



**T.C.**  
**SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CİVA TÜRLERİNİN BAZI SU VE CEVHER ÖRNEKLERİNDEN**  
**BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE**  
**AYRILMASININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Derya MİŞE**  
**(201292111052)**

**Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof.Dr. Nevzat ASLAN**

**SİVAS**  
**AĞUSTOS 2019**

Derya MİŞE'nin hazırladığı “CİVA TÖRLERİNİN BAZI SU VE CEVHER ÖRNEKLERİNDEN BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE AYRILMASININ ARAŞTIRILMASI” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından MADEN MÖHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI'nda YÖKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**      **Prof. Dr. Nevzat ASLAN**  
Sivas Cumhuriyet Öniversitesi



**Jüri Üyesi**      **Prof. Dr. Hikmet SİS**  
İnönü Öniversitesi



**Jüri Üyesi**      **Doç. Dr. Duran KARAKAŐ**  
Sivas Cumhuriyet Öniversitesi



Bu tez, Sivas Cumhuriyet Öniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÖKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıŐtır.

**Prof.Dr. Özlem Pelin CAN**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÖDÖRÖ**

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



*Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (CÜBAP) tarafından desteklenen M-563 nolu proje ile desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Derya MİŞE, 2019



**Sevgili Eşim ve Kızım Irmak için...**

## ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

02.08.2019

Derya MİŞE

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, desteğini esirgemeyen tez danıőmanım değerli hocam Sayın Prof.Dr. Nevzat ASLAN'a çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım hocalarım Doç.Dr. Esra BAĞDA ve Dr.Öğr.Üyesi Ebru YABAŐ'a çok teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarım süresince manevi desteğini esirgemeyen ve hep yanımda olan sevgili eşim Anıl MİŞE'ye çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, bana her konuda sonsuz destek veren kıymetli aileme çok teşekkür ederim.



## ÖZET

# CİVA TÜRLERİNİN BAZI SU VE CEVHER ÖRNEKLERİNDEN BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE AYRILMASININ ARAŞTIRILMASI

**Derya MİŞE**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof.Dr. Nevzat ASLAN**

**2019, 42+xvi sayfa**

Ağır metaller toksik etkilerinden dolayı insan sağlığı için önemli risk oluşturmaktadır. Eser düzeydeki metallerin belirlenmesinde bir ayırma yöntemi olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ilgi görmektedir. Bu çalışmada, eser düzeydeki  $Hg^{2+}$  iyonlarının spektroskopik yöntemle tayini için yeni bir bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi geliştirildi. Geliştirilen bu yöntemde, kompleksleştirici ligand olarak 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanın türevi kullanıldı. Literatüre göre, kükürt, azot ve oksijen içeren ligandların ağır metallerle karşı yüksek seçicilik gösterdikleri görülmektedir. Çok sayıda heteroatom içeren 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanın bileşiği civa türleri ile oldukça kararlı kompleks oluşturma potansiyeline sahiptir. 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanın bileşiğinin sudaki çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. Özellikle bulutlanma noktası ekstraksiyonu için suda çözünen türlerin kullanılması yöntemin duyarlılığı açısından önemlidir. Diğer yandan organik faz yerine sulu ortamda çalışılması, geliştirilen yöntemin çevre dostu ve kolay uygulanabilir bir yöntem olması açısından da önemlidir. Bu nedenle, 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanın bileşiğinin özellikle ağır metal tayininde kullanılacak suda çözünen yeni türevi hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Ardından 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanın ve suda çözünen türevinin civanın bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile spektrofotometrik olarak belirlenmesinde kompleksleştirici reaktif olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır ve bu



reaktifler kullanılarak geliştirilen yöntemde  $Hg^{2+}$ 'nın gözlenebilme sınırı sırasıyla 7,2  $\mu g/L$  ve 10,3  $\mu g/L$  olarak bulunmuştur. Geliştirilen yeni bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi için optimum koşullar Taguchi Metodu kullanılarak teorik olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemlerin doğruluğu sertifikalı standart örneklerle tespit edilmiştir. Sertifikalı standart örnekler üzerinde yapılan çalışmalardaki sonuçların sertifikalı örneklerinki ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen verilere göre, geliştirilen yöntem eser düzeydeki civa örneklerinin analizinde, tekrarlanabilir, hassas, uygulaması kolay, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olmasından dolayı oldukça avantajlıdır.

