

Su Numunelerinde Spektrofotometrik Gadolinium Tayini

Zekeriyya BAHADIR^{1*}

Öz

Bu çalışmada, Gd^{3+} iyonlarının tayini için, katyonik yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDAB) ve ksilen turuncusu indikatörünün kullanılabilirliği incelenmiştir. Geliştirilen metot için yüksek pH değerlerinde Gd^{3+} içeren sulu çözeltiye ksilen turuncusu ve HDAB ilave edilerek oluşan kompleksin absorbans değerleri spektrofotometre cihazı ile 250-750 nm aralığında okunmuştur. 580 nm de ksilen turuncusu- Gd^{3+} kompleksi için elde edilen absorbans değerlerinin, ortama HDAB ilavesinden sonra 624 nm'ye kaydığı gözlemlenmiştir. Optimize şartlarda geliştirilen metodun, gadolinium için tayin sınırı $120 \mu g L^{-1}$, bağıl standart sapma %1,1 ve kalibrasyon aralığı ise 150-800 $\mu g L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Metodun doğruluğu ise gerçek su numunelerine ekleme/geri kazanım testleriyle belirlenmiştir. %84-96 geri kazanım değerleriyle, geliştirilen metodun içme, dere ve hastane atık suyu numunelerinde gadolinium tayini için uygulanabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Gadolinium, heksadesiltrimetilamonyum bromür, ksilen turuncusu, spektrofotometre.

Spectrophotometric Determination of Gadolinium in Water Samples

Abstract

In this study, the usability of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDAB) and xylene orange indicator were investigated for the determination of Gd^{3+} ions. For the developed method, xylene orange and HDAB were added to the aqueous solution containing Gd^{3+} at high pH values, and the absorbance values of the complex formed with the spectrophotometer instrument were recorded in the range of 250-750 nm. It was observed that the absorbance values obtained for the xylene orange- Gd^{3+} complex at 580 nm shifted to 624 nm after HDAB addition to the medium. The detection limit for gadolinium was $120 \mu g L^{-1}$, the relative standard deviation was 1.1%, and the calibration interval was 150-800 $\mu g L^{-1}$ for the method developed under optimized conditions. The accuracy of the method was determined by adding/recovering tests to real water samples. It has been observed that the developed method can be applied for the determination of gadolinium in drinking, stream, and hospital waste water samples, with recovery values of 84-96%.

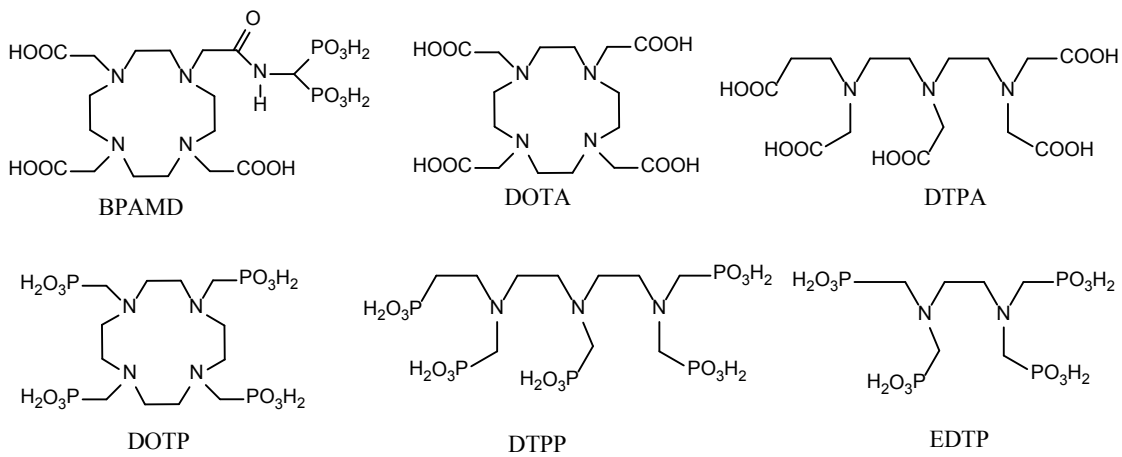
Keywords: Gadolinium, hexadecyltrimethylammonium bromide, spectrophotometer, xylene orange.

