

TALYUMUN SAĞLIĞA ETKİSİ, ÇEVRESEL KAYGI VE TALYUM TÜRLENMESİ

Mustafa Şahin DÜNDAR, Hüseyin ALTUNDAĞ

SAÜ. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya
dundar@sakarya.edu.tr

ÖZET

Talyum zehirli etkilerinden dolayı çevresel olarak önemli bir element olarak tanımlanmaktadır. Talyumun yüksek zehirliliği nedeniyle çok düşük düzeyde bulaşması bile saç kaybı, sinir hastalıkları, görme zayıflığı, büyüme gecikmesi gibi ciddi hasarlara neden olabilmektedir. Bu bileşik optik sistemlerde, düşük sıcaklık termometrelerinde, boya pigmentlerinde, fotoelektrik hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde kullanılır. Talyumun eser miktarını belirleme zehirli yapısı ve artan endüstriyel uygulamalarından dolayı büyük bir önem taşır. Günümüzde talyum kirliliğinin ana kaynakları çimento üretimi ve fosil yakıtların yanmasıdır. Talyum, Tl (I) ve Tl (III) olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir. Tl (I) sulu çözeltilerde daha kararlı olmasına rağmen, Tl (III) daha kararlı kompleksler oluşturur. Bundan dolayı çevresel örneklerde kimyasal türlerin belirlenmesinin önemi son birkaç yılda hızla artmıştır.

Anahtar Kelimeler – Talyum, Ağır metal, Zehirlilik, Atık su, Çevresel etki

EFFECT OF THALLIUM ON HEALTH, ENVIRONMENTAL CONCERN AND THALLIUM SPECIATION

ABSTRACT

Thallium has been identified to be an environmentally important element because of its toxic effects. Owing to the high toxicity of thallium, even slightly contamination has been found to cause severe damages, such as loss of hair, nervous disease, impaired vision and growth retardation. This compound is used in optical systems, low temperature thermometers, dye pigments, photoelectric cells, and chemical synthesis. Determination of trace amounts of thallium is of great importance because of its toxic nature and also its increasing industrial applications. The main sources of thallium pollution at present are cement production and fossil fuel combustion. Thallium can be found in two different oxidation states, Tl (I) and Tl (III). Although Tl (I) is more stable in aqueous solutions, Tl (III) forms complexes of greater stability. Therefore, the determination of chemical species in the environmental samples is important and it has considerably increased interest in the last few years.

Keywords: Thallium, Heavy metal, Toxicity, Waste water, Environmental impact.

I. GİRİŞ

Talyum 1861'de Sir William Crookes adlı bir İngiliz tarafından keşfedilmiş [1,2] ve 1862'de Lamy adlı bir Fransız tarafından izole edilmiştir [1,3,4]. 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, gazyağı ve gliserin içerisinde saklanır [1-6]. Talyum türlerinin tayinleri oldukça önemlidir ve son birkaç yıldır bu konuya ilgi giderek artmaktadır [7,8] çünkü redoks hali onların özelliklerini ve zehirliliğini etkilemektedir [7-11].

Metal tür tayini genel olarak örneklerde metallerin kimyasal şekillerinin (türlerinin) belirlenmesi ve tayin edilmesi olarak tanımlanır [7-11]. Elementlerin zehirliliklerinin kimyasal şekilleri ile yakından ilişkili olduğunun anlaşılması dolayısı son 15-20 yılda kimyasal tür analizlerine olan ilgi oldukça artmıştır. Ayrıca metallerin çevrede taşınması, bitkiler ve hayvanlar tarafından alınması ve depolanması bunların kimyasal türlerine bağlı olarak değişmektedir [12]. Farklı yükseltgenme basamağına sahip metal iyonlarının zehirlilikleri oldukça farklı olabilmektedir. Bazı eser metallerin en büyük yükseltgenme basamakları daha zehirlidir, örneğin Cr^{3+} , Cr^{6+} 'ya göre daha az zararlıdır. Arsenik elementi, inorganik As^{3+} ve As^{5+} veya organik arsenik bileşikleri şeklinde bulunur. İnorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerine göre ve As^{3+} bileşikleri de As^{5+} bileşiklerine göre daha zehirlidir [12].

Eser elementlerin çevresel, biyolojik sistemler üzerinde ve birçok endüstriyel prosesteki etkisini değerlendirmek için yalnızca toplam element konsantrasyonunu belirlemek yeterli değildir. Bir element, zehirlilik, biyoalınabilirlik ve reaktivite farkı ile birçok farklı tür oluşturabilir. Bu, her bir türün konsantrasyonunu belirlemede gereklidir.