**Anahtar kelimeler:** Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu, Rodanin, Civa, Taguchi Metodu.

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF LEAVING OF MERCURY SPECIES FROM SOME WATER AND MINERAL SAMPLES WITH CLOUD POINT EXTRACTION METHOD**

**Derya MİŞE**

**Master of Science Thesis**

**Department of Mining Engineering**

**Supervisor: Prof.Dr. Nevzat ASLAN**

**2019, 42+xvi pages**

Heavy metals create significant risk to human health due to their toxic effects. In the determination of trace metals, cloud point extraction method which is a separation method is of interest. In this study, a new cloud point extraction method was developed for spectroscopic determination of trace levels of  $Hg^{2+}$  ions. In this method, 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine derivative was used as the complexing ligand. According to the literature, sulfur, nitrogen and oxygen-containing ligands show high selectivity against heavy metals. The 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine compound containing a large number of heteroatoms has the potential to form highly stable complexes with mercury species. The solubility of 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine in water is negligible. In particular, the use of water soluble species for cloud point extraction is important for the sensitivity of the method. On the other hand, it is important to work in aqueous medium instead of organic phase in terms of being environment friendly and easily applicable method. Therefore, the novel water-soluble derivative of the 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine compound, which can be used in particular for the determination of heavy metals, has been prepared and characterized. Subsequently, the usability of 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine and its water-soluble derivative as a complexing reagent for the spectrophotometric determination of mercury by cloud point extraction

was investigated and the observability limit of the mercury in the method developed using these reagents was  $7.2 \mu\text{g} / \text{L}$  and  $10.3 \mu\text{g} / \text{L}$ , respectively. The optimum conditions for the newly developed cloud point extraction method were theoretically determined using the Taguchi Method. The accuracy of the developed methods was determined with certified standard sample. It was observed that the results of the studies on certified standard samples were in agreement with those of certified samples.

According to the data obtained, the developed method is very advantageous in the analysis of trace mercury samples because it is a repeatable, sensitive, easy to apply, low cost and environment friendly method.

**Key Words:** Cloud Point Extraction, Rhodanine, Mercury, Taguchi Method.



# İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>x</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>xii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xv</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1.CPE Yöntemi.....	2
1.1.1. CPE’na etki eden faktörler.....	5
1.1.2. CPE yönteminin genel uygulama alanları.....	6
1.1.3. CPE yönteminin avantaj ve dezavantajları.....	6
1.2.Civa Örneklerinin CPE ile Deriştirilerek Analiz Edildiği Literatürdeki Bazı Çalışmalar.....	6
1.3.Literatürde 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodaninin (DBR) Kullanıldığı Bazı Çalışmalar.....	7
1.4.Literatürde Bazı Rodanin Türevleri Ile Civanın Oluşturduğu Kompleksler.....	13
1.5.Taguchi Yöntemi.....	15
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>17</b>
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	17
2.2. Kullanılan Reaktifler.....	17
2.3. Bileşik Sentezi.....	17
2.3.1. Suda çözünebilir quaternize 5-(4-Dimetilaminobenziliden) rodanin (SDBR) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu .....	17
2.4. CPE İçin Önerilen Yöntem .....	19
2.5. Standart Referans Maddelerin Analize Hazırlanması.....	19
<b>3. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>20</b>
3.1. Sentez.....	20
3.2. Geliştirilen CPE Yöntemi ve Spektrofotometrik Analiz.....	22
3.3. Deney Tasarımı ve Optimizasyon.....	24
3.4. Geliştirilen CPE Yönteminin Analitik Özellikleri.....	30

