

BAZI KAPLICA, İÇMECE VE İÇME SULARINDA LİTYUMUN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİNİN EMİSYON MODUNDA TAYİNİ

İbrahim Narin*, Mustafa Soylak**, Mehmet Doğan***

*Niğde Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
51100 Niğde

**Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
38039 Kayseri

***Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,
06610 Ankara

ÖZET

Kayseri, Yozgat ve Nevşehir'de yer alan bazı kaplıca ve içmece suları ile Kayseri ve Niğde illerinden toplanan bazı şebeke içme sularının lityum içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin emisyon modunda tayin edildi. Lityum tayinine su örneklerinin ana bileşen iyonlarının etkileri araştırıldı. AAS'nin emisyon modunda bulunan sonuçlarla, alev fotometresi ile bulunan sonuçlar karşılaştırıldı.

SUMMARY

Lithium contents of some mineral spring waters in region of Kayseri, Yozgat and Nevşehir and some tap water samples collected from Kayseri and Niğde have been determined by flame atomic absorption spectrometer in emission mode. Effects of the

major ions of the water samples on the determination of Li by AAS in emission mode were investigated. The results found by AAS in emission mode were compared with the results found by flame photometer.

GİRİŞ

Lityum ve bileşikleri bir çok endüstri alanında özellikle de ileri teknoloji ve nükleer endüstride de yaygın olarak kullanılmaktadır [1,2]. Lityum insan sağlığı için önemli elementlerden birisidir. Genellikle canlı organizmalarda çok düşük derişim düzeylerinde bulunur. Vucuda başlıca sularla alınır.

Doğal sularda lityum genellikle $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir. Bu düzeydeki lityumun ticari alev fotometreleri ile tayini mümkün değildir. Yine spektrofotometrik yöntemle bu elementlerin tayinleri diğer elementlere göre sınırlıdır [3]. Bu elementlerin tayinlerini ICP-AES, ICP-MS ve NAA gibi tekniklerle yapılır [4-6]. Bu aletlerin maliyetlerinin çok yüksek olması nedeniyle ülkemizde ancak belirli merkezlerde vardır.

Bu çalışmada Kayseri, Nevşehir ve Yozgat illerinde yer alan ve bölge halkı tarafından şifalı su olarak kabul edilen bazı önemli kaplıca ve içmece suları ile Kayseri ve Niğde çevresinden alınan çeşme sularında $\mu\text{g/L}$ derişim düzeyinde bulunan lityumun hızlı, doğru ve duyar bir şekilde tayininin yapılması amaçlanmıştır. Önce lityum tayini için uygun alet ve aletsel değişkenler belirlenmiş, sonra da doğal sularda anabilesen olarak bulunan iyonların lityum tayinine etkileri araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Kimyasal Madde ve Çözeltiler

Çalışmada analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve tri destile deiyonize su kullanıldı. 1000 mg/L'lik lityum stok çözeltisi 6.1153 g lityum klorürün

(E.Merck Darmstadt) saf suda çözülüp 1 litreye tamamlanması ile hazırlandı. Kalibrasyon işlemlerinde kullanılan standart çözeltiler stok çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlandı.

Lityum tayinleri Jenway PFP 7 marka alev fotometresi ve Perkin-Elmer model 3110 atomik absorpsiyon spektrometresinin emisyon modunda yapıldı. AAS'nin emisyon modunda atomlaşma ortamı olarak bu elementler için uygun olan hava-asetilen alevi kullanıldı. AAS'nin emisyon modunda yapılan lityum hat şiddetli ölçümlerinde zemin düzeltilmesi iki şekilde yapıldı :

a- Lityum içermeyen sentetik su örneklerinde lityum hat şiddeti sıfıra ayarlandı ve sonra gerçek örnekle lityum hat şiddeti okundu.

b- Örneklerde lityum hat şiddeti okunduktan sonra hemen yakınında zemin okundu ve sıfır ayarı kontrol edildi. Yani bir tür çift hat yöntemi kullanıldı.