¹Giresun Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, Türkiye zekeriyya.bahadir@giresun.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0002-7035-1258>

1. Giriş

Gadolinium (Gd), doğada monazit cevherlerinde eser miktarda bulunan, elektronik ve nükleer alanda kullanılan bir lantanit grubu elementidir. Tıpta, manyetik rezonans görüntüleme (MR) tekniğinde görüntü kalitesini arttırmak amacıyla kontrast madde olarak kullanılır (Darrah ve ark., 2009; Gibby ve ark., 2004). Serbest haldeki Gd^{3+} iyonlarının çeşitli organlarda birikme özelliği göstermesinden dolayı, MR uygulamalarında Gd^{3+} ile termodinamik açıdan sağlam ve kararlı kompleksler oluşturan poliaminokarboksilat ve fosfat türevi bileşikler kullanılır (Kubicek ve ark., 2005; Telgmann ve ark., 2013; Rodrigues ve ark., 2015). Medikal alanda kullanılan bu bileşiklerin bazıları şekil 1’de gösterilmiştir.



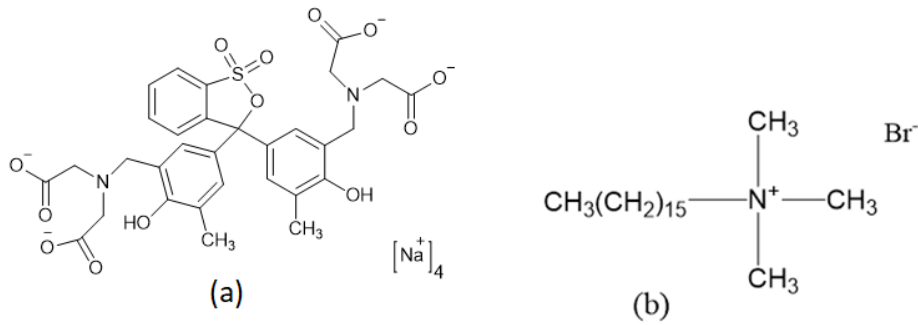
Şekil 1. Gd^{3+} iyonlarıyla kararlı kompleks oluşturan bazı bileşiklerin açık formülleri [3]. (BPAMD: 4- {[bis-(fosfonometil)karbamoyl]metil}-7,10-bis(karboksimetil)-1,4,7,10 tetraazasiklododek-1-il)asetik asit, DOTA: 1,4,7,10-tetraaza siklododekan- 1,4,7,10-tetra(asetik asit), DTPA: diethylenetriaminepentaacetic acid, DOTP: 1,4,7,10 tetraazasiklododekanetrakis(metilenfosfonik asit), DTPP: Dietilentriamin penta(metilen fosfonik asit), EDTP: Etilendiamin tetra(metilen fosfonik asit)).

Serbest haldeki Gd^{3+} iyonunun yarıçapı, Ca^{2+} iyonunun yarıçapı ile hemen hemen aynıdır. Bu benzerlik nedeniyle toksik etkiye sahip ağır Gd^{3+} iyonları, kalsiyum bağlayıcı enzimlere bağlanıp inhibisyona neden olabilir ve böylece enzimatik birçok reaksiyonu olumsuz yönde etkileyebilir (Salem ve Barrat, 2021; Rogosnitzky ve Branch, 2016; Brünjes ve Hofmann, 2020; Akgun ve ark., 2006). Medikal uygulamalarda, hastalara yüksek miktarlarda gadolinium bazlı ilaçlar verildiğinden çevreye önemli ölçüde gadolinium salınmaktadır. Bu nedenle özellikle çevresel su numunelerinde Gd^{3+} iyonlarının tayini büyük önem taşımaktadır.