3.5. Geliştirilen CPE Yönteminin Tolerans Limitleri.....	32
3.6. Geliştirilen Yöntemlerin Gerçek Örneklerle Uygulanması .....	32
<b>4. SONUÇ.....</b>	<b>34</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>36</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>42</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Sürfaktanın yapısının genel gösterimi.....	2
Şekil 2. Misel yapısının genel gösterimi.....	3
Şekil 3. Bulutlanmanın gösterimi.....	3
Şekil 4. CPE yöntemi uygulamasının genel gösterimi.....	4
Şekil 5. DBR'nin açık yapısı.....	8
Şekil 6. Rodanın türevi açık yapısı.....	9
Şekil 7. Farklı rodanın türevleri açık yapıları.....	10
Şekil 8. SB13'ün açık yapısı.....	11
Şekil 9. Aromatik grurlar bağlı rodanın türevlerinin açık yapısı.....	11
Şekil 10. Simetrik rodanın türevinin açık yapısı.....	12
Şekil 11. Yeni sentezlenen antibakteriyel rodanın türevinin açık yapısı.....	12
Şekil 12. Antikanser ilaç aktivitesine sahip rodanın türevinin açık yapısı.....	13
Şekil 13. Altın nanopartiküllü rodanın türevinin açık yapısı.....	14
Şekil 14. Kolorimetrik floresan sensor çalışmaları için sentezlenen rodanın türevinin açık yapısı.....	15
Şekil 15. SDBR'nin (2) sentezi.....	20
Şekil 16. SDBR (2) bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	21
Şekil 17. SDBR (2) bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	21
Şekil 18. SDBR (2) bileşiğinin IR spektrumu.....	22
Şekil 19. DBR (1) için değişkenlerin Sinyal/Noise (S/N) etkileri.....	27
Şekil 20. SDBR (2) için değişkenlerin Sinyal/Noise (S/N) etkileri.....	29
Şekil 21. Bileşik SDBR (2) için kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 22. Bileşik DBR (1) için kalibrasyon grafiği.....	31

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1:</b> Deney değişken parametreleri ve seviyeleri.....	<b>24</b>
<b>Çizelge 2:</b> DBR (1) için Box-Behnken deneysel tasarım planı ve elde edilen sonuçlar.....	<b>25</b>
<b>Çizelge 3:</b> DBR (1) için Box-Behnken deneysel tasarım ve Sinyal/Noise (S/N) oranları.....	<b>26</b>
<b>Çizelge 4:</b> DBR (1) için S/N oranları ve önemlilik (rank) değerleri.....	<b>27</b>
<b>Çizelge 5:</b> SDBR (2) için Box-Behnken deneysel tasarım planı ve elde edilen sonuçlar.....	<b>28</b>
<b>Çizelge 6:</b> SDBR (2) için Box-Behnken deneysel tasarım ve Sinyal/Noise (S/N) oranları.....	<b>28</b>
<b>Çizelge 7:</b> SDBR (2) için S/N oranları ve önemlilik (rank) değerleri.....	<b>29</b>
<b>Çizelge 8:</b> Ligand DBR (1) ve Ligand SDBR (2) için optimum koşullar.	<b>30</b>
<b>Çizelge 9:</b> DBR (1) ve SDBR (2) için girişimci türlere karşı tolerans limitleri.....	<b>32</b>
<b>Çizelge 10:</b> Gerçek örnek uygulamaları.....	<b>33</b>

## KISALTMALAR DİZİNİ

<b><math>\Delta A</math></b>	: Delta Absorbans
<b>AAS</b>	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
<b>AES</b>	: Atomik Emisyon Spektrometresi
<b>APDC</b>	: Aminopirolidindikarbokslik Asit
<b>Br-PADAP</b>	: 2-(5-Bromo-2-pridilazo)-5-(dietilamino)fenol
<b>CMC</b>	: Kritik Misel Konsantrasyonu
<b>CPE</b>	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
<b>DBR</b>	: 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin
<b>Ditizon</b>	: Difeniltiyokarbazon
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>DMSO-d<sub>6</sub></b>	: Dötero Dimetilsülfoksit
<b>ICP-MS</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
<b>NMR</b>	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
<b>PEG</b>	: Polietilen Glikol
<b>SDBR</b>	: Suda Çözünen Kuaternize 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin



## 1. GİRİŞ

Ağır metal maruziyeti, sanayileşme başta olmak üzere birçok nedenden dolayı insanların yaşam alanında artış göstermektedir. Örnek olarak, ağır metal kirleticilerine maruz kalan doğada yetişen bitkisel kaynaklı gıdaların tüketimi, yakıt atıkları, denizlerin kirlenmesinden kaynaklı deniz canlılarının tüketilmesi vasıtasıyla ağır metaller maruz kalınması verilebilir [Burtis, vd., 2005].

En fazla toksisiteye neden olan ağır metaller grubundaki civa ve bileşikleri önemli bir çevresel kirleticidir. Doğada civa organik ve inorganik bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Civa türevleri endüstride birçok alanda kullanılabildiği gibi, floresan lambalarda, termometrelerde, diş dolgu maddesi olarak, kağıt fabrikalarında ve üretim endüstrisinde katalizör olarak da kullanılabilmektedir [Grandjean, vd., 1994; Dorea, vd., 2005].

