bunlar suda ve birçok organik çözücülerde hiç çözünmeyen, yapılarında sayılamayacak kadar çok anyon veya katyon taşıyan büyük moleküllü (polimer) maddelerdir ve reçine olarak adlandırılırlar. Bunlar hem katyon, hem anyon hem de seçici iyon değiştirmede kullanılırlar. Böyle maddelerin formül birimlerinde pek çok değiştirilebilen katyon taşıyan gruplar vardır [56,60]. Bu gruplar genel olarak R-COOH ve R-SO<sub>3</sub>H'dır. R, tek bir iyon değiştirici molekülün veya reçinenin değiştirilebilen katyon taşıyan sayısız kısımlarından bir tanesidir. Bu gruplardaki katyonlarla çözültideki çeşitli yükten katyonlar arasında,



şeklinde dengeler meydana gelir. Sözü edilen iyon değiştiricilerdeki protonlar sodyum iyonlarıyla (R-COONa, R-SO<sub>3</sub>Na gibi) değiştirilerek de kullanılabilirler. Anyon değiştiriciler birim moleküllerinde pek çok sayıda kuaterner amonyum hidroksit grubu taşıyan maddeler veya reçinelerdir. Bu gruplardan bir tanesi R-N(R<sub>1</sub>)<sub>3</sub>OH şeklinde gösterilirse, (R<sub>1</sub> hidrojeninde olabilir) temasta bulunduğu anyonlarla reçine arasında

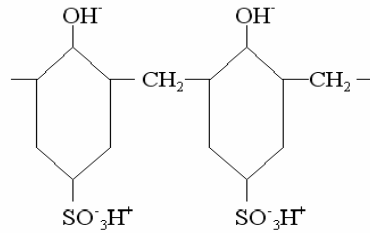


dengesi meydana gelir. Böyle reçinelerin hidroksitleri yerine çoğu kez klorürleri de ( $nR - N(R_1)_3Cl$ ) kullanılabilir [62].

### 3.8.1.2. İyon değiştiricilerin fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılmaları

#### a) Katyonik iyon değiştiriciler

$-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^-$ ,  $-HPO_2^-$ ,  $-AsO_3^{2-}$  gibi grupları taşıyan reçinelerdir. Bu gruplar reçine sentezi sırasında diğer monomerlerle birlikte reçine yapısına katılabildikleri gibi matriks elde edildikten sonra da matrikse bağlanabilirler. Katyonik iyon değiştiriciler kuvvetli asit katyon değiştirici ve zayıf asit katyon değiştirici olmak üzere iki sınıfta incelenir. Sülfonik asit kuvvetli asit grubunu oluştururken, karboksilik asit ve fosforik asitte zayıf asit grubunu oluşturur [60].



Kuvvetli asit katyon değiştiriciler fiziksel kırılmaya ve ozmotik şoka dayanıklı, organik kirlenmeye karşı dirençli tip reçinelerdir. Su yumuşatma, demineralizasyon, ultra saf su, antibiyotik saflaştırma gibi alanlarda kullanılır. Etkin olduğu pH aralığı yaklaşık olarak 4-14'dür [63].

Zayıf asit katyon değiştiriciler termik stabiliteye sahiptirler. Su yumuşatma, demineralizasyon ve dealkalizasyon amaçlı yüksek kapasiteli reçinelerdir. Etkin olduğu pH aralığı yaklaşık olarak 6-14' dür [63].

#### b) Anyonik iyon değiştiriciler

Bu tip reçinelerde fonksiyonel iyon grupları bazik yapıdadır ve etraflarında pozitif yüklü bir alana sahiptirler.  $-NH_3^+$ ,  $=NH_2^+$  gibi zayıf baz amino gruplarına ve  $=N^+=$ ,  $-N^+(CH_3)_3$ ,  $=P^+=$ ,  $=S^+$  gibi kuvvetli baz gruplarına sahip olan reçinelerdir [6,7].

Kuvvetli bazik anyon değiştiriciler demineralizasyonda, ultra saf su eldesinde, silis gideriminde, antibiyotik ekstaksiyonunda, organik asit adsorpsiyonunda ve gıda endüstrisinde kullanılır. Etkin olduğu pH aralığı yaklaşık olarak 1-12 dir [56,63]. Zayıf bazik anyon değiştiriciler çok yüksek kapasiteli ve iyi kinetik özelliğe sahiptirler. Demineralizasyonda, sakkaroz, fruktoz, glikoz ve diğer organik solüsyonların renk gideriminde, siyanür solüsyonundan altın rafine edilmesinde kullanılır. Etkin olduğu pH aralığı yaklaşık olarak 0-7 dir [56,63].

#### c) Amfoter iyon değiştiriciler

Hem kuvvetli asidik hem de kuvvetli bazik fonksiyonel grupları birlikte içeren reçinelerdir. Örneğin; stiren vinil klorür ve divinilbenzen kopolimerizasyona sokulur ve ürüne kuaternizasyon ( $N(CH_3)_3$ ) ve sülfolaştırma ( $H_2SO_4$ ) yapılıır [64].

#### d) Spesifik iyon değiştiriciler

Sulu çözeltilerden belli bir iyonu diğer iyonlara göre daha iyi tutan veya öncelik tanıyan özel reçinelerdir. Bunlara selektif veya spesifik iyon değiştiriciler denir. Bu reçineler iyonlarla kuvvetli kompleks oluştururlar. Sulu çözeltilerinde bulunan metal iyonlarının kompleks oluşturması şöyle açıklanabilir:

Elektron kabul edici olarak bulunan metal iyonları (Lewis asidi) ile bir veya daha fazla elektron verici atom veya grupları içeren (ligand) bileşiklerle meydana getirdikleri komplekslerdir. Bir ligandın, bir merkezi atomun iki veya daha fazla koordinasyon yerini işgal etmesi ile oluşan komplekslere kelat kompleksleri denir. Metal ile doğrudan doğruya bağlanan bu atom veya gruplara ligand atomu veya ligand grupları denir. Bir veya daha fazla ligand grupları ile birleşen bu metal iyonları ligand gruplarına bağlı olarak halka oluştururlar.

Metal kompleksi pozitif yüklü, negatif yüklü veya elektrikçe nötral olabilir. Elektrikçe yüklü kompleksler polar çözücülerde çözülebilirler. Nötral kompleksler ise polar çözücülerde çözünmezler ve çözünmedikleri için çökerler. Bu nedenle böyle kompleksler sulu çözeltilerinden, su ile karışmayan organik çözücülerle ekstrakte edilerek organik faza alınabilirler. İyon değiştirici reçinelerde bu metaller reçine üzerindeki ligandlar ile kelat oluştururlar. Reçine üzerindeki metal



komplekslerinin oluşması metallerin absorplanması olarak adlandırılabilir [65]. Metal iyonlarının sentetik polielektrolitlerin fizyolojik aktifliğine etki etmesi, polimer metal komplekslerinin önemini arttırmıştır. Gerçekte polimer metal kompleksleri biotıpla ilgili ilaç aktif maddelerinde mevcuttur [66].

### 3.8.1.3. İyon değiştiricilerin şekillerine göre sınıflandırılmaları

#### a) Küresel iyon değiştiriciler

Katılma polimerleri suda süspanse polimerizasyonla yapılır ve sonuçta oluşan reçine küresel şekillidir.

#### b) Granül iyon değiştiriciler

Kondensasyon polimerlerinde ise genellikle yığın halinde elde edilen polimerler istenilen tanecik büyüklüğüne kırılarak şekilsiz granüller oluşturmakla beraber, suda cznen bazı kondensasyon reçineleri susuz solvent içinde sspanسیون halinde elde edilir. Bu nedenle küresellik kazanabilir [60]. Küresel (boncuk şeklindeki) reçineler daha geniş kullanım alanına sahip olmakla beraber, granül halindeki reçineler daha geniş yüzey alanına ve kolon uygulamalarında daha büyük boşluklara sahip olduklarından daha avantajlıdır [67].

## 3.8.2. İyon değiştiricilerin zellikleri

### 3.8.2.1. Tanecik büyüklüğü

#### a) İyon değişim boncukları ve granülleri

İyon değişim boncukları veya granülleri genel olarak 0,04 ile 1 mm arasında partikül büyüklüğünde pazarlanmaktadır. 1 mm' den daha büyük partikül boyutlular üretim sırasında parçalanma eğilimindedirler. Partikül boyutunun listelenmiş ls mm olarak aptır veya Anglo-Sakson literatüründe olduğu gibi, mesh değerleri olarak standart elek llerine göredir.

Standart Amerikan elek ölçüsü (US mesh) aşağıdaki gibi milimetreye çevrilebilir:

$$\frac{16}{\text{mesh}} = \text{mm olarak partikül çapı}$$

İngiliz standart elekleri için (BSS) aşağıdaki dönüşüm formülü uygulanır:

$$\frac{12,2-15,5}{\text{BSS mesh}} = \text{mm olarak partikül çapı}$$

İyon değişim partikülleri, kuru ve yaş durumlarında farklı hacme sahiptirler. Bu nedenle aynı zamanda farklı partikül boyutlarına sahiptirler. Bu fark, değişim reçinesinin nem tutma kapasitesi sebebiyledir ve fonksiyonel grubun doğası ile çapraz bağlanma derecesine bağlıdır.

Kuru değiştiricinin partikül büyüklüğünü belirlemek için, eleklerin belirli bir standardının kullanılmasıyla, çok basit durumda bir elek analizi yapılır. Partikül boyutlarının karşılaştırılması için çok uygun olan değişik bir metot, efektif partikül boyutunu ve benzerlik katsayısını kullanır. Efektif boyut, toplam miktarın % 90' ı kalırken % 10' unu geçiren bir elek boyutudur. Benzerlik katsayısı, % 60' ını geçiren eleğin mm cinsinden mesh büyüklüğünün ve % 10' unu geçiren eleğin mesh büyüklüğünün oranı olarak elde edilir.

İyon değiştirme kromatografisinde değişim reçinelerinin kullanılması, değiştirici maddenin (reçinenin) partikül boyutunun ve onun uniformluğunun, kesin bir ayırmaya erişmek için sağlaması gerekli çok önemli şartlar olduğunu göstermiştir [61,62,63]. İstenen partikül boyutu, yapılacak işleme ve gerekirse iyon değişim prosesini optimize etmek için belirlenecek ihtiyaçlara bağlıdır. Laboratuvarında 0,3-0,5 mm' lik bir partikül boyutu çoğu durumlarda doğrudur. Bu endüstriyel düzenlemeler için en düşük limittir. Kromatografik ayırmalar için bir temel olarak metal katyonlarının dağılım katsayılarının araştırılmasında genellikle 100-200 mesh' lik partikül boyutları kullanılmaktadır.

Partikül boyutu, iyon değişim prosesi üzerinde sadece hidrolik veya kinetik bir etkiye sahip olabilir. Kolon prosesinde, akış hızının partikül boyutuna bağımlılığı çok açıktır. Sürtünme direnci, daha küçük boyutlu partiküllerle daha yüksekse, akış hızı da aynı zamanda azalan partikül boyutuyla azalır. Değiştirici iyonların aktif bölgeye difüzyonunun yol uzunlukları ile aktif bölgeden iyonların difüzyonunun yol uzunlukları, değişim daha hızlı olacak şekilde daha küçük partikül boyutlarıyla daha kısadır [60].

#### b) İyon değişim tozları

Değişim boncukları ve granüllerinin öğütülmesi, dikkate değer geniş yüzeyli iyon değişim tozlarını meydana getirir. Toz edilmiş (toz halinde öğütülmüş) iyon değiştiriciler, artan bir reaksiyon hızına ve yüksek adsorpsiyon gücüne sahip yaklaşık 30  $\mu$ 'luk ince bir biçimde parçalanmış reçinelerdir. Sıkıştırılmış kalıplar yada pelletler haline çevrilebilirler. Toz haline getirilmiş iyon değiştiriciler sonuç olarak, endüstriyel proseslerde ve dolgu maddeleri (destek) olarak değişik uygulama alanlarına sahiptir [60-67].

#### c) Çok ince taneli iyon değişim reçineleri

0,5-1,5  $\mu$  arasında bir partikül boyutuna sahip iyon değişim reçineleri mikroküreler veya mikrokürelerin yığılmış şeklinde bulunur. Büyük yüzeyi nedeniyle, iyonik bölgelerin (yerlerin) daha fazla yaklaşabilmesinden dolayı iyon değişim hızı yüksektir ve kolondaki uygulamaları sınırlıdır. Bununla birlikte bu partikül boyutları, iyon değiştirici kağıtların üretimi ile plastıklere, filmlere, kaplayıcılara ve fiberlere katılmak üzere, kendi uygulama alanına sahiptir [60-67].

#### 3.8.2.2. Porozite

Değiştirici reçinelerin aę yapısı, çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak daha küçük nem tutma kapasitesinin daha fazlasına sahip olan boşluklarla sonuçlanır. Tersine olarak, gerçek faz-dağılım sistemlerini temsil eden, iyon değiştiricileri üretmek mümkün olmaktadır. İnce gözeneklerle nüfuz edildiklerinden nispeten yüksek bir kapasiteye sahiptirler [60-67].

Porozite (gözeneklilik) diğer iyon değiştirici özelliklerini, temelde kapasiteyi ve seçimliliği etkiler. Değişim reçineleri gözeneklere sahip değilse ve iyon değişimi için yalnız yüzeydeki fonksiyonel gruplar aktif ise, kapasite gerçekte olduğundan daha az olur. Sadece gözeneklerin içinde yerleşmiş aktif fonksiyonel gruplar aynı zamanda kapasiteye katkıda bulunduğundan, yüksek iyon değişim kapasiteleri elde edilir. Meydana gelen elek etkisi, boyut temelinde karşı iyonların seçimine götürdüğünden burada sınırlayıcı faktör, gözenek boyutunun değiştirilecek iyon veya moleküllerin boyutuna oranıdır.

Gözenek büyüklüklerinin ölçümü, gözenek yapısını karakterize etmek için yapılır. Bir helyum densitometresiyle belirlenen gerçek yoğunluk ve değişik bir civa porozimetresi ile ölçülen görünür yoğunluktan toplam gözenek hacmini belirleme tekniklerine ilave olarak gözenek büyüklükleri ile ilgili bir inceleme, spesifik yüzey (Q), gözenek hacmi (V) ve gözenek çapı (r) arasında bir ayırımı gerektirir. arasında bir ayırımı gerektirir. Model teorisinin ışığında, bu parametreler arasında aşağıdaki ilişki mevcuttur.

$$r = 2,7 \cdot \left( \frac{V}{Q} \right) \quad (\text{BET})$$

Yüzey, Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduyla veya Hahn' ın yayılma metoduyla belirlenir. Gözenek hacmi, CCl<sub>4</sub> adsorpsiyonunun doyma değerleriyle veya titrasyon metoduyla ölçülür. Bu her iki metot % 10'dan daha azıyla ayrılan değerlere götürür. O halde, yukarıdaki eşitlik temelinde, ölçülen yüzeylerden ve gözenek hacimlerinden gözenek çapı hesaplanabilir. Dolaylı metotlarla iyi uyumlu sonuçlar sağlayan ve gözeneklerin görünüşü, pozisyonu ve karakteri üzerine bilgiler veren elektron mikroskobu kullanarak da gözenek yapısı hakkında ilave bilgiler elde edilir [60-67].

### 3.8.2.3. Kapasite

Bir değiştirici tarafından ne kadar iyonun tutulabileceğinin kantitatif olarak belirlenmesine izin verdiğiinden kapasite bir iyon değiştiricinin çok önemli bir özelliğidir.

İyon değiştiricilerin geliştirilmesi sırasında, değişik tanımlar ve ölçü birimleri kapasite için formüle edilmiştir. Her şeyden önce toplam kapasite ile efektif kapasiteyi ayırmak çok önemlidir. Toplam kapasite, değişebilen karşı iyonların toplam miktarından elde edilir. Efektif kapasite, seçilmiş şartlar altında bir iyon değişim kolonunda tamamen kullanılabilir. Toplam kapasite tek başına laboratuvar denemeleriyle ilgili olan kuru veya şişmiş reçinenin ağırlığını veya hacmini kasteder. Belirlenen değerin ait olduğu parametrenin bir fonksiyonu olarak, kapasite için çok farklı değerler elde edilir. Bu nedenle kapasite değerleri belirlendiğinde spesifik birimleri ve şartları göstermek gereklidir. Laboratuvar ve araştırma çalışmaları için kapasiteyi miliekivalent/gram veya miliekivalent/100g olarak ifade etmek çok popöler hale gelmiştir. Bundan, H-formundaki katyon değiştiricilerin, Cl-formundaki anyon değiştiricilerin kastedildiği anlaşılır. Sorunların ortaya çıkması durumunda, efektif kapasiteyi g Ca/L değiştirici veya kg CaO/m<sup>3</sup> değiştirici olarak gösterilir. Bu, ağırlık kapasitesini bir durumda, hacim kapasitesini diğer durumda kullanmak için yine büyük bir eğilim gösterir [60-67].

Tablo 3.4. Farklı tipteki iyon değiştiricilerin etkin olduğu pH aralıkları [60-67]

İyon değiştirici türü	Yaklaşık pH aralığı
Kuvvetli asidik katyon değiştirici	0-14
Zayıf asidik katyon değiştirici	6-14
Zayıf bazik katyon değiştirici	0-7
Kuvvetli bazik katyon değiştirici	1-12

#### 3.8.2.4. Seçicilik

İyon değiştiricilerin seçiciliği, bazı iyon değiştiricilerin farklı iyonlar için tercihli bir etki göstermesi özelliği olarak tanımlanır. Alkali iyonlar durumunda, bu iyonların katyon değiştirici tarafından farklı istekle tutulacağını ve karşılıklı yer değiştirebileceklerini ifade eder. Alkali iyonların değişim eğilimi aşağıdaki sırada artar:

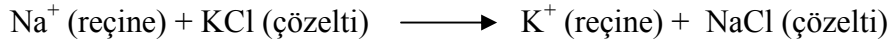


Bu nedenle lityum sodyumdan daha zor, sodyum da potasyumdan daha zor tutulur. Stokiyometrik ve tersinir iyon değişimi, bir dengenin bütün özelliklerini gösterir ve kütlenin etkimesi kanununa uyar. İyon değişiminin, değiştirici üzerinde ve değiştiricinin çevresinde bulunan çözelti içindeki iki değiştirilebilir iyonun konsantrasyon oranlarının bölümünün, konsantrasyondan bağımsız olduğu bir dengeye doğru götürdüğünü termodinamik incelemeler göstermiştir. İki iyonun, değiştirici ve seçicilik katsayısı, iki fazda değişen A ve B iyon çiftinin molar fraksiyonlarının oranıdır [60-67].

$$K_s = \frac{\frac{Y_{Ac}}{Y_B}}{\frac{X_A}{X_B}}$$

Burada Y reçinedeki, X çözeltideki konsantrasyon'dur.

rnek olarak, değiştiricinin Na-formunda olduğu ve KCl çözeltisine koyulduğu kabul edilirse:



İlişkinin dengesi  $K_s$  sabitiyle karakterize edilir. Reçine fazındaki iyon aktivitesi belirlenemediğinden,  $K_s$  termodinamik olarak tarif edilen bir denge sabiti değil yalnız pratik ihtiyaçlara göre tanımlanan bir sabittir.

Seçicilik katsayısı bir sabit değildir ve çeşitli faktörlerden etkilenir. Bu faktörler şunlardır [60-67] ;

- Değişebilen iyonlar (büyüklük ve yk),
- Değiştiricinin özellikleri, örneğin; partikül büyüklüğü, çapraz bağlanma derecesi, kapasite ve fonksiyonel grupların tipi,
- Doğası, rneğin; çözeltideki diğer maddelerin tipi ve miktarı gibi, değişebilen ve değişemeyen mevcut iyonların konsantrasyon oranı gibi toplam konsantrasyonu,
- Reaksiyon periyodudur.

Seçiciliği belirleyen şartları daha iyi anlamak için bir çalışmada çeşitli teoriler teklif edilmiştir. Bu teorilerin hiçbiri kantitatif bilgi vermediğinden, ampirik olarak bulunan ve bir değişim prosesinin seçiciliğinin tahmin edilebildiği, pratik amaçlar için yalnızca birkaç kural aşağıda verilmiştir. Düşük konsantrasyonlu sulu çözeltilerde ve oda sıcaklığında, bütün iyon değiştiriciler seçicilik sırasına göre çok değerlikli iyonlar tek değerlikli iyonlara tercih edilirler.  $Na^+ < Ca^{++} < La^{+++} < Th^{++++}$

Bununla birlikte, çok değerlikli iyonların tercihli tutulması konsantrasyona bağlıdır ve çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azalır. Aynı değerlikli iyonlar durumunda düşük konsantrasyonlarda ve oda sıcaklığında yukarıdaki seçicilik sırasına göre atom sayısının artmasıyla seçicilik artar. İyonik büyüklükte ise, büyük iyonların özellikle organik iyonların tercihli olarak tutulduğu kural kabul edilir [60-67].

### 3.8.2.5. Çözünürlük

İyon değiştiricilerin ve metal kelatların yaygın olarak kullanılan türleri organik çözücülerde çözünmezler [60-67].

## 3.9. Katı Faz Ekstraksiyonu

### 3.9.1. Giriş

Katı faz ekstraksiyon (Solid-phase extraction-SPE) son yıllarda uçucu bileşenlerin tayininde yaygın bir şekilde kullanılan hassas, ucuz ve hızlı sonuç veren bir ekstraksiyon tekniğidir. 1970'li yılların ortalarında bir ara katı-faz ekstraksiyonlarında hızlı gelişmeler oldu. Aslında, bu tekniğe ismi o zaman katı faz ekstraksiyon olarak verilmedi. Kolonlar katı sorbent ile dolar ki bazen birikinti kolonları olarak adlandırılır [68,69].

Katı faz ekstraksiyonunda bir sıvı fazdaki çözünen bileşenler veya bunlardan bir grup katı faza çekilir. Katı faz tipik olarak, organik faza bağlı silikanın veya çapraz bağlı

polistiren gibi bir organik polimerin gözenekli küçük parçacıklarından ibarettir. Yani birden fazla adımı içine alabilir [68,69].

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), iki faz arasında çözünenin dağılımını kapsayan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (LLE; liquid-liquid extraction) benzerdir. Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonunda karışmayan iki sıvı yerine, katı faz ekstraksiyonunda bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) faz mevcuttur. Bu teknik, katı bir sorbent ile çözelti içindeki analitin saflaştırılmasını ve konsantre edilmesini mümkün kılmaktadır. Temel yaklaşım sıvı numunenin analiti tutan bir adsorbent içeren bir kolon, bir kartuş veya bir tüp veya disk içinden geçirilmesini içermektedir. Tüm numune sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elue edilir. İlk deneysel SPE uygulamaları yaklaşık 50 yıl önce başlamıştır (1953). Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak artan gelişimi 1975'den sonra başlamıştır. Özellikle su numunelerindeki pestisitler gibi organik kirleticilerin zenginleştirilmesinde son 18 yılda geniş bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bu tekniğin türlenme çalışmalarında da büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [68,69,70].

Katı faz ekstraksiyonu birçok önemli sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yöntemdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonları ve/veya matriks (analiz edilecek madde dışında kalan bileşenler) zenginleştirilmesi veya ayrılması için klasik bir metottur. Katı faz ekstraksiyonu numune hazırlanmasındaki süreyi, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı, ve atık maliyetini azaltır. Bu nedenle, özellikle su numunelerinde katı faz ekstraksiyonu metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [68,69,70].

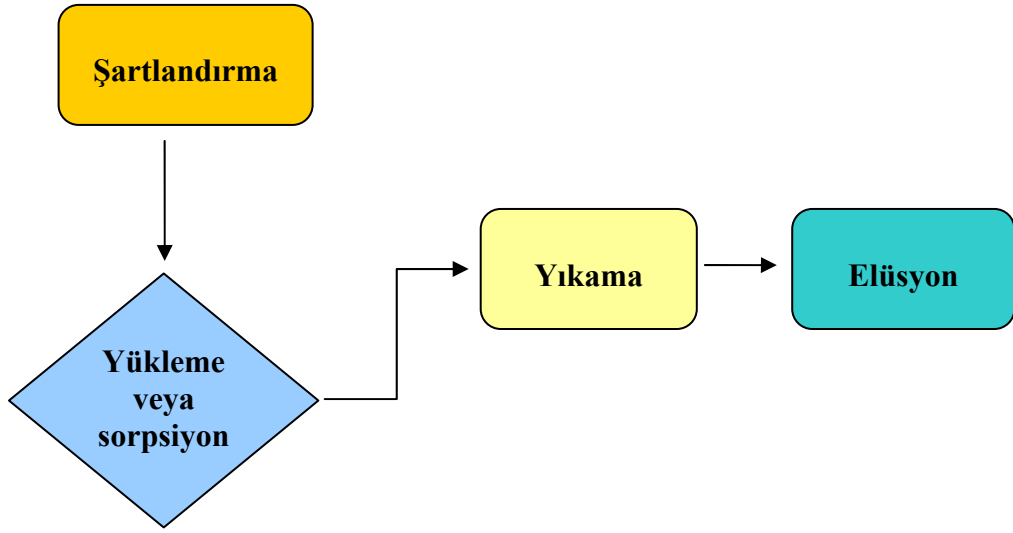
Katı faz ekstraksiyonu kimya, çevre, klinik, gıda ve endüstriyel kimya alanlarında ayırma amacıyla kullanılabilir [68,69,70].