Gadolinium iyonlarının su ve biyolojik örneklerde tayini için literatürde en çok kullanılan teknikler, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Hennebrüder ve ark., 2004; Ortega ve ark., 2002) ve indüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emüsyon spektrometresi (ICP-OES) (Hassanien ve ark., 2016; Bendakovská ve ark., 2016) dir. Bu pahalı tekniklerin

yayında, basit ve sarfiyatı düşük olan ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi, Gd^{3+} tayini için alternatif bir yöntem olarak da kullanılmaktadır (Aghamohammadhasan ve ark., 2017; Barge ve ark., 2006). Gd^{3+} iyonları, çevresel numunelerde birçok farklı iyon ve bileşiklerle birlikte bulunmaktadır. Matriks etkisi olarak adlandırılan bu durum, gadolinyum iyonlarının enstrümental tekniklerle direk tayinini oldukça zorlaştırmaktadır. Gd^{3+} iyonlarının matriks ortamından ayırmak ve zenginleştirilmesi amacıyla sıvı-faz ekstraksiyonu (Morais ve Mansur, 2014; Xuejuan ve Zhefeng, 2009; Mallah ve ark., 2010; Mallah ve ark., 2009) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Réguillon ve ark., 2011; Khalifa ve ark., 2019; Li ve Hu, 2010) yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu çalışmada zenginleştirme ve ayırma yöntemleri kullanılmaksızın çevresel su örneklerinde Gd^{3+} iyonlarının tayini için yeni bir metot geliştirilmiştir. Ksilen turuncusu (indikatör, Şekil 2a) ve heksadesiltrimetilamonyum bromür (katyonik yüzey aktif madde, Şekil 2b) ve karışımının, yüksek pH değerlerinde Gd^{3+} iyonlarıyla oluşturduğu renkli kompleksin dalga boyu ve absorbans değerleri spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Geliştirilen yöntem, gadolinyum tayini için içme, dere ve hastane atık suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır.



Şekil 2. Ksilen turuncusu ve heksadesiltrimetilamonyum bromürün kimyasal açık formülleri.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bu çalışmada indikatör olarak kullanılan ksilen turuncusu, katyonik yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDAB) ve gadolinyum(III)klorür heksahidrat ($GdCl_3 \cdot 6H_2O$) tuzu Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD) firmasından temin edilmiştir. Ksilen turuncusu ve HDAB çözeltileri etanol, $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ stok çözeltisi ise saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Tampon çözelti hazırlamak için kullanılan asetik asit, sodyum asetat, disodyum hidrojen fosfat, sodyum dihidrojen fosfat, amonyum klorür ve amonyak kimyasalları ise Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için Hanna (Woonsocket,

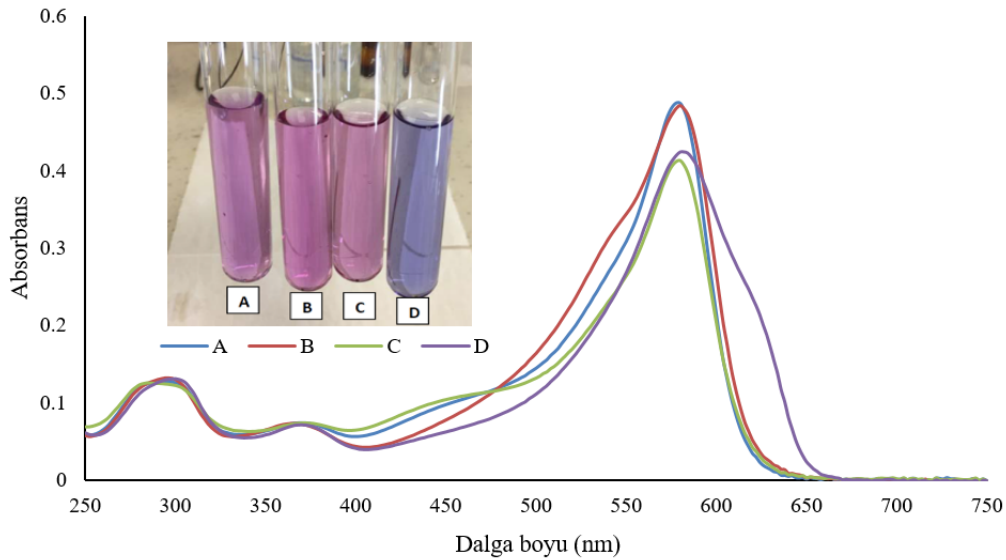
ABD) marka pH metre cihazı kullanılmıştır. Gd^{3+} iyonlarının tayini için gerekli spektrofotometrik ölçümler, Genesys 180 (Termo Fisher Scientific, Madison, ABD) marka spektrofotometre cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Deneyler boyunca kullanılan ultra saf su, Merck-Millipore Direct-Q® 8UV (Merck, Almanya) sisteminden temin edilmiştir.