Alev fotometresinde yanıcı, yakıcı gaz olarak, lityum halojenleri ve oksitlerinin kolay atomlaşmaları nedeniyle, propan-hava alevi seçildi.

Su Numunelerinin Toplanması ve Saklanması

Su numuneleri Kayseri, Yozgat ve Nevşehir illerinin yakınlarında yer alan 4 kaplıca ve 2 içmece sularıyla, Niğde ve Kayseri illerindeki 5 ayrı şebeke suyundan alınmıştır.

Lityum polietilen kapların yüzeyine adsorplandığı için cam örnek kapları kullanıldı. Cam kaplar sırasıyla deterjan, musluk suyu, kromik asit, musluk suyu, 1:1 oranında nitrik asit ve tri destile su ile yıkanıp kurutuldu. Örnek alırken bu sularla numune kapları bir kaç kez çalkalandıktan sonra örnek sularla dolduruldu. Derişiminin değişmesini engellemek için aynı şekilde su örneklerinin litresine 5 ml derişik nitrik asit ilave edildi [7-9]. Toplanan su numuneleri laboratuvara getirildiğinde, Whatman 1 süzgeç kağıdından süzüldü. Lityum tayinleri aynı hafta içerisinde tamamlandı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aletsel Değişkenlerin Optimizasyonu

Tayinlere başlamadan önce lityum için Perkin-Elmer Model 3110 AAS'ye ait aletsel değişkenler tek tek denenerek optimum çalışma şartları belirlendi. Lityum tayininde dalga boyu 670.8 nm, hava/asetilen akış hızları 6.0-2.6 L/min, slit aralığı 0.2 nm ve burner yüksekliği 6 mm olarak tesbit edildi.

Lityum Tayinine Ortam Bileşenlerinin Etkisi

Doğal sularda bulunan anabileşen iyonlarının lityum tayinine etkileri incelendi. Bu amaçla sabit miktarda lityum (200 µg/L) ve doğal sularda bulunan her bir iyondan artan derişimlerde içeren model çözeltiler hazırlandı ve bu model çözeltilerdeki lityum derişimleri atomik absorpsiyon spektrometresinin emisyon modunda tayin edildi. Bulunan sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi 50-1000 mg/L aralığında sodyum iyonu olacak şekilde sodyum klorür eklenmesiyle lityum sinyalleri az da olsa sodyum derişimi arttıkça artmaktadır. 50 mg/L sodyum ilavesinde % 2.5 artış olurken 1000 mg/L sodyum ilavesinde sinyal artışı % 8.9'a ulaşmaktadır. Potasyum ilavesiyle de benzer şekilde lityum sinyalini artırmış olup, 50 mg/L potasyumda lityumun % 2, 1000 mg/L potasyumda %7.6 fazla bulunmasına neden olmuştur. Sodyumun bozucu etkisi daha yüksek görünüyorsa da fark çok küçük olup aynı sayılabilir.

Lityum sinyal okumalarında zemin düzeltmesi yapıldığından bu artışlar iki nedene bağlanabilir. Birinci olarak çözeltilerin hazırlandığı sodyum ve potasyum tuzlarının lityumu safsızlık olarak içermesi düşünülebilir. İkinci olarak ise sodyum ve potasyumsuz örneklerde iyonlaşma girişimi etkisi ile düşük okunan lityum sinyali, kendisinden daha

Tablo 1. Bazı katyon ve anyonların lityum tayinine etkisi

([Li]= 200 µg/L)