### **3.9.2. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları**

Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi, Katı faz ekstraksiyonu (SPE) metodu daima dört başarılı adımdan oluşmaktadır. Bunlar;



- Şartlandırma,
- Yükleme veya sorpsiyon,
- Yıkama veya seçimli yıkama,
- Eluasyon basamaklarından oluşmaktadır.



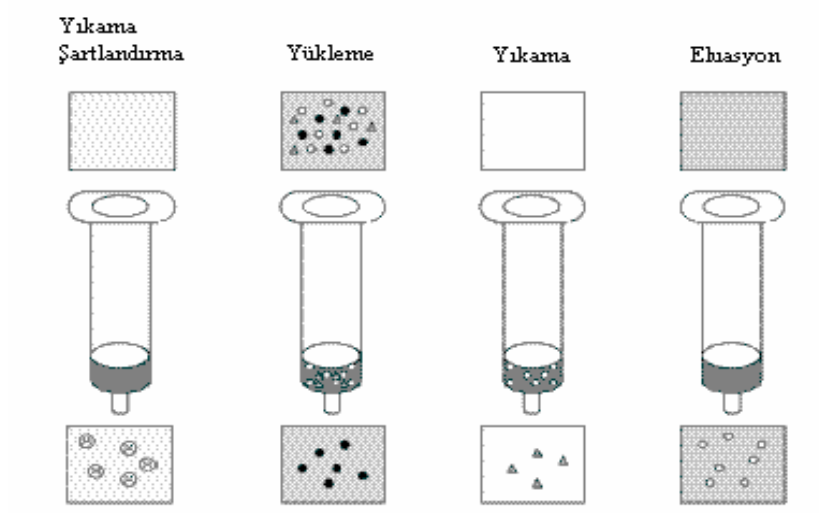
Şekil 3.2. Katı faz ekstraksiyonunun şematik gösterimi

### 3.9.2.1. Katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılması

Ayırma veya zenginleştirilme işlemi öncesi katı sorbentin yıkanması veya şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırmanın amacı adsorpsiyon veya yükleme öncesi sorbenti hazırlamaktır. Şartlandırma sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Çözücü sonraki adımda kullanılan numune çözücüsü ile aynı olmalıdır.
- Maddenin (sorbentin) ıslatılması ve fonksiyonel grupların solvasyonu ve sorbent üzerindeki kirliliklerin uzaklaştırılması açısından bu adım önemlidir.
- Şartlandırma çözücü ve katı sorbentin yapısına bağlıdır. Örneğin; oktadesil bağlı silika sorbenti için önce metanol, sonra su ve iyonik şiddetin numune çözeltisine benzer sulu tampon çözeltisi şartlandırma amacıyla kullanılır.

- Şartlandırma yapıldıktan sonra sorbent kurutulmamalıdır. Aksi takdirde verim ve geri kazanım düşük olur. Birkaç dakika bekleme olursa tekrar şartlandırma gerekecektir.



Şekil 3.3. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) işlem basamakları

### 3.9.2.2. Numunenin kolondan geçirilmesi (yükleme veya sorpsiyon)

Yükleme veya sorpsiyon işlem basamağındaki önemli hususlar aşağıda belirtilmiştir:

- Sisteme bağlı olarak 1 mL'den 1 L'ye kadar hacimde numune normal akış, pompalama veya vakum yardımı ile birlikte kolondan geçirilir.
- Akış hızı yeterli miktarda olmalıdır (fazla veya az değil).
- Bu sırada numune sorbent üzerinde konsantre olmalıdır.
- Matriks bileşenleri de belli oranda tutulabilir ancak hepsi tutulmamalıdır.

### 3.9.2.3. Yıkama veya seçimli yıkama

Düşük eluasyon kuvvetine sahip uygun bir çözücü ile sorbent yıkanır. Bu sırada tutunmuş olan matriks bileşenleri ayrılır. Ancak analit yer değiştirmeden tutunmuş olarak kalır. Yıkama sonrasında, tutunmuş olan suyu uzaklaştırmak amacıyla bazen kurutma tavsiye edilebilir.

### 3.9.2.4. Elüsyon

Elüsyon, katı sorbent üzerinde tutulmuş analit veya istenen bileşenin ayrılması amacıyla yapılır. Buna göre önemli noktalar aşağıda belirtilmiştir.

- Matriks bileşenlerini ayırmadan analitin elüsyonu yapılır.
- Çözücü hacmi kantitatif olarak analitin ayrılmasına ve daha az seyreltilmesine göre ayarlanmalıdır.
- Akış hızı verimli elüsyona göre ayarlanır.

Eluat, kolonda tutulan analitin uygun bir çözücü yada çözelti yardımıyla kolon altında toplanan kısmıdır. Elüent ise, elüsyon işlemi yapan çözelti anlamındadır.

## 3.10. Katı Faz Ekstraksiyonu Mekanizması

Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekleşebilir [71].

### 3.10.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzey tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Günümüzde adsorpsiyon, birçok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon işlemi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirlenmelerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesi işlemi de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır [71].

### 3.10.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Katı faz ekstraksiyonu fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile olduğunda Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşme söz konusu olabilmektedir ve işlem tersinirdir. Oktadesil-bağlı silika (C-silika) adsorpsiyon mekanizmasını gösteren en genel kullanılan sorbentler arasındadır. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar [68,69,71].

### 3.10.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür [71].

### 3.10.1.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür.

Metallerin katı fazda tutulması 4 şekilde olmaktadır [68,69,70,71]. Bunlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

#### a) Adsorpsiyon

Burada katı faza eser elementler adsorplanarak tutunurlar (Van der Waals kuvvetleri) En çok kullanılan sorbent C<sub>18</sub> - Silika ve sitiren-divenilbenzen polimeridir.

#### b) Şelat oluşturma

Bazı organik gruplar eser elementle şelat oluşturur. Bu gruplar; amin, azo grup, amid, nitril, karboksil, hidroksil, eter, karbonil, fosforil, tiyol, tiyokarbamat

gruplarıdır. Burada katyonlar sert, yumuşak orta diye üç gruba ayrılır. Bu katyonların şelat oluşturduğu fonksiyonel gruplar farklıdır.

#### c) İyon eşleşmesi

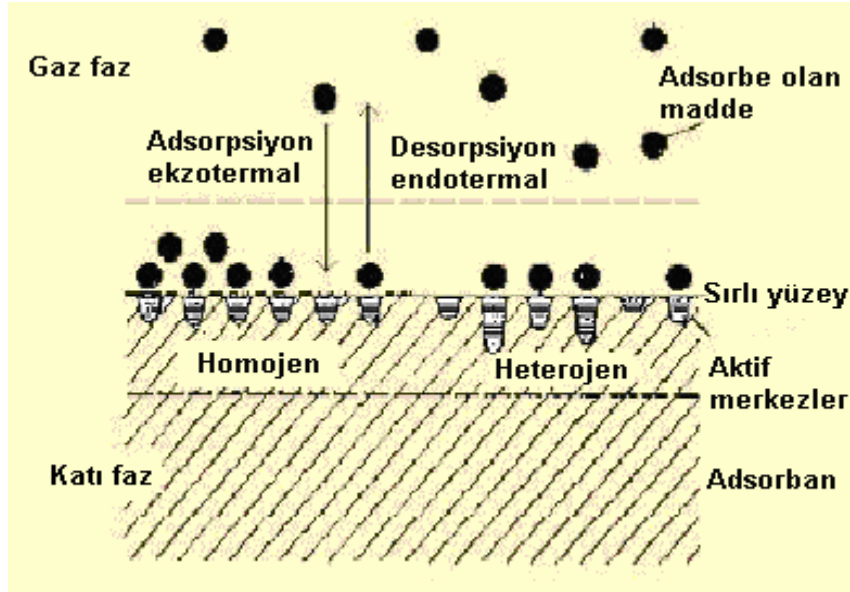
Polar olmayan sorbent kullanıldığı zaman iyon eşleşmiş kimyasallar sorbente bağlanır. Tipik olarak iyon eşleşme reaktifleri amonyum tuzları, sodyum dodesil sülfattır. Polar olmayan kısım sorbentin polar olmayan kısmı ile etkileşirken polar kısım ile matriksteki iyonik türler iyon eşleşmesi yapar.

#### d) İyon değiştirme

İyon değişim sorbentleri katyonik ve anyonik fonksiyonel gruplar içerir. Eğer sülfonik asit grubu içeriyorsa katyon değiştirici, amin grubu içeriyorsa anyon değiştirici olarak adlandırılır.

### 3.10.2. Katı faz üzerinde adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri

Adsorpsiyon, yapılan diğer tanımların yanı sıra, bir katı adsorbanın bağlı yüzeyinde adsorplanmak suretiyle çözünen maddelerin zenginleştirilmesidir. Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbanın yüzeyi üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tamamen doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorban üzerinde adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır. Bu olay daha çok tercih edilen türlerin adsorpsiyonu boyunca devam eder. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur ve adsorban kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için daha uygundur. Katı faz üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri Şekil 3.4' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kıatı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

### 3.10.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

#### 3.10.3.1. pH

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler [68,69,70,71].

#### 3.10.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir [68,69,70,71].

### 3.10.3.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır [68,69,70,71].

### 3.10.4. Örnek hazırlamanın önemi

Analizlerimizi daha çabuk ve daha az masrafla gerçekleştirme eğilimi içinde olduğumuzdan örnek hazırlama en önemli kısımlardan biridir. Çünkü bu adım daha üretken sonuçların ve daha az teknik becerinin yer aldığı, organik çözücülerin kullanımını azaltmanın enstrümantal ölçümler için daha berrak ekstrakt sağlamanın ve her şeyi daha çabuk ve daha az masraflı yapmanın sorumlu tutulduğu bir adımdır. Bir analizde örnek hazırlama en fazla zaman alan bir adımdır. Örnek hazırlama yöntemlerinden biri olarak katı faz ekstraksiyonunun kullanılmakta ve popülaritesi hızla artmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunun otomasyonu kolay, daha hızlı ve genellikle sıvı-sıvı ekstraksiyonundan daha verimlidir (yüzde geri kazanım 100'e daha yakındır). Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan katı miktarı (400 mg) ve sıvı çözücü miktarı sıvı-sıvı ekstraksiyonundan çok daha azdır.

## **BÖLÜM 4. SPEKTROSKOPİK TEKNİKLER**

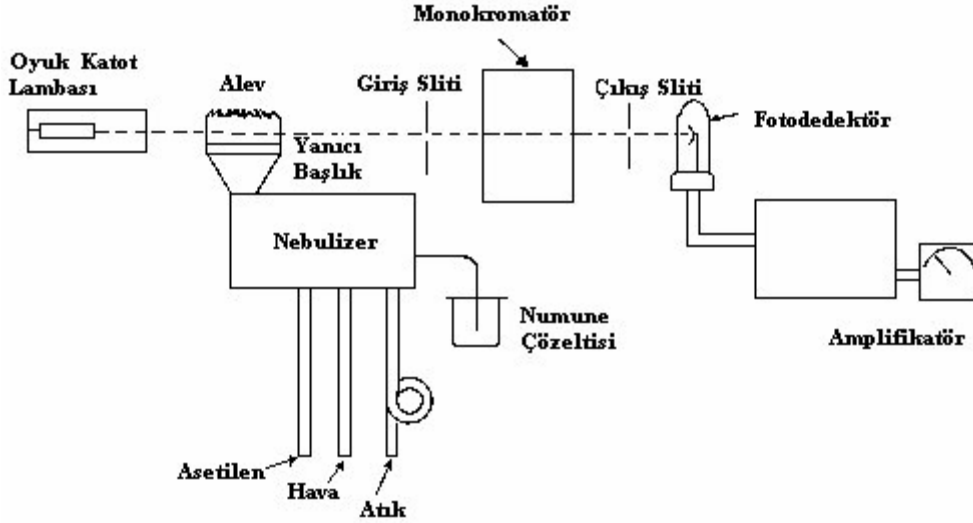
Bu kısımda, atomik absorpsiyon spektroskopisine (AAS) giriş, alevli AAS'nin analitik performansı, AAS ile nicel ve nitel analiz, AAS' deki ışın kaynağı ve AAS' deki girişimlerle ICP-MS ve ICP-MS girişimleri ile ilgili konular hakkında bilgi verilmiştir.

### **4.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi**

Spektroskopi, çeşitli tipteki ışınların maddeyle etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Spektrometre ise, numunedeki analit miktarıyla orantılı olarak elektromanyetik ışının absorpsiyonu, emisyonunu ve floresansını ölçen cihazlar olarak adlandırılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ve spektrometrelerinin gelişmesi ve analitik amaçla kullanılması 1955 yılında Walsh'ın ve aynı yıllarda Alkamede ve Milatz'ın çalışmalarıyla olmuştur. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması temeli üzerine kurulmuş bir metottur.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir [4,59,72].





Şekil 4.1. Alevli AAS cihazının gösterimi

#### 4.1.1. Atomik absorpsiyonun temel kuralları

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elektromanyetik ışının serbest atomlar tarafından absorpsiyonuna dayanır. Kuantum teorisine göre,  $h\nu$  enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa, atomun temel enerji seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan enerji seviyesine geçer. Bu şekilde atom uyarılmış olur.  $E_0$ ' dan  $E_1$  seviyesine geçmiş ise bu geçişe karşılık enerji, iki seviye enerjilerinin farkına eşittir ve Planck eşitliği ile verilir [4,59,72].

$$E = E_1 - E_0 = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

Burada;

- E : Geçiş enerjisi,
- $E_1$  : Uyarılmış hal enerjisi,
- $E_0$  : Temel hal enerjisi,
- h : Planck sabiti ( $6.62 \times 10^{-34}$ )
- c : Işık hızı ( $3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ )
- $\nu$  : Absorplanan ışığın frekansı
- $\lambda$  : Absorplanan ışığın dalga boyudur.

Toplam absorpsiyon mevcut olan serbest atomların sayısına ve bu atomların ışını absorplama derecesine bağlıdır. Denge de bulunan bir sistemde temel ve uyarılmış atomların sayısı Boltzman dağılımı eşitliği ile verilir.

$$\frac{N_2 E}{\tau} = \frac{N_1 E g_1}{\tau g_2} e^{-E/kt}$$

Burada;

- $N_1$  : Temel seviyedeki atomların sayısı,  
 $N_2$  : Uyarılmış seviyedeki atomların sayısı  
 $E$  : Temel seviye ile uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı,  
 $\tau$  : Uyarılmış seviyenin ömrü,  
 $g_1$  ve  $g_2$  : Temel ve uyarılmış seviyedeki atomların istatistiksel ağırlıkları,  
 $t$  : Sistemin mutlak sıcaklığıdır.

Temel seviyedeki atomlar ile uyarılmış seviyedeki atomlar arasındaki denge, atomları uyarmak için gerekli enerjiye ve sistemin sıcaklığına bağlıdır. Gerekli enerji büyük ise uyarılmış atom sayısı azdır. Sistemin sıcaklığı yüksek olursa uyarılmış seviyedeki atomların sayısı fazla olur [73].

Serbest atomlar tarafından yapılan absorpsiyon moleküller tarafından yapılan absorpsiyona benzer. Absorbans ile numunenin konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki vardır. Bu ilişki Lambert-Beer eşitliği ile verilir ve şöyle yazılabilir.

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon l C}$$

Burada;

- $I_0$  : Gelen ışığın şiddeti  
 $I$  : Çıkan ışığın şiddeti  
 $\epsilon$  : Absorplama katsayısı  
 $l$  : Işığın geçtiği yol uzunluğu  
 $C$  : Konsantrasyon'dur

Bir önceki eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

elde edilir.  $\log \frac{I_0}{I}$  'ya absorbands denir ve A ile gösterilir. Bu durumda eşitlik şöyle yazılır [59].

$$A = \epsilon l C$$

Sıcak gaz hali de temel enerji düzeyinde bulunan atomlar daha yüksek enerjili seviyelere elektronik geçişlerin karşılığı olan karakteristik dalga boylu ışınları soğurarak geçerler. Bu geçişler ile oluşan absorpsiyon piklerinden bazıları tayin edilemeyecek kadar zayıf iken bazıları yeterli derecede şiddetlidir. Atomik absorpsiyon spektrumunda bu şiddetli pikler kullanılır ve bu piklere rezonans çizgileri denir. Sodyum, magnezyum gibi alkali ve toprak alkali elementlerin absorpsiyon pikleri az olmasına rağmen geçiş metallere absorpsiyon pikleri oldukça fazladır. AAS'de hangisinin kullanılacağı deneysel olarak belirlenir.

Atomik spektroskopide, atomik absorpsiyon piklerinin çok dar hatta çizgi şeklinde olması gerekir. Ancak bazı faktörler bu çizgilerin genişlemesine neden olur. Bu faktörler doğal genişleme, Doppler genişlemesi, Stark ve Zeeman genişlemesi şeklinde sıralanabilir [72].

#### 4.1.2. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (Alevli AAS)

Bir alev atomlaştırıcıda, atomlaşmanın olduğu bir alev içine numune çözeltisi yanıcı gaz ile karışan yükseltgen gaz akışıyla taşınır ve püskürtülür. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi alevde, birbiriyle bağlantılı olarak oluşan karmaşık bir grup süreç söz konusudur. İlk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur [4,59,72].

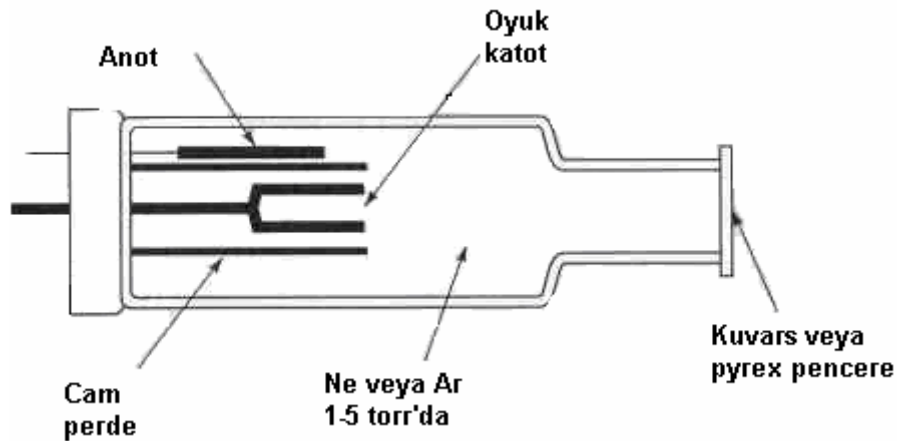
Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Şüphesiz, yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenle etkileşimi sonucu

alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 4.3’de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur [4,59,72].

Bir atomik absorpsiyon cihazı; ışın kaynağı, monokromatör, atomlaştırıcı, dedektör ve kaydediciden oluşur.

#### 4.1.2.1. Işın kaynağı

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılan ışın kaynağı (Şekil 4.2), tayini istenilen elementin çizgi spektrumunu yeteri şiddette yaymalı ve bu çizginin yarı çizgi genişliğine göre çok dar ve 0.01 nm düzeyinde olmalıdır. Ayrıca ışın şiddeti de kararlı olmalıdır [72]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde en kullanışlı ışın kaynağı oyuk katot lambasıdır. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip argon veya neon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katot, analitin metalinden yapılmış veya o metal ile kaplanmış. Elektrotlar arasına 300 V civarında bir potansiyel uygulanınca, inert gaz atomları iyonlaşır. İyonlar ve elektronlar elektrota geçerken, 5-15 mA’ lik bir akım oluşur. Potansiyel fark yeterli ise, yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katot yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir ve bunların çoğu uyarılmış haldedir. Bunlar temel enerji düzeylerine dönerken elemente ait karakteristik dalga boyunda ışın yayarlar. Sonuçta, metal atomları katot yüzeyine geri difüzlenir veya tüpün cam duvarına birikir.



Şekil 4.2. Oyuk katot lambası

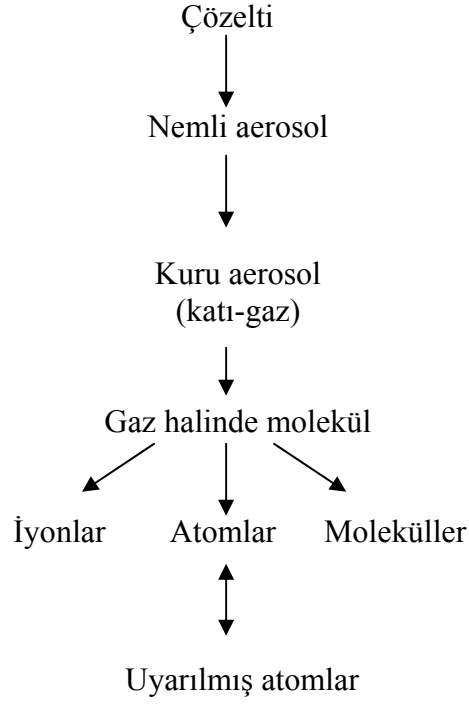
Işın kaynağı olarak ayrıca elektrotsuz boşaltım lambaları kullanılmaktadır. Bu tip lambalar kolay buhar haline geçen metaller için kullanılır. Bu metaller civa ve alkali metallerdir. Bu lambaların içinde inert gaz ve metal atomları ya da metal tozları bulunur. Bu lambalarda elektrot bulunmaz. Atomlar şiddetli radyofrekans veya mikrodalga ışınlar ile uyarılır. Önce inert gaz atomları iyonlaşır ve bu iyonlaşmış atomlar spektrumu istenen atomlara çarpıp uyarırlar. AAS'de arsenik (As), antimon (Sb), bizmut (Bi), selenyum (Se) ve tellür (Te) için elektrotsuz boşaltım lambaları, oyuk katot lambasına göre daha iyi bir ışın kaynağı olduğundan bu elementlerin tayininde elektrotsuz boşaltım lambaları kullanılır [59,74].

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Bu yayılan ışının çoğu monokromatör tarafından süzülür. Fakat, alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için kaynaktan gelen ışın şiddetini sabit frekansta periyodik olarak değiştirmek (modüle etmek) gerekir. Bu amaçla ışın kaynağı ile alev arasına dairesel metal disk veya kesici konulur. Bu durumda kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen sürekli ışınlar olmak üzere iki tip ışın dedektöre ulaşır. Bu ışınlar, karşılık gelecekleri elektriksel sinyallere dönüştürülür. Bu filtre vasıtası ile modüle olmamış doğru akım sinyalleri uzaklaştırılır. Alternatif akımlar ise filtreden geçer.

Atomik absorpsiyon spektrometre cihazları tek ve çift ışın yollu olarak üretilmektedir. Çift ışın yollu cihazda ışın kaynağından ışın demetinin yarısı alev içinden diğer yarısı da dışarıdan geçecek şekilde aynalı bir kesici ile yarılr. İki demet daha sonra ayna ile birleştirilir ve dedektöre gider. Çift ışın yollu cihazlarda lamba emisyonunda, alıcı duyarlılığında ve yükseltilmedeki herhangi bir değişiklik pay ve paydayı aynı şekilde etkileyeceğinden absorbans kararlılığı tek ışın yollu cihazlara göre çok daha iyidir [72,74].

Çözeltiler atomlaştırıcıya sisleştiriciler ile verilir. Numunenin sıkıştırılmış bir gaz aracılığıyla püskürtülmesiyle ince ince ayrılmış damlacık sisine (aerosol) dönüşmesine sisleştirme denir. Sonra gaz akışı atomlaşmanın olduğu bölge içine

taşınır. Numunenin atomlaştırılmasında Şekil 4.3.'teki süreç gerçekleşir. Nemli aerosol kuruyarak gaz haline geçer [59,72,74].



Şekil 4.3. Atomlaşma sırasında oluşan süreçler

Tablo 4.1. AAS'de alevlerin özellikleri

Yanıcı	Yükseltgen	Sıcaklık (°C)	Maksimum yanma hızı (cm/s)
Doğal gaz	Hava	1700 -1900	39 - 43
Doğal gaz	Oksijen	2700 -2800	370 - 390
Hidrojen	Hava	2000 - 2100	300 - 440
Hidrojen	Oksijen	2550 - 2700	900 - 1400
Asetilen	Hava	2100 - 2400	158 - 266
Asetilen	Oksijen	3050 - 3150	1100 - 2480
Asetilen	Nitröz oksit (N <sub>2</sub> O)	2600 - 2800	285

#### 4.1.2.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz

Nicel analiz yapmak amacı ile bir dizi standart alev püskürtülerek absorpsiyonları ölçülür. Bulunan değerler derişime karşı grafiğe geçirilerek ayar eğrisi elde edilir. Daha sonra örneklerin aynı koşullarda absorpsiyonları ölçülür ve bu absorpsiyonlara karşı gelen derişimler grafikten bulunur. Bu grafikler belirli derişimlere kadar doğrusal olup, daha yüksek derişimlerde derişim eksenine doğru bükülür. Bazen grafikler absorpsiyon eksenine doğru bükülme gösterirler. Asetilen-hava alevinde elde edilen sodyum ve potasyum grafikleri bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bu bükülme düşük derişimlerde absorpsiyon ölçülen elementin daha büyük oranda iyonlaşmasından ileri gelir. Bu bükülmeyi önlemek için çözeltilere sezyum gibi kolay iyonlaşan maddeler katılır. Bugünkü modern aletler grafik eğrilerinin sonuçlara etkisini azaltacak sistemlerle donatılmışlardır [75].