2.2. Numunelerin Ölçüme Hazırlanması

Bu çalışmada, Gd^{3+} iyonlarının tayini için hastane atık suyu, içme ve dere suyu örnekleri kullanılmıştır. Atık su, İlhan Özdemir Eğitim Araştırma Hastanesi (Giresun) atık suyunun denize bağlantı kısmından temin edilmiştir. Dere suyu, Giresun Güre mevkiinden, içme suyu ise Giresun Üniversitesi kullanım suyundan temin edilmiştir. Tüm su numuneleri polipropilen kaplar ile toplanmış ve 0.45 μm gözenekli membran filtreden süzülerek kullanılmıştır.

2.3. Geliştirilen Yöntem ve Bulgular

Bu çalışmada, sulu çözeltilerde gadolinyum iyonlarının direk tayini için yeni bir analitiksel metot geliştirilmiştir. Bu amaçla, 15 mL'lik falkon deney tüpüne 0,5 mL NH_3/NH_4Cl (pH=9 elde etmek için) tamponu ilave edilip, son hacim 10 mL'ye 0,5 mg L^{-1} Gd^{3+} iyonları içerecek şekilde tamamlanmıştır. Daha sonra çözeltilere 7.77×10^{-4} mol L^{-1} ksilen turuncusu indikatöründen 200 μL ve 0,001 mol L^{-1} HDAB'den 200 μL ilave edilip çalkalanmış ve çözeltinin absorbans değerleri 250-750 nm aralığında spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Geliştirilen yöntem için kör denemeler de ayrıca çalışılmış ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.

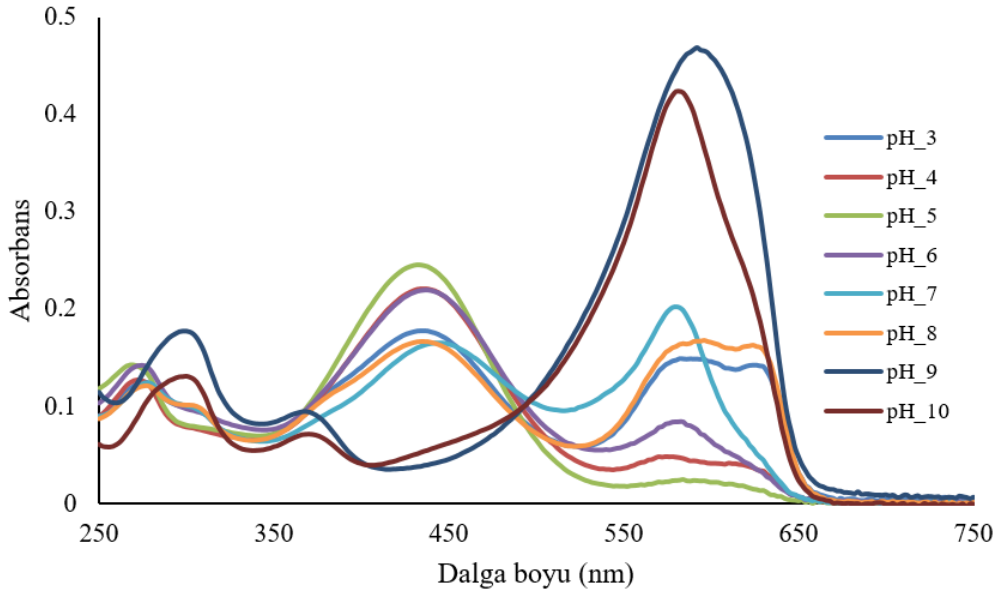


Şekil 3. Gadolinyum tayini için spektrofotometrik ölçümler ve çözeltilerdeki renk değişimleri.

