

Atık Su Örneklerinde Bazı Ağır Metallerin İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile Belirlenmesi

Zekeriyya BAHADIR

Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, Türkiye

Geliş/Received: 30.12.2019

Kabul/Accepted: 25.02.2020

Atıf yapmak için: Bahadir, Z. (2020). Atık su örneklerinde bazı ağır metallerin induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmesi. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 5(1), 56-60.

How to cite: Bahadir, Z. (2020). Determination of some heavy metals in waste water samples with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *J. Anatolian Env. and Anim. Sciences*, 5(1), 56-60.

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

***Sorumlu yazarın:**

Zekeriyya BAHADIR
Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 28100, Giresun, Türkiye
✉: zekeriyya.bahadir@giresun.edu.tr
Cep telefonu : +90 (553) 447 93 58

Öz: Bu çalışmada Giresun ilinde farklı oto yıkama merkezlerinin atık su içeriğindeki Cd, As, Pb, Ni ve Cr metalleri induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile tayin edilmiştir. Bu amaçla, belirlenen istasyonlardan toplanan su numuneleri, 0,45 µm membran filtreden süzülmüş ve tayin öncesi asitlendirilerek metal içerikleri analiz edilmiştir. Analiz edilen atık su numuneleri için en yüksek metal konsantrasyonları; As ($15,2 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($26,9 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($31,5 \pm 1,1 \mu\text{g L}^{-1}$) ve Cr ($9,8 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$) olarak tespit edilmiştir. Ölçümlerin doğruluğu, numune matriksine ekleme/geri kazanım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri %88-108 arasında bulunmuştur. İstasyonlar arası metal konsantrasyonları farklılığı istatistiksel olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, atık su, ICP-MS.

Determination of Some Heavy metals in Waste Water Samples with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Abstract: In this study, Cd, As, Pb, Ni and Cr metals in waste water content of different car wash centers in Giresun province were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique. For this purpose, the water samples collected from the stations were filtered through a 0.45 µm membrane filter and acidified before the determination of the metal contents. The highest metal concentrations were determined for As ($15.2 \pm 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($26.9 \pm 0.4 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($31.5 \pm 1.1 \mu\text{g L}^{-1}$) and Cr ($9.8 \pm 0.4 \mu\text{g L}^{-1}$). The accuracy of the measurements was checked using the addition/recovery method. The recovery values obtained between 88-108%. The difference of metal concentrations between stations was statistically studied.

Keywords: Heavy metals, ICP-MS, waste water.

GİRİŞ

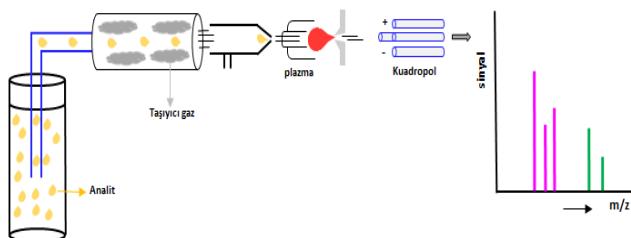
Son yıllarda teknoloji ve sanayinin hızla gelişmesine bağlı olarak artan çevre kirliliği, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen en önemli sorunlardan biri olarak güncellliğini korumaktadır. Çevre kirliliğinin ana nedenleri arasında ağır metal kirliliği gelmektedir. Ağır metal, nispeten yüksek bir yoğunluğa (5 g/cm^3 den büyük) sahip olan ve düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki gösterebilen metal veya metaloid grubu için kullanılan bir

terimdir (Duffus, 2002). Cıva, kadmiyum, arsenik, krom, demir, kurşun, çinko, gümüş ve bakır ağır metallere örnek olarak gösterilebilir (Durüibe vd., 2007). Klor bazlı organik kirleticilerin aksine, ağır metallер yer kabuğunda doğal olarak bulunan elementlerdir. İnsani faaliyetler sonucu doğada biriken çoğu ağır metal miktarı, doğal kökenli kaynaklardan salınan ağır metal miktarlarına oranla çok daha fazladır. Ağır metallер farklı kimyasal ve fiziksel

özelliklerinden dolayı, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Metalurji, yakma prosesleri (kömür ve petrol) ve madencilik en önemli ağır metal kaynaklarıdır (Akieh vd., 2008; Jahromi vd., 2007). Ağır metaller biyobozunur özelliğe sahip olmayıp, insan vücutuna yiyecekler, içme suyu ve hava yoluyla alınırlar. Bakır ve çinko gibi bazı ağır metaller düşük konsantrasyonlarda insan metabolizması için gerekli olmalarına rağmen, yüksek miktarda alındıklarında zehirlenmelere neden olabilirler (Vinodh vd., 2011).