Birçok örnek çevresel ve biyolojik alanlardan toplanabilir. Kimyasal türlendirme endüstriyel proseste büyük bir öneme sahiptir. [13].

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

Türlendirme;

- Oksidasyon sayısına,
- Fraksiyonlarına,
- Organo türlerine göre üç şekilde olmaktadır.

Talyum, Tl (I) ve Tl (III) olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir. Talyumun düşük değerlikli hali oldukça zehirlidir ve +3 değerlikli hali ise genellikle daha az reaktiftir. Bu nedenle Tl (I) tayini Tl (III)'den daha önemlidir. Sonuç olarak talyum içeriği ve türlenmesi sistematik olarak kontrol edilmelidir. Talyum (III) kompleksi talyum (I) kompleksinden daha iyi kararlılık göstermesine rağmen Tl (I) iyonları sulu çözelti içinde daha kararlıdır ve daha fazla biyolojik aktivasyon göstermektedir. Enzimlerin aktivasyonunda Tl (I)'in potasyum iyonlarının yerine geçtiği görülmüştür. Bu nedenle çevresel numunelerde kimyasal türlerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu tür çalışmalarda özellikle son yıllarda gözle görülür bir artış olduğu literatürdeki yayınlardan anlaşılmaktadır [1,7-12,14]. Bu nedenle çevresel örneklerde talyum türlenmesi büyük önem arz etmektedir [8,12,14,15].

Batley, Krull, Quevauviller, Ure ve Davisson [7-12] kromatografik tekniklerin türlenme analizlerinde oldukça yaygın olarak kullandıklarını belirtmişlerdir.

Geçen on yıl boyunca talyumun zehirlilik birikiminden dolayı araştırmacılar doğal sularda, deniz suyunda ve toprakta talyum tayini yapmışlardır [7-12,16,17,18]. Bazı araştırmalarda türlendirme metodu olarak iyon değiştirme kromatografisi ve sorpsiyon ile ayırma teknikleri kullanılmıştır. [7-12,16-18].

II. Talyumun Özellikleri

a) Fiziksel Özellikleri

Atomik Kütle	:	204,38
Kaynama Noktası	:	1746 K
Genleşme Katsayısı $cm^3/C (0^{\circ}C)$:	0,000028
İletkenlik	:	
Elektrik	:	$0,0617 \cdot 10^6/cm \Omega$
Isı	:	0,461 W/cmK
Yoğunluk	:	11,85g/ml
Niteliği	:	Gümüşümsü beyaz renk geçiş metali

Tablo 1'de bazı inorganik talyum bileşiklerinin fiziksel özellikleri verilmiştir.

b) Kimyasal Özellikleri

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

Tablo 1. Bazı inorganik talyum bileşiklerinin fiziksel özellikleri [7-12].

Formülü	Çözünürlük	Çözünürlük	Sıcaklık	
	g/L(20°C)	çarpımı (Ksp)	E.N.	K.N.
TlBr	0,48	2,6x10 ⁻⁶	480	815
TlBrO ₃		1,10x10 ⁻⁴		
Tl ₂ CO ₃	52,3		273	
TlCl	3,4	1,5x10 ⁻⁴	430	720
TlCl ₃	826		37	
Tl ₂ CrO ₄		8,67x10 ⁻¹³		
TlF	786		327	655
TlOH	350		139	
Tl(OH) ₃		1,68x10 ⁻⁴⁴		
TlI	0.06	3,6x10 ⁻⁸	440	823
TlIO ₃		3,12x10 ⁻⁶		
TlNO ₃	86,7		206	430
Tl ₂ C ₂ O ₄	15,3	1,57x10 ⁻⁴		
Tl ₂ O			300	1080
Tl ₂ O ₃			717	875
Tl ₃ PO ₄	5,0	6,6x10 ⁻⁹		
Tl ₂ S				
Tl ₂ SO ₄	46,4		632	

2.1. Talyum Kimyası

Talyumun elektronik konfigürasyonu 6s²6p¹'dir. Talyumun +1 ve +3 olmak üzere iki farklı yükseltgenme hali vardır.