Şekil 3’de, A harfi ile kodlanan pembe renkli çözelti (pH=9) yalnızca ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) içermektedir ve maksimum absorbands verdiği dalga boyunun 576 nm olduğu görülmektedir. B harfi ile kodlanan pembe renkli çözelti (pH=9) ise ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) ve $0,5$ mg L⁻¹ Gd³⁺ içermektedir. Bu çözelti için maksimum absorbands değerinin de 576 nm olduğu görülmektedir. C harfi ile kodlanan pembe renkli çözelti (pH=9) ise ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) ve heksadesiltrimetilamonyum bromür ($0,001$ mol L⁻¹) içermektedir. Bu çözelti için de maksimum absorbands değerinin 576 nm olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, A-B-C çözeltileri için elde edilen spektrumların benzer olduğu görülmektedir. D harfi ile kodlanan çözelti (pH=9) ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), heksadesiltrimetilamonyum bromür ($0,001$ mol L⁻¹) ve $0,5$ mg L⁻¹ Gd³⁺ içermektedir. Ortama HDAB ($0,001$ mol L⁻¹) ilave edildiğinde, çözeltinin pembe renginin violet rengine döndüğü ve 624 nm’de yeni ve güçlü bir dalga boyu oluştuğu görülmektedir. Bu nedenle, geliştirilen bu metot ile Gd³⁺ iyonlarının sulu çözeltilerde tayini için 624 nm dalga boyu optimum olarak kaydedilmiştir.

2.4. pH Etkisi

Bu çalışmada, Gd³⁺ iyonlarının tayini için optimum pH değeri incelenmiştir. Bu amaçla $0,5$ mg L⁻¹ Gd³⁺ içeren 10 mL model çözeltinin çözeltinin pH değerleri tampon çözeltiler kullanılarak ayarlanmıştır. Daha sonra, her bir çözeltiliye ksilen turuncusu ve HDAB ilave edilmiş ve spektrofotometrik ölçümler Şekil 4’de gösterilmiştir.

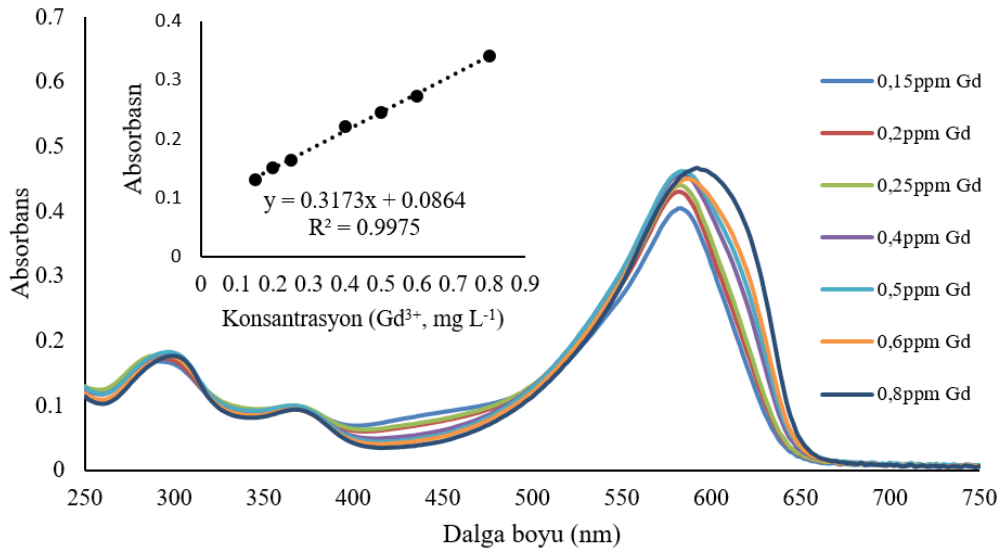


Şekil 4. Çözelti pH değerinin Gd³⁺ tayini üzerine etkisi. Deneysel koşullar: Deneysel koşullar: 10 mL su örneği, $0,5$ mg L⁻¹ Gd³⁺, 200 µL ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), 200 µL HDAB ($0,001$ mol L⁻¹).

Şekil 4’de görüldüğü üzere, Gd^{3+} için 624 nm en yüksek absorpsiyon değerlerinin pH=9 ve pH=10’da alınmıştır. Gerçek numunelerde, yüksek pH değerlerinde iyon ve moleküllerde çökme eğilimi olması ihtimaline karşı bu çalışmada optimum pH değeri 9 olarak seçilmiştir.

2.5. Geliştirilen Metodun Analitik Performans Değerleri

Gd^{3+} iyonlarının tayini için geliştirilen metodun analitiksel performans değerleri bağıl standart sapma, tayin sınırı ve kalibrasyon aralığı (Şekil 5) yönünden incelenmiştir.