Yoğun trafik, endüstriyel faliyetler ve kentleşme; göl, nehir, deniz ve içme sularının ağır metaller tarafından kirletilmesine neden olmaktadır ve bu durum insan sağlığı için önemli bir sorun teşkil etmektedir (Khajeh vd., 2017). Bu nedenle gerek doğal su gerekse atık su numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi kirlilik oranın tespiti açısından büyük önem taşımaktadır.

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS); doğal kaynak suyu, içme suyu, deniz suyu ve atık su numunelerinde çok düşük konsantrasyonlarda ($\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1}) dahi elementlerin çoklu tayinlerine imkân veren gelişmiş bir analitik tekniktir. Bu teknikte çözelti halindeki numune, taşıyıcı gaz (argon) ile iyonlaştırma ünitesine (plazma) gönderilir ve bu bölgede yüksek sıcaklıklarda (~10000 Kelvin) iyonlaşan elementler, kütle/yük (m/z) oranına göre bir kütle spektrometresi (MS) ünitesinde tayin edilirler (Montaser, 1998). Bir ICP-MS cihazının temel bileşenleri Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. ICP-MS çalışma prensibi akım şeması.

Figure 1. Schematic illustration of the ICP-MS working principle.

Su örneklerinde geçiş metallerinin yanı sıra lantantit ve aktinit sınıfı elementlerinin hassas şekilde tayin edilebilmesi, buna ek olarak elementlerin izotop miktarının ölçülebilmesine olanak sağlama gibi özellikler ICP-MS teknliğinin en önemli avantajları arasında yer almaktadır (Dressler vd., 2007; Maxwell III & Jones, 2009).

Bu çalışmada, Giresun ili şehir merkezinde bulunan bazı araç yıkama merkezlerinde araçların temizlenmesiyle çevreye salınan atık su örneklerinde Cd, As, Pb, Ni ve Cr gibi ağır metallerin miktarları ICP-MS kullanılarak tayin edilmiştir. Araç yıkama merkezlerinde kullanılan suyun potansiyel olarak atık su kabul edilebileceği ve bu sulardaki ağır metal konsantrasyonlarının kirlilik düzeyi hakkında bilgi sağlayacak olması bu çalışmanın dikkat çeken özellikleidir.

MATERIAL VE METOT

Kimyasallar ve kullanılan cihazlar: Ölçüm kaplarının temizlenmesi ve metal standart çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan ultra saf su Direct-Q 8UV (18,2 mΩ, Milli-Q, Millipore-Merck, Darmstadt, Germany) cihazından temin edilmiştir. Kalibrasyon çözeltileri için gerekli olan Cd, As ve Cr elemetleri High-Purity Standards (Charleston, SC, USA 10 mgL⁻¹); Pb ve Ni elemetlerinin standart çözeltileri ise Millipore Sigma (Darmstadt, Germany, 1000 mgL⁻¹) firmalarından temin edilmiştir. Atık su örneklerini toplamak için gerekli numune kaplarını, olası bir kirlilikten arındırmak ve su numenelerini asitlendirmek için gerekli nitrik asit (HNO₃), Merck (65%, ultrapure reagent, Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Numunelerin süzme işlemleri için vakum süzme düzeneği (Merck, Darmstadt, Germany) kullanılmıştır. Ölçüm basamağına hazır hale getirilen atık su numunelerinin ağır metal içeriği ise Agilent 7700 model ICP-MS (Santa Clara, CA 95051 United States) cihazı ile belirlenmiştir.

Atık su örneklerin toplanması ve ölçüm basamağı:

Bu çalışma için gerekli atık su numuneleri, Giresun ilinde yedi farklı oto yıkama merkezinden toplanmıştır. Örnek toplama işlemi için önceden nitrik asitle temizlenmiş 500 mL haciminde polietilen numune kapları kullanılmıştır. Atık sular, oto yıkama merkezlerinin akar kısımlarından her bir istasyon için üç tekrar olacak şekilde (21 adet) toplanmıştır. Atık su örneklerinin toplandığı bölgeler P1, P2, P3, P4, P5, P6 ve P7 olarak etiketlenip Şekil 2'de gösterilmiştir.