Civa bileşiklerinin özellikle endüstriyel ve tıp alanında kullanımının giderek artması çevresel kirlilik yaratmaktadır. Bu tür ağır metallerin sularda veya yiyeceklerde eser miktarda bulunmaları bile oldukça toksik etki yaratmaktadır [Pytlakowska vd., 2013; Bilgiçli vd., 2010; Bilgiçli vd., 2012; Çeken vd., 2012; Cobbett vd., 2000]. Bu nedenle ortamda eser düzeyde bulunabilecek olan bu ağır metalin oldukça duyarlı analitik yöntemler kullanılarak belirlenmesi oldukça önemlidir. Yine bu tür ağır metallerin cevher örneklerinden seçici olarak ayrılabilmesi (zenginleştirilmesi) için uygun yöntem geliştirilmesi de önemlidir [Bilgiçli vd., 2010; Bilgiçli vd., 2012; Çeken vd., 2012]. Zenginleştirme, bir ortamda bulunan eser maddenin ortamda bulunan diğer matriks bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacime alınması işlemidir. Zenginleştirme yöntemleri genel olarak; (a) sıvı-sıvı ekstraksiyonu, (b) katı-faz ekstraksiyonu, (c) bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE), (d) iyon değişirme, (e) elektrolitik zenginleştirme, (f) elektrokimyasal zenginleştirme ve (g) birlikte çöktürme, şeklinde sıralanabilir [Paleologos vd., 2005; Yıldız, 2011].

Bu yöntemlerden eser düzeydeki analitlerin ayırma ve zenginleştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi kolay, maliyeti düşük, daha az toksik, kısa süreli ve pratik bir yöntem olduğundan dolayı oldukça sık kullanılmaktadır. [Paleologos vd., 2005; Yıldız, 2011].

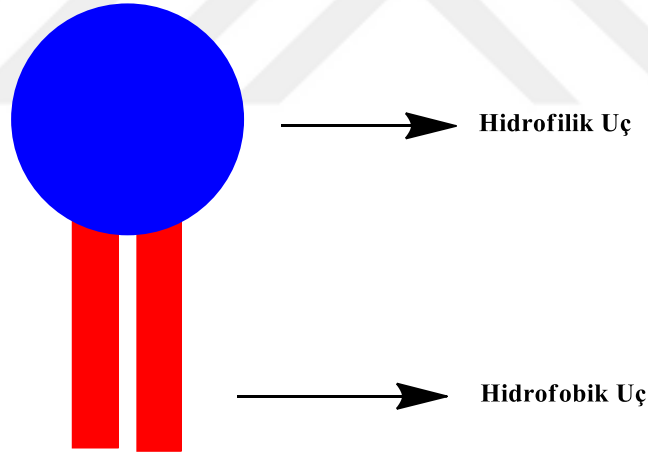
Literatürde, pek çok ağır metalin ön deriştirilmesinde kullanım imkanı sağladığı da görülmektedir. CPE genel hatlarıyla aşağıda özetlenmektedir.

## 1.1. CPE Yöntemi

CPE yöntemi, ilk olarak 1976 yılında H. Watanabe adlı bir bilim adamı tarafından rapor edilmiştir [Willie vd., 1993; Evangelos vd., 2005]. Bu yöntemde büyük hacimlerdeki örneklerden ayrılması istenen tür, çok küçük bir hacim içerisine toplanarak ortamdan alınır ve analiz edilir. Kısaca CPE, metal veya inorganik türlerin uygun şelatlayıcı bir reaktifle kompleks oluşturması ve oluşan kompleksin çözelti fazından surfaktan faza geçerek deriştirilmesi ile metal veya inorganik türlerin spektrofotometrik olarak kolaylıkla tayin edilmesi temeline dayanmaktadır.