Şekil 5. Gd^{3+} iyonlarının tayini için geliştirilen metodun kalibrasyon değerleri. Deneysel koşullar: 10 mL su örneği, pH=9, 200 μL ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4} mol L^{-1}$), 200 μL HDAB ($0,001 mol L^{-1}$).

Metodun bağıl standart sapması, 10 mL $0,5 mg L^{-1} Gd^{3+}$ içeren çözeltiye geliştirilen metodunun 10 kez uygulanmasıyla % 1,1 olarak hesaplanmıştır. Metodun kalibrasyonu, 150-800 $\mu g L^{-1}$ (Gd^{3+}) aralığında doğrusal olarak ($R^2=0.9975$) kaydedilmiştir. Tayin sınırı (TS) ise,

$$TS = 10x \frac{s}{m} \quad (1)$$

formülüyle $120 \mu g L^{-1} Gd^{3+}$ olarak hesaplanmıştır. Formüldeki s değeri, geliştirilen metod için içeriğinde gadolinyum bulunmayan çözeltinin absorpsiyon değerlerinin standart sapmasını ifade ederken; m değeri ise kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir.

2.6. Gerçek Numune Uygulaması

Gadolinium tayini için geliştirilen metot, optimize edildikten sonra gerçek su numunelerine uygulanmıştır. Bölüm 2.2 de anlatıldığı gibi ölçüm için hazırlanan içme, dere ve atık suyu örneklerine $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $500 \mu\text{g L}^{-1}$ Gd^{3+} iyonları ilave edilip, geliştirilen metot bu su numunelerine uygulanmıştır. Daha sonra metodun uygulandığı tüm su numunelerinin spektrumları okunmuş ve 624 nm 'deki absorban değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Ekleme/geri kazanım yöntemiyle gerçek su numunelerinde gadolinium iyonlarının belirlenmesi. Deneysel koşullar: 10 mL su örneği, $\text{pH}=9$, 200 μL ksilen turuncusu ($7,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), 200 μL HDAB ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$). Geri kazanım değerlerinin standart sapmaları, geliştirilen metodun gerçek numunelere üç tekrar deneyin uygulanması ve ile hesaplanmıştır.

Örnek	Eklene n Gd^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$) 1)	Ölçülen Gd^{3+} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	(%) Geri kazanım
İçme suyu	0	T.S.A	-
	250	240	96±2
	500	470	94±2
Dere suyu	0	T.S.A	-
	250	230	92±1
	500	450	90±1
Atık su	0	T.S.A	-
	250	215	86±1
	500	420	84±1

T.S.A: Tayin sınırının altında.

3. Sonuç

Gadolinium, özellikle medikal alanda manyetik görüntüleme amacıyla en çok kullanılan elementlerden biridir. Serbest haldeki Gd^{3+} iyonlarının toksik etkiye sahip olması nedeniyle, görüntüleme kontrast ajanı olarak gadolinium kompleksleri kullanılır. Geniş kullanım alanı dikkate alındığında çevresel numunelerde gadolinium konsantrasyonunun tespiti büyük önem taşımaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde, gadolinium tayini için yeni ve basit metotların geliştirilmesinin gerektiği görülmektedir. Bu çalışmada çevresel numunelerde serbest halde bulunabilecek Gd^{3+} iyonlarının tayini için basit ve hızlı bir spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Yüksek pH değerlerinde ksilen turuncusu ve heksadesiltrimetilamonyum bromürün Gd^{3+} ile oluşturduğu kompleksin incelenmesi esasına dayanan bu yeni metot, ön bir zenginleştirme işlemine ihtiyaç duymaması açısından oldukça avantajlıdır. Optimize edilen bu yeni metot, içme, dere ve hastane atık suyu örneklerinde Gd^{3+} iyonlarının tayini için başarıyla uygulanmıştır.

Tesekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi (Proje no: FEN-BAP-A-270220-23) Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Aghamohammadhasan, M., Ghashamsham, V., Ghorbani, M., Chamsaz, M., Masrournia, M., Pedramrad, T., and Akhlaghi, H. (2017). Preconcentration of Gadolinium Ion by Solidification of Floating Organic Drop Microextraction and Its Determination by UV-Vis Spectrophotometry. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 12, 1621-1629.
- Akgun, H., Gonlusen, G., Joiner, J. C., Suki, W. N., and Truong, L. D. (2006). Are gadolinium- based contrast media nephrotoxic?: a renal biopsy study. *Archives of Pathology & Laboratory Medicine*, 130, 1354-1357.
- Barge, A., Cravotto, G., Gianolio, E., and Fedeli, F. (2006). How to determine free Gd and free ligand in solution of Gd chelates. A technical note. *Contrast Media & Molecular Imaging*, 1, 184-188.
- Bendakovská, L., Krejčová, A., Černohorský, T., and Zelenková, J. (2016). Development of ICP-MS and ICP-OES methods for determination of gadolinium in samples related to hospital waste water treatment. *Chemical Papers*, 70, 1155-1165.
- Brünjes, R., and Hofmann, T. (2020). Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water Research*, 182, 115966.
- Darrah, T. H., Prutsman-Pfeiffer, J. J., Poreda, R. J., Campbell, M. E., Hauschka, P. V., and Hannigan, R.E. (2009). Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents. *Metallomics*, 1, 479-488.
- Gibby, W. A., Gibby, K. A., and Kubucek, W. A. (2004). Comparison of Gd DTPA-BMA (Omniscan) versus Gd HP-DO3A (ProHance) Retention in Human Bone Tissue by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Investigative Radiology*, 39, 138-142.
- Hassanien, M. M., Kenawy, I. M. M., Khalifa, M. E., and Elnagar, M. M. (2016). Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements. *Microchemical Journal*, 127, 125-132.
- Hennebrüder, K., Wennrich, R., Mattusch, J., Stärk, H. -J., and Engewald, W. (2004). Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. *Talanta*, 63, 309-316.
- Khalifa, M. E., Mortada, W. I., El-defrawy, M. M., and Awad, A. A. (2019). Selective separation of gadolinium from a series of f-block elements by cloud point extraction and its application for analysis of real samples. *Microchemical Journal*, 151, 104214.
- Kubicek, V., Rudovsky, J., Kotek J., Hermann P., Elst, L. V., Muller, R. N., Kolar, Z. I., Wolterbeek, H. Th., Peters, J. A., and Lukes, I. (2005). A Bisphosphonate Monoamide Analogue of DOTA: A Potential Agent for Bone Targeting. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 16477-16485.
- Li, Y., and Hu, B. (2010). Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 534-540.
- Mallah, M. H., Shemirani, F., and Maragheh, M. G. (2009). Ionic Liquids for Simultaneous Preconcentration of Some Lanthanoids Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique in Uranium Dioxide Powder. *Environmental Science & Technology*, 43, 1947-1951.
- Mallah, M. H., Shemirani, F., Maragheh, M. G., and Jamali, M. R. (2010). Evaluation of synergism in dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of some lanthanoids. *Journal of Molecular Liquids*, 151, 122-124.

- Morais, C. A. de., and Mansur, M. B. (2014). Solvent extraction of gadolinium (III) from hydrochloric acid solutions with cationic extractants D2EHPA and Ionquest 801. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 123, 61-66.
- Ortega, C., Gomez, M. R., Olsina, R. A., Silva, M. F., and Martinez, L. D. (2002). On-line cloud point preconcentration and determination of gadolinium in urine using flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 530-533.
- Réguillon, A. F., Murat, D., and Draye, M. (2011). Study on the Cloud Point Extraction of Gd(III) with 8-Hydroxyquinoline. *Separation Science and Technology*, 46(4), 611-615.
- Rodrigues, D. G., Dacheux, N., Rostaing, S. P., Faur, C., Bouyer, D., and Monge, S. (2015). The first report on phosphonate-based homopolymers combining both chelating and thermosensitive properties of gadolinium: synthesis and evaluation. *Polymer Chemistry*, 6(29), 5264-5272.
- Rogosnitzky, M., and Branch, S. (2016). Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *Biometals*, 29, 365-376.
- Salem, D. B., and Barrat, J.-A. (2021). Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS. *Talanta*, 221, 121589.
- Telgmann, L., Sperling, M., and Karst, U. (2013). Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 764, 1-16.
- Xuejuan, L., and Zhefeng, F. (2009). Liquid-Liquid-Liquid Micro Extraction Combined with CE for the Determination of Rare Earth Elements in Water Samples. *Chromatographia*, 70, 481-487.