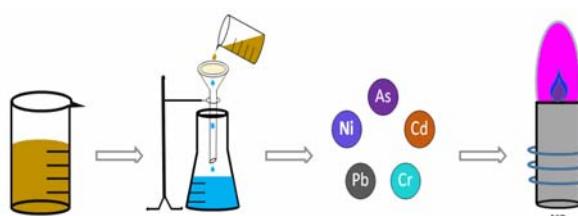
Şekil 2. Atık su örneklerinin toplandığı istasyonlar, Giresun, Türkiye.

Figure 2. The stations for collected waste water samples, Giresun, Turkey.

Tüm atık su örnekleri aynı gün içinde Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına getirilerek 0,45 µm gözenekli selüloz membran filtreler (Agilent Technology, Germany) kullanılarak ayrı ayrı süzülmüştür. Herhangi bir metal çökmesini engellemek amacıyla süzülen örnekler, nitrik asit konsantrasyonu 0,1 mol L⁻¹ olacak şekilde asitlendirilmiş ve ağır metal içerikleri ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir. Atık su numunelerinin tayin akım şeması Şekil 3'de gösterilmiştir.

ICP-MS'in ölçüm öncesi kalibrasyonu için gerekli çözünürlük, kütle kalibrasyonu ve hassasiyet verilerinin

optimizasyonu için $10 \mu\text{g L}^{-1}$ lityum (Li), kobalt (Co) itriyum (Y), seryum (Ce) ve talyum (Ti) içeren tuning çözeltisi (Agilent, katalog no:5184-3556) kullanılmıştır. Cihazda okside olmuş iyon kalibrasyonu CeO^+/Ce^+ (%1,1-1,4) oranı kullanılarak yapılmıştır. ICP-MS cihazı için gerekli diğer çalışma parametreleri Tablo 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Atık su numunelerinin ICP-MS ile tayin şeması.

Figure 3. The determination scheme of waste water samples with ICP-MS.

Tablo 1. Agilent 7700 ICP-MS çalışma parametreleri

Table 1. The operating parameters of Agilent 7700 ICP-MS.

Parametre	Değeri, Birimi
RF gücü	1600 Watt (W)
Çarpışma gazı	Helyum (He), 5,0 mL/min
Plazma gaz akışı	Argon (Ar), 18,0 L/min
Nebulizatör pompası	0,1 rps
Nebulizatör gaz akışı	0,98 L/min
Cözünürülük(m/z)	244 amu
Omega lens	9,4 V
Omega ön gerilim	-80 V
Enerji ayırmı	5,0 V
OctP RF	200 V

Tablo 3. ICP-MS ile atık su numunelerinde tayin edilen ağır metal konsantrasyonları ve ekleme/geri kazanım değerleri
Table 3. Heavy metal concentrations and addition/recovery values determined in waste water samples with ICP-MS.

İstasyonlar							
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Cd	Numunede tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9,1 \pm 0,5	9,1 \pm 0,5	8,9 \pm 0,6	9,4 \pm 0,4	9,5 \pm 0,6	9,2 \pm 0,4
	% Geri kazanım	91 \pm 4	91 \pm 5	89 \pm 4	94 \pm 4	95 \pm 4	92 \pm 3
As	Numunede tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,8 \pm 0,1	8,7 \pm 0,2	2,6	5,6 \pm 0,3	11,9 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14 \pm 0,5	19 \pm 0,5	13 \pm 0,4	15 \pm 0,5	22 \pm 0,8	10,9 \pm 0,4
	% Geri kazanım	102 \pm 5	103 \pm 5	104 \pm 4	94 \pm 3	101 \pm 6	99 \pm 4
Pb	Numunede tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	13,7 \pm 0,2	26,9 \pm 0,4	2,8 \pm 0,2	15,5 \pm 0,4	4,8 \pm 0,1	6,7 \pm 0,1
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	24 \pm 2	36 \pm 2	13 \pm 1	26 \pm 1	14 \pm 1	16 \pm 1
	% Geri kazanım	103 \pm 4	91 \pm 3	96 \pm 3	105 \pm 4	92 \pm 3	93 \pm 4
Ni	Numunede tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,7 \pm 0,8	31,5 \pm 1,1	2,9 \pm 0,1	16,3 \pm 0,8	4,6 \pm 0,2	16,2 \pm 0,7
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	14 \pm 1	42 \pm 2	12 \pm 1	26 \pm 1	15 \pm 1	27 \pm 1
	% Geri kazanım	93 \pm 4	105 \pm 6	91 \pm 4	97 \pm 3	104 \pm 3	108 \pm 3
Cr	Numunede tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,7 \pm 0,2	9,8 \pm 0,4	1,2 \pm 0,1	8,2 \pm 1,1	3,4 \pm 0,2	2,7 \pm 0,2
	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	10	10	10	10	10
	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12 \pm 1	20 \pm 1	11 \pm 1	17 \pm 1	13 \pm 1	12 \pm 1
	% Geri kazanım	103 \pm 6	102 \pm 4	98 \pm 5	88 \pm 4	96 \pm 4	93 \pm 3