İyon (mg/l)	Eklendiği Tuzu	Bulunan Li (µg/L)	
Na ⁺	NaCl	0	199.6
		50	204.9
		100	208.0
		200	211.9
		500	213.8
		1000	217.7
K ⁺	KCl	50	203.9
		100	206.4
		200	209.4
		500	212.3
		1000	215.2
Fe ³⁺	FeCl ₃	10	200.9
		50	204.1
		100	205.1
		200	206.0
Mg ²⁺	MgCl ₂	10	201.4
		50	203.7
		100	204.1
		200	204.7
Ca ²⁺	CaCl ₂	10	201.1
		50	203.1
		100	205.2
		200	207.9
Cl ⁻	NH ₄ Cl	50	200.5
		100	201.9
		200	202.2
		500	205.1
		1000	206.8
SO ₄ ²⁻	(NH ₄) ₂ SO ₄	50	200.1
		100	200.6
		200	201.8
		500	202.6
		1000	204.8
CO ₃ ²⁻	(NH ₄) ₂ CO ₃	50	201.2
		100	202.4
		200	205.7
		500	209.9

kolay iyonlaşan sodyum ve potasyumun ortama ilavesiyle lityumun iyonlaşmasına bastırıcı etkisinden dolayı lityum sinyalini gerçek değerine ulaştırmış olduğu düşünülebilir. Kullanılan sodyum ve potasyum klorür tuzları Merck firmasının ürettiği en saf (pure analysis) tuzları olduğundan ikinci etken daha mantıklı gelmektedir. Başka çalışmalarda [10] da lityum sinyalindeki artış aynı nedene bağlanmıştır.

Tablo 1'de görüldüğü gibi kalsiyum ve magnezyum eklenmesi lityumun daha yüksek bulunmasına neden olmuş ancak burdaki artış sodyuma göre daha düşük olup, 50 mg/L'de % 1.6 ve % 1.8 (yani ikisinde de aynı iken) 200 mg/L'de magnezyum % 2.4, kalsiyum da ise % 4 daha yüksek lityum bulunmasına sebep olmuştur. Bunlar sodyum ve potasyum ilavesindeki artışlardan daha düşüktür. Aynı şekilde doğal sularda daha düşük de olsa bulunabilecek bir element olan demirin etkisi de 0-200 mg/L Fe(III) ilavesiyle incelenmiş olup, en yüksek demir eklenmesinde (200 mg/L) lityum sinyalini % 3 artırmıştır.

Anyonların lityum tayinine etkileri ise amonyum klorür, amonyum sülfat ve amonyum karbonat şeklinde her bir anyonun 50-1000 mg/L ilavesiyle incelenmiştir. Bu sonuçlar suda bulunabilen ve burada incelenen tüm katyon ve anyonların yüksek derişimlerde lityum tayini üzerine artırıcı etkisi olduğunu göstermektedir. Bu etki en az klorürde ve sülfatta en fazla da sodyum ve potasyumdadır. Ancak her bir iyonun 50-100 mg/L bulunması halinde pratik olarak lityumun tayini bozmadığı söylenebilir. Hiç bir anyon ve katyonun ise lityum sinyalini azaltıcı etkisi görülmemiştir. Emisyon ölçümlerindeki zemin düzeltmemizin tam olmaması belki de bu çok az artışlara neden olmuştur. Katyon ve anyon ilavesiyle gözlenen bu düşük artışların da önlenmesi için Sorgun ve Dutluk suları 50 kat, diğer sular ise 5 kat seyreltilmiştir. Bu seyrelmeler sonucunda sodyum ve klorür derişimi en

yüksek olan Yesilhisarda sodyum $1700/50=34$ mg/L'ye klorür ise $1600/50=32$ mg/L 'ye düşmektedir. Kalsiyum derişimi en yüksek olan Kozaklı kaplıcasında ise seyrelme sonucu kalsiyum derişimi $200/5=40$ mg/L'ye düşmektedir.