AAS'de elementlerin nicel analizleri yapılırken kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

##### a) Kalibrasyon grafiği yöntemi

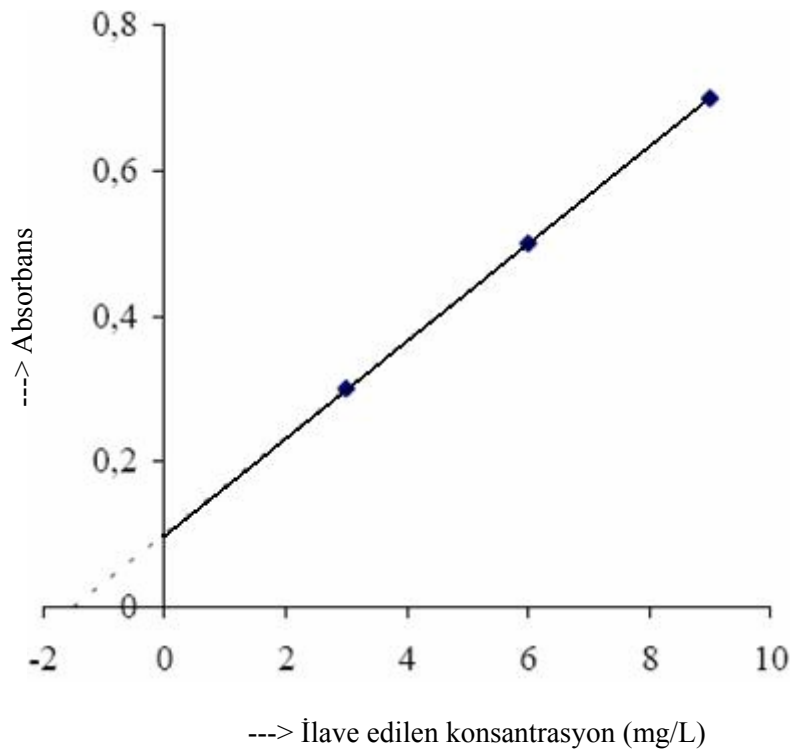
Çalışma koşulları uygun hale getirildikten sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorpsiyon değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Sonra örneğin absorpsiyon okunarak kalibrasyon grafiği yardımı ile tayin edilecek elementin derişimi bulunur [62].

Standart çözeltiler çoğunlukla 1000 mg/L' lik standart stok çözeltilerden seyreltme yoluyla numune matrisine uygun olarak hazırlanır. Numune derişimi kalibrasyon grafiğinde derişim ile absorpsiyon arasındaki doğrusal ilişkinin olduğu sınırlar içinde olmalıdır. Aksi durumlarda numunede seyreltme işlemi yapılır.

##### b) Standart ekleme yöntemi

Numune bileşiminin sinyallere etkili olduğu durumlarda standartların bileşimi numune bileşimine benzetilerek ölçüm yapılabilir. Ancak numune çözeltisindeki matristen kaynaklanan bazı fiziksel ve kimyasal girişimler olabilir. Numune

bileşiminin bilinmediği ve standartların numuneye benzetilerek ölçümlerin yapılmadığı girişimlerin olduğu durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Örnek çözeltisinden alınan eşit hacimlerden bir tanesi dışında diğerlerine tayin edilecek elementin standart çözeltisinden artan derişimlerde ilave edilir. Daha sonra bütün çözeltiler eşit hacime getirildikten sonra çalışılacak atomik spektroskopik yöntemde absorbanları belirlenir. İlave edilen standart konsantrasyonlarına karşı çizilen grafiğin x- eksenini kestiği nokta örnekteki derişimi gösterir veya grafiğe sıfır noktasından paralel olarak çizilen doğru ile derişimi tayin edilebilir (Şekil 4.4) [62].



Şekil 4.4. Standart ekleme yöntemi

#### 4.1.2.3. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre bütün analitik spektroskopik metotlarda (alev emisyon, atomik absorpsiyon ve atomik floresans) kullanılan analitin performansı ile ilgili terimleri maddeler halinde kısaca açıklanmıştır [75].



a) Duyarlık

Bir analitin derişimindeki küçük farkları ayırt edebilme kabiliyetinin bir ölçüsüdür [10]. Ölçülen sinyal ( $X_{ölçülen}$ ) ile izlenen türün derişimi arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı, kör çözeltiliye ait sinyali ( $X_{kör}$ )’ de içerecek şekilde aşağıdaki eşitlik ile gösterilebilir.

$$X_{ölçülen} = X_{kör} + m C$$

Buradaki eğim değeri m, IUPAC tarafından kabul edilen kalibrasyon duyarlılığı olup, derişime karşı sinyaldeki değışimi gösterir [6,10]. Ancak kullanılan cihazların kotlandırma katsayısından bağımsız bir duyarlık isteniyorsa, analitik duyarlık ( $\gamma$ ) olarak isimlendirilen aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\gamma = \frac{m}{S_s}$$

Burada m kalibrasyon eğrisinin eğimini,  $S_s$  ölçümün standart sapmasını ifade eder.

b) Kesinlik

Aynı yolla elde edilen deneysel verilerin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği adı verilir. Ardarda ölçümlerdeki sonuçların tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olarak da ifade edilebilir. Çalışma koşullarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler [3]. Kesinlik aynı zamanda rastgele ya da belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Kesinlik için sayısal ölçütler mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve varyans olarak sayılabilir.

c) Doğruluk

Bulunan sonuçlar doğal olarak “gerçek” kabul edilen değerle aynı olmalıdır. Fakat, analitik işlemlerde çeşitli hataların olası sebebiyle, gerçek kabul edilen değere ulaşmak çok zordur. Doğruluk, ölçülen bir değer gerçek kabul edilen değere olan yakınlığı ile belirtilir ve analitik işlemin, fazla sayıda tekrarlanmasıyla bulunan

ortalama değerin, gerçek kabul edilen değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir [2,3]. Bu hata mutlak ve bağıl hata olarak doğruluğun tanımında kullanılır.

$$\text{Mutlak hata} = | X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}} |$$

$$\text{Bağıl hata} = \frac{X_{\text{ölçülen}} - X_{\text{gerçek}}}{X_{\text{gerçek}}} \times 100$$

Doğruluk ve kesinlik aynı kavramlar değildir ve arasındaki fark önemlidir. Bir analizin kesinliği çok yüksek olabildiği halde, doğruluğu iyi olamayabilir.

#### d) Gözlenebilme sınırı (LOD)

Bir analitik tekniğin en önemli özelliği gözlenebilme sınırıdır. Genel olarak çözeltilerdeki bir elementin tayin edilebileceği en düşük konsantrasyon gözlenebilme sınırı olarak tanımlanabilir ve atomik absorpsiyon spektrometresinde kör numunenin sinyaline oranla analitik sinyalin büyüklüğü ile ilgilidir. Belirli bir güven seviyesinde gözlenen en küçük derişim veya kütle olarak tanımlanan gözlenebilme sınırı, aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$C_L = \frac{1}{m} k.s$$

Burada,  $(\frac{1}{m})$  metodun duyarlılığının tersini; s, tanık deney ölçülerinden elde edilen absorbans değerlerinin mutlak standart sapmasını; k, bir faktörü ifade eder. k, genellikle istatiksiksel kesinliğe bağılı olarak % 95 veya % 99 güvenle sırasıyla 2 veya 3 olarak alınır.

Derişim elde edilen sinyal büyüklüğünün bir ölçüsü olduğundan gözlenebilme sınırı doğal olarak duyarlılığa bağılıdır. Bunun yanında gürültü olarak tanımlanan zemindeki değışmelere de bağılıdır.

% 99,7 güven seviyesinde gözlenebilme sınırı (X),

$$X = X_{\text{kör}} + 3 S_{\text{kör}}$$

eşitliği ile verilir. Burada;  $X_{\text{kör}}$  kör deneme yapılan çözeltinin absorbansı,  $S_{\text{kör}}$  ise kör çözelti ölçümlerinin standart sapmasıdır [4, 75,76].

e) Tayin sınırı (LOQ)

Bir sistem veya bir metodun ölçebileceği en küçük analit miktarıdır. Son yıllarda gözlenebilme sınırından başka önem kazanan bir tanımda tayin sınırıdır. Normal olarak gözlenebilme sınırı yakınlarında tayin yapılamaz. Tayinin yapılabildiği derişim LOD değerinin 3 ile 5 katıdır, bu değere tayin sınırı denir. Tayin sınırı, tanık çözelti için ölçülen absorbans değerinin standart sapmasının 1 katına karşılık gelen konsantrasyon veya miktarıdır.

Saptama sınırı da;

$$X = X_{\text{kör}} + 10 S_{\text{kör}}$$

eşitliği ile verilir [75].

Tablo 4.2. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng /mL) [77]

Element	Alevli AAS	GFAAS	Alevli AES	ICP-AES	Alevli AFS
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,02	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0,1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

#### 4.1.2.4. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde girişimler ve önlenmesi

Bir element yada molekülün başka bir elementin tayinini karıştırmasına girişim denir. Girişim, tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyütülmesi veya küçültülmesi şeklinde olup elementin konsantrasyonunun fazla ya da az bulunmasına neden olur. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olmak üzere beş grup altında toplanabilir [62].

a) Fiziksel girişimler

Fiziksel girişim analizi yapılacak maddenin ve standardın fiziksel hallerinin farklı olmasından ileri gelir. Bu fiziksel haller de çözelti veya standardın [62] ;

- Akıcılıklarının farklı,
- Sisleşme oranlarının farklı,
- Yoğunluklarının farklı olmasıdır.

Fiziksel girişimler, numunenin standarttan daha büyük viskoziteye sahip olması durumunda hassasiyetin azalması, çözeltinin organik çözücü içermesinden dolayı hassasiyetin artması ya da çözeltinin fazla miktarda tuz içermesinden dolayı hassasiyetinin azalması şeklinde sınırlanacaktır. Bu girişimleri gidermek için kullanılan yöntemler şöyle sınırlanabilirler;

- 1) Standart eklemek
- 2) Numune ile standartı birbirine benzetmek
- 3) Tayini yapılan elemente girişim yapan matriksi solvent ekstraksiyonu ile ayırmak [77].

a) Kimyasal girişimler

Atomik absorpsiyon spektrometresinde en sık karşılaşılan girişim türü kimyasal girişimlerdir. Alevde temel halde oluşan atom sayısını azaltan ya da artıran her şey kimyasal girişim olarak tanımlanabilir. Kimyasal girişimler dört grup altında toplanabilir. Bunlar;

- 1) Daha az uçucu bileşiklerin oluşması
- 2) Daha fazla uçucu bileşiklerin oluşması
- 3) Isıya dayanıklı bileşikler içinde hapsolme,
- 4) Uçucu bileşiklerin içinde hapsolmadır [4].

Bu tür girişimler gurubuna gaz halinde temel düzey atomlarının oluşumunu engelleyen her şey girebilir. Örneğin, termal olarak kararlı metal oksitlerin veya

iyonların oluşumu anyon, katyon veya radikallerle birleşerek daha zor atomlaşan bileşikler oluşur. Örneğin kalsiyum analizinde alüminyum sinyal azaltıcı etki yapar. Lantanyum, magnezyum gibi elementlerin ilavesi ile bu girişim azaltılır. Daha az uçucu bileşiklerin oluşmasına örnek olarak fosfat anyonunun kalsiyum ile bileşik oluşturması verilebilir. Oluşan bu bileşik kalsiyumun sinyalinde % 30-50 düzeyinde bir azalmaya neden olur [72,73]. Yine benzer etki magnezyum, kalsiyum ve stronsiyum tayinlerinde de görülür [73]. Bu tip girişimlerin giderilmesi veya azaltılması için kullanılan birinci yöntem, daha yüksek sıcaklıklardaki alevin kullanılmasıdır. İkinci yöntem ortama kompleksleştiriciler ilave edilerek analitin az uçucu bileşik oluşturmasını önlemektir. Bu amaçla EDTA ve 8-hidroksikinolin gibi kompleksleştiriciler kullanılır [72,75]. Üçüncü yöntem ise anyonun başka bir katyonla bileşimini oluşturarak analitin serbest kalmasını sağlamaktır. Örneğin fosfat içeren kalsiyum çözeltisine lantan klorür katılırsa fosfat, lantan fosfat bileşimini oluşturur ve böylece kalsiyum serbest kalır [73].

Daha fazla uçucu bileşiklerin oluşması daha az rastlanan bir olaydır. Örnek olarak elementlerin florürle oluşturdukları bileşikler analitin sinyalini artırır ve pozitif bir hata olur. Isıya dayanıklı bileşiklerin içinde hapsolme; matriksin ısıya dayanıklı elementleri ihtiva etmesi durumunda analit, alevde matriks oksitlerinin içinde fiziksel olarak hapsolme şeklinde meydana gelir. Bu etkinin giderilmesi için daha yüksek sıcaklıklarda alev kullanılır.

Uçucu bileşiklerin içinde hapsolme atomlaşmayı artırır. Amonyum klorür gibi bazı bileşikler alevde kolayca süblimleşir. Bundan dolayı, standart ve numunelere amonyum klorür katılarak atomlaşmayı azaltan girişimler giderilir [4].

### c) Spektral girişimler

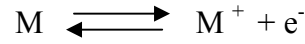
Spektral girişimler başlıca ikiye ayrılır.

- 1) Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması.
- 2) Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka maddenin verdiği spektral bandın altında kalması halinde ortaya çıkar.

Rezonans çizgilerin çakışması halinde ortaya çıkma ihtimali çok azdır. Çünkü kullanılan monokromatörler çok yakın dalga boylarındaki çizgileri dahi ayırır [62,72]. Fakat yine bu tür girişimler olabilmektedir. Örneğin, bakırın yaygın olarak kullanılan rezonans hattı 324,754 nm, evropyumun 324,753 nm'lik hattıyla çakışmaktadır. Elementin rezonans çizgisinin başka bir maddenin verdiği bandın altında kalması daha çok karşılaşılan bir problemdir. Örneğin, deniz suyundaki NaCl 2000-3000 Å aralığında geniş bir band verir [4,62].

#### d) İyonlaşma girişimleri

Tayini yapılacak elementin iyonlaşmasından ileri gelir. İyonlaşan taneciğin spektrumu nötral taneciğin spektrumundan farklı olduğundan, tayini yapılacak madde eksik bulunur. Metal atomun iyonlaşması;



İyonlaşmanın önlenmesi için standart ve numuneye kolayca iyonlaşabilen tuz katılır. Böylece ortamdaki fazla elektronlar tayini yapılan elementin iyonlaşmasında dengeyi sola kaydırır. Bu amaçla, düşük iyonlaşma enerjili olduğundan ve çok saf olarak elde edilebildiğinden potasyum klorür kullanılır [73].

#### e) Zemin girişimleri

Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir bant şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Geçirilen ışığın şiddetinde azalma olacağından absorpsiyon sinyalinde artma olacaktır. Zemin girişiminin giderilmesinde şu yöntemler kullanılmaktadır;

- 1) Girişim yapan matriks ile analit solvent ekstraksiyonu ile ayrılır,
- 2) Tayin, absorpsiyonun olmadığı en yakın dalga boyunda tekrar edilir ve saçılma okuması absorpsiyon hattındaki sinyalden çıkarılır,
- 3) Zemin düzeltilmesi yapılır [60].

## 4.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) Spektroskopisi

ICP kaynağı, iyonlaşmış bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir. Örnek, genellikle sıvı fazda, aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir ve aerosol tanecikleri plazmada sıra ile kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir software'e sahip bilgisayar ile değerlendirilerek analiz yapılır. 70'den fazla element için belirtme sınırı ng/mL düzeyindedir.

ICP hamlacı kuartz tüpten oluşur. Çoğunlukla argon olan inert bir gaz hamlaca doğru akar. Bu akıcı gaz plazmayı destekleyen gaz olarak ve kuartz tüp için bir soğutucu görevi yapar. Plazmanın oluşumu için, tesla sarmalından gelen kıvılcım indüksiyon bobini alanında bulunan çekirdek iyon ve elektronları için kullanılır. Şayet örnek tüp içinde mevcut ise Argon ile temas eder etmez plazma kendiliğinden oluşur. Kuartz tüp içinde yüksek frekans akımları ve manyetik alanlar oluşur ve buna bağlı oluşan akım iyonlar ve elektronlardan teşekkül eder. Sıcaklık 9000 K'den 10000 K'e kadar yükselir ve kararlı bir plazmanın oluşumu için gereken iyonizasyonu sağlar [18].

Yaklaşık 1 L/dak. olan yavaş akım hızı ve daha yüksek akış hızı 10 L/dak. ile örneği plazmaya taşımak için kullanılır. Daha sonra akan argon aşırı ısınmaya engel olur. Plazma konsantrik tüplerin sonunda ve çıkışa yakın bir yerde yer alır. Hamlaca üç farklı Ar gazı akışı vardır. Bunlar; iç, orta ve dış gazdır.

İç gaz ; Numune Ar gazı ile plazmaya taşınır.  
Orta gaz ; Ar gazı ile plazma oluşumu sağlanır.  
Dış gaz ; Ar gazı ile kuartz hamlacın erimesi önlenir.

### 4.2.1. İndüktif eşleşmiş plazma - kütle spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi (ICP-MS), eser element analizinde plazmanın numuneleri etkin bir şekilde atomlaştırma ve iyonlaştırma yeteneği sayesinde yüksek duyarlık ve seçicilik gücüne sahiptir. Kütle ve emisyon



spektroskopisi ile birlikte kullanılarak ışıma (ICP-AES) veya izotoplar (ICP-MS) yardımıyla tayinler yapılır. Nanogram düzeyinin altında bir duyarlılığa sahip olması çevre ve biyolojik örneklerdeki toksik veya yararlı etkiye sahip birçok elementin tayininde son yıllarda fazlaca aranan veya kullanılan tekniklerden biridir [13,18,22].

ICP-MS direk, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözültide eser element tayinine uygundur. Düşük tayin sınırı, basit spektra ve izotop oranlarına uygunluk ICP-MS cazip yapan özelliklerdir. Birçok element için gözlenebilirlik sınırı ng/L nin altındadır. Multielement tayin yapabilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun çeşitli örneklerdeki nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma aralığı diğer metotlara oranla çok geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda tayinine olanak sağlar [18,22].

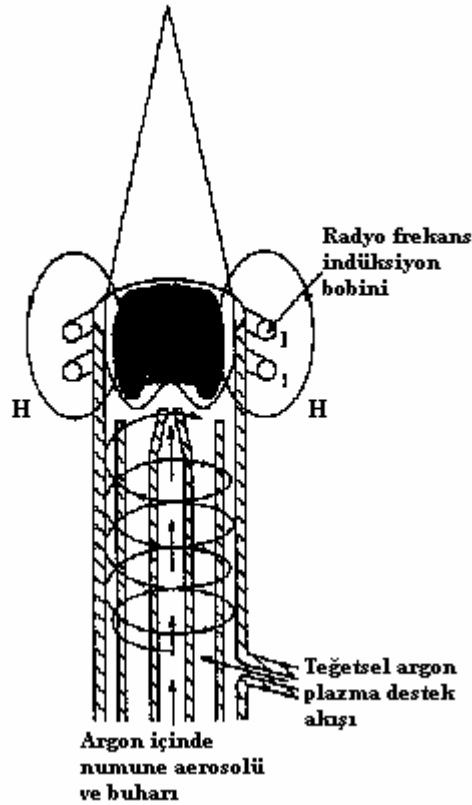
Değişik örnek göndericilerle eşleştirildiğinde ICP-MS, sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Diğer atomik spektrometrik tekniklerle de eşleştirilebilen örnek gönderme sistemleri (hidrür oluşturma, elektrotermal ısıtma, lazerle parçalanma, akışa enjeksiyon sistemi, çeşitli sisleştiriciler vb.) aynı şekilde ICP-MS ile de kullanılabilir. Tekniğin önemli özelliğinden birisi de elementlerin kütle spektrumlarının oldukça basit ve elemente özel nitelik taşımasıdır. Bu özelliğinden dolayı ICP-MS' in girişimlerden etkilenmediği düşünülmüştü ama yapılan araştırmalarda böyle olmadığı anlaşılmıştır. İzobarik, moleküler ve matriks kaynaklı girişimlerin bazı analizlerde sonucu etkilediği bilinmektedir. Buna karşın birçok girişimin kaynağının iyice belirlenmiş olması bunların çoğunun önlenmesine veya en azından etkilerin azaltılmasına olanak sağlamıştır [18].

#### **4.2.1.1. ICP' yi karakterize eden özellikler**

- a) Yüksek sıcaklık (7000-10.000 K) oluşur.
- b) Yüksek elektron yoğunluğu (birkaç iyonlaşma girişimi) vardır.

- c) Kimyasal olarak inert bir ortamda serbest atomlar oluşur.
- d) Alt seviyelerde moleküler türler yok veya çok azdır.
- e) Optik olarak incedir.
- f) Elektrotsuzdur.
- g) Patlayıcı gaz yoktur.

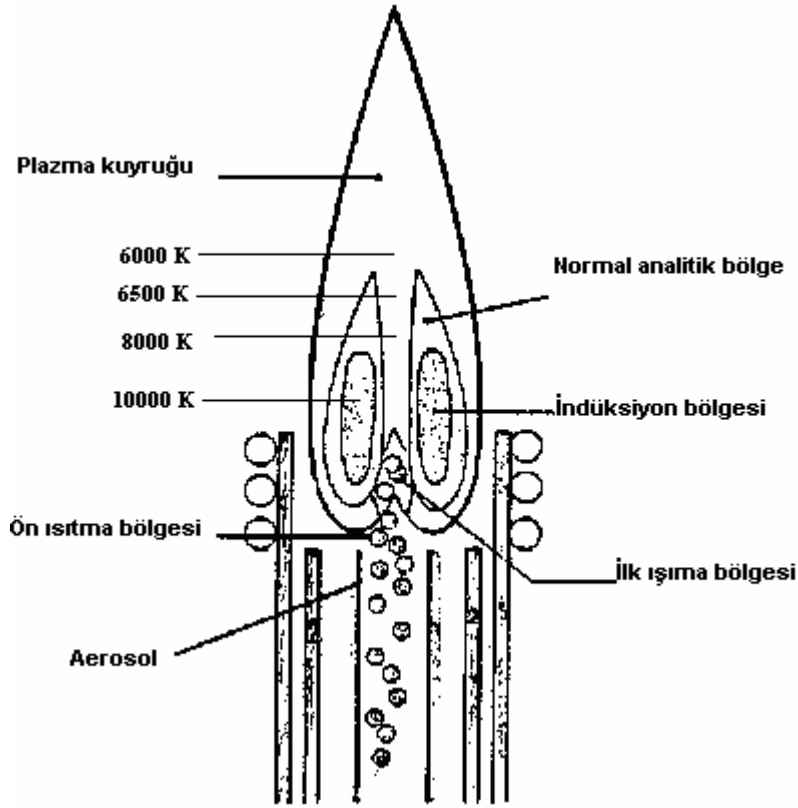
#### 4.2.2. ICP kaynağı



Şekil 4.5. Tipik indüktif eşleşmiş plazma.

Plazmayı başlatmak için bir Tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır ve oluşan ilk çekirdek elektronlar güçlü radyofrekans alanda (RF alanı) yüksek enerjiye ulaşarak çarptıkları diğer argon atomlarını da iyonlaştırırlar. Elektron derişimi ve enerjisindeki artış sonucu çarpışma ile uyarma gerçekleşir ve bunun sonucu alev benzeri bir boşalım gözlenir. Aeresol gaz akışı plazmanın merkezine girer ve torroidal bir yapı oluşturur ve örnek çözeltisi sisi uzun ve dar merkez kanalı boyunca geçer. Örnek 5000-10.000 °C sıcaklık etkisinde kalır. Plazma çok ince yapılı olduğu

için öz soğurma etkisiyle pek karşılaşılmaz. Plazma yapısı Şekil 4.6'da görülmektedir [18,22].



Şekil 4.6. Plazma geometrisi ve dikey sıcaklık profili [18,22,24].

#### 4.2.3. Spektrometre

İki tür spektrometre kullanılmaktadır. Bunlar; Sequential ve Simultane Spektrometreler'dir. Her ikisinde de ICP'den yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçerek grating monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak dalga boylarına ayrılır.

Birçok alette monokromatör çevrilerek dalga boyları sıra ile çıkış yarığından geçirilip fotokatlandırıcı dedektöre düşürülür. Bu dalga boyu taraması yapan aletler sequential türdür, nitel ve nicel analize uygundur. Bu tür aletlerde hızlı ölçüm yapılmak istendiğinde ilgilenilen elementlerin seçilen dalga boyları bilgisayardan işaretlenir ve spektrum taranırken istenmeyen dalga boyu bölgesi hızlı geçilir. Sequential aletler her element için optimize edilebildiğinden daha duyar ölçümler yapılabilir, ancak bir anda bir element ölçtüğü için daha yavaştır ve bu nedenle argon

gaz tüketimi daha fazladır. Simultane aletlerde ise grating ve çok sayıda çıkış yarığı belirlenmiş dalga boylarını okumak üzere sabittir. Her çıkış yarığı arkasında bir fotodedektör örneğin; fotokatlandırıcı tüp bulunan 60 dedektörlü aletler mevcuttur. Bu tür polikromatik simultane aletlerin kuruluş maliyeti daha fazla olmakla beraber çok sayıda elementi aynı anda okuduğu için argon tüketimi ve dolayısıyla işletme maliyeti daha düşüktür. Ancak çok sayıda elementin ölçümü için ortalama bir optimizasyon yapıldığından duyarlık daha düşüktür.