TSA: Tayin sınırlının altında.

Tablo 3'de elde edilen verilerden yola çıkararak arsenik, kurşun, nikel ve krom konsantrasyonlarının, istasyonlara göre farklılık gösterip göstermediği tek yönlü anova testi (IBM SPSS statistics, 12 version, SPSS Inc., USA) ile incelenmiştir. Analizi yapılan tüm metallerin normal dağılım gösterdiği (Kolmogorov-Smirnov K-S test) ve buna bağlı olarak da arsenik ve krom konsantrasyonlarının istasyonlara göre farklılık gösterdiği ($P<0,05$) gözlemlenmiştir. Kurşun miktarının P5 ve P7

BULGULAR

Atık su numunelerinde tayini yapılacak olan elementleri içeren kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve veriler Tablo 2'de gösterilmiştir. Numune içerisindeki her bir elementin konsantrasyonu, elde edilen kalibrasyon verilerine göre hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Atık su örneklerinde tayini yapılan elementlere ait kalibrasyon doğrusu verileri.

Table 2. The calibration curve data for the determined elements in waste water samples.

Element	Kalibrasyon aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Kalibrasyon denklemi	Regrasyon Katsayısi (R^2)
Cd	1-500	$y = 2791,1x + 8187,5$	0,9998
As	1-500	$y = 12051x + 43101$	0,9997
Pb	1-500	$y = 26693x + 127642$	0,9999
Ni	1-500	$y = 108,04x + 4858,4$	0,9947
Cr	1-500	$y = 906,1x + 30786$	0,9998

Ölçümlerin doğruluğu (validasyon) numune matriksine ekleme/geri kazanım (tayini yapmak istenilen analitin bilinen konsantrasyonunun, numune ortamına ilave edilerek ölçülmesi) yöntemiyle belirlenmiştir. Her bir element için elde edilen ekleme/geri kazanım değerleri Tablo 3'de gösterilmiştir.

istasyonlarında, nikelin ise P1, P5 ve P7 istasyonlarında farklılık göstermediği gözlemlenmiştir.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Endüstriyel faaliyetler sonucu doğaya salınan ağır metallerin insan ve çevre sağlığı için ciddi sorunlar oluşturduğu bilinen bir gerçekdir. Özellikle endüstri bölgelerinde çevreye salınan ağır metal içerikli atık suların,

göl ve içme suyu kaynaklarını kirletmesi önemli çevre sorunlarından biridir. Bu açıdan atık sularda ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi, içme, nehir ve göl sularının kirlenme derecesinin tespiti ve gerekli tedbirlerin alınması açısından büyük önem arz etmektedir. Benzer şekilde oto yıkama merkezlerinde kullanılan suların çevreye salındığı bilinmekte ve bu atık suların muhtemel olarak bazı ağır metalleri de içerebileceği ön görülmektedir. Bu amaçla, Giresun ilinde bulunan farklı oto yıkama merkezlerinden toplanan atık suların içerisindeki bazı ağır metaller ICP-MS tekniği ile belirlenmiştir.

Kadmiyum, özellikle çinko-kadmiyum pillerinde kullanılan, çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan ve hayvan dokularında birikerek toksik özellik gösteren bir ağır metaldir. Tütün ürünleri potansiyel kadmiyum kaynağı olarak bilinmektedir (Nazari, 2009). Bu çalışmada, ICP-MS ile analizi yapılan atık su numunelerinde kadmiyum tespit edilememiştir. Araç yıkama atık su örneklerinde bu metale rastlanılmaması kadmiyumin kullanım alanlarıyla açıklanabilir.