Yerkabuğunda talyum konsantrasyonu 1-3 mg/L civarında olup en sık rastlanan 58. element olarak bilinmektedir. Talyum doğada sülfürlü ve alkali metallerin yer aldığı cevherlerde ve deniz suyunda bulunmaktadır. Talyum ile kirlenmiş bölgelerde konsantrasyonlar; havada <1 ng/m³, suda <1 µg/litre, sudaki çökeltilerde <1 mg/kg'dır. Bitki ve hayvan kaynaklı besinler, <1 mg/kg (kuru ağırlık) talyum içermektedirler. İnsanlar tarafından alınan besinlerde talyumun ortalama 5 µg/gün'den az olduğu görülmektedir. Solunum sistemiyle alınımı ise <0.005 µg Tl/gün'dür [7,12,17-20].

Talyumun biyolojik rolünün bilinmemesi ile birlikte vücut için gerekli olmayan zehirli bir elementtir. 1 µg L⁻¹ 'den daha az konsantrasyonlardaki örneklerde tehlike oluşturmamaktadır. ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) talyumu öncelikli kirleticiler sınıfından oldukça zehirli element olarak listelemiştir. Talyum bileşikleri de oldukça zehirli olarak bilinir. Talyum bileşiklerinin düşük dozları (8 mg Tl(I)/kg) bile yüksek zehirliliği nedeniyle

deri enfeksiyonlarının tedavisinde kullanımı durdurulmuştur [17-20].

2.2. 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 ölümlerle sonuçlanabilir. Talyum zehirlenmesine maruz kalan ve hayatını devam ettirebilen bir insanda titreme, felç olma, davranış bozuklukları gibi rahatsızlıkları görülebilir. Talyum vücuttan idrar ile atılmaktadır. Bütün vücut ağırlığının yalnız % 3 kadarını idrar ile atılır [4,6,20-22].

Talyumun vücutta birikmesiyle kronik etkiler görülür. Bunlar yorgunluk, baş ağrısı, depresyon, iştah kapanması, ayak ağrıları, saç dökülmesi ve dikkat dağınımasıdır. 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 [4,6,20-22].

Tl (I) 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 [20-22]. 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 boşaltımın yarılanma ömrü 1,7 ile 30 gün arasında değişmektedir [4].

Yetişkinler için talyum tuzlarının ortalama öldürücü dozu 1 gr (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 [4,6,20-22]. Talyum tuzları iç salgı bezlerini, hareket ve duyu sinirlerinde rahatsızlık oluşturur ve davranışta ağır bozukluklara neden olur.

Talyumun toksikolojik önemi, bazı inorganik ve organik tuzlar (TlCl, Tl₂SO₄ ve TlCH₃COO gibi) için sınırlandırılmıştır. Elementel talyumun zehirlilik etkisi bu

tuzlarla karşılaştırıldığında daha nadiren gözlenir. Tl (III) doğada mikrobiyal faaliyet ile metil-bileşikler haline dönüşerek potansiyel tehlike yaratır.

2.2.1. Hayvanlarda Talyum Zehirlenmesi

Talyumun kemirgen öldürücü olarak yaygın kullanımı ile büyük sayılarda köpek, kedi, porsuk, yabancı sansar ve kızıl tilkinin ölümüne neden olduğu ve yüksek talyum içerikli sebze yetiştirilmesi ile çiftlik hayvanlarında geniş çapta zehirlenmelere neden olduğu gözlenmiştir. Zehirliliğinden dolayı kemirgen öldürücü olarak da kullanılan talyum birçok ülkede yasaklanmıştır [13].

Smith ve Carson'a göre talyum sağlığa zararlı olarak cinsel davranışı ve memelilerin üreme organlarını etkilemektedir. Küçük miktarlarda talyumun devamlı olarak yenmesi ile yapılan hayvan deneylerinde sinir hücrelerinin mitokondrial sistemindeki zarar ve değişiklikler gözlenmiştir. Küçük miktarlardaki kronik talyum zehirlenmesi hakkında çok az şey bilinmektedir [4,6,20-22].

2.2.2. İnsanlarda Talyum Zehirlenmesi

2.2.2.1. Aktif zehirlilik

Büyük miktarda talyuma kısa süre içinde maruz kalan insanlarda yapılan çalışmalar da kusma, ishal, geçici saç dökülmesi ve akciğer, kalp, karaciğer ve böbrekler üzerine olan etkileri rapor etmiştir. 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 [20-22].

2.2.2.2. 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 [4,6,20-22].