ICP yüksek sıcaklık sağladığından elementlerin çok sayıda çizgisi uyarılabilir. Bu nedenle ICP spektrumlarında çizgiler birbirlerine çok yakındır. Bu çizgilerin çakışıklığını önlemek için monokromatörün spektral band genişliği 0.04 nm veya daha az olmalıdır. Ayrıca analitik ölçüm çizgisinde zemin yayımı ölçülerek düzeltilebilmelidir. Aletin kontrolü ve verilerin değerlendirilmesi uygun bir bilgisayar ve yazılım kullanılarak yapılmaktadır.

#### 4.2.4. ICP-MS girişimleri

ICP-MS' de karşılaşılan girişimler iki ana gruba ayrılabilir. Bunlardan ilki Quadropole MS ölçüm sisteminin aynı nominal kütleyle sahip iki iyonu ayıramamasından kaynaklanan spektral girişimler iken ikinci ise örnek matriksinden kaynaklanan spektral olmayan girişimlerdir [18,22,24].

##### a) Kütle spektrometresi kaynaklı girişimler

Bu tür girişimler bir kaç alt grupta incelenebilir.

1) Aynı nominal kütleyle sahip elementlerin birbiriyle etkileşimleri olup buna  $^{96}\text{Zr}$ ,  $^{96}\text{Mo}$  ve  $^{96}\text{Ru}$ ' nun birbirleriyle olan etkileşimleri örnek gösterilebilir.

2) Plazmanın kendisinden kaynaklanan iyonlar ve diğer poliatomik iyonlar oluşturmaktadır. Bunlar  $^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{N}$   $^{14}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$   $^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}$   $^{16}\text{O}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{Ar}$   $^{16}\text{O}$ ,  $^{40}\text{Ar}$   $^{40}\text{Ar}$  gibi plazma gazlarının oluşturduğu oksitler, nitritler ve argitlerdir.  $^{40}\text{Ar}$  sinyalinden dolayı Ca analizi en duyarlı sonuçları verebilecek  $^{40}\text{Ca}$  (% 96,94) yerine  $^{44}\text{Ca}$  (% 2,09) veya  $^{43}\text{Ca}$  (% 0,135) üzerinden yapılmaktadır. Yine aynı şekilde  $^{40}\text{Ar}$   $^{16}\text{O}$  sinyali normal plazma koşullarında  $^{56}\text{Fe}$  (% 91,72) ölçümünü zorlaştırmakta, bunun yerini daha

duyarsız olan  $^{57}\text{Fe}$  (% 2,2) sinyali ölçülmektedir. ICP-MS ile çalışılırken karşılaşılan girişimler birçok elementin farklı izotopları kullanılarak engellenebilir. Tek izotopa sahip elementler için durum ise daha karmaşıktır. Örneğin ICP-MS ile klorlü örnek içinde arsenik tayini yapmak oldukça güçtür. Plazmada oluşan  $^{40}\text{Ar}$   $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{75}\text{As}$  sinyaliyle çakışmakta, bu da As tayinini olanaksız hale getirmektedir. Böyle bir durumda ya matriksi değiştirerek yada matematiksel hesaplamalarla giderilmeye çalışılmaktadır.

3) Plazma +2 yüklü iyonların oluşmasıdır. Örneğin, çok yüksek Sr derişimlerinde Ca tayini yapmak plazmada oluşan  $^{88}\text{Sr}^{2+}$ , Ca'un  $^{40}\text{Ca}$ 'dan sonra ikinci duyarlı izotopu olan  $^{44}\text{Ca}$  (% 2,09) sinyaliyle çakışacak ve böylelikle  $^{43}\text{Ca}$  (% 0,135) sinyali kullanılmak zorunda kalacaktır.

b) Örnek matriksinden kaynaklanan girişimler

1) Çözeltideki çözünmüş katı madde miktarının % 1'den fazla olması halinde ortaya çıkmaktadır. Plazmada iyonlaşan çeşitli tuzlar aktarıcı konilerde ve iyon lensleri üzerinde birikmekte, bu nedenle analit sinyali bastırılmaktadır.

2) Ağır iyonların hafif element sinyallerini bastırması, ağır iyonlar daha hafif iyonların yollarını, onları iterek değiştirirler ve detektöre ulaşmalarını güçleştirirler.

3) Kolay iyonlaşan elementlerin etkisinden kaynaklanan girişimler vardır. Bunlar, Na ve K gibi kolay iyonlaşan elementlerce plazmanın ısısının tüketilmesi sonucunda ortaya çıkar.

4) Çözelti matriksi sisleştiricinin performansını etkilemesi ölçümlerin tekrarlanabilirliğini azaltabilir.

#### 4.2.4.1. Girişimlerin önlenmesi

Çözeltinin seyreltilmesi matriks derişimini azaltacağı için bir çözüm olabilir. Standart katma yöntemi uygulanabilir ve matriksin etkisi kontrol edilebilir. İç standart kullanılması ise kullanılan en yaygın yöntemdir. Bir başka çözüm ise kalibrasyon standartlarının örnek matriksine benzer bir matriks içinde hazırlanmasıdır. Bunların dışında matriksi tamamen ortadan kaldırmaya veya

azaltmaya yönelik bir takım kromatografik teknikler, akışa enjeksiyon (flow injection) sistemleri, değişik sisleştirciler ve örnek gönderme sistemleri (ETV, vb) kullanılabilir [18,22,24].

## BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Kullanılan Cihazlar

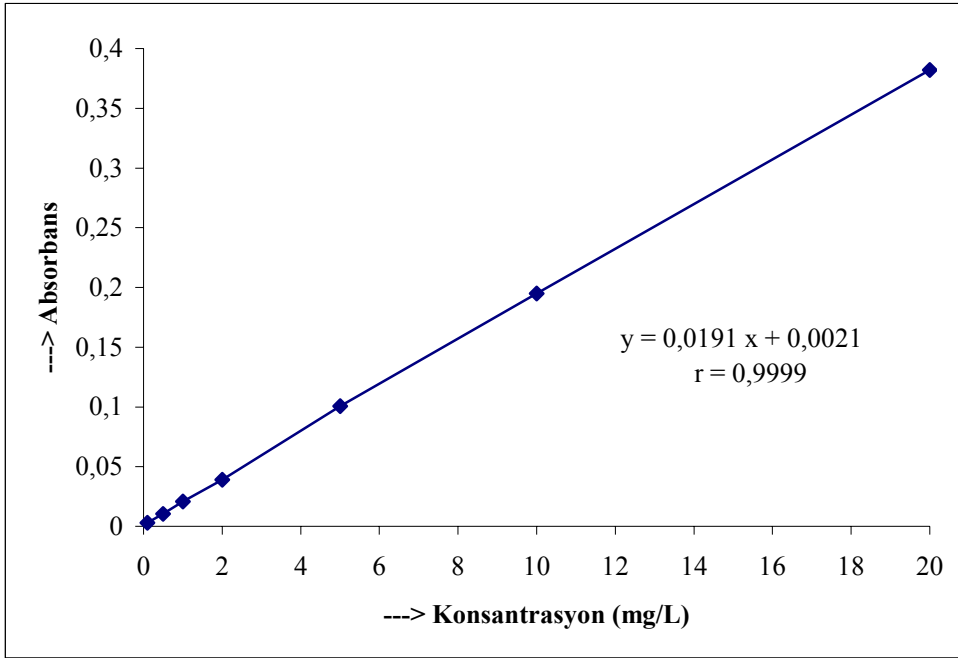
Talyumun zenginleştirme ve türlendirme çalışması sırasındaki analizlerinde Shimadzu marka AA-6701 F model alevli AAS cihazı ve Agilent 7500 A marka ICP-MS cihazı kullanıldı. Yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde talyuma ait analiz koşulları Tablo 5.1.'de, ICP-MS için işletme koşulları ise Tablo 5.2.'de gösterildi.

Tablo 5.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde talyuma ait analiz koşulları

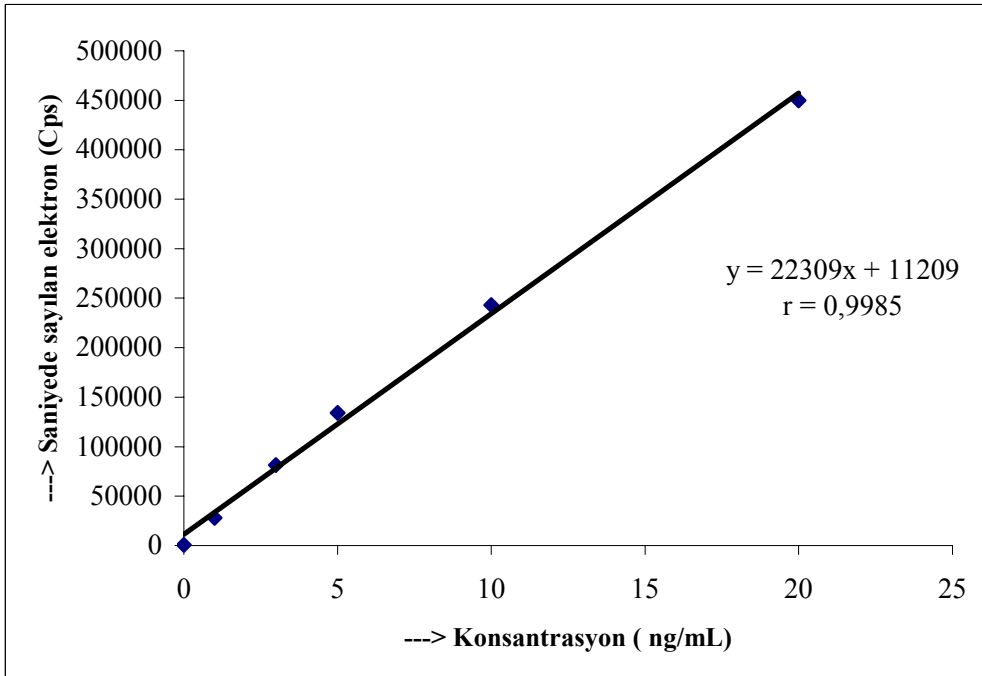
Element	Akım şiddeti (mA)	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Gaz akış hızı (L/dak.)	Standart ve numune tekrar sayısı
Talyum	6	276,8	0,5	1,8	3

Tablo 5.2. ICP-MS için işletme koşulları

Parametreler	Değer
RF Gücü	1400 W
RF Uyarılama	1,67 V
Örnekleme Derinliği	7,2 mm
Hamlaç-H	-1,3 mm
Hamlaç-V	-0,3 mm
Taşıyıcı Gaz	1,12 L/dak.
Donanım Gazı	0 L/dak.
Perilstaltik Pompa	0,1 rps
Sprey Çember Sıcaklığı	2 °C



Şekil 5.1. Alevli AAS ile talyuma ait kalibrasyon eğrisi



Şekil 5.2. ICP-MS ile talyuma ait kalibrasyon eğrisi



Çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümlerinde Hanna marka 211 model pH metre cihazı kullanıldı.

## 5.2. Kullanılan Kimyasallar

- Talyum (I) nitrat, (TlNO<sub>3</sub>), Sigma-Aldrich, Germany.  
1000 mg/L Tl (I) stok çözeltisi: 1,303 g talyum (I) nitrat 1000 mL'lik balonda deiyonize su içinde çözüldü ve hacme tamamlandı.
- Talyum (III) nitrat trihidrat, Tl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O, % 98, Sigma-Aldrich, Germany.  
1000 mg/L Tl (III) stok çözeltisi: 2,174 g talyum (III) nitrat trihidrat 1000 mL'lik balonda deiyonize su içinde çözüldü ve hacme tamamlandı.
- Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), % 65, Merck, d = 1,39 g/mL  
3 mol/L HNO<sub>3</sub> stok çözeltisi: 107,8 mL HNO<sub>3</sub> 500 mL balonjoje alındı ve deiyonize su ile hacme tamamlandı.
- Hidroklorik asit (HCl), % 37, Merck, d = 1,19 g/mL  
0,5 mol/L HCl stok çözeltisi: 20,73 mL HCl 500 mL'lik balonjoje alındı ve deiyonize su ile hacme tamamlandı.
- Bu çalışmada, nitrik, hidroklorik ve sülfürik asitler teknik ve eser metal düzeyinde olmak üzere iki farklı derecede kullanıldı. Teknik sınıftaki asitler sadece çalışmada kullanılan laboratuvar malzemelerinin temizliğinde, eser metal sınıfındaki asitler ise standart çözelti hazırlama içeren bütün deneysel işlemlerde kolonda reçinenin şartlandırılmasında ve elüsyon çözeltisinde kullanıldı.
- Dowex Monosphere 550 A (OH), anyon değiştirme reçinesi, Sigma-Aldrich.
- Amberlit IR-120, katyon değiştirme reçinesi, H<sup>+</sup> formu, Fluka.

- Tiyöüre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), Merck  
0,5 M Tiyöüre + 0,1 M HCl çözeltilisi: 3,8 g tiyöüre + 0,83 mL derişik HCl balonjoje alını ve 100 mL hacme tamamlandı.
- Deneysel çalışmanın tüm aşamalarında tüm çözeltilerin ve örneklerin hazırlanmasında Millipore marka 0,22  $\mu\text{m}$  filtrelili UHQ (18,2  $\text{M}\Omega/\text{cm}$ ) kalitesinde destile de-iyonize su kullanıldı.

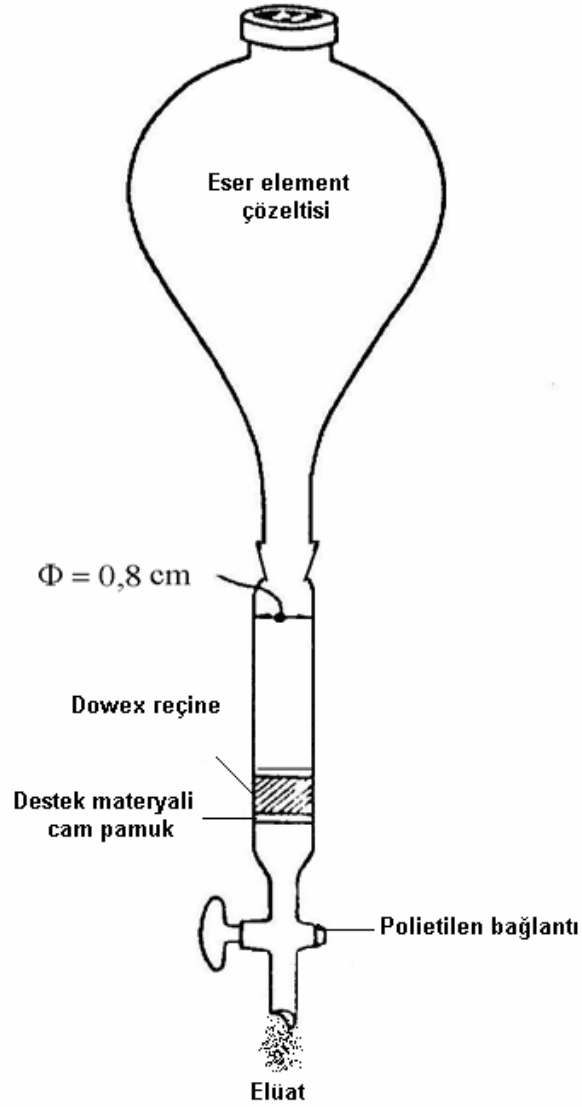
### 5.3. Deneysel Yöntem

Talyum (I) ve talyum (III) iyonlarının kolon yöntemiyle ayırma ve zenginleştirme şartları araştırıldı. Tespit edilen optimum şartlarda çeşitli numunelerde talyum (I) ve talyum (III) zenginleştirilerek tayin edildi. Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon tekniği ile çeşitli ticari reçineler (Amberlit IR-120  $\text{H}^+$  formulu (Fluka) reçine ve Dowex Monosphere 550 A (OH) (Sigma-Aldrich, Germany) anyon değiştirme reçinesi) kullanılarak Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılma şartları incelendi. Bu amaçla bu iki türü (Tl (I) ve Tl (III)) içeren çözeltilere 0,5 M hidroklorik asit ilave edilerek Tl (III) kompleksleştirildi ve Dowex reçinesi (Dowex Monosphere 550 A (OH), Sigma-Aldrich, Germany) ile dolu olan kolonda tutulması sağlandı. Kolon yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme ve türlendirme işlemlerinde, çözeltilinin pH sı, hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltilisinin türü ve hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi.

#### 5.3.1. Kolonun hazırlanması

Talyum (I) ve talyum (III) iyonlarının kolon yöntemiyle ayrılması işleminde bir tarafı şilifli diğer tarafı musluklu olan 8 mm çapında 20 cm uzunluğunda cam boru kullanıldı. Kolonun şilifli olan üst kısmına çözeltilinin konulacağı bir balon takıldı. Amberlit IR-120 (analitik derecede,  $\text{H}^+$  formulu, Fluka) katyon değiştirme reçinesi ve Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesi (analitik derecede, OH formulu; Sigma-Aldrich, Germany) tartıldı (yaklaşık 1 g) ve ağız parafilm ile kapatılan 50 mL'lik polietilen bir

kap içerisine kullanılmak üzere konuldu. Kolonun içine reçineyi tutması için cam pamuğu yerleştirildi ve bunun üzerine de Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesi konuldu. Dowex reçinenin stabilizasyonunu ve çözeltinin düzenli geçişini sağlamak için dowex reçinesi üzerine yine çok az miktarda cam pamuğu konuldu. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği şekil 5.3.'de gösterilmektedir.



şekil 5.3. Kolonda katı faz ekstraksiyonu

Çözeltinin geçirilmesini sağlamak için, kolonun alt ucuna peristaltik pompa bağlandı. Bu amaçla, Cole-Parmer Instrument Co. tarafından üretilmiş 7553-75 model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa kullanıldı.

Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinden 1 g alındı ve kolona yerleştirildi. Kolon 150 mL deiyonize su ile yıkandı. Belirli pH, hacim ve konsantrasyondaki çözeltiler belirli akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan element uygun bir çözelti ile elüe edildi. Elüatta bulunan talyum miktarı AAS ve ICP-MS ile ölçüm yapılarak tayin edildi. Ölçüm sonuçlarından % geri kazanım (% R) hesaplandı. Kolon çalışmasında çözeltideki metal iyonunun adsorplanmasında etkili olan çözeltinin pH sı, çözeltideki matriks iyonları ve konsantrasyonları, çözeltinin kolondan geçiş hızı (akış hızı), çözeltinin hacmi, dowex reçinesinde adsorplanan iyonların geri alınmasında etkili olan elüsyon çözeltisi türü, hacmi, konsantrasyonu gibi faktörlerin geri kazanıma etkisi incelendi. Ayrıca optimum şartlar altında talyum (I) ve talyum (III) ayırma deneyleri yedi kez tekrar edilerek yöntemin güvenilirliği araştırıldı. Talyum (I) ve talyum (III) çözeltilerinin pH ları farklı molaritelerde (5 M, 2 M, 1 M, 0,5 M ve 0,1 M) HCl ve NaOH ile ayarlandı.

Yapılan çalışmalar sonunda % geri kazanım (% R) değerleri,

$$\% R = \frac{q_c}{q_s} \cdot 100$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada;  $q_s$  eser elementin numunedeki miktarı,  $q_c$  ise elüattaki miktarıdır. Örneğin, konsantrasyonu 0,5 mg/L olan 100 mL hacmindeki bir çözelti kolondan geçirildikten sonra elüsyon çözeltisi ile 10 mL' lik bir hacme alındığında teorik olarak bulunması gereken konsantrasyon 5 mg/L' dir. Dolayısıyla 0,5 mg/L konsantrasyondaki 100 mL çözeltideki eser element miktarı ( $q_s$ ) 0,05 mg' dır. 5 mg/L 10 mL çözeltideki eser element miktarı da ( $q_c$ ) 0,05 mg' dır. Bu durumda, yukarıdaki eşitliği kullanılarak % geri kazanım değeri % 100 olarak bulunur.

### **5.3.2. Çeşitli numunelerde talyum**

Talyum ise Sakarya nehri suyunda zenginleştirilerek tayin edildi. Sakarya nehri suyu numunesi alındıktan hemen sonra analiz edildi. Talyum zenginleştirilmesi yapılacak olan belirli hacimdeki numune önce derişik nitrik asit ile asitlendirilip kaynatıldı. Bu işlemin amacı talyum ile suda bulunan çeşitli organik kirleticilerle oluşan kompleksleri parçalamaktır. Bekletilerek soğutulan numune sonra sodyum hidroksit ile nötürleştirildi ve kolondan zenginleştirilerek geçirildi.

### **5.3.3. Sentetik numunelerde talyum tayini**

Geliştirilen ayırma ve zenginleştirme metodu ile çeşitli sentetik çözeltilerde Talyum tayini yapıldı. Yine geliştirilen yöntemin uygulaması amacıyla, sentetik olarak hazırlanan bir çözeltide de zenginleştirme sonunda talyum (Tl (I) ve Tl (III)) tayin edildi.

### **5.3.4. CRM numunesinde talyum tayini**

Talyum için Çin'den temin edilen (LGC Promochem Marka NCS-DC 73312 kodlu Sertifikalı Referans Madde) sediment numunesine de geliştirilen yöntem ile talyum tayini ve talyum türlendirme çalışması yapıldı.

## **BÖLÜM 6. TALYUM TÜRLERİNİN MİNTEQA2 TÜRENDİRME YAZILIMI İLE TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ**

### **6.1. Giriş**

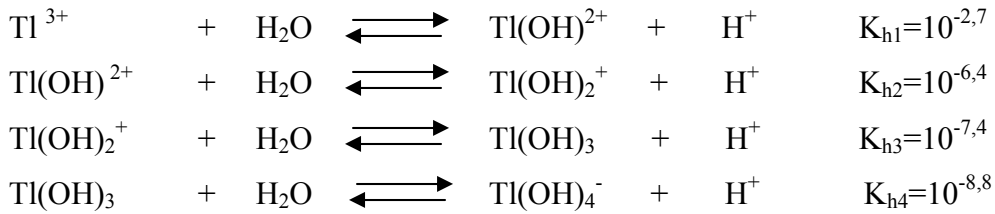
Kimyasal türlenme çoğu kez analitik metotlar kullanılarak araştırılmıştır. Bununla birlikte, termodinamik verilere dayanan belirli bir element için gerçek ölçümlerin yokluğunda kimyasal türlerin dönüşümü ve dağılımının tahmini kullanışlı alternatif bir yaklaşımdır. Doğal sistemlerde örneğin sulardaki metallerin biyoalınabilirliği ve kara üzerinde metal içeren atıkların değerlendirilmesinde türlenme reaksiyon modellemesi süreç boyunca görüş kazandırma fırsatı sağlar [78-82].

Metal türlenme modeli Minteqa2, zehirli atık ürünlerinde belirli bir pH düzeyinde çözülmüş metal türlerinin konsantrasyonlarını tahmin etmek için kullanılmıştır. Minteqa2 modelinin sonuçları; sulu çevredeki metallerin analizinde tür karakteristikleri uygulandığı zaman daha iyi anlaşılır ve metaller için özel su kalitesi kriterini geliştirmesi bakımından daha iyi mekanizma olduğunu gösterir [78-87].

Çevresel sularda (göl, nehir, vb.) talyumun geleceği ve davranışı hakkında çok az şey bilinir. Doğal sularda ise talyum seviyesi sadece birkaç çalışmada rapor edilmiştir (Tablo 2.7.). Deniz suyunda çözülmüş talyum konsantrasyonu ortalama 10-20 ng/L, kirlenmemiş sularda 5-10 ng/L ve kirlenmiş tatlı sularda ise 20-60 ng/L' dir. Düşük konsantrasyonlarda, özellikle kirlenmemiş çevrelerde alınan su örneklerinde talyum türlerini belirlemeye çalışmak çok fazla metodolojik farklılıklara neden olur. Bu bölümde, doğal sular içindeki talyumun türlenme modeli için termodinamik verilerle uyumlu bir çalışma ortaya konuldu [78-87].