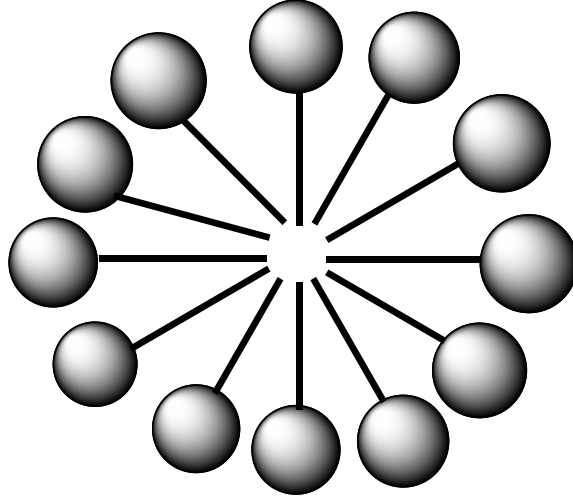
Bu yöntemde, çözelti ortamında “surfaktan” diğer adıyla “yüzey aktif madde” olarak tanımlanan maddeler kullanılmaktadır.

CPE yönteminde kullanılan surfaktanlar, hidrofobik ve hidrofilik kısımları olan amfifilik moleküllerdir. Ayrıca uzun hidrokarbon kuyruğa (düz, dallanmış ya da aromatik halka içerebilir) bağlı polar ya da iyonik grup içerirler. Sulu çözeltilerde, düşük derişimlerde surfaktan molekülleri dimer ve trimerler halinde bulunurlar [Wade 2002] (Şekil 1).



Şekil 1. Surfaktanın yapısının genel gösterimi

Pek çok farklı türdeki bu surfaktanlar, ortamdan ayrılması istenilen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uçlarını kullanarak misel yapı oluştururlar. Çözeltide dağılmış olan surfaktanların biraraya gelerek kümelenmesi “misel” olarak tanımlanır [Wade 2002]. (Şekil 2).



**Şekil 2.** Misel yapısının genel gösterimi

Şekil 3’de gözlendiği gibi bu miseller oda sıcaklığında karıştırma sonrası çözelti ortamında şeffaf bir görünüme sahipken ısıtma işlemi uygulanmasıyla bulanık bir görüntü oluşturur. Diğer yandan, her zaman surfaktanlar ısıtılma suretiyle bulutlanma noktasına ulaşamayabilir. Non-iyonik surfaktanların ısıtılarak bulutlanma noktasına ulaştığı gözlenirken, amfoterik surfaktanların faz ayrımı ortam soğutulduğunda gözlenebilmektedir [Willie vd., 1993].

**ISITMADAN ÖNCE**

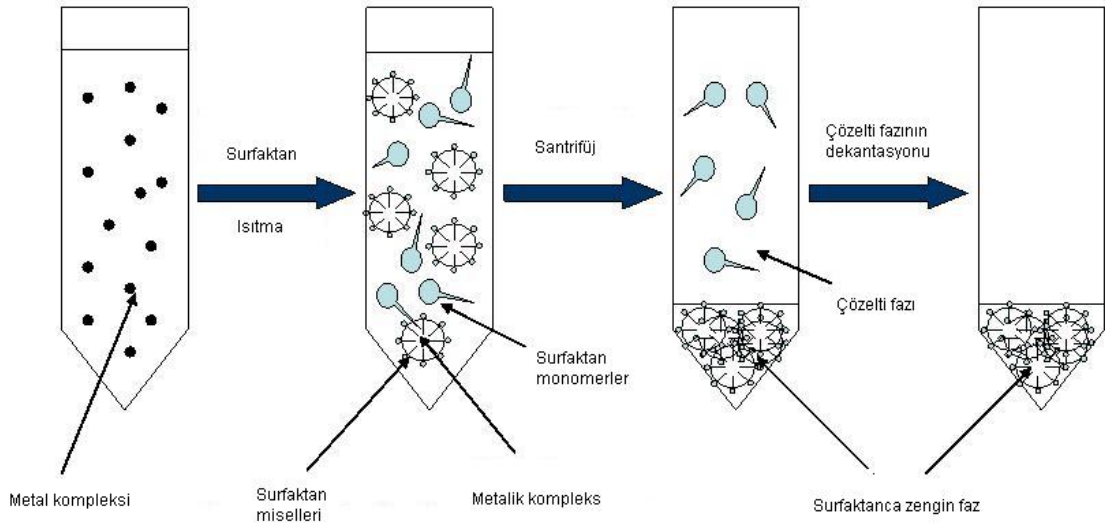
**ISITMADAN SONRA**



**Şekil 3.** Bulutlanmanın gösterimi [Cengiz vd., 1998]

Surfaktanlar belirli sıcaklıklarda homojen görüntüsünü kaybedip bulanıklaşmaya başlar. Çözelti bulutlanma noktası değerine geldiğinde iki faza ayrılır. Bu andaki surfaktan madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılır ve derişimleri CMC üzerinde bulunduğunda surfaktan molekülleri hızlı bir şekilde kümeleşirler [Willie vd., 1993].