2.3. Talyum zehirlenmesi için terapiler

1960' ların ortasına kadar talyum zehirlenmesi için terapi genel olarak başarısızdı. O günden bu yana başarılı terapiler geliştirilmiştir. Talyumun böbrekler ile atılımı yüksek dozda potasyum klorür veya diüretiklerin kullanılmasıyla arttırılabilir. Aktif kömür, İngiliz antilevitesi, kalsiyum tuzları, sistin, ditizon, histamin ve

teofilin talyum zehirlenmesine karşı antidotlar olarak tavsiye edilmiştir. Talyum ve potasyum arasındaki benzerlik bazı araştırmacıları sodyum polisitrensülfonatın potansiyel bir adsorban olarak kullanımını düşünmeye teşvik etmiştir. [1,2,17-20].

2.4. Talyumun Toksik Mekanizması

Talyum zehirlenmesinin kesin mekanizması net değildir. Diğer ağır metaller gibi talyum protein gruplarının sülfid gruplarına bağlanmaktadır. Bu suretle enzim reaksiyonlarının bir kısmını inhibe etmektedir ve genelleştirilmiş bir zehirlenmeye yönlendirmektedir. Talyumun mümkün olan zehir mekanizmaları protein sülfid grupları ile ligant formasyonu, hücresel solunum inhibisyonu, riboflavin ile etkileşimi ve riboflavin bazlı kofaktörler ve kalsiyum homosostasislerin dağılımını içermektedir [4,6,20-22].

Talyumun pruvat kinaz ATPaz ve aldehidrogenaz gibi birkaç monovalent katyon aktif enzimlerinin aktivasyonundaki fizyolojik potasyum iyonlarının yerini aldığı gösterilmiştir. Ayrıca talyumun kas konsantrasyonu gibi fizyolojik fonksiyonlarda olduğu kadar ribozomların stabilizasyonunda potasyumun yerini aldığı bulunmuştur. Schoer'e [1] göre talyum tarafından meydana gelen etkiler şunlardır:

- Enzim üretimi ve aminoasit sentezine etki
- Taşıma mekanizmasına olan etkiler
- Mitozların azalması

2.5. Sularda Talyum Zehirliliği ve Etkisi

Göl balıklarında yüksek düzeyde talyum varlığı suçul 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 talyum 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 [4,6,20-22]. Talyum; civa, kadmiyum, bakır, kurşun ve çinkodan daha zehirlidir [20-22]. Talyumun suçul zehirliliği suyun sertliğinden ve hümik asit derişiminden etkilenmez [4,6,20-22].

2.6. Talyumun Kullanım Alanları

Talyumun, 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 [4,6,20-22]. Talyum (I) oksit, kırılma indisi yüksek camların üretiminde, güneş gözlüklerinin yapımında ve gama ışınları 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 [4,6,20-22]. Talyum (I) sülfat elektrik iletkenliği nedeniyle ışığı infrared ışığa dönüştürür. Bu da fotosellerin yapımında kullanılır. Talyum (I) bromür-iyodür kristalleri de kızılötesi optik malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca klinik fotoğraflamada talyum izotopları kullanılmaktadır. Talyum halojenürler ise kızılaltı ışınları geçiren ince lamellerin, prizmaların ve ince camların yapısına katılır [7-12].

Talyumun diğer kullanımları pigmentler, boyalar, deri ve ağaçların mantar ve bakterilere karşı doyurulması ile minerolojik ayırmadaki kullanımını içermektedir [7,8]. Talyum iyonları çok iyi derecede nükleer manyetik etki göstermektedir ve alkali metallerin özellikle K⁺ ve Na⁺'un biyolojik fonksiyonlarını örnek almak için prob olarak kullanılmıştır [7-12,17,18].

Saf talyum, kötü mekanik özellikleri ve oksitlenme eğiliminin yüksek olması sebebiyle doğrudan kullanıma uygun değildir [6].

Talyum ve tuzlarının diğer kullanım alanları ise; taklit mücevherat, seramik yarı iletken ve yüksek reaktif bir indekse dayalı optik lenslerdedir [4,6,20-22]. Polimerizasyon ve epoksidasyon için talyum tuzları hidrokarbonların ve olefinlerin oksidasyonu için de kullanılır.

2.7. Çevrede Bulunabilen Talyum

Yer kabuğunun doğal bir bileşeni olarak talyum hemen hemen bütün doğal ortamlarda eser düzeylerde bulunur. Kıtasal tabakada 0,049 mg L⁻¹, okyonus tabakasında 0,013 mg L⁻¹ ortalama konsantrasyonlu bir elementtir [7-12,17,18].

+1 yükseltgenme basamağında talyum feldspars ve micas gibi potasyum mineralleri ile birlikte yaygın bir şekilde

bulunur. Hidrotermal şartlar altında talyum +3 halinde oluşur ve kalkoprittir. Bundan dolayı, talyumun kayda değer nitelikleri çinko-kurşun madenlerinden, marcasites, galenite, antimon yatağındaki tuzlar ve diğer madenlerde toplanmıştır [7-12,17,18]. Doğada yalnız birkaç talyum madeni vardır. Tablo 2’de, talyum madenleri Tablo 3’ te ise talyumun doğadaki bulunuşu verilmiştir.

Tablo 2. Kayalar ve madenler içindeki talyumun kimyasal bileşimi, özelliği ve içeriği [20].

Maden	Kimyasal Bileşimi	Özelliği	% Tl
Lorandite	TlAsS ₂	Kırmızı, Sarı	59
Picotpaulite	TlFeS ₃		
Chalkothalite	Cu ₃ TlS ₂		
Vrbaite	Hg ₃ Tl ₄ S ₈ Sb ₂ S ₂₀	Kırmızı, Sarı	29-32
Urbaite	TlAs ₂ SbS ₅		30
Hutchinsonite	(Pb,Tl) ₂ (Cu,Ag)As ₅ S ₁₀	Fe, Pb, Zn, As'nin sülfürleri	18-33
Bukovite	Cu _{3+a} Tl ₂ FeSe _{4-a}		
Wallisite	PbTlCuAs ₂ S ₅		
Hatchite	PbTlAgAs ₂ S ₅		
Crookesite	(Cu,Tl,Ag) ₂ Se	Selenides	17
Avicennite	Tl ₂ O ₃		

Yer kabuğundaki talyum 0,1-1,7 mg kg⁻¹ derişim aralığındadır ve çinko, bakır, ve kurşunun sülfür cevherleri ile kömürde mevcuttur [7-12,17,18]. Talyum bileşikleri yüksek sıcaklıklarda uçucu olduklarından dolayı verimli olarak tutulmamaktadırlar. Böylece bu proseslere giren talyumun büyük bir kısmı atmosfere bırakılmaktadır. Talyum; normal koşullarda sülfür mineralleri arasına serpiştirilmiş halde bulunur. Talyum içeren sülfür minerallerinden bazıları şunlardır: carlinit, lorandite (TlAsS₂), christite, ellisite, weissbergite, galkhaite, crookesite [(Cu,Tl,Ag)₂Se], vrbaite ve hutchinsonite (Pb,Tl)₂(Cu,Ag)As₅S₁₀’ dir [20].

Tablo 3. Talyumun doğadaki bulunuşu [12,20].

Kaynak	µg/L	µg/kg
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,	0,4-2,7	720.000
Hg-Tl		
Su (kuyu, kaynak, nehir, maden suyu)		3.800.000
Nanhua talyum cevherleri	0,1-16,5	960-1.900
As-Tl		
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 (A.B.D), kg/yıl		>140.000
Toplam dünya hareketliliği, kg/yıl		>2.000.000

Talyum; altın, bakır, kurşun ve uranyumun geri kazanımı için işlenen maden minerallerinde, endüstriyel atık sularda ve sedimentte mevcuttur. [5,16].

Tablo 4'de ise ırmak, göl ve tatlı sulardaki talyum düzeyleri verilmiştir.

2.8. Talyum Tayini İçin Analitik Metotlar

Son on yıl boyunca zehirlilik özelliğinden dolayı doğal sularda, deniz suyunda ve toprakta talyum belirlemeye artan bir ilgi olmuştur [1,2,4,8,20,21].

Birçok yayında talyum türlerini belirleme ve ayırma belirtilmiştir [8,20]. Tercih edilen ayırma metodu farklı matrislerden talyumun sıvı ekstraksiyonudur. Diğer ayırma metotları; reçineler, sorpsiyon ayırıştırma ve iyon değiştirme kromatografisi gibi ayırma metotları önerilmiştir. Talyum tayini için birkaç saptama metodu önerilmiştir. Bunlar elektrokimyasal ve spektrometrik metotlardır [1,2,4,8,20,21].

Tablo 4. Irmak, göl ve tatlı sulardaki talyum düzeyleri [12,20].

Ortam	Derişim (ng/L)	Ülke	
Nehirler	Warta	14,3	Polonya
	Odra	16,7	Polonya
	Plica	5,1	Polonya
	Rhine	71	Polonya
	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
E		1	Japonya
Superior		1,2	ABD-Kanada
Erie		9,1	ABD-Kanada
Ontario		5,8	ABD-Kanada
Golaalv		24	İsveç
Landvettersjon		24	İsveç
Radasjon		20	İsveç
Stora Kasjon		16	İsveç
Lilla delsjon		18	İsveç

2.8.1. Elektrokimyasal Metotlar

Farklı anodik sıyırma voltametresi, talyum tayini için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu metotta talyum (III) içeren örnekler önce talyum (I)'e indirgenir ve sonra talyum (I) ölçülebilir [1,8,12,18,20].

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

2.8.2. Spektrometrik metotlar

Talyum tayini için spektrofotometrik metotlar da etkilidir. Bu metotta talyum (I) talyum (III)'e yükseltgenir, çünkü talyum (III) kolaylıkla bir çok kimyasal ile renkli kompleksler oluşturabilir. 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 [1,8,12,18,20].

2.8.3. Florimetrik metotlar

Talyum türlemesi için lazer etkili atomik floresans spektrometre (LEAFS) ve akışa enjeksiyon spektrofotometrik metotlar gibi hassas metotlar önerilmiştir. Ayrıca Tl (I), HCl'li ortamda floresansının ölçülmesiyle belirlenmiştir [1,8,12,18,20].

2.8.4. Diğer Metotlar

Yukarıda sözü edilen tayin metotlarına ilaveten talyum, talyum-204^β aktivitesinden dolayı sıvı sintilasyon sayımı ile belirlenebilir. Talyum (I) titrasyona dayanan iyon çifti oluşumu ile potansiyometrik olarak da tayin edilebilir [1,8,12,18,20].

KAYNAKLAR

[1] HABASHI, F., "Handbook of Extractive Metallurgy", Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997.

[2] E, John, "The Elements", Colarendun Press, Oxford, 1989.

[3] BALDWIN DR, MARSHALL WJ, "Heavy Metal Poisoning and Its Laboratory Investigation", Annals of Clinical Biochemistry, 36, 267-300, 1999.

[4] www.health.net

[5] www.portfolio.mvm.ed.ac.uk

[6] www.kimyaevi.org

[7] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., "Principles of Instrumental Analysis", 5 th ed., Saunders, Philadelphia, 1998.

[8] LIN, T.S., O. NRIAGU. O.J, "Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin", Analytica Chimica Acta, 395, 301-307, 1999.

[9]] LANA, C.H., LIN, T.S., "Acute toxicity of trivalent thallium compounds to Daphnia magna", Ecotoxicology and Environmental Safety", 61 432-435, 2005.

[10] 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.

[11] 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.

[12] BATLEY, G. E.; Trace Element Speciation: Analytical methods and problems, CRC Press, Inc, USA, 1991.

[13] TOWNSHEND, A., "Trends and Developments in On-Line Preconcentration" I. Ege Analitik Kimya Kongresi, İzmir, 18-20 Kasım 1998.

[14] CAVE, M.R BUTLER O., CHENERY, S.R.N., COOK, J. M., CRESSER M.S. AND MİLES, D.L. "Atomic Spectrometry Update. Environmental Analysis", J.Anal.At.Spectrom, 16, 194-235, 2001.

[15] Eser Analiz (Kimyasal İz Analiz) Yaz Okulu, İzmir, 25-29 Haziran 2001.

[16] DE BEER, H. AND COETZEE, P. P. "Vanadium speciation by ion chromatography", Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 348, 806, 1994.

[17] 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, 57, 1101-1106, 2002.

[18] ENSAFIL A., AND. REZAEI, B., "Speciation of Thallium by Flow Injection Analysis with Spectrofluorimetric Detection", Microchemical Journal, 60, 75-83, 1998.

[19] www.inchem.org

[20] PETERA, A.L., VIRARAGHAVANB, T., "Thallium: a review of public health and environmental concerns", Environment International, 31, 493- 501, 2005.

[21] SONIA GALVAN-ARZATE, S.G., ANTAMARIA, A., "Thallium toxicity", Toxicology Letters, 99, 1-13, 1998.

[22] ARABINDA K. DAS, A.K., DUTTA, M., CERVERA, L., GUARDIA, M., "Determination of thallium in water samples", Microchemical Journal, 86, 2-8, 2007.