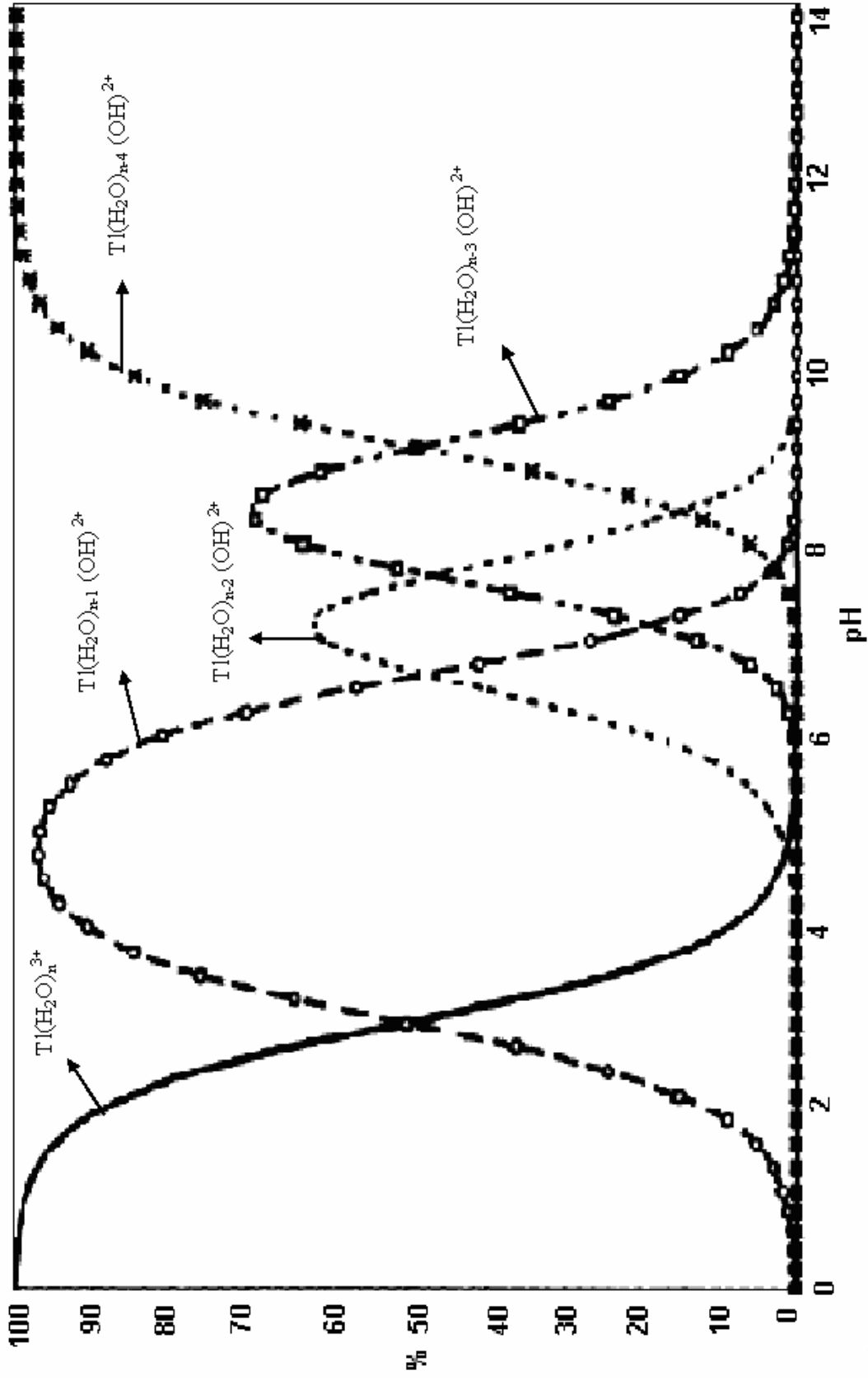
## 6.2. Hidroliz - Çözünme - Çökelme

Talyumun hidrolizi sulu çözeltilerde pH ile önemli bir şekilde kontrol edilir. Tl (III) için hidroliz sabitleri ( $K_h$ ) aşağıdaki gibi adım adım izlendi:



Bu hidroliz sonuçlarının hesaplanmış dağılımı pH'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.1.'de gösterilmiştir. pH 4-6 aralığında olduğu zaman baskın Tl (III) türü  $\text{Tl(OH)}^{2+}$ 'dir. pH, 7 civarında olduğu zaman  $\text{Tl(OH)}_2^+$ , pH, 7,5'dan 8,8'e yükseldiğinde ise  $\text{Tl(OH)}_3$  daha baskın olacaktır. Bunun tersine, geniş bir pH aralığında ( $\text{Tl(OH)} = 10^{-11,7}$  için  $K_h$ )  $\text{Tl}^+$ , Tl (I)'in baskın formudur [78-87].

Talyum bileşiklerinin çoğu çözülebilir (Tablo 6.1.) olmasına rağmen, talyum (III) oksit ( $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ) ve talyum (III) hidroksit ( $\text{Tl(OH)}_3$ ) çözülemez bileşiklerdir ( $\log K_{çç} \sim -45,2$ ). Diğer üç değerlikli metal hidroksitlerle karşılaştırıldığında,  $\text{Tl(OH)}_3$  daha düşük  $K_{çç}$  değerine sahiptir (Tablo 6.2.). Bununla birlikte, yükseltgenme koşulları altında katı  $\text{Tl(OH)}_3$ 'ün oluşumu, çevresel sularda Tl seviyesinin kontrol altına alınması beklenilebilir. pH'nın bir fonksiyonu olarak talyum (III) hidroksitin ( $\text{Tl(OH)}_3$ ) çözünürlük hesapları, diğer ligand komplekslerinin yokluğunda çözülmüş Tl (III)'ün toplam konsantrasyonu pH > 3 olduğu zaman çok düşük olduğu tahmin edildiğini gösterir.



Şekil 6.1 pH'nın bir fonksiyonu olarak Tl (III) hidroksit türlerinin dağılımı [78-82]



Bunun aksine,  $Tl(OH)_3$ 'ün çözünürlüğü 350 g/L olarak raporlarda belirtilmiş (Tablo 6.1.) ve bununla birlikte normal çevresel koşullar altında  $Tl(OH)_3$ 'ün çökme ihtimali yoktur [78-87].

Tablo 6.1. Talyum bileşiklerinin çözünürlüğü [78]

<b>Bileşik</b>	<b>Çözünürlük g/L (20 °C)</b>	<b>Çözünürlük çarpımı (log <math>K_{çç}</math>)</b>
Talyum (I) bromür	0,48	-5,59
Talyum (I) karbonat	52,3	-3,82
Talyum (I) klorür	3,4	-13,42
Talyum (III) klorür	826	
Talyum (I) ferrosiyanat	3,7	-7,44
Talyum (I) florür	786	
Talyum (I) hidroksit	350	
Talyum (III) hidroksit		-45,2
Talyum (I) iyodür	0,06	
Talyum (I) nitrat	86,7	
Talyum (I) oksalat	15,3	
Talyum (I) fosfat	5,0	-8,18
Talyum (I) sülfid	0,2	
Talyum (I) sülfat	46,4	

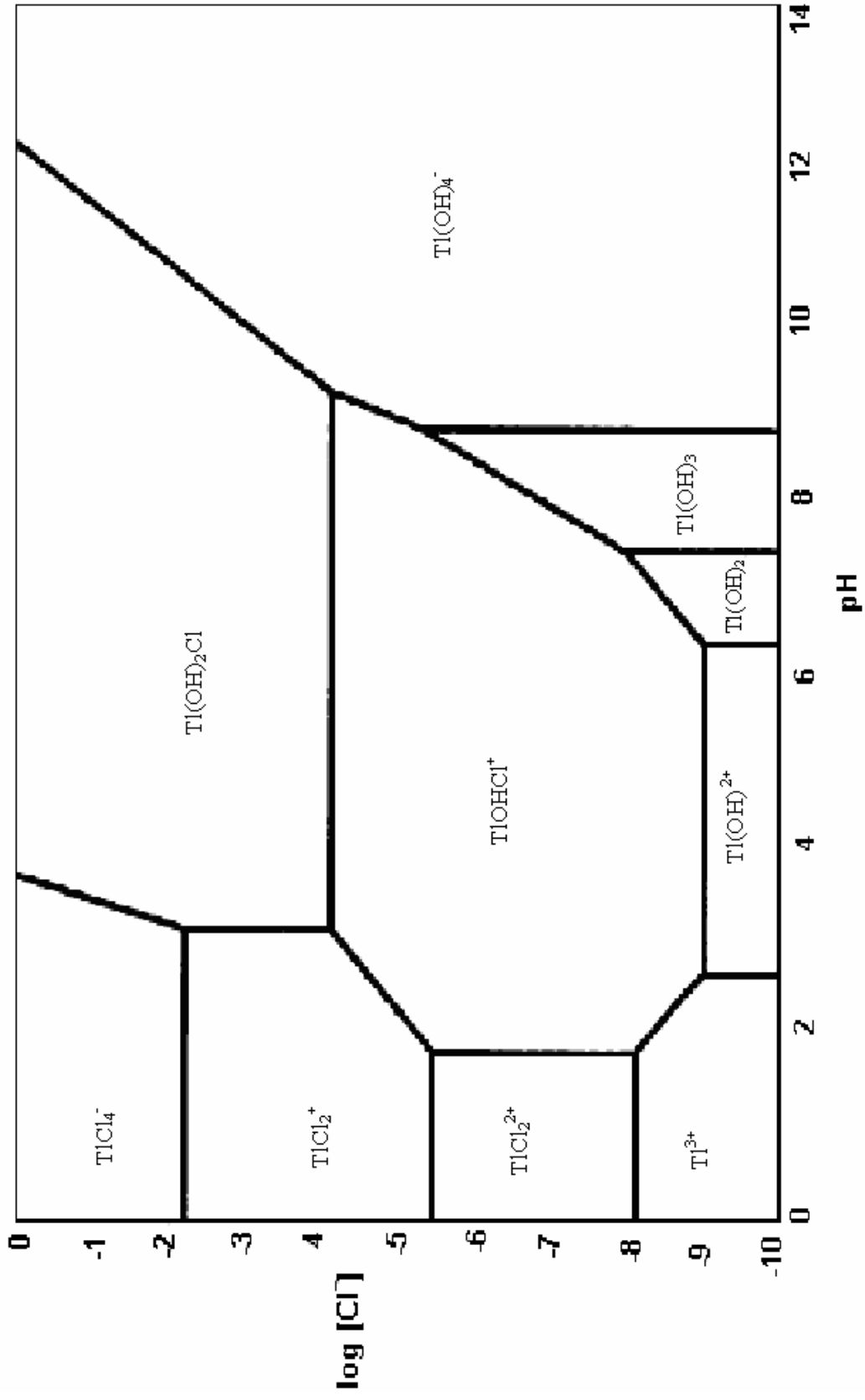
Tablo 6.2. Üç değerlikli hidroksitlerin çözünürlük çarpımları [78]

<b>Türler</b>	<b><math>pK_{çç}</math></b>
$Cr(OH)_3$	30,2
$Fe(OH)_3$	37,4
$Al(OH)_3$	32,9
$Ga(OH)_3$	35,2
$In(OH)_3$	33,2
$Tl(OH)_3$	45,2

Göl sularında, mineral-faz çözünürlüğü, sediment / su ara yüzeyi ve nepheloid tabakasında, oldukça yüksek atmosfere girişi yada çıkış etkisinden antropojenik talyum yüklenmesi önemli olabilir. Talyum karakteristik minerallerinin oluşmamasına rağmen, örneğin avicennite ( $Tl_2O_3$ ), lorandite ( $TlAsS_2$ ), hutchinsonite ( $(Tl, Cu, Ag)_2As_2S_3.PbAs_2S_4$ ), crookesite (berzelianite) ( $(Tl,Cu,Ag)_2Se$ ), ve vrbaite ( $Tl_2S.3(As,Sb)_2S_3$ ) gibi doğal mineraller talyum içerir. Buna ek olarak, talyum doğada yayılmıştır ve çeşitli minerallerde örneğin, pirit, kalkopirit, çinko sülfür, carnalite, silvine, mika, lepidolite, ve braunite'de kirlilik olarak mevcuttur. Talyum aynı zamanda lityum, potasyum, gümüş ve kurşun gibi metallere de bulunur. Talyum içeren birçok mineral göl sedimentlerinde tortu halinde bulunabilir. Çünkü çoğu göl sedimentleri indirgenmeye meyilli olduğundan talyumun  $Tl(I)$ 'e dönüşümü ile tortu minerallerindeki talyumu mobilize etmek mümkün olabilir [78-82].

### 6.3. Kompleksleşme

$Tl(I)$  iyonu kimyasal davranışı olarak hem alkali metallere hem de  $Ag^+$  iyonuna benzerdir. Alkali iyonlar gibi benzerliğinde,  $Tl(I)$  formları nispeten daha kuvvetli kompleksler oluşturur. Diğer yandan, tek değerlikli talyum, çözülemez sülfür ( $Tl_2S$  için  $K_{çç}=10^{-21,2}$ ) ve daha az duyarlı olan uygun çözülebilir tuz komplekslerinin oluşumunda gümüşe benzer [78-82].



Şekil 6.2  $Tl^{3+}$  -  $OH^-$  -  $Cl^-$  türleri için hesaplanan baskın diyagram [78-82]

Beklenildiği gibi talyum (III), talyum (I)'den daha kararlı kompleksler oluşturacaktır (Tablo 6.1.). Şekil 6.2.'de değişken  $\text{Cl}^-$  konsantrasyonlarında  $\text{Tl}^{3+}$ -  $\text{OH}^-$  -  $\text{Cl}^-$  türleri için için baskın diyagramları verilmiştir. Bu şekillerden  $\text{Tl}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 'nin doğal sularda  $\text{Tl}$  (III)'ün baskın formu olduğu tahmin edilmektedir. Üstelik,  $[\text{Cl}^-] = 1.10^{-4}$  M konsantrasyonda ve  $\text{pH}=8$ 'de  $\text{Tl}$  (III)'ün çözünürlüğü  $\text{TlOHCl}_2$  kompleksinin oluşumundan dolayı yaklaşık 1000 kat artmaktadır [78-82].

$\text{Tl}$  (III)'ün sulu çözeltilerde kolaylıkla  $\text{Tl}$  (I)'e indirgenmesine karşın ( $\text{Tl}^{3+} + 2 e^- \longrightarrow \text{Tl}^+$ ,  $\log K = 43,3$ )  $\text{Tl}$  (III), klorürün bulunması ile kararlı olabilmektedir.

#### 6.4. Yüzey ve Adsorplanan Türler

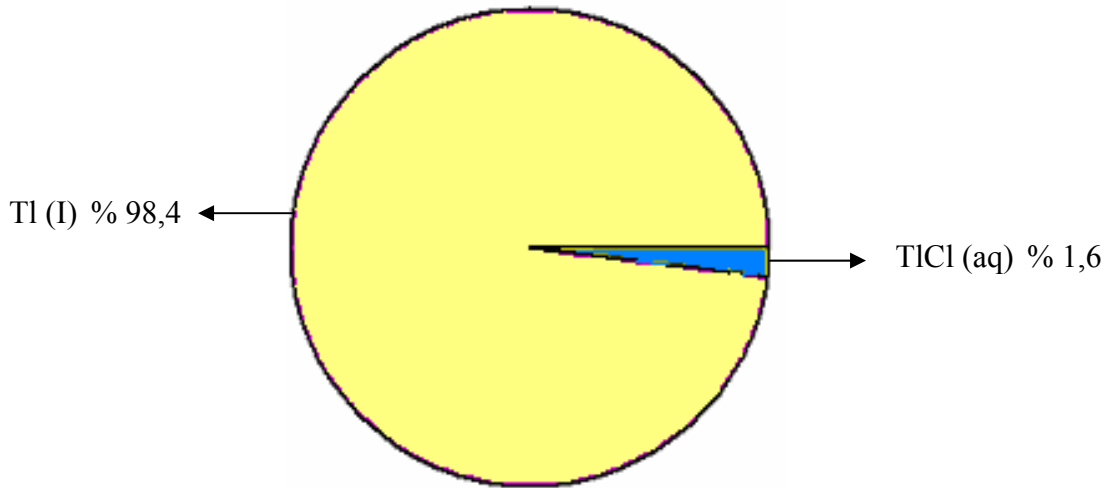
Çözünmüş türler ve katı fazlara ek olarak, doğal sularda adsorplanan formlar diğer önemli talyum bileşenini temsil eder. Çeşitli modeller doğal sular içindeki askıda bulunan tanecikler üzerindeki eser metallerin adsorpsiyon/desorpsiyon tanımlamada kullanılmaktadır. Genellikle, deneysel verilerin çoğu genelleştirilmiş iki tabaka modele uygun olabilmektedir. Bu iki tabaka modelinin, spesifik yüzey yerleri ile bir kimyasal reaksiyon olarak oksit yüzeylerde erimiş maddeleri soğurduğu düşünülür ve bu soğurma eğer deneysel olarak belirlenemezse doğrusal-serbest-enerji ilişkileri tarafından metallerin oksit yüzeyinde sorpsiyon sabiti tahmin edilebilir.  $\text{Tl}$  (I) ve  $\text{Tl}$  (III) için oluşum sabitleri belirlenmiş ve Tablo 6.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 6.3. Talyum kompleksleri için oluşum sabitleri [78]

Ligand	Ligandların sayısı	Tl (I) log K	Tl (III) log K
sitrik asit	1	1,04	12,02
NTA	1	3,44	16,81
asetat	1	0,79	8,42
Br <sup>-</sup>	1	0,93	9,70
Br <sup>-</sup>	2		16,60
Br <sup>-</sup>	3		21,20
Br <sup>-</sup>	4		23,90
Cl <sup>-</sup>	1	0,52	8,14
Cl <sup>-</sup>	2		13,60
Cl <sup>-</sup>	3		15,78
Cl <sup>-</sup>	4		18,00
EDTA	1		22,50
F <sup>-</sup>	1	0,10	6,44
I <sup>-</sup>	1	0,72	
I <sup>-</sup>	2		20,88
I <sup>-</sup>	3		27,60
I <sup>-</sup>	4		31,82
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	0,95	9,02
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	3,31	17,66
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2	1,02	9,28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	0,45	7,20
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2	2,79	15,76
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	3,42	18,07
Sorpsiyon-doğal parçacık	1	2,50	14,68
≡ S-OH <sub>zayıf</sub>	1	0,24	6,41
≡ S-OH <sub>güçlü</sub>	1	1,31	10,35
biyosorpsiyon-S-alanı	1	1,25	10,83
biyosorpsiyon-C-alanı	1	1,62	12,10

### 6.5. Tl (I) ve Tl (III) İyonlarının Klor ile Yaptığı Türlerin Minteqa2 ile Belirlenmesi

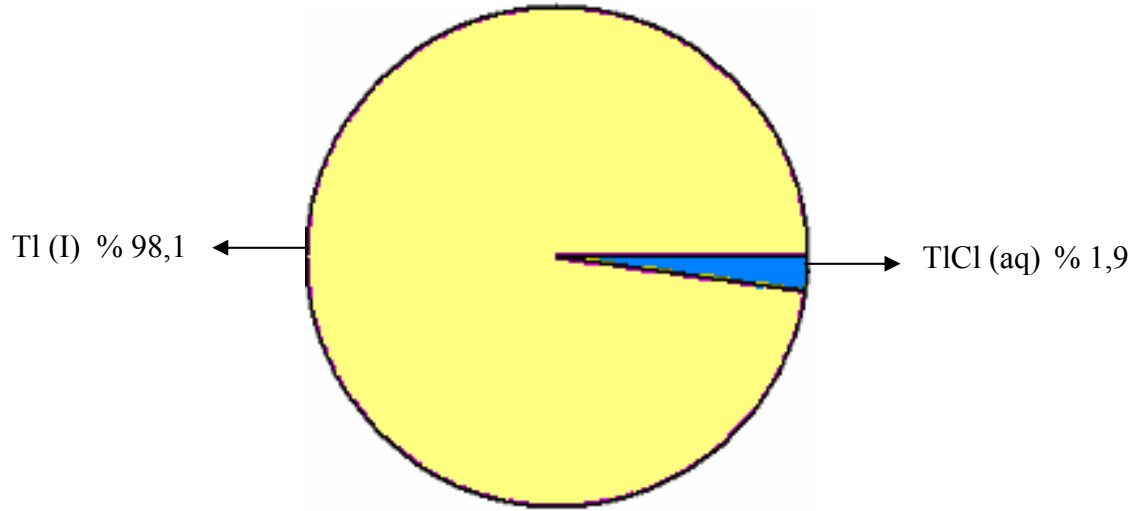
Talyum (I) türlendirme;



Şekil 6.3. Talyum iyonuna göre talyum (I) türleri

Şekil 6.3.'te sulu bir çözeltide ortamda talyum iyonuna göre Tl (I) türlerinin bulunma formları gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 98,4 Tl (I), % 1,6 olarak da TlCl bulunmaktadır.

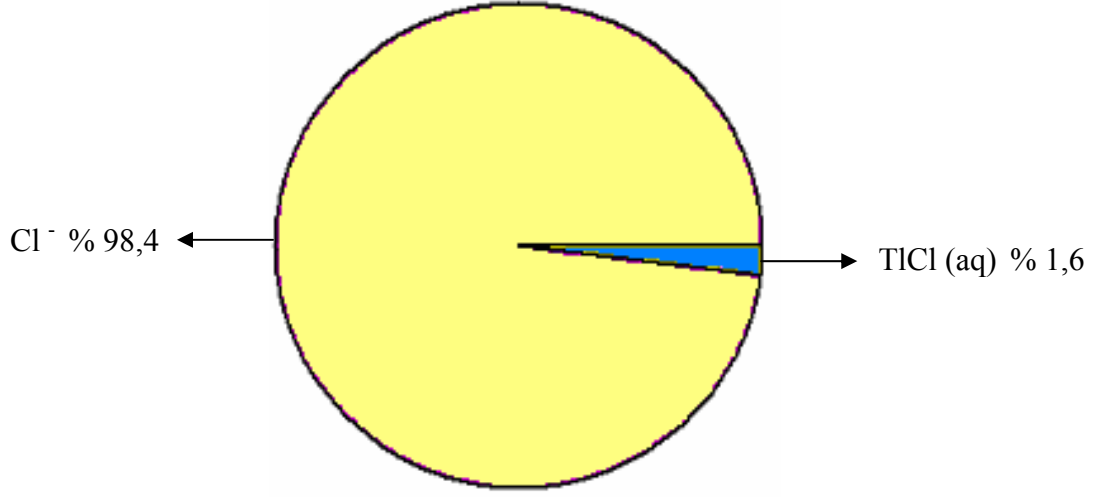
Talyum (I) türlendirme;



Şekil 6.4. Talyum iyonuna göre talyum (I) türleri (0,5 mol / L HCl ortamında)

Şekil 6.4.'de sulu bir çözeltide ortamda talyum iyonuna göre Tl (I)'in HCl içeren bir ortamda bulunabilecek türleri gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 98,1 Tl (I) ve % 1,9 olarak da TlCl bulunmaktadır.

Talyum (I) türlendirme;

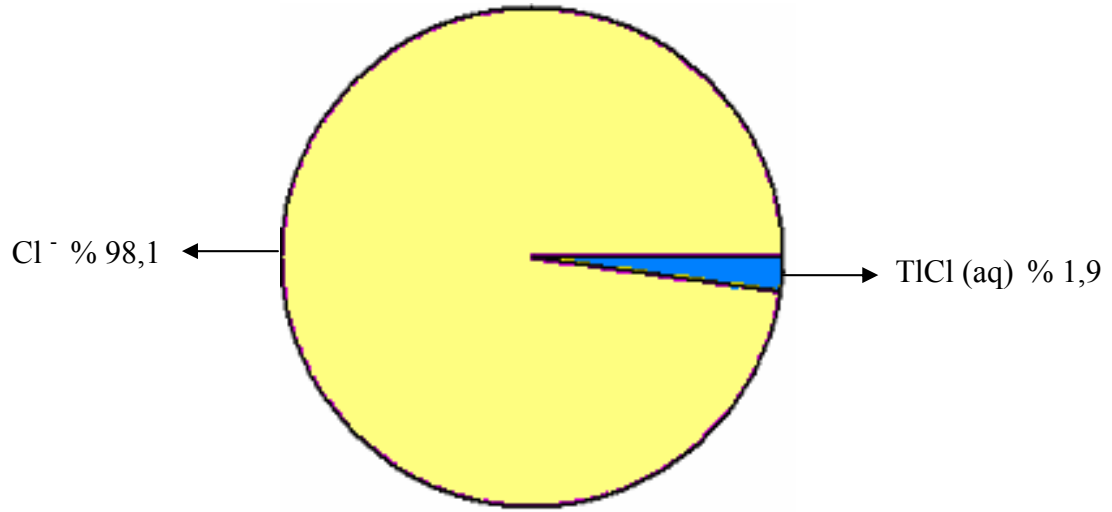


Şekil 6.5. Klorür iyonuna göre talyum (I) türleri

Şekil 6.5.'de klorür bulunan ortamdaki Tl (I)'in klorürlü türleri gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 98,4 Cl<sup>-</sup>, % 1,6 olarak da TlCl bulunmaktadır.



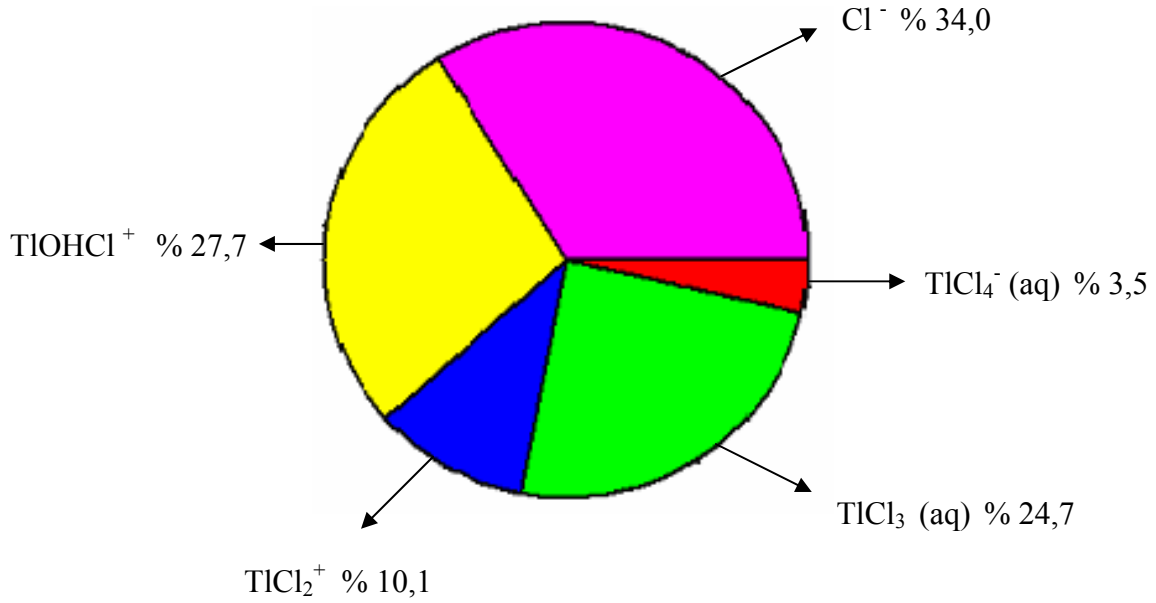
Talyum (I) türlendirme;



Şekil 6.6. Klorür iyonuna göre talyum (I) türleri (0,5 mol / L HCl ortamında)

Şekil 6.6.'te ise aynı ortamda HCl eklenmesiyle oluşabilecek türler gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 98,1 Cl<sup>-</sup> ve % 1,9 olarak da TlCl bulunmaktadır.