Arsenik, deri ve ahşap korucuyu (bakır ve krom arsenat) olarak kullanılan, Amerikan Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafından birinci sınıf toksik ve Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından ise kanserojen madde sınıfında yer alan ağır metaldir (Assis vd., 2019, Gedik vd., 2019). Atık su analizi yapılan her istasyonda arsenik metaline rastlanmıştır. Arsenik, tarım alanında böcek öldürücü ve herbisit olarak kullanılır. Ayrıca alaşım ve madencilik faaliyetlerinde sıkılık kullanılması nedeniyle atık su numunelerinde bulunma olasılığı yüksek bir metaldir (Gürkan, 2015).

Kurşun, kemiklere nüfuz edebilen ve kolayca beyin hücrelerine taşınıp sinir sistemini tahrip etme özelliğine sahip toksik bir ağır metaldir. Araç yıkama merkezlerinin atık su içeriklerinde kurşun tespit edilmesi bu metalin araç bataryaları, petrol ürünleri ve boyalı sanayisinde kullanılmasıyla açıklanabilir (Mansel vd., 2019).

Nikel, solunum sistemi rahatsızlıklarına yol açan alerjik ve toksik bir metaldir. Analiz edilen tüm istasyonlarda nikel metaline rastlanmıştır. Nikel özellikle elektro kaplama ve akümülatörlerde kullanılan bir metaldir (Karve & Rajgor, 2009), bu açıdan oto yıkama atık sularına karışma ihtimali yüksektir.

Krom, deri tabaklama, metalurji ve işya dayanıklı malzemelerde kullanılması nedeniyle yüzey sularına karışabilen toksik metaller arasındadır. Çok düşük konsantrasyonlarda Cr (III) insan sağlığı için gerekli iken Cr (VI) toksik özellik gösterir (Almeida vd., 2019). Atık su analiz sonuçlarında P7 istasyonunda krom metaline rastlanmazken, diğer istasyonlarda düşük konsantrasyonlarda krom tespit edilmiştir. Krom metalinin

araç yıkama atık sularında gözlemlenmesi özellikle bu metalin galvanik kaplama endüstrisinde kullanılması ile açıklanabilir.

Mevcut çevre politikaları, su ekosistemlerindeki toksik madde seviyelerini azaltmayı ve uygun atık su arıtmasından sonra suyun tekrar kullanılmasını teşvik etmeyi amaçlar. Böylece endüstriyel faliyetler sonucu doğaya salınan metallerin konsantrasyonlarının tespiti ve su ile olan etkileşimlerinin azaltılması su kaynaklarının korunması açısından son derece önemlidir. Ağır metallerin atık sularдан uzaklaştırılması için kimyasal çökelme, iyon değişimi ve membran filtrasyonu gibi klasik yöntemler kullanılmaktadır. Bunun yanında etkinliği yüksek farklı arıtma teknikleri de kullanılabilir. Örnek olarak, atık sularдан Cr, Ni, Zn, Cu ve Cd metallerinin uzaklaştırılması için zeloit (Álvarez-Ayuso vd., 2003); Cd, Co, Pb metallerinin uzaklaştırılması için aktif karbon (Mikuła & Puzio, 2007) etkin şekilde kullanılmıştır. Bunlara ek olarak atık su numunelerinden Pb, Ni, Cr, V elementlerinin uzaklaştırılması için doğal kaynaklı adsorban olarak solucan gübresi (*Vermicompost*) (Urdaneta vd., 2008), çok düşük konsantrasyonlarda arsenik metalinin uzaklaştırılması için ise biyomateryal olarak su sümbülü bitkisi (*Eichhornia crassipes*) (Al Rmalli vd., 2005) kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalar ışığında gerek araç yıkama merkezleri gerekse diğer endüstriyel fabrika atık sularının çevreye salındığı bölgelerde yüksek adsorblama özelliğine sahip materyaller filtre olarak kullanılıp, ağır metallerin çevreye salınımları önlenebilir. Böylece metallerin geri kazanımları da sağlanarak çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri azaltılabilir.

SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen verilerden, atık su örneklerinde krom metali düşük konsantrasyonlarda tespit edilmişken (istasyon P7'de Cr tespit edilmemiştir) kadmiyum metaline rastlanmamıştır. Ayrıca tüm istasyon verilerinde arsenik, kurşun ve nikel metalleri farklı konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Ağır metal içeriğine sahip atık suların, içme ve kullanım sularını kirleterek insan sağlığını olumsuz yönde etkileyeceği açıklır. Bu sonuçlardan da yola çıkarak analizi yapılan atık sularda toksik özelliğe sahip metallerin belirlenmesi atık su yönetiminin ne denli önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje no: 300318-90, Giresun, Türkiye) tarafından desteklenmiştir. ICP-MS ölçümleri sırasında gösterdikleri destek için Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı yönetimi ve öğretim görevlisi kadrosuna teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- Akieh, M.N., Lahtinen, M., Väisänen, A. & Sillanpää, M. (2008).** Preparation and characterization of sodium iron titanate ion exchanger and its application in heavy metal removal from waste waters. *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 640-647.
- Al Rmalli, S.W., Harrington, C.F., Ayub, M. & Haris, P.I. (2005).** A biomaterial based approach for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Monitoring*, **7**, 279-282.
- Almeida, J.C., Cardoso, C.E.D., Tavares, D.S., Freitas, R., Trindade, T., Vale, C. & Pereira, E. (2019).** Chromium removal from contaminated waters using nanomaterials - A review. *Trends in Analytical Chemistry*, **118**, 277-291.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. & Qquerol, X. (2003).** Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, **37**, 4855-4862.
- Assis, R.C., Faria, B.A.A., Caldeira, C.L., Mageste, A.B., de Lemos, L.R. & Rodrigues, G.D. (2019).** Extraction of arsenic(III) in aqueous two-phase systems: A new methodology for determination and speciation analysis of inorganic arsenic. *Microchemical Journal*, **147**, 429-436.
- Dressler, V.L., Pozebon, D., Matusch, A. & Becker, J.S. (2007).** Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **266**, 25-33.
- Duffus, J.H. (2002).** "Heavy Metals"-A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, **74**, 93-807.
- Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C. & Egwurugwu, J.N. (2007).** Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, **2**, 112-118.
- Gedik, K., Kongchum, M. & Delaune R.D. (2019).** Arsenic Uptake and Depuration by Red Swamp Crayfish, Procambarus clarkii. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, **3**, 332-337.
- Grant, R.L. & Grant, E. (1987).** *Grant and Hackh's Chemical Dictionary*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 657p.
- Gürkan, R., Kir, U. & Altunay, N. (2015).** Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrophotometry. *Food Chemistry*, **180**, 32-41.
- Jahromi, E.Z., Bidari, A., Assadi, Y., Hosseini, M.R.M. & Jamali, M.R. (2007).** Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry Ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*, **585**, 305-311.
- Karve, M. & Rajgor, R.V. (2009).** Octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 for separation and flame atomic absorption spectrometric determination of nickel from tap water and industrial effluent. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 576-580.
- Khajeh, M., Sarafraz-Yazdi, A. & Moghadam, A.F. (2017).** Modeling of solid-phase tea waste extraction for the removal of manganese and cobalt from water samples by using PSO-artificial neural network and response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry*, **10**, 1663-1673.
- Mansel, C., Fross, S., Rose, J., Dema, E., Mann, A., Hart, H., Klawinski, P. & Vohra, B.P.S. (2019).** Lead exposure reduces survival, neuronal determination, and differentiation of P19 stem cells. *Neurotoxicology and Teratology*, **72**, 8-70.
- Maxwell III, S.L. & Jones, V.D. (2009).** Rapid determination of actinides in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry: A hybrid approach. *Talanta*, **80**, 143-150.
- Mikula, B. & Puzio, B. (2007).** Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon. *Talanta*, **71**, 136-140.
- Montaser, A. (1998).** *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1rd ed., Wiley-VCH, USA, 1004p.
- Nazari, S. (2009).** Liquid phase microextraction and ultratrace determination of cadmium bymodified graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 200-205.
- Urdaneta, C., Parra, L.M.M., Matute, S., Garaboto, M.A., Barros, H. & Vázquezde, C. (2008).** Evaluation of vermicompost as bioadsorbent substrate of Pb, Ni, V and Cr for waste waters remediation using Total Reflection X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**, 1455-1460.
- Vinodh, R., Padmavathi, R. & Sangeetha, D. (2011).** Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, **267**, 267-276.