Zenginleştirme yapılacak olan metal veya inorganik tür uygun bir şelatlayıcı reaktif ile kompleksi oluşturulur. Ortamda bulunan hidrofobik ve kovalent bileşikler ile ya da uygun bir ligand ile kompleks oluşturan metal türleri bu kutupsuz merkeze geçme eğilimindedirler. Hidrofilik bileşikler ise kutuplu merkeze geçme eğilimindedirler. Çözelti şartları uygun bir şekilde ayarlandığında faz ayrımı oluşur. Ayırma işlemini kolaylaştırmak ve hızlandırmak için santrifüj işlemi de uygulanabilmektedir. Santrifüj işlemi misel oluşumunu etkilemez. Çözelti fazı ile surfaktan faz birbirinden ayrılırken kompleksleşmiş metal veya inorganik tür surfaktan fazda, oldukça düşük hacimlerde derişmiş olur. Bu şekilde çözeltide eser düzeyde bulunan ilgili metal türü veya inorganik tür zenginleştirilebilir. [Yıldız, 2011; Dalcı 2014]. CPE yöntemi genel hatlarıyla şekil 4’de özetlenmiştir.



Şekil 4. CPE yöntemi uygulamasının genel gösterimi

### 1.1.1. CPE'na etki eden faktörler

CPE'nun uygulanabilmesi için ilk olarak çalışılacak örnekte belirlenecek türün oldukça iyi kompleksleştirilebileceği bir ligandın seçilmesi gerekir. Bunun ardından ortamın pH'ı ve uygun tampon seçimi, surfaktan türü ve derişimi, sıcaklık, zaman gibi parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir.

Ortamın pH'ı ve uygun tampon seçimi, kompleksleştirilen türün misel ortamına çekilerek istenilen verime ulaştırılması aşamasında oldukça önemlidir. Diğer yandan kompleks oluşumu ortamın pH'ına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir.

Surfaktan türü ve derişimi de CPE yöntemi için oldukça kritik parametrelerdir. Uygun surfaktan seçimi, elde edilen kompleksin misel içerisinde ortamdaki ayrılmasını sağlayacak özellikte olmalıdır. Surfaktan derişimi gerekenin altında bir değerde olursa misel oluşumu gözlenemez ve yöntemin tekrarlanabilirliği ve verimi düşer.

Sıcaklık, CPE'nu verimini etkileyen parametrelerden biridir. Bütün yüzey aktif maddelerin faz hacim oranları denge sıcaklığı arttıkça genellikle azalır. Çok yüksek sıcaklık istenmeyen durumdur. Yüksek bulutlanma noktası sıcaklığı deneysel şartları zorlaştırır ve kompleksin bozulmasına neden olabilir.

Ekstraksiyon zamanı ise özellikle metaller için kompleks oluşumunun tamamlanması ve oluşan kompleksin misel içerisine geçmesi için gerekli olduğundan oldukça önemli bir parameter olmaktadır. [Evangelos, vd., 2005; Yıldız, 2011; Dalcı 2014].

### 1.1.2. CPE yönteminin genel uygulama alanları

CPE yöntemi çevresel uygulamalar başta olmak üzere vitamin, protein, hormon türlerinin ayrılmasındaki biyolojik uygulamalarda, farklı zenginleştirme işlemlerinde, pek çok metal, organik, inorganik türün ayrılması çalışmalarında kullanılabilir [Mashhadizadeh vd., 2004].

Oldukça basit bir yöntem olan CPE yönteminin genel olarak kompleksleştirilen türlerin sulu ortamda çok küçük hacimlerde zenginleştirilip belirlenebileceği pek çok uygulamada kullanılabilir.

### 1.1.3. CPE yönteminin avantaj ve dezavantajları

#### *Avantajları;*

- Yöntemin uygulanışı oldukça kolay ve hızlıdır.
- Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği oldukça yüksektir.
- Diğer sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde oldukça yüksek miktarlarda çalışılması gerekirken, CPE yönteminde oldukça düşük hacimlerde çalışılabilmