

Bölüm 11

DOĞAL SU NUMUNELERİNDE ESER MİKTARDAKİ Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) İYONLARININ 2.6-DİMETİLMORFOLİNDİTİYOKARBAMAT KOMPLEKSLERİ ŞEKLİNDE AMBERLİT XAD-4 KOLONUNDAN ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ İÇİN YENİ BİR METOT

Berrin TOPUZ¹

GİRİŞ

Ağır metallerin sebep olduğu çevre kirliliği canlı yaşamı üzerinde önemli etkilere sebep olduğundan son yıllarda bu alandaki çalışmalar yaygınlaşmıştır. Ağır metaller, canlı organizmalarında bulunan proteinlerdeki karboksil (-COOH), amin (-NH₂), ve tiyol (-SH) grupları ile kompleks bileşikler oluşturması sonucu bu hücrelerin yapısını değiştirmekte ve hücre ölümüne neden olmaktadır. Hücre yapısına kadar girebilen ağır metaller organizmada birikerek toksik ve zehirleyici etki göstermektedir¹. Yaygın teknolojik kullanımlar (gübreler, pigmentler, madencilik) ve yanma ürünleri, hava, toprak ve suda geniş bir antropojenik ağır metal kirlilik kaynağı oluşturmaktadır². Kadmiyumun insan sağlığı üzerine toksik etkisi 1969 yılından beri bilinmektedir. Kanser üzerine uluslararası araştırma merkezi (International Agency for Research on Cancer) kadmiyumu düşük konsantrasyonda bile insanlar üzerinde özellikle akciğeri karaciğer ve böbreklere zarar veren yüksek toksik etkiye sahip ve kanserojen madde olarak sınıflandırmıştır³.

Gıda takviyeleri üzerine Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ortak uzman komitesi hava, toprak ve sudan oluşan tüm kaynaklardan kadmiyumun insan vücudu tarafından tolere edilebilen maksimum günlük alım miktarı, vücut kütlesine göre 1.0–1.2 µg kg⁻¹ arasında olduğunu belirtmiştir. Ayrıca Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) sularındaki kadmiyum miktarı için 5 µg L⁻¹ olarak sınır koymuş ve bu sınır üzerinde, insanlarda mide bulantısı, tükürük salgılama, ishal, kas krampları, böbrek bozulması, akciğer yetmezliği, kemik lezyonları ve hipertansiyon gibi sağlık sorunlarına neden olacağını bildirmiştir. İnsanlar için kadmiyumun temel kaynağı su ve gıdalardır. Bu yüzden hassas, tekrarlanabilir ve doğru analitik metotlar kadmiyumun

¹ Dr. Öğr. Üyesi Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi berrintopuz@ibu.edu.tr

3.7. Su numunelerinin analizi

Göl suyu (Gölköy, Bolu) ve sulama suyu (Bolu, şehir merkezi kanal yolu) önceden seyreltik nitrik asit çözeltisi ile çalkalanmış polietilen şişelere alınarak 0.45-µm gözenek çaplı selüloz asetat membran filtreden geçirilerek +4 °C buzdolabında 1 (gün) içerisinde analiz edilmek üzere bekletildi. Musluk suyu ise çalışma laboratuvarımızdan asitlendirilmiş polietilen şişelere alınarak direkt analiz için +4 °C buzdolabında muhafaza edilmiştir. Analiz öncesi su numuneleri asetat tampon çözeltisi ile pH'sı 4.0-6.0 aralığında ayarlanarak önerilen SPE metodu uygulanmıştır (Tablo 4). Ayrıca önerilen SPE metodunun doğruluğunu belirlemek için sertifikalı TMDA-70.2 Ontario göl suyu standart referans numunesinin (Environment Canada) pH'sı 4.0-6.0 aralığında ayarlanarak önerilen metot ile Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, Cd(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının bulunan konsantrasyonlarının sertifikalı değerlerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 5).

Tablo 4. Önerilen metot ile analiz edilen gerçek su numunelerindeki Cd (II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının analiz sonucu (n:3).

Su numuneleri	Önerilen metot sonuçları (µg/L) ^a		
	Cd (II)	Pb(II)	Zn (II)
Göl suyu	6.2±0.21	24.7±1.25	41.1±2.2
Sulama Suyu	6.8±1.9	26.0±1.4	22.1±7.8
Çeşme suyu	12.0±2.0	35.5±0.4	47.5±2.4

^aüç tekrar ortalaması ± standart sapma

Tablo 5. TMDA-70.2 Ontario göl suyu standart referans numunesinin önerilen metot ile analiz sonucu (n:3).

Metal iyonları (mg/L)	Sertifikalı değer (mg/L)	Bulunan sonuç (mg/L)	% Geri kazanım
Cd(II)	0.139±0.027 ^a	0.140±0.009	100.7
Pb(II)	0.452±0.033	0.461 ± 0.02	101.9
Zn(II)	0.497±0.044	0.511±0.16	102.8

^aüç tekrar ortalaması ± standart sapma

KAYNAKLAR

1. Momodu MA, Anyakora CA. Heavy metal contamination of ground water: The Surulere case study. *Res J Environ Earth Sci*, 2010; 2(1); 39-43.
2. Jahromi EZ, Bidari A, Assadi Y, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in

- water samples. *Analytica Chimica Acta*, 2007; 585(2), 305-311.
3. Krawczyk M, Jeszka-Skowron, M. Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples. *Microchemical Journal*, 2016;126; 296-301.
 4. Mahpishanian S, Shemirani F. Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2010; 82(2); 471-476.
 5. Ma JJ, Du X, Zhang JW, et al. Ultrasound-assisted emulsification–microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples. *Talanta*, 2009; 80(2); 980-984.
 6. Mashkani M, Mehdinia A, Jabbari A, et al. Preconcentration and extraction of lead ions in vegetable and water samples by N-doped carbon quantum dot conjugated with Fe₃O₄ as a green and facial adsorbent. *Food chemistry*, 2018; 239; 1019-1026.
 7. Wang Y, Gao S, Zang X, et al. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta*, 2012; 716; 112-118.
 8. Huang K, Li B, Zhou F, et al. Selective solid-phase extraction of lead ions in water samples using three-dimensional ion-imprinted polymers. *Analytical chemistry*, 2016; 88(13), 6820-6826.
 9. Ma J, Zhang J, Du X, et al. Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2010;168(1-2);153-159.
 10. Es'haghi Z, Nezhadali A, Hosseini HA, et al. Pre-concentration and determination of zinc in water samples by ligand assisted pseudo stirbar hollow fiber solid/liquid phase microextraction. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017; 10, S3840-S3847.
 11. Daşbaşı T, Muğlu H, Soykan C, et al. SPE and determination by FAAS of heavy metals using a new synthesized polymer resin in various water and dried vegetables samples. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2018;55(3); 288-295.
 12. Parham H, Pourreza N, Rahbar N. Solid phase extraction of lead and cadmium using solid sulfur as a new metal extractor prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 163(2-3); 588-592.
 13. Poole CF, New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003; 22(6); 362-373.
 14. Camel V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica acta. Part B, Atomic spectroscopy*, 2003; 58(7); 1177-1233.
 15. Aksoy A, Yavuz O. Örnek hazırlamada katı faz ekstraksiyonu metodu. *Samsun FÜ Sağlık Bil. Derg.*, 2006; 20(3); 259-269.
 16. Bielicka-Daszkiwicz K, Voelkel A. Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents. *Talanta*, 2009; 80(2); 614-621.
 17. Le Moullec S, Truong L, Montauban C, et al. Extraction of alkyl methylphosphonic acids from aqueous samples using a conventional polymeric solid-phase extraction sorbent and a molecularly imprinted polymer. *Journal of Chromatography A*, 2007; 1139(2); 171-177.
 18. Herrero-Latorre C, Barciela-García J, García-Martín S, et al. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review. *Analytica Chimica Acta*, 2015; 892, 10-26.
 19. Deng J, Kang X, Chen L, et al. A nanofiber functionalized with dithizone by co-electrospinning for lead (II) adsorption from aqueous media. *Journal of hazardous materials*, 2011; 196; 187-193.
 20. Erbas Z, Maulana R, Yilmaz E, et al. Solid-phase extraction of copper as 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelates on *Coprinus atramentaria*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019; 1-12.
 21. Aydin F, Çakmak R, Levent A, et al. Silica Gel-Immobilized 5-aminoisophthalohydrazide: A novel sorbent for solid phase extraction of Cu, Zn and Pb from natural water samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020; DOI: 10.1002/aoc.5481.

22. Abdollahi F, Taheri A, Shahmari M. Application of selective solid-phase extraction using a new core-shell-shell magnetic ion-imprinted polymer for the analysis of ultra-trace mercury in serum of gallstone patients. *Separation Science and Technology*, 2019;1-14.
23. Molaei K, Bagheri H, Asgharinezhad AA. et al. SiO₂-coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole-polythiophene: a novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals. *Talanta*, 2017;167; 607-616.
24. Nabid MR, Sedghi R, Bagheri A, et al. Preparation and application of poly (2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions via solid phase extraction. *Journal of hazardous Materials*, 2012; 203; 93-100.
25. Praveen RS, Daniel S, Rao TP. Solid phase extraction preconcentration of cobalt and nickel with 5, 7-dichloroquinone-8-ol embedded styrene-ethylene glycol dimethacrylate polymer particles and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Talanta*, 2005; 66(2); 513-520.
26. Mohamed GG, Ibrahim NA, Attia HA. Synthesis and anti-fungicidal activity of some transition metal complexes with benzimidazole dithiocarbamate ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009; 72(3); 610-615.
27. Trevisan A, Marzano C, Cristofori P, et al. Synthesis of a palladium (II)-dithiocarbamate complex: biological assay and nephrotoxicity in rats. *Archives of toxicology*, 2002; 76(5-6); 262-268.
28. Purna Chandra Rao G, Satya Veni S, Madhava Rao M. et al. Amberlite XAD-7 impregnated with morpholine dithiocarbamate as trace metal extractant. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2006; 88(1), 65-76.
29. Todorović ZB, Polić PS, Sabo T, et al. Preconcentration method for trace metals in natural waters using 4-morpholine dithiocarbamate. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2002; 67(12); 879-885.
30. Heena Kaur R, Rani S, Malik AK, et al. Determination of cobalt (II), nickel (II) and palladium (II) ions via fabric phase sorptive extraction in combination with high-performance liquid chromatography-UV detection. *Separation Science and Technology*, 2017; 52(1); 81-90.
31. Topuz B. Selective solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace inorganic mercury in water samples using 2, 6-dimethyl-morpholine dithiocarbamate. *International journal of environmental analytical chemistry*, 2019; 99(1); 61-73.
32. Topuz B, Kabadayi F, Solmaz A. A novel method for the simultaneous determination of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) in environmental water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2019; 99(7); 641-652.