Talyum (III) türlendirme;

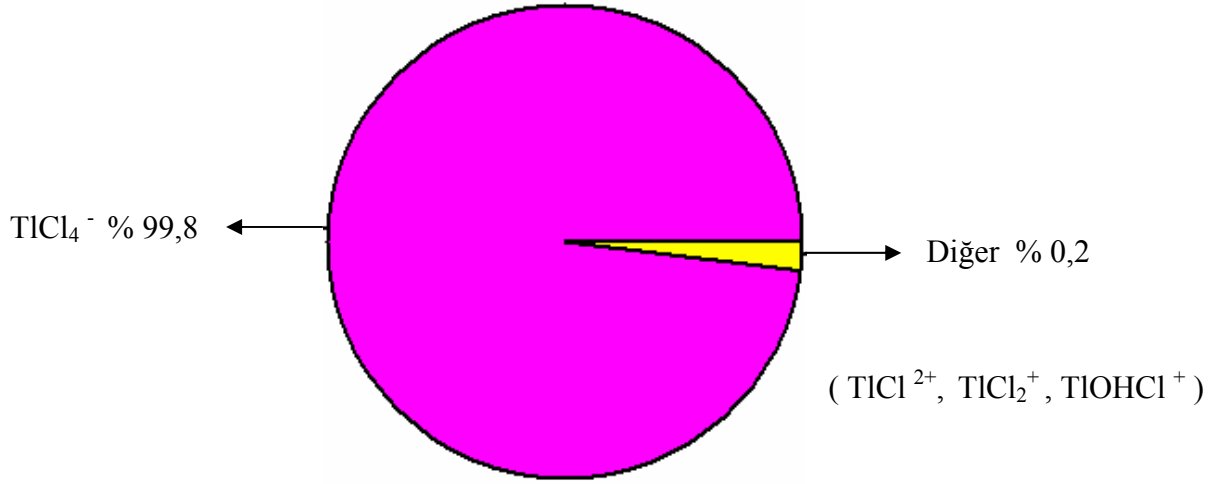


Şekil 6.7. Klorür iyonuna göre talyum (III) türleri

Şekil 6.7.'de talyumun klorürlü türleri gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 27,7  $\text{TlOHCl}^+$ , % 10,1  $\text{TlCl}_2^+$ , % 24,7  $\text{TlCl}_3$ , % 3,5  $\text{TlCl}_4^-$  ve % 34,0 olarak da  $\text{Cl}^-$  bulunmaktadır.

Bu diyagramda talyumun klorür ile yaptığı kompleks türler verilmektedir. Bu kompleks türlerin çözeltideki oranları çözelti pH'sı ile doğrudan ilgilidir. Dolayısıyla  $\text{TlCl}_4^-$  kompleksi elde etmek için (Şekil 6.2.) çözelti pH sınırı 0-2 arasında olması gerektiği görülmektedir.

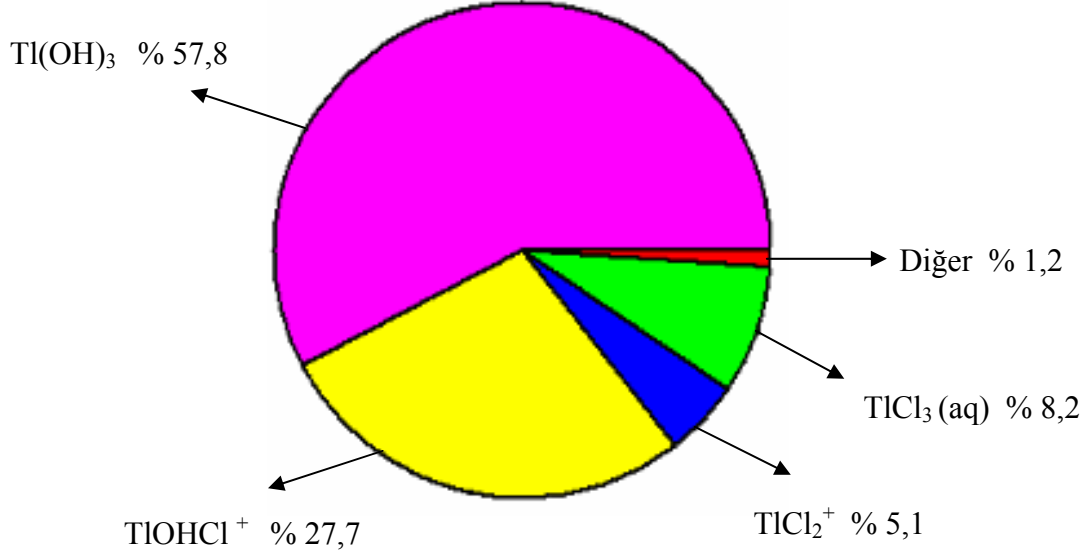
Talyum (III) türlendirme;



Şekil 6.8. Klorür iyonuna göre talyum (III) türleri (0,5 mol / L HCl ortamında)

Şekil 6.8.'de Tl (III)'ün HCl'li ortamda klorür ile oluşturduğu türler gösterilmiştir. Bilgisayar simülasyonu ile yapılan uygulamada kolonda alıkonulan türün negatif yüklü  $TlCl_4^-$  kompleksinin % 99,8 oranında tutulduğu, pozitif yüklü kompleks ve nötral iyonların ise kolondan alınan çözelti içinde bulunduğu tahmin edilmektedir. Asit ilavesiyle talyum (III)'ün klorür ile % 100'e yakın bir kompleks yaptığı görülmektedir. Gösterilen bu sonucun yapılan deneyler ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

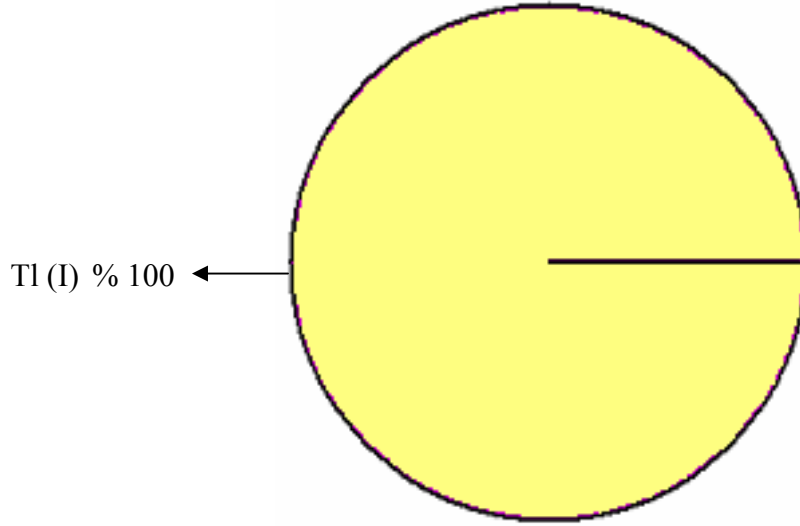
Talyum (III) turlendirme;



Şekil 6.9. Talyum iyonuna göre talyum (III) türleri

Şekil 6.9.'da sulu bir ortamda talyum iyonuna göre Tl (III) türleri gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 57,8 Tl(OH)<sub>3</sub>, % 27,7 TlOHCl<sup>+</sup>, % 5,1 TlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>, % 1,2 diğer, ve % 8,2 olarak da TlCl<sub>3</sub> bulunmaktadır.

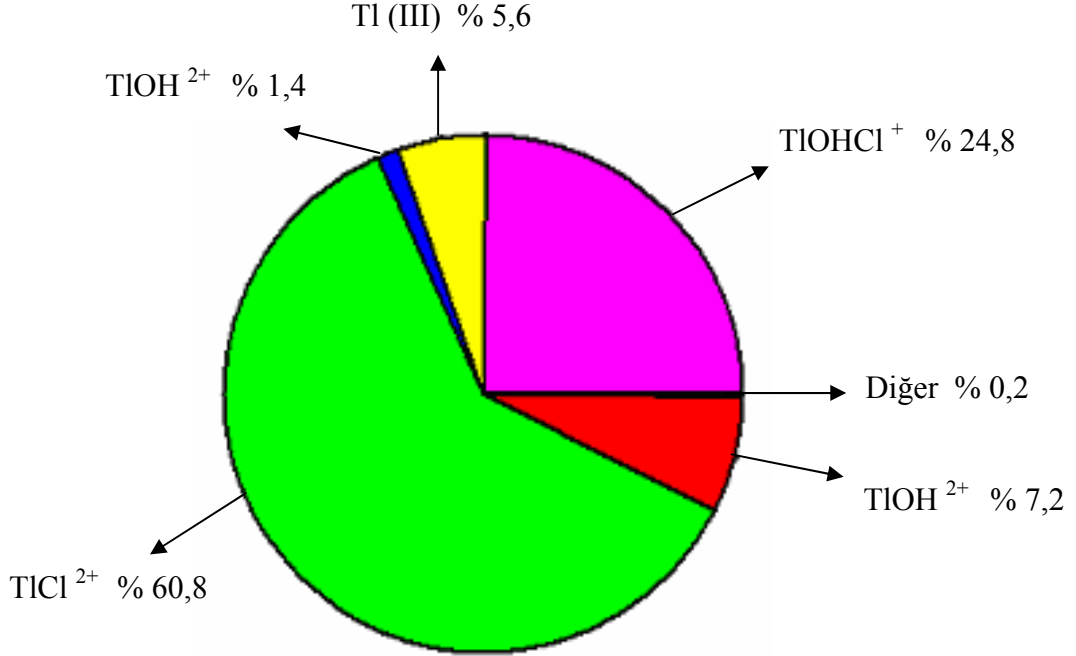
Talyum (I) ve talyum (III) türlendirme;



Şekil 6.10. Talyum (I) iyonuna göre talyum türleri (0,5 mol / L HCl ortamında)

Şekil 6.10.'da HCl'li ortamda Tl (I) iyonuna göre Tl (I)'in bulunma ihtimali gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 100 Tl (I) bulunmaktadır. Talyum (I)'in klor ile kompleks yapmadığı anlaşılmaktadır.

Talyum (I) ve talyum (III) türleştirme;



Şekil 6.11. Talyum (III) iyonuna göre talyum türleri (0,5 mol / L HCl ortamında)

Şekil 6.11.'de Tl (III) iyonun göre HCl ortamında oluşabilecek Tl (III) türleri gösterilmiştir. Buna göre ortamda % 60,8 TlCl<sup>2+</sup>, % 1,4 TlOH<sup>2+</sup>, % 5,6 Tl (III), % 24,8 TlOHCl<sup>+</sup>, % 0,2 diğer ve % 7,2 olarak da TlOH<sup>2+</sup> bulunmaktadır.

Şekil 6.3. ile Şekil 6.11. arasındaki şekillere bakıldığında çıkan sonuçların yapılan deneyler ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Ortama asit ilavesi yapıldığı zaman talyum (I)'in klor ile kompleks oluşturmadığı görülürken, asit ilavesi ile talyum (III)'ün klor ile yapacağı kompleks ihtimali artmaktadır.

## **BÖLÜM 7. SONUÇLAR**

### **7.1. Talyumun Zenginleştirilmesi**

#### **7.1.1. İyon değiştirme reçineli kolonunun hazırlanması**

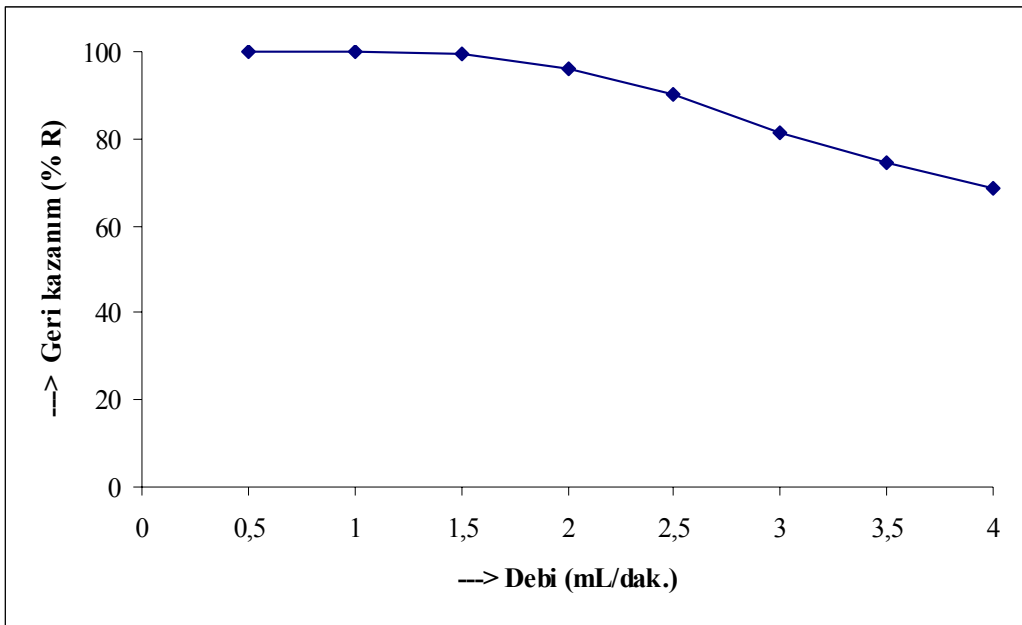
Katyon değiştirme reçinesi (Amberlit IR-120, H<sup>+</sup> formu, Fluka) 25 mL 3,5 M'lık nitrik asit ve 50 mL Millipore marka 0,22 µm filtreli UHQ (18,2 MΩ/cm) kalitesinde destile de-iyonize su ile yıkandı. Katyon değiştirme reçinesi (yaklaşık 1 g) kolon içindeki iki cam yün arasına yerleştirildikten sonra örneklerin elüasyonu ve örneklerin akış hızı kolon uzunluğuna göre ayarlandı.

#### **7.1.2. Talyumun geri kazanımı ve elüasyonu**

Farklı pH değerleri ile aşılanan örnekler çeşitli akış hızlarında Amberlit IR-120, (H<sup>+</sup> formu, Fluka) reçinesi ile dolu olan kolondan 5 mL/dak.'lık akış hızında geçirildi. Kolondan elue edilerek ele geçen çözeltilerde talyum konsantrasyonunun ölçülmesi ile talyum için etkili bir tutulma olduğu belirlendi. Farklı akış hızlarında reçineli kolon çeşitli eluentler kullanılarak elue edilerek talyumun % geri kazanımı çalışıldı (Şekil 7.1). Bu amaçla farklı konsantrasyonlarda sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit ile elüasyon işlemlerinden sonra reçineli kolonda talyumun iyi bir geri kazanım için en uygun elüent seçildi. Bunun için en uygun geri kazanımın 3 M'lık bir nitrik asit çözeltisi olduğu yapılan deneyler sonucunda ortaya konuldu.

Sonuçlar, örneklerin pH sınır talyumun reçineli kolonda tutulmasını fazla etkilemeyeceğini ve şayet akış hızının 5 mL/dak.'dan daha az olduğu durumlarda ise talyumun tamamen reçineli kolonda tutulabileceğini göstermiştir.

Talyumun geri kazanım oranı elüsyonun akış hızına oldukça bağlıdır (Şekil 7.1.). Sonuçlar, eğer akış hızı yaklaşık 1,5 mL/dak. olduğunda 10 mL 3 M'lık nitrik asit çözeltisi ile elüsyondan sonra talyumun % 100'lük bir geri kazanıma ulaşıldığını göstermiştir. Fakat, reçineden oldukça yavaş bir akış hızından kaçınılması gerekmektedir, çünkü bu elüsyon çözeltisinin reçineye girişini engellemektedir ve zayıf bir geri kazanım sonucunu ortaya koymaktadır. Bu problem elüsyon sırasında oldukça yüksek bir akış hızı ile başlayarak çözülebildi.



Şekil 7.1. Farklı akış hızlarında Amberlit IR-120 reçineli kolondan talyumun geri kazanımı

### 7.1.3. Nehir suyu örneklerinin alınması

Nehir suyu örnekleri Sakarya nehrinin Adliye köprüsü ve E-5 Sakarya köprüsü üzerinden nehrin 1 m aşağısından alındı. Alınan nehir suyu örneklerinde pH, sıcaklık ve çözünmüş oksijen değerleri de ölçüldü. Alınan nehir suyu örneklerine bekletilmeden analiz işlemleri uygulandı.



#### 7.1.4. Sakarya nehrinde talyumun zenginleştirilmesi

Deneysel işlemde izlenen yol:

- a) Bir litre nehir suyu örneği polikarbonat membran filtre (gözenek çapı 0,45 µm) ile süzüldü ve filtrasyon kabında saklandı.
- b) Süzülen su sodyum hidroksit ile nötrleştirildi ve Amberlit IR-120 H<sup>+</sup> formulu (Fluka) reçinesi ile dolu olan kolondan 5 mL/dak.'lık bir akış hızında geçirildi. Böylelikle talyum türleri (Tl (I) ve Tl (III)) Amberlit IR-120 H<sup>+</sup> formulu reçine üzerinde tutuldu.
- c) Talyumu geri kazanmada 3 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinden 10 mL kullanıldı.
- d) Daha sonra örnek ICP-MS ile analiz edildi.

Bu çalışmada toplam talyumun (Tl (I) ve Tl (III)) zenginleştirme faktörü 100 olarak belirlenmiştir. Nehir suyu ile hazırlanacak sentetik standartların matris etkisi gözlenmesine karşı standart ekleme metodu kullanılmıştır. Bu metot aynı bölgeden en az iki farklı numuneyi çalışmakla test edildi ve sonuçlar standart ekleme tekniği kullanılarak elde edilen talyum konsantrasyonunun direk olarak ICP-MS ile belirlenenlere göre uyum içinde olduğunu göstermektedir.

### 7.2. Talyumun Kimyasal Türlenme

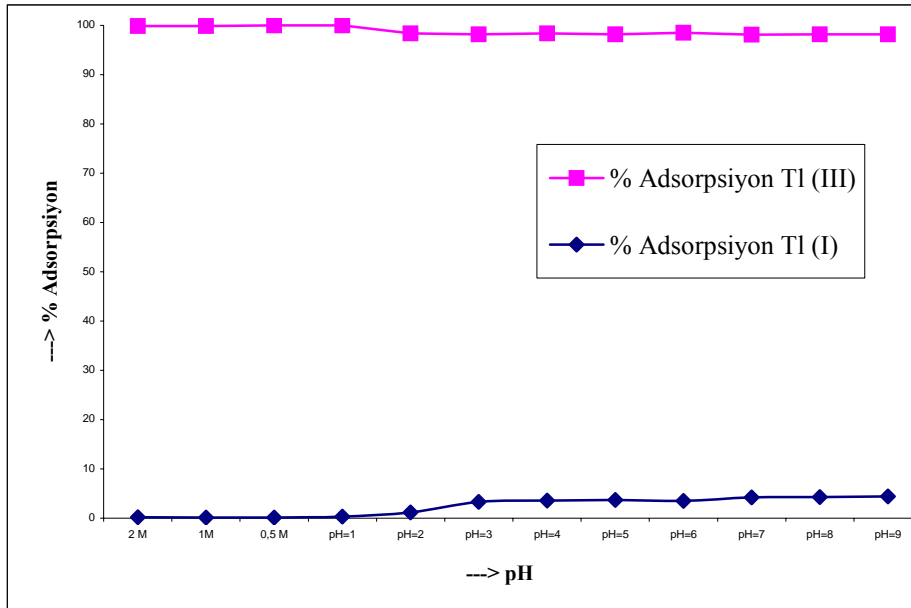
#### 7.2.1. Dowex anyon değiştirme reçinesi ve kolonun hazırlanması

Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinden (analitik derecede, OH form; Sigma-Aldrich, Germany) yaklaşık 1 g tartıldı ve ağzı parafilm ile kapatılan 50 mL'lik polietilen bir kap içerisine konuldu. Kolon içine reçineyi tutulması için cam pamuk yerleştirildikten sonra reçine konuldu ve 150 mL deiyonize su ile reçineli kolon yıkandı.

## 7.2.2. Talyum (I) ve talyum (III)'ü ayırma deneyleri

### 7.2.2.1. pH'nın etkisi

Dowex reçinesi ile talyum (I) ve talyum (III) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla içerisinde 0,5 M HCl içeren 10 mg/L konsantrasyonda ve 100 mL hacminde farklı pH'larda ve ayrıca asit konsantrasyonu 2 M ve 1 M olan bir seri çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve ele geçen çözeltide Tl (I) tayin edildi. Daha sonra Dowex reçinesi üzerinde adsorplanan talyum (III) iyonları ise 0,5 M tiyüre + 0,1 M HCl çözeltisi ile 10 mL'de alınarak elüe edildi ve elde edilen sıyırma çözeltisi AAS ile tayin edildi. Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 7.2.'de gösterildi.



Şekil 7.2. Farklı konsantrasyon ve pH'larda Tl (I) ve Tl (III)'e ait % adsorpsiyon grafiği

Talyum (III)'ün geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, dowex reçinesi ile talyum (I) ve talyum (III) iyonlarının geri kazanımının 2 M - pH = 2 arasında

maksimum düzeyde olduğu gör÷lmektedir. Buna karşılık çözelti pH sınırın 2'nin üzerinde olduğu durumlarda geri kazanım çok yavaş bir şekilde düşmektedir. Bu sonuçlardan bundan sonraki türleştirme çalışmalarda hem talyum (I) ve talyum (III)'ün birbirinden ayrılmasında hem de talyum (III) iyonunun maksimum geri kazanım veriminin sağlanabilmesi için çözelti içindeki 0,5 M'lık bir HCl konsantrasyonunun olması gerektiğini göstermektedir.

#### **7.2.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi**

Kolonda dowex reçinesinde adsorplanan talyum (III)'ü daha küçük hacimdeki bir çözeltiye almak amacıyla farklı konsantrasyonlardaki tıyoüre çözeltisi ile hidroklorik asit çözeltilerinin karışımları ve çeşitli çözeltiler denendi. Ayrıca elüsyon çözeltisinin konsantrasyonun ve hacminin de geri kazanım verimine etkisi araştırıldı. Bu amaçla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda içinde 0,5 M HCl olan bir seri talyum (III) çözeltisi hazırlanarak 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan talyum (III), farklı konsantrasyonlardaki (Tablo 7.1.) tıyoüre çözeltisi ile hidroklorik asit çözeltisinin karışımı ile elüe edildi ve 10 mL'lik balonjojede toplandı. Ele geçen çözeltinin analizi sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 7.1.'de verildi.

Tablo 7.1. Elüsyon çözeltisinin talyum (III) geri kazanımına etkisi

Elüent		Elüent hacmi (mL)	% Geri kazanım (% R)
1 M Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	99,1 ± 1,1
	+ 0,5 M HCl	10	98,9 ± 2,0
	+ 0,1 M HCl	5	94,6 ± 2,1
0,5 M Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	100 ± 1,0
	+ 0,5 M HCl	10	97,2 ± 2,1
	+ 1 M HCl	10	98,4 ± 2,0
	+ 0,1 M HCl	5	95,3 ± 2,2
0,25 M Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	96,1 ± 1,3
	+ 0,5 M HCl	10	95,6 ± 2,0
	+ 0,1 M HCl	5	93,5 ± 3,1

Tablo 7.1.'de verilen sonuçlar incelendiğinde elüsyon çözeltisi olarak en uygun 0,5 M tiyöüre + 0,1 M HCl' lik bir elüsyon çözeltisinin kullanılabileceği görülmektedir. Bu elüsyon çözeltisinin % 100'lük bir geri kazanım verimi elde edilmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi en uygun elüsyon çözelti hacminin 10 mL'lik bir hacim olacağı görülmektedir. Böylece zenginleştirme faktörü 100 mL'lik bir çözelti için 10 kat artmıştır.

Tablo 7.1.'de verilen sonuçlara göre incelenen bütün elüent çözeltileri ile kantitatif geri kazanım değerleri ( $\geq$  % 95 ) elde edildiği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda 0,1 M HCl içinde hazırlanan 0,5 M'lık tiyöüre çözeltisi elüent olarak kullanıldı.

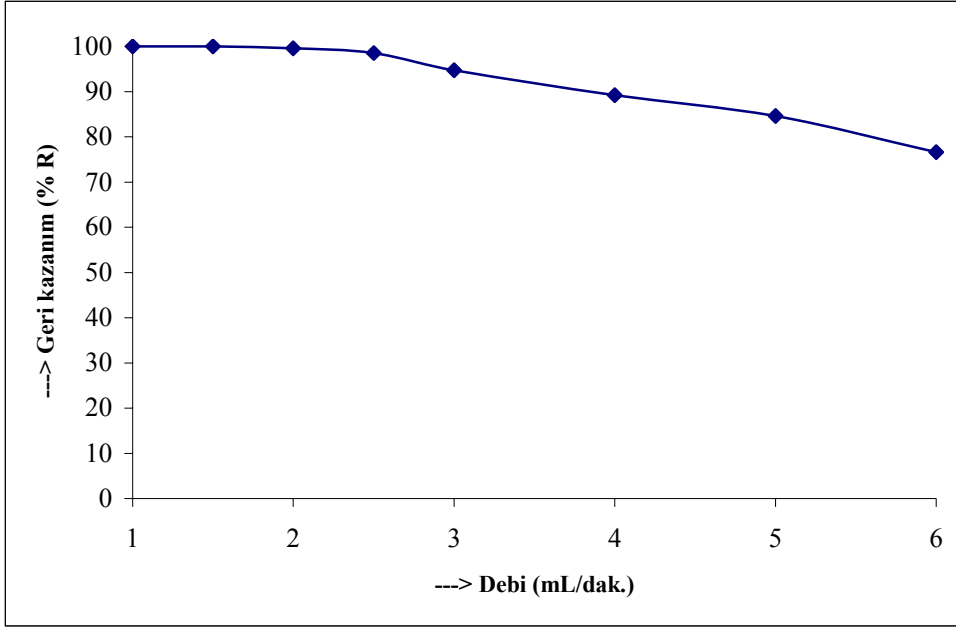
### 7.2.2.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının talyum (III)'ün adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 2 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacminde içinde konsantrasyonu 0,5 M HCl olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dak.'lık akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda dowex reçinesinde adsorplanan talyum (III) 0,5 M tıyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ile farklı akış hızlarında elue edilerek 10 mL'lik bir balonjojede toplandı. Bu çözeltide yapılan ölçüm sonunda akış hızının geri kazanıma etkisi Tablo 7.2.'de verildi.

Tablo 7.2. Akış hızının talyum (III) geri kazanımına etkisi (10 mL çözelti hacmi)

Akış hızı (Debi) (mL/dak.)	% Geri kazanım (% R)
1,0	100
1,5	100
2,0	99,9
2,5	98,5
3,0	92,7
4,0	89,2
5,0	84,6
6,0	80,1

Dowex reçinesinden analiz çözeltilerinin geçiş hızına bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi Şekil 7.3.'te gösterildi.



Şekil 7.3. Farklı akış hızlarında reçineli kolondan talyum (III)'ün adsorpsiyonu

Talyum (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının talyum (III)'ün adsorplanmasını önemli derecede etkilediği, büyük akış hızlarında % geri kazanım veriminin düştüğü görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, optimum akış hızı olarak 1,5 mL/dak.'lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

#### 7.2.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

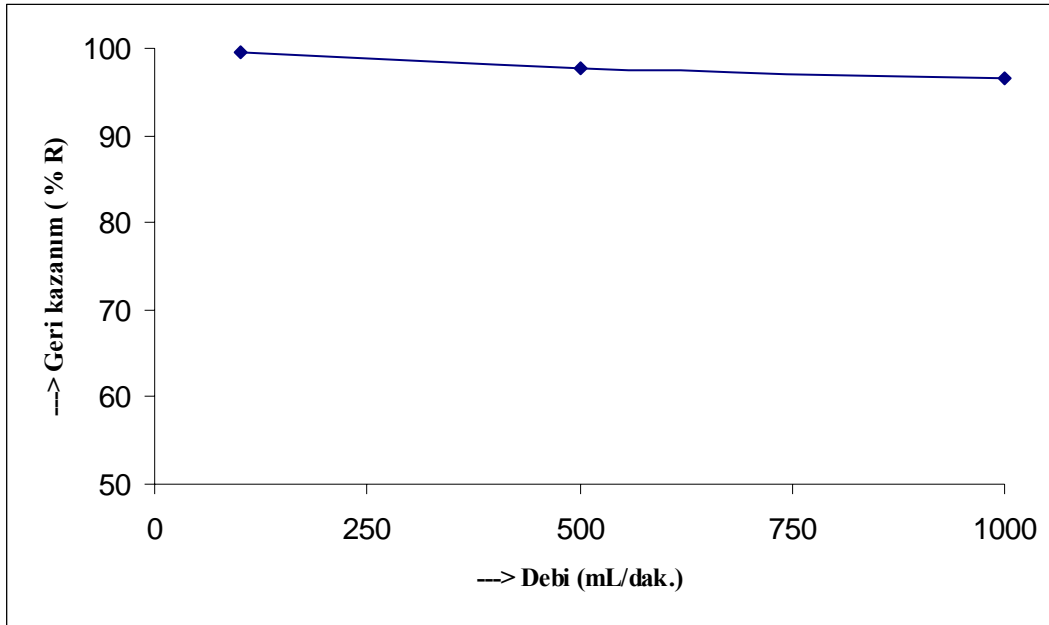
Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla içinde 0,5 M HCl içeren 1 mg/L talyum (III)'ün değişik hacimlerdeki çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek ayırma yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl içindeki 0,5 M'lık bir tıyoüre çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'da elüe edilerek 10 mL'lik balonjojede toplandı. Toplanan bu çözelti AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 7.3.'de verildi.

Tablo 7.3. Çözelti hacminin Tl (III) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri kazanım (% R)
1	100	99,6
0,2	500	97,8
0,1	1000	96,5

Aynı miktarda talyum (III) içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 7.4.'de gösterildi.

Şekil 7.4.'de verilen çözelti hacmi ile talyum (III) geri kazanım değişimi incelendiğinde, 1 mg/L talyum (III) içeren 100 mL hacmindeki bir çözeltilerde geri kazanım değeri % 99,6 olarak elde edilmiştir. Çözelti seyreltildikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmaktadır. Ancak hacmin 10 katı olmasına rağmen gene de verim % 96,5 ün üzerinde çıkmıştır.



Şekil 7.4. Çözelti hacmi ile Tl (III) geri kazanımının değişimi

### 7.2.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının talyum (III) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 2 mg/L konsantrasyonda talyum (III) ve 0,5 M HCl içeren 100 mL hacminde çözeltiye değişik miktarlarda klorürleri halinde sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum katyonları ilave edilerek bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler daha sonra 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan talyum (III) iyonları 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl içindeki 0,5 M'lık bir tiyoüre çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'da elue edilerek 10 mL'lik balonjode toplandı. Daha sonra bu çözelti AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Alkali ve toprak alkali metallerin talyum (III) geri kazanıma etkisi Tablo 7.4.'de verildi.

Tablo 7.4. Matriks iyonlarının talyum (III) geri kazanımına etkisi (10 mL çözelti hacmi)

Matriks İyonu	İyonların konsantrasyonu		Tl (III)'ün geri kazanımı (% R)
	(mol/L)	(mg/L)	
Na <sup>+</sup>	2,20 x 10 <sup>-3</sup>	50	99,5
	17,4 x 10 <sup>-3</sup>	400	93,8
	43,5 x 10 <sup>-3</sup>	1000	90,1
K <sup>+</sup>	1,30 x 10 <sup>-3</sup>	50	99,8
	13,0 x 10 <sup>-3</sup>	500	94,7
	26,0 x 10 <sup>-3</sup>	1000	90,4
Ca <sup>2+</sup>	1,25 x 10 <sup>-3</sup>	50	99,4
	2,50 x 10 <sup>-3</sup>	100	96,3
	12,5 x 10 <sup>-3</sup>	500	91,7
Mg <sup>2+</sup>	2,10 x 10 <sup>-3</sup>	50	99,7
	4,20 x 10 <sup>-3</sup>	100	98,2
	21,0 x 10 <sup>-3</sup>	500	92,1



Alkali ve toprak alkali metallerin Tl (III) geri kazanımına etkisi incelendiğinde, genel olarak alkali ve toprak alkali metallerin konsantrasyonlarının artmasıyla geri kazanım yüzdelerinde bir düşüş olduğu görülmektedir. Fakat geri kazanım değerleri genelde en düşük % 90 düzeylerine düşmekte olduğundan kullanılan dowex reçinenin, talyum (I) ve talyum (III)'ün ayrılmasında kullanılabileceğine karar verildi.

#### 7.2.2.6. Optimum şartlarda talyum (III)'ün % geri kazanım kesinliği

Talyum (III) kationunun talyum (I)'den ayrılması konusunda yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonunda optimum şartların; çözelti içinde 0,5 M HCl konsantrasyonunda 2 mL/dak. çözelti akış hızı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,5 M'lık bir tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisinden 10 mL hacmin 1,5 mL/dak.'lık akış hızında elue edilmesiyle yeterli olacağı belirlenmiştir. Talyum için maksimum geri kazanım verimlerinin elde edildiği optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla talyum elementi için tespit edilen optimum şartlarda yedi ayrı ayırma yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı. Elde edilen sonuç bir tablo halinde (Tablo 7.5.) verildi.

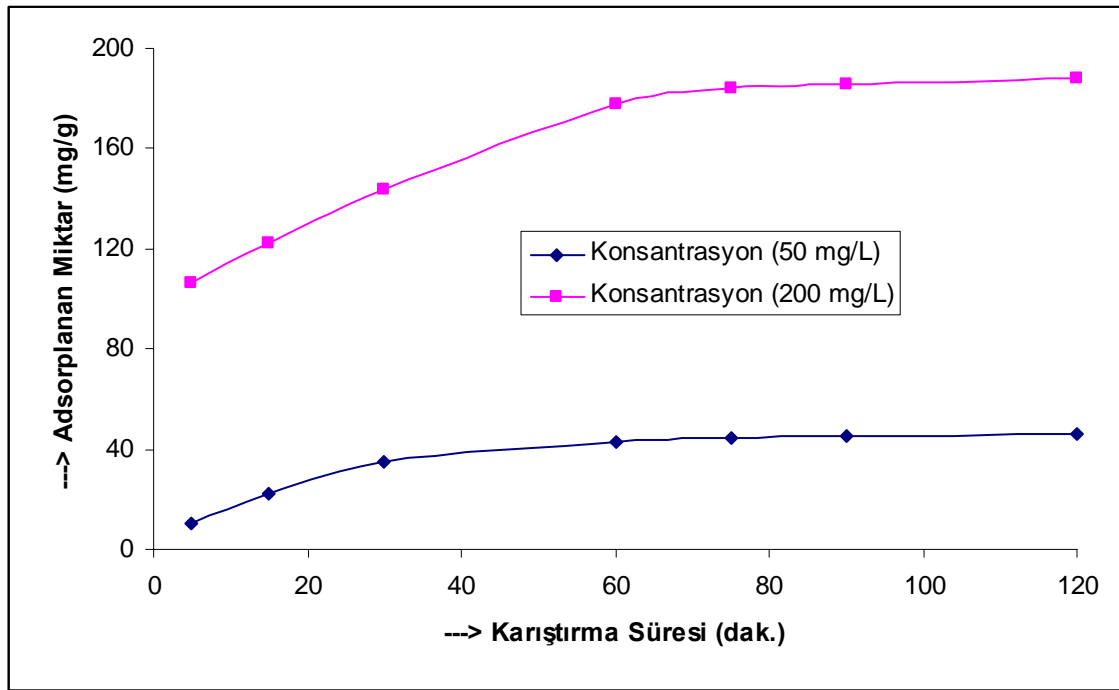
Tablo 7.5. Optimum şartlarda % geri kazanım kesinliği

Element	$\% R \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$
Talyum (III)	99,42 $\pm$ 0,34

Ayrıca kolonun tekrar kullanılabilirliği hususunda bir fikir edinmek için talyum (III) iyonu, tespit edilen optimum koşullarda aynı kolon kullanılarak art arda on kez zenginleştirme yapılmış ve % geri kazanım değerinde önemli bir azalma olmadığı bulunmuştur.

### 7.2.2.7. Dowex reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi

Dowex Monosphere 550 A (OH), anyon değiştirme reçinesi ile talyum (III) adsorpsiyon kapasitesini belirlemeden önce karıştırma süresinin etkisi incelemek için içerisinde 0,5 M HCl içeren 50 mg/L ve 200 mg/L konsantrasyonlarında ve 100 mL hacminde Tl (III) çözeltileri hazırlandıktan sonra bu çözeltiler 0,1 g reçine ile erlen içerisinde 5, 15, 30, 60, 75, 90 ve 120 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. alışmalar sonunda, süzülerek ayrılan çözeltide AAS ile ölçüm yapılarak talyum (III) için denge konsantrasyonu belirlendi ve karıştırma süresine karşılık adsorplanan talyum (III) miktarları (mg/g) Şekil 7.5.'de gösterildi.



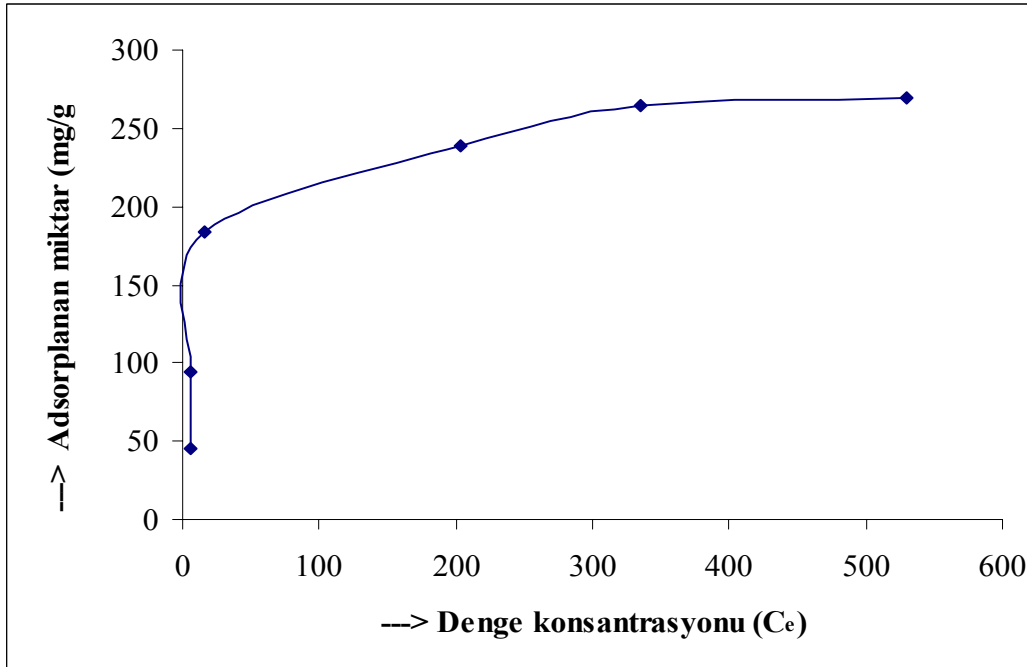
Şekil 7.5. Karıştırma süresi ile adsorplanan Tl (III) miktarının değişimi

Şekil 7.5.'de görüldüğü gibi 75 dakikalık bir süre adsorpsiyonun dengeye gelmesi için yeterlidir ve bu süre reçinenin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanıldı.

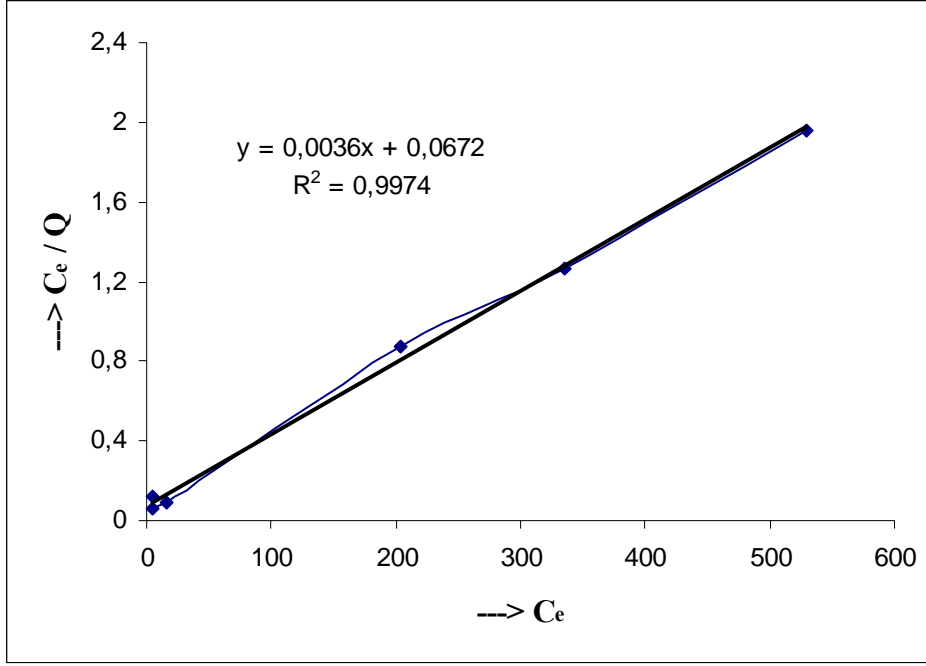
Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinin talyum (III) adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 0,5 M HCl içinde 50, 100, 200, 400, 600 ile 800 mg/L konsantrasyonlarında Tl (III) özeltileri 0,1 g reçine ile 75 dak. süreyle karıştırıldıktan sonra süzülerek süzüntüdeki talyum (III) miktarları AAS ile belirlendi. Tl (III) denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanan talyum (III) miktarı değişimi Şekil 7.6.'da gösterildi. Yine bu sonuçlara göre çizilen doğrusal Langmuir izotermi ise Şekil 7.7.'de verildi.

Langmuir izoterminin doğrusal eşitliğine  $\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{K \cdot Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$  eşitliğine göre  $C_e$  ile

$C_e / Q$  arasında çizilen grafikte doğrunun eğimi  $1 / Q_{\max}$ 'a eşittir. Yapılan hesaplar sonucunda Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinin talyum (III) adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve Tablo 7.6.'da verilmiştir.



Şekil 7.6. Tl (III) için Dowex Monosphere 550 A (OH) reçinesinin adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.7. Tl (III) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Tablo 7.6. Dowex reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi

Element	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Talyum (III)	277,8

#### 7.2.2.8. Tl (III) iyonunun gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltide ICP-MS ve AAS ile 10 defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, % 99,7 güven seviyesinde ve standart sapmalarının 3 katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alınmıştır. Talyum elementi için hesaplanan gözlenebilme sınırı Tablo 7.7.'de verildi.

Tablo 7.7. Talyum elementi için gözlenebilme sınırı

Metot	Gözlenebilme sınırı
AAS	0,100 (mg/L)
ICP-MS	0,100 ( $\mu$ g/L)

### 7.3. Çeşitli Numunelerde Talyum Tayinleri

Talyumun zenginleştirilerek tayin edilmesi için geliştirilen yöntem ile Sakarya nehri sularında ve Çin'den temin edilen standart referans madde olan sediment numunesinde talyum tayini yapıldı. Yine geliştirilen yöntemin uygulaması amacıyla, sentetik olarak hazırlanan bir çözeltide de zenginleştirme sonunda talyum tayin edildi.

LGC Promochem Marka NCS-DC 73312 kodlu Sertifikalı Referans Madde olan sediment numunesi Çin'den temin edildi. Referans madde olarak kullanılan bu sedimentte talyum miktarı  $1,9 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$  olarak verilmiştir. Sediment numunesi çok ince toz halinde öğütülmüş olarak hazırlanmış olduğundan çözündürme işleminden önce tekrar öğütülmemiştir. Çözünürleştirme için 0,1 g numune alınıp asit ile liç işlemi yapıldı. Mikrodalga yöntemine göre ise SPEEDWAVE (temassız sıcaklık ve basınç ölçüm sistemine dayalı mikrodalga parçalama sistemi) marka mikrodalgada 0,2 g numuneye 2,5 mL  $\text{HNO}_3$  + 7,5 mL HCl ilave edildikten sonra çözelti 60 bar basınca dayanıklı teflon kaplara konuldu ve kapağını kapamadan biraz beklendi. Çözelti daha sonra 3 programlı mikrodalga programına tabi tutuldu. Bu programda 1. basamakta  $140^\circ\text{C}$ ' de 5 dakika, 2. basamakta  $160^\circ\text{C}$ ' de 5 dakika, 3. basamakta ise  $175^\circ\text{C}$ 'de 20 dakika bekletildi. Mikrodalgadan çıkan çözelti daha sonra süzüldü ve % 0,03'lük  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile yıkanarak belirli hacme seyreltildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.8.'de verilmiştir.

Tablo 7.8. Standart referans maddede toplam talyum tayini sonuçları

CRM değeri ( $\mu\text{g/g}$ )	Asit ile yapılan çözünürleştirme	% Bağlı hata	Mikrodalga ile yapılan çözünürleştirme	% Bağlı hata
1,9 $\pm$ 0,4	1,84 $\pm$ 0,19	-3,2	1,87 $\pm$ 0,21	-1,6

### 7.3.1. Standart referans maddede talyum tür tayini

Standart referans maddenin 0,1 gramına sırasıyla 5 ve 10 mg/L Tl (I) ihtiva eden çözeltiler ilave edildi. Daha sonra bu çözeltiler üzerine 6 mL kral suyu (3:1 HCl / HNO<sub>3</sub>) eklenerek çözelti su banyosu üzerinde birkaç dakika için ısıtıldı ve çözeltiye 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendi. Çözelti daha sonra birkaç dakika için ısıtıldı ve 5-10 dakika sonra süzülerek 100 mL'lik balonjojede hacme tamamlandı. Bu işlemler sonunda çözeltideki tüm talyum türleri Tl (III) formuna dönüştürüldü. Bu çözeltiler 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi (Ele geçen çözeltide yapılan analiz sonunda Tl (I) değeri de hesaplandı). Daha sonra kolonda tutulan Tl (III), 0,5 M'lık tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'da elüe edilerek Tl (III) miktarı da hesaplandı. Üç kez yapılan bu çalışmalar sonunda bulunan sonuçlar ve % geri kazanım hesaplanarak Tablo 7.9.'da verildi.

Tablo 7.9. Standart referans maddede talyum tür tayini

CRM değeri ( $\mu\text{g/g}$ )	Eklenen Tl (III) miktarı (mg/L)	Bulunan Tl (III) miktarı (mg/L)	% Geri kazanım (% R)
1,9 $\pm$ 0,4	0	1,83 $\pm$ 0,16	96,3 $\pm$ 2,1
	5	6,87 $\pm$ 0,10	98,4 $\pm$ 1,9
	10	11,85 $\pm$ 0,12	97,4 $\pm$ 1,6

### 7.3.2. Sentetik çözeltilerde talyum tür tayini

Sentetik çözeltilerde talyum türlerinin tayini amacıyla 0,5 M HCl içeren 100 mL hacminde değişik konsantrasyonlarda hazırlanan Tl (I) ve Tl (III)'ün farklı miktarlarını içeren sentetik çözeltiler 2 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve ele geçen çözeltide yapılan analiz sonunda Tl (I) hesaplandı. Daha sonra kolonda tutulan Tl (III), 0,5 M'lık tiyoüre + 0,1 M HCl çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'da elüe edilerek Tl (III) miktarı da hesaplandı. Ayrıca kolondan tek tür standart için (0,5 M HCl içeren 100 mL hacminde) Tl (I) ve Tl (III) ayrı ayrı geçirilerek ortalama standart sapma ve % geri kazanım değeri de hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 7.10. ve Tablo 7.11.'de verildi. Bulunan sonuçlardan bu çözeltiler için kantitatif bir geri kazanım değerleri ( $\geq$  % 95 ) elde edildiği bulunmuştur. Sonuçlar, sulu çözeltilerde talyum türleşmesi için uygulanabilir bir metot kullanıldığını göstermiştir.

Tablo 7.10. Tek tür standardın 5 tekrarı için ortalama standart sapma ve geri kazanım

Deney grubu	Dublikasyon sayısı	Tl (I)		Tl (III)	
		Eklenen ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri kazanım (% R)	Eklenen ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri kazanım (% R)
A	5	0,1	$99,2 \pm 2,1$	0	0
B	5	0	0	0,1	$99,6 \pm 1,8$

Tablo 7.11. Sentetik çözeltilerde talyum türlerinin tayini

Deney grubu	Dublikasyon sayısı	Tl (I)		Tl (III)	
		Eklenen ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri kazanım (% R)	Eklenen ( $\mu\text{g/mL}$ )	% Geri kazanım (% R)
C	4	0,2	$99,4 \pm 1,4$	0,2	$99,8 \pm 1,4$
D	4	0,1	$101,1 \pm 1,2$	0,5	$98,9 \pm 2,3$
E	4	0,5	$98,8 \pm 2,4$	0,1	$99,6 \pm 2,5$
F	4	0,3	$101,9 \pm 2,1$	0,2	$100,0 \pm 1,3$
G	4	0,1	$98,8 \pm 2,0$	1,0	$99,8 \pm 2,4$
H	4	1,0	$101,4 \pm 1,7$	0,1	$99,3 \pm 2,1$

### 7.3.3. Sakarya nehri suyunda toplam talyum tayini

Sakarya nehri suyu numunesine bekletilmeden analiz işlemleri uygulandı. Talyum zenginleştirilmesi yapılacak olan 1000 mL hacimdeki numune süzildükten sonra talyum zenginleştirilmesi yapılacak olan belirli hacimdeki numune önce derişik nitrik asit ile asitlendirilip kaynatıldı. Bu işlemin amacı talyum ile suda bulunan çeşitli organik kirleticilerle oluşan kompleksleri parçalamaktır. Bekletilerek soğutulan numune sonra sodyum hidroksit ile nötürleştirildi ve Amberlit IR-120  $\text{H}^+$  formu (Fluka) reçinesi ile dolu olan kolondan 5 mL/dak.'da zenginleştirilerek geçirildi. Kolonda tutulan talyum 10 mL 3 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'da elue edildi ve elde edilen çözeltide talyum ICP-MS ile tayin edildi. Yapılan zenginleştirme işleminden sonra elde edilen çözeltideki toplam talyum değerleri Tablo 7.12.'de verilmiştir.



Tablo 7.12. Katı faz ekstraksiyon tekniği ile Sakarya nehri suyunda talyum tayini

Örnek bölgesi	Eklenen talyum (ng/mL) miktarı	Bulunan miktar (ng/mL)	% Bağıl hata
Adliye köprüsü	0	0,120 ± 0,080	-
	5	5,028 ± 0,071	-1,8
	10	10,038 ± 0,062	-0,8
E-5 Sakarya köprüsü	0	0,110 ± 0,060	-
	5	5,022 ± 0,043	-1,8
	10	10,034 ± 0,052	-0,8

#### 7.3.4. Sakarya nehri suyunda talyum türleşmesi

1 litrelik nehir suyuna 0,5 M'lık HCl çözeltisinden 41,5 mL eklendi. Daha sonra nehir suyu Dowex reçinesi ile dolu olan kolondan 2 mL/dak. akış hızında geçirildi. Bu işlem sırasında talyum (III) reçineli kolon üzerinde tutuldu ve 0,5 M'lık bir tiyoüre çözeltisi + 0,1 M HCl çözeltisi ile 1,5 mL/dak.'lık bir akış hızında 10 mL hacminde elüe edilerek toplandı. Böylelikle talyum (III) değeri 100 kat zenginleştirilip ICP-MS ile tayin edildikten sonra toplam talyum konsantrasyonundan talyum (I) değerleri de hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 7.13.'de verilmiştir.

Tablo 7.13. Sakarya nehri suyunda talyum türleşmesi

Örnek bölgesi	Talyum türleşmesi	
	Hesaplanan Tl (I) miktarı (ng/L)	Bulunan Tl (III) miktarı (ng/L)
Adliye köprüsü	38,4 ± 3,1	81,6 ± 2,1
E-5 Sakarya köprüsü	34,7 ± 2,2	75,3 ± 4,1

## BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ana amacı 1 ng/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda toksik özellik gösteren talyum türlerinin daha hızlı bir şekilde tayin edilebilmesi için metod geliştirilmesi, geliştirilen metodun gerçek örneklere (Sakarya nehri suyu) uygulanması, deneysel yolla elde edilen türlerin minteqa2 equilibrium türlenme modeli (version 1.50) bilgisayar programı yardımıyla teorik simülasyonu yapılarak sonuçların karşılaştırılması ve geliştirilen metodun validasyonunun LGC Promochem Marka NCS-DC 73312 nolu CRM (Sertifikalı Referans Madde) maddesi ile sağlanmasıdır.

Analitik yöntemlere dayanan bu çalışma, Sakarya nehriindeki talyum iyonlarının durumunu ve gelecek için de talyumun sistematik sonuçlarını ilk defa sunacaktır. Sakarya nehri sularında talyumun elde edilebilir hiçbir verisi yoktur ve bu çalışma bu boşluğu dolduracaktır. Çünkü Sakarya nehriinin bölge halkı için hem balıkçılıkta hem de tarımsal sulamada kullanılması neticesinde mikroorganizma ve canlılar yoluyla besin zincirine girip insanlara ulaştığı, bu açıdan Sakarya nehriindeki talyum profilinin çıkarılması önemli olmaktadır.

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon tekniği ile çeşitli ticari reçineler kullanılarak Amberlit IR-120 H<sup>+</sup> formulu (Fluka) reçine ve Dowex Monosphere 550 A (OH) (Sigma-Aldrich) anyon değiştirme reçinesi Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerin zenginleştirilmesi ve bu iki türün birbirinden ayrılma şartları araştırıldı. Yapılan ön çalışmalar sonunda Dowex Monosphere 550 A (OH) reçinesi Tl (I) ve Tl (III) içeren bir çözeltiden Talyum (III)'ü seçici ve kantitatif olarak ayırdığı bulundu. Geliştirilen yöntem çeşitli numunelere uygulanarak talyum tür tayinleri yapılmıştır.

Sonuçlar Sakarya nehriinden alınan bu iki noktadaki talyum içeriğinin (Tl (I) ve Tl (III)) birbirine yakın sonuçlar içerdiğini göstermiştir (Tablo 7.12). Bununla

birlikte Sakarya nehrinin Adliye köprüsü ve E-5 Sakarya köprüsü noktalarından alınan örneklerde sırasıyla talyumun ortalama toplam konsantrasyonu 120 ve 110 ng/L bulunmuştur. Talyumun düşük değerlikli hali oldukça toksiktir ve +3 değerlikli hali ise genellikle daha az reaktiftir. Bu nedenle Tl (I) tayini Tl (III) tayininden daha önemlidir. Adliye köprüsünde Tl (I) değeri  $38,4 \pm 3,1$  iken Tl (III) değeri  $81,6 \pm 2,1$  bulunmuştur. Sakarya köprüsünden alınan nehir suyunda ise Tl (I) değeri  $34,7 \pm 2,2$  iken Tl (III) değeri  $75,3 \pm 4,1$  olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışmadaki sonuçlar incelendiğinde her iki bölge için kimyasal türlendirme çalışmaları nehir sularındaki baskın formun Tl (III) olduğunu göstermektedir. Sakarya nehriindeki bu iki bölge için talyumun ana kaynağı atmosferik girdiler ve şehirlerdeki yüzey yağmurun emilmeyerek toprak üstünde kalan kısımlarının nehre akması ve nehir boyunca kurulmuş olan fabrika atıklarından kaynaklanabilir [19,29,33]. Sakarya nehri boyunca birçok endüstriyel fabrikalar, kum ve taş ocaklarının bulunması ayrıca evsel atıklar ve tarımsal alanda kullanılan ilaçların yağmur suları vs. nedenlerle nehre ulaşması neticesinde nehirde bir kirlilik oluşturmaktadır. Ayrıca, Sakarya nehri evsel ve sanayi atıklarıyla kirlenirken Sakarya nehri'nde Ankara çayından ve Porsuk çayından lağım suları ve fabrika atıkları da karışarak nehirde bir kirlilik oluşturmaktadır. Çevre ve Orman İl Müdürlüğünden alınan bilgilere göre, Sakarya nehri üzerinde bulunan bazı yerleşim birimlerinin atık sularının doğrudan ya da dolaylı olarak suya karıştığı ifade edilmektedir. Nehir çevresinin tarım alanı olarak kullanılması göz önüne alındığında, çiftçilerin nehir suyu ile tarlalarını sulaması kirliliğin önemini daha dikkat çekici boyutlara taşımaktadır.

Kasyon değiştirme reçinesi ile talyum türlendirme çalışmasına ait araştırmalar literatürde çok az sayıda bulunmaktadır [19,20,29]. Bu çalışmada ise anyon değiştirme reçinesi kullanılarak Tl (III)'ün 0,5 M HCl ile kompleksleştirilmesi ve reçineli kolonda adsorplanması sağlandı. Sonuç olarak, reçinenin talyum (III)'ün zenginleştirilmesinde kullanılabileceği ortaya konuldu. Bu çalışmada ayrıca, kolon yöntemiyle en uygun zenginleştirme şartları tespit edilmiş ve geliştirilen yöntem sentetik çözeltilere ve Sakarya nehrinden alınan su numunesine uygulanarak talyum tayini yapılmıştır.

Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde geliştirilen yöntemin kullanılan reçineler ile nehir sularında talyum tayininde güvenle kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Belirlenen yöntem aynı şekilde uygulanarak, eser miktarda talyum içeren ve standart referans madde olarak kullanılan bir sediment numunesinde talyum tayini ve sediment numunesindeki talyum türlenmesi yapılarak sonuçların güvenilirliği ve talyum (III) türünün % geri kazanımı hesaplandı. Çalışmada ayrıca, Tl (I) ve Tl (III)'ün hidroliz sabitlerini içeren termodinamik verileri kullanarak nehir sularındaki talyumun bilgisayar yazılımı ile teorik modellenmesi yapıldı.

Sonuç olarak, talyumun eser miktarını belirlemek için; yeni, basit, oldukça duyarlı, seçici ve fazla maliyet gerektirmeyen spektrofotometrik bir metot geliştirildi. Yapılan türlendirme çalışmasında ayrıca hem Tl (I) hem de Tl (III) için geniş bir pH aralığında çalışılabileceği ortaya konuldu. Böylelikle yapılan deneyler ile çalışmada kullanılan Dowex Monosphere 550 A (OH) anyon değiştirme reçinesinin Tl (I) ve Tl (III)'ü içeren çözeltilerden bu iki türün birbirinden ayrılması amacıyla kullanılabileceği sonucuna varıldı. Bu metot sentetik çözeltilerde, gerçek örneklerde ve standart referans maddeler üzerinde talyum türlendirmesi ve tayininde başarılı bir şekilde uygulandı.

Geliştirilen yöntem yapılan talyum (III) tayinlerinde bağıl hatanın çok küçük değerde olması, tayin sonuçlarını güvenilir kılmaktadır. İki reçine ile talyum içeriğinin AAS ve ICP-MS ile tayin edilemeyecek kadar düşük düzeyde olan çeşitli numunelerde talyum tayini amacıyla kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Memeliler için Hg'dan daha zehirli olan talyum elementi halk sağlığına potansiyel bir tehlike oluşturması nedeniyle araştırılma gereksinimi duyulmalıdır.

Dowex anyon değiştirme reçinesi ile altın, palladyum, platin, rodyum gibi soy metaller ile demir, çinko, kadmiyum vb. ağır metallerin zenginleştirilmesi ve demir ve krom için de türlendirme çalışması yapılabilmesi için optimum şartlarının incelenmesi önerilebilir.

Ayrıca, bu reçineler ile çeşitli numunelerde (çeşme suyu, göl suyu, kömür, saç, çimento, idrar vb.) ve çeşitli minerallerde (Lorandite, Picotpaulite, Chalkothalite, Urbaite, Crookesite, vb.) talyum tayini ve talyum türlendirme çalışması yapılabilir. Bu çalışma kapsamında nehir ve göl balıkları ile nehir ve göl suları ile sulanan tarım topraklarında talyum tayini ve talyum türlendirme çalışmaları da önemli bir çalışma alanı oluşturabilir. Doğal sularda talyumun koloidal formlarının önemine ve oluşumunun değerlendirilmesine yönelik olarak bir çalışma alanına ihtiyaç duyulmalıdır. Bunlardan başka, içme suyu, yeraltı suları, derin deniz sedimentleri, kuyu, kaynak ve maden suları ile sülfür minerallerinde talyum tayini ve türlenmesi için diğer kaynaklar olarak gösterilebilir.

Teorik türlendirme modelleme programı yardımıyla deneysel uygulama yapılmadan veya deneysel uygulama imkanı olmayan durumlarda türlerin tayini yapılabilir. Sonuç olarak, teorik modelleme yardımıyla türlendirme öngörülerinde bulunulabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] GÜNDÜZ, T., “Kalitatif Analiz Ders Kitabı”, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1989.
- [2] TERADA, K., “Preconcentration of Trace Elements by Sorption”, *Analytical Science*, 1991; 7; 187-198.
- [3] TOWNSHEND, A., “Trends And Developments in On-Line Preconcentration”, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir, 18-20 Kasım 1998.
- [4] EVANS, E.H., (Editor) EBDON, L., EVANS, E.H., FISHER, A., HILL, S.J., “*An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*”, John & Wiley Sons Ltd., England, 1998.
- [5] IRVING, H., “Separation and Preconcentration”, *Z. Anal. Chem.*, 1973; 263; 264-271.
- [6] ZOLOTOV, Yu. A., “Preconcentration in Inorganic Trace Analysis”, *Pure&Appl. Chem.*, 1978; 50, 129-148.
- [7] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., “Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions”, *Microchemical Journal*, 1999; 61; 94-114.
- [8] ENSAFI, A.A., “Speciation of Thallium by Flow Injection Analysis with Spectrofluorimetric Detection”, *Microchemical Journal*, 1998; 60, 75–83.
- [9] NOLAN, A, SCHAUMLOFFEL, D., LOMBI, E., OUERDANE, L., “Determination of Tl (I) and Tl (III) by IC-ICP-MS and application to Tl speciation analysis in the Tl hyperaccumulator plant *Iberis intermedia*”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004; 19; 757–761.
- [10] KARLSSON, U., DUKER, A., and KARLSSON, S., “Separation and Quantification of Tl (I) and Tl (III) in Fresh Water Samples”, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006; 41; 1155–1167.
- [11] COETZEE, PP., FISCHER JL., and HU, M., “Simultaneous separation and determination of Tl (I) and Tl (III) by IC-ICP-OES and IC-ICP-MS”, *Water SA*, 2003; 29; 1.
- [12] BATLEY, G. E., “Trace Element Speciation: Analytical methods and problems”, *CRC Press, Inc.*, USA, 1991.

- [13] KRULL, I. S., "Trace Metal Analysis and Speciation", *Elsevier*, USA, 1991.
- [14] HENDEN, E., "Ağır Metal Türlerinin Analizlerinde Yönelimler ve Gelişmeler", Eser Analiz (Kimyasal İz Analiz) Yaz Okulu, İzmir, 25-29 Haziran 2001.
- [15] GÜNEŞ, V., "Teta bağlı silika jel ile bazı eser elementlerin zenginleştirme şartlarının araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2007.
- [16] BALDWIN DR., MARSHALL WJ, "Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation", (Review Article), *Annals of Clinical Biochemistry*, 1999; 36, 267-300.
- [17] ENSAFIL A., and REZAEI, B., "Speciation of Thallium by Flow Injection Analysis with Spectrofluorimetric Detection", *Microchemical Journal*, 1998; 60; 75-83.
- [18] PETERA, A.L., VIRARAGHAVAN, T., "Thallium: a review of public health and environmental concerns", *Environment International*, 2005; 31; 493-501.
- [19] LIN, T.S., O. NRIAGU. O.J., "Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin", *Analytica Chimica Acta*, 1999; 395; 301-307.
- [20] HABASHI, F, "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume II, *WILEY-VCH*, Germany, 1997.
- [21] John, E., "The Elements", Colarendun Press, Oxford, 1989.
- [22] PATNAIK, P., "Handbook of Inorganic Chemicals", 2002.
- [23] [www.inchem.org](http://www.inchem.org)
- [24] [www.portfolio.mvm.ed.ac.uk](http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk)
- [25] <http://physchem.ox.ac.uk>
- [26] CVETKOVIC, J, SONJA ARPADJAN, S., KARADJOVA, I, STAFILOV, T, "Determination of thallium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction preconcentration", *Spectrochimica Acta Part B*, 2002; 57; 1101-1106.
- [27] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., "Principles of Instrumental Analysis", 5 th ed., Saunders, Philadelphia, 1998.
- [28] BORGMANN, U., CHEAM, V., NORWOOD, W. P. AND LECHNER, J., "Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other 170 metals and prediction of environmental impact", *Environmental Pollution*, 1998; 99; 105.

- [29] DAS, A., K., DUTTA, M., CERVERA, M., L., GUARDIA, M., "Determination of thallium in water samples", *Microchemical Journal*, 2007; 86; 2-8.
- [30] ASAMI, T, MIZUI, C, SHIMADA, T., AND KUBOTA, M, "Determination of thallium in soils by flame atomic absorption spectrometry", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996; 356; 348.
- [31] LANA, C.H., LIN, T.S., "Acute toxicity of trivalent thallium compounds to *Daphnia magna*", *Ecotoxicology and Environmental Safety*", 2005; 61; 432-435.
- [32] [www.kimyaevi.org](http://www.kimyaevi.org)
- [33] SONIA GALVAN-ARZATE, S.G., SANTAMARIA, A., "Thallium toxicity", *Toxicology Letters*, 1998; 99; 1-13.
- [34] MICHAEL R. TWISS, BENJAMIN S. TWINING, AND NICHOLAS S. FISHER, "Partitioning of dissolved thallium by seston in Lakes Erie and Ontario", *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 2003; 60; 1369-1375.
- [35] MASHHADIZADEH, M.H., MOATAFAVI, A., ALLAH-ABADI, H., AND ZADMEHR, M.R., "Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Ultra Traces of thallium (I) ion after Solid Phase Extraction by Octadecyl Silica Membrane Disk Modified by a New Schiff Base", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004; 25(9); 1309-1313.
- [36] HSIEH, C.Y., TSAI, M.H., RYAN, D.K., PANCORBO, O.C., "Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fisheri* in the Microtox chronic toxicity test", *The Science of the Total Environment*, 2004; 320; 37-50.
- [37] CHUNG, N. H., NISHIMOTO, J., KATO, O., AND TABATA, M., "Selective extraction of thallium (III) in the presence of gallium (III), indium (III), bismuth (III) and antimony (III), by salting out of an aqueous mixture of 2-propanol", *Anal. Chim. Acta*, 2003; 477; 243-249.
- [38] HOSAKERE D. REVANASIDDAPPA, AND KIRAN KUMAR, N., T., "A Novel Method for the Spectrophotometric Determination of Thallium Using Methiomeprazine Hydrochloride", *Turk J Chem*, 2005; 29; 265-272.
- [39] BINSTED, N., HECTOR, A., L., LEVASON, W., "Synthesis and properties of thallium (III) periodate", *Inorganica Chimica Acta*, 2000; 298; 116-119.
- [40] DUTRIZAC, J.E., CHEN, T.T., BEAUCHEMIN, S., "The behaviour of thallium (III) during jarosite precipitation", *Hydrometallurgy*, 2005; 79; 138-153.



- [41] ALLUS, M. A. AND BRERETON, R. G., "Determination of thallium in cement dust and sediment samples by differential-pulse anodic stripping voltammetry", A chemometric approach to linear calibration, *Analyst*, 1992; 117; 1075.
- [42] BOHRER, D. AND SCHWEDT, "Anodic stripping voltammetric determination of thallium as  $[TlBr_4]^-$  rhodamine B complex", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998; 362, 224.
- [43] VARTAK, S. V. AND SHINDE, V. M. "An extraction study of gallium, indium, and thallium using TPASO as an extractant", *Talanta*, 1998; 45; 925.
- [44] OTRUBA, V., STEPANKOVA, J. AND SOMMER, L., "Selective preconcentration of thallium on modified silica gel for its determination by flame emission and absorption spectrometry", *Talanta*, 1994; 7 (41); 1185.
- [45] CHEAM, V., LECHNER, J., AND DESROSIERS, R., "Laser-induced fluorescence determination of thallium in sediments", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998; 360; 81.
- [46] RAJESH, N. AND SUBRAMANIAN, M. S., "Sub-stoichiometric isotope dilution analysis for the determination of thallium by liquid scintillation counting", *Analyst*, 1992; 117; 1953.
- [47] DE BEER, H. AND COETZEE, P. P. "Vanadium speciation by ion chromatography", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994; 348, 806.
- [48] CORNELIS, R.(Editor in Chief), Caruso, J., CREWS, H., AND HEUMANN, K.(Associate Editors), "Handbook of Elemental Speciation techniques and Methodology", 2003.
- [49] HOSSEINI, M.S., CHAMSAZ, M, RAISSI, H AND NASERI, Y., "Flotation Separation And Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Thallium In Wastewater Samples", *Annali di Chimica by Societa Chimica Italiana*, 2005; 96.
- [50] VILLAR, M., OALAVA, F., LAVILLA, I., AND BENDICHO, C., "Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme", *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001; 16; 1424-1428.
- [51] BENJAMIN, S.T., MICHAEL, R. T., AND NICHOLAS, S. F., "Oxidation of Thallium by Freshwater Plankton Communities", *Environ. Sci. Technol.*, 2003; 37; 2720-2726.
- [52] [www.health.net](http://www.health.net)

- [53] TOWNSHEND, A., “Trends and Developments in On-Line Preconcentration”, 1. Ege Analitik Kimya Kongresi, İzmir, 18-20 Kasım 1998.
- [54] CAVE, M.R BUTLER O., CHENERY, S.R.N., COOK, J. M., CRESSER M.S. AND MILES, D.L. “Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis”, *J.Anal.At.Spectrom*, 2001 ; 16 ; 194-235.
- [55] İMAMOĞLU, M., “Altın, palladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya 2003.
- [56] TEMİZ, E.H., “İyon Değiştiricileri”, Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edeb. Fak., Mayıs 2006.
- [57] ZOLOTOV, Yu. A., “Preconcentration in Inorganic Trace Analysis”, *Pure&Appl. Chem.*, 1978; 50; 129-148.
- [58] ALFASSI, Z.B., WAI, C.M., “Preconcentration Techniques for Trace Elements”, *CRC Press Inc.*, USA, 1992.
- [59] GÜNDÜZ, T., *İnstrümental Analiz*, 5. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara,1999; 556- 560.
- [60] KÖK, E., Yeni Bir İyon Değiştiricinin Sentezi ve İyon Değiştirme Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1997.
- [61] BEYHAN, M., “Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [62] WELZ, B., SPERLING, M., “Atomic Absorption Spectrometry”, Third Ed., *Wiley-VCH*, Federal Republic of Germany, 1999.
- [63] <http://www.exion.com>
- [64] BINSTED, N., HECTOR, L.C., LEVASON, W., “Synthesis and properties of thallium (III) periodate”, *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 298; 116-119.
- [65] BECK, M. T., *Chemistry Of Complex Equilibria*, 1970; 124.
- [66] KONENKO, M. and TSUCHIDE, E., *J. Polymer Science Macromolecular Review*, 1981; (16 th ed), 397.
- [67] ABRAMS, I. M. and BENEZRA, L., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1967, (7 th ed); 699.
- [68] THURMAN, E.M., MILLS, M.S., “Solid-Phase Extraction Principles and Practice”, 1988; 148.

- [69] VALERIE, C., “Solid phase extraction of trace elements”(Review), *Spectrochimica Acta Part B*, 2003; 58; 1177-1233.
- [70] NUKATSUKA, I, SEITOH,H., AND OHZEKI, K., “Solid-Phase Extraction with Slurry Injection of the Resin Into ETAAS for Trace Determination of Thallium in Natural Water” *Microchem. Acta*, 2004; 148; 177-182.
- [71] MESTER, Z., STURGEON, R., “Trace element speciation using solid phase microextraction”, *Spectrochimica Acta Part B*, 2005; 60; 1243-1269.
- [72] KILIÇ, E. VE KÖSEOĞLU, F. VE YILMAZ, H., (Çeviri Editörleri) “Enstrümental Analiz İlkeleri”, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.
- [73] CANTLE, J.E., (Editör) “Atomic Absorption Spectrometry”, Elsevier Scientific Publishing Company, The Netherlands, 1982.
- [74] AKMAN, S., “Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Uygulamalar”, Spektroskopi-88, Yaz Okulu-Seminer Kitabı (Atomik Spektroskopi), Trabzon, 1998.
- [75] NİŞLİ, G., ERTAŞ, F.N., “Eser Analizin Önemi ve Yöntem Seçimi”, Eser Analiz Yaz Okulu, Sayfa:1, 25-29 Haziran 2001, Ege Üniv. Fen Fak., İzmir, 2001.
- [76] GÜÇER, Ş., “Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi” Spektroskopi-88, Yaz Okulu-Seminer Kitabı (Atomik Spektroskopi), Trabzon, 1998.
- [77] HASWELL, S.J., (Editör) “Atomic Absorption Spectrometry”, Elsevier, The Netherlands, 1991.
- [78] LIN, Tser-Sheng., “Thallium speciation and distribution in the Great Lakes”, *Environmental Health Sciences*, 1997.
- [79] ERTEN-UNALI, Mujde., WIXSON, G. Booby., GALES, Nord., and Pitt, Jerry., “Evaluation of toxicity, bioavailability and speciation of lead, zinc and cadmium in mine/mill wastewaters”, *Chemical Speciation and Bioavailability*, 1998; 10 (2), 37.
- [80] ERTEN-UNALI, Mujde., WIXSON, G. Booby., “Biotreatment and chemical speciation of lead and zinc mine/mill wastewater discharges in Missouri, USA”, *Water Air And Soil Pollution*, 1999; 116 (3-4): 501-522.
- [81] CAO XD, MA, LQ, CHEN, M, SINGH, SP, HARRIS, WG., “Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site”, *Environmental Science & Technology*, 2002; 36 (24): 5296-5304.

- [82] UNSWORTH E.R., WARNKEN K.W., and others, "Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques", *Environmental Science & Technology*, 2006; 40 (6): 1942-1949.
- [83] HUANG SB, WANG ZJ., "Application of anodic stripping voltammetry to predict the bioavailable/toxic concentration of Cu in natural water", *Applied Geochemistry*, 2003; 18 (8): 1215-1223.
- [84] MEERS E, UNAMUNO V, VANDEGEHUCHTE M, VANBROEKHOVEN K, GEEBELEN W, SAMSON R, VANGRONSVELD J, DIELS L, RUTTENS A, DU LAING G, TACK F., "Soil-solution speciation of Cd as affected by soil characteristics in unpolluted and polluted soils", *Environmental Toxicology And Chemistry*, 2005; 24 (3): 499-509.
- [85] PEDERSEN PJ, "Evaluation of assisting agents for electro-dialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash", *Journal Of Hazardous Materials*, 2002; 95 (1-2): 185-198.
- [86] YANFUL EK, SIMMS PH, PAYANT SC., "Soil covers for controlling acid generation in mine tailings: A laboratory evaluation of the physics and geochemistry", *Water Air And Soil Pollution*, 1999; 114 (3-4): 347-375.
- [87] RUNKEL RL, BENCALA KE, BROSHEARS RE, CHAPRA SC., "Reactive solute transport in streams 1. Development of an equilibrium-based model", *Water Resources Research*, 1996; 32 (2): 409-418.

## ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin ALTUNDAĞ 1975 yılında Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. Temmuz 1999'da Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansını tamamladı. Ocak 2003 yılında doktora öğrenimine başladı. Aralık 1999 yılından beri Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.