Gözlenebilme Sınırı

Lityumun sularda gözlenebilme sınırını tayin etmek amacıyla AAS'nin emisyon modunda iki seri ölçüm yapıldı. Birinci seri ölçümlerde tri destile de iyonize su alev verilerek lityum ana rezonans hattı olan 670.8 nm'de emisyon sinyali okundu. 21 kez ölçülen bu kör değerin ortalaması(x_k) standart sapmasının 3 katı ile toplanarak bu sinyale karşı gelen lityum derişimi (x_L) kalibrasyon doğrusundan saptandı. İkinci seri ölçümde ise Sorgun kaplıca suyu esas alınarak tüm ana bileşen katyon ve anyonlarını içecek şekilde hazırlanan sentetik kaplıca suyunda lityum sinyali aynı şekilde 21 kez okunarak gözlenebilme sınırı saptandı. Aynı çalışmalar alev fotometresi ile de tekrarlanıp, bu alete ait gözlenebilme sınırı değerleri bulundu.

Tablo 2'de ikinci sütunda saf suda, üçüncü sütunda da sentetik kaplıca sularında saptanan gözlenebilme sınırları her iki teknik için verilmiştir. Görüldüğü gibi AAS'nin emisyon modunda bulunan gözlenebilme sınırları alev fotometresi ile bulunan gözlenebilme sınırlarından çok düşüktür. AAS'nin emisyon modunda, alev fotometresine göre daha düşük gözlenebilme sınırlarının saptanması AAS'de alev sıcaklığının, alev fotometresinden daha yüksek olması ve ayırıcılığının iyi olması ile açıklanabilir. Çünkü alev fotometresinde basit bir absorpsiyon filtresi ile lityum sinyali okunmaktadır. Sentetik kaplıca sularında belirlenen gözlenebilme sınırı değerleri saf suya göre yaklaşık 2 kat daha yüksektir. Bu durum kör değer ortalamalarından da

Tablo 2. Lityum için Gözlenebilme Sınırı Değerleri *

Alet	Saf Suda	Sentetik Kaplıca Suyunda
AAS'nin emisyon modunda	1.4 µg/L	2.9 µg/L
Alev fotometresi ile	0.30 mg/L	0.48 mg/L

$$* X_L = X_k + 3s \quad (N=21)$$

açıkça görülmektedir. Kör değer ortamları arasında da benzer fark vardır. Bu ise sentetik örneklerin hazırlandığı tuzların az da olsa safsızlık olarak lityum içermesine bağlanabileceği gibi, örneklerin aleve verilmesinde alevi değiştirmelerine, alevin daha yoğun ışıma yapmasına, aynı ölçüde zemin ışımasının ve salınımlarının daha yükselerek alevin kararsızlığının artmasından da kaynaklanabilir.

İncelenen Suların Lityum Derişimleri

Yukarıda anlatıldığı gibi tayin için alet şartları optimize edildikten, ve tayin üzerine katyon ve anyon etkileri incelendikten sonra Kayseride bir içmece-kaplıca suyu üç farklı şehir şebeke musluk suyu (Kayseri merkez, Hisarcık ve Yeşilhisar) Yozgat ilindeki 4 kaplıca suyu, Nevşehir-Kozaklı kaplıca suyu ile Niğde de iki şebeke musluk suyu (Niğde merkez ve Derbent) örnekleri 1995 yılında değişik zamanlarda toplanarak laboratuvara getirildi ve önce basit alev fotometresinde sonra da AAS'nin emisyon modunda lityum tayinleri yapılmaya çalışıldı. Ancak Sorgun, Yeşilhisar Dutluk suları dışında diğer sularda lityum derişimleri basit alev fotometresinin gözlenebilme sınırı altında kaldığı için (Tablo 2.) lityum tayinleri yapılamadı. Örneklerde AAS'nin emisyon modunda lityum tayin edildi (Tablo 3.).

Tablo 3'de tüm istasyonlarda alınan su örneklerinde bulunan Lityum derişimleri görüldüğü gibi çok büyük aralıklarla değişmektedir. Bu aralık en düşük 115, en yüksek 3021 $\mu\text{g/L}$ dir. Tüm ölçümler yedi kez tekrarlanmış ve herbir ölçümü standart sapması hesaplanarak sonuçlar %95 güven aralığı ile verilmiştir. En yüksek Lityum derişimi Yozgat Sorgun kaplıcasında (3.02 mg/L) en düşük ise Yeni Sarıkaya kaplıcasında (115 $\mu\text{g/L}$) bulunmuştur. Çeşme suyu örneklerinde ise lityum düzeyi 169-286 $\mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. Tablo 4'de görüldüğü gibi yüksek lityum içeren ve alev fotometresi ile tayin edilebilen Sorgun ve Dutluk kaplıcasında bulunan lityum değerleri birbirine yakın olmasına rağmen AAS ile bulunanlar sonuçlar daha yüksektir.

Tablo 3. İncelenen Doğal Su Numunelerinin Lityum Derişimleri (N=7)

İstasyon Adı	Derişim ($\mu\text{g/L}$)*,
Kayseri Yeşilhisar Dutluk İçmecesı	1975 27
Yozgat Yeni Sarıkaya	115 3
Yozgat Eski Sarıkaya Kaplıcası	132 3
Yozgat Sorgun Kaplıcası	3021 34
Yozgat Cavlak Kaplıcası ve İçmecesı	233 3
Nevşehir Kozaklı Kaplıcası	335 3
Kayseri Merkez Musluk Suyu	193 5
Kayseri Hisarcık Musluk Suyu	168 6
Kayseri Yeşilhisar Merkez Musluk Suyu	286 11
Niğde Merkez Musluk Suyu	236 13
N.Ü.Derbent Kampüsü Musluk Suyu	219 18

* t.s/ N

Tablo 4. Yozgat Sorgun Kaplıcası ve Yeşilhisar Dutluk İçmecesinin Alev Fotometresi ve AAS'nin emisyon Modunda Bulunan Lityum Derişimleri (N=7) *

İstasyon	Alev Fotometresi ile (mg/L)		AAS'nin Emisyon Modunda (mg/L)	
Yozgat Sorgun K.	2.85	0.50	3.02	0.03
Y.Dutluk içmecesesi	1.86	0.25	1.97	0.03

* t.s/ N

SONUÇ

Sonuç olarak doğal sularda çok düşük derişimlerde bulunan lityum her tür doğal sularda her analitik laboratuvarında bulunabilen alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin emisyon modunda hızlı, kolay ve büyük bir duyarlılıkla tayin edilebilir. Ayrıca özel bir alev fotometresinin alınmasına gerek yoktur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1].Fine L.W. , Beall H., Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College Publishing, Philadelphia, p.585-586, (1990).
- [2].Shriver D.F., Atkins P.W., Langfort C.H., Inorganic Chemistry, LBS,Oxford University Press, Oxford, p. 29-30, (1990) .

- [3]. Marzenko Z., Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, John Wiley and Sons, Chichester, p.123-127, (1986).
- [4]. Vanhoe H., Vandecasteelem C., Determination of Lithium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 244, 259-267 (1991).
- [5]. Rios C., Guzman - Mendez R., Determination of Lithium in Rat Brain Regions and Synaptosomes by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry, *Journal of Pharmacological Methods* 24, 327-332 (1990).
- [6]. Michard G, "Behaviour of Major Elements and Some Trace Elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in Deep Hot Waters from Granitic Areas", *Geol. Chem.* 89, 117 -134, (1990)
- [7]. Ballinger D.G, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, EPA, Ohio, (1979)
- [8]. Soylak M, Elçi L., Doğan M., Kayseri ve Çevresindeki akarsularda bazı kation ve anyonların tayinleri, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9, 85-89, (1992).
- [9]. Soylak M, (Danışmanı Prof.Dr. Mehmet Doğan), " Kayseri ve Çevresindeki şifalı suların kimyasal incelenmesi ve tungsten tayini için yeni bir yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi (1993).
- [10]. Özdemir Y., Karagözler A.E., Güçer Ş., Interferences in the Determination of Lithium by Flame Atomic Emission Spectrometry with Platinum-loop Atomizer, *J. Anal. Atom. Spect.*, 9, 797-800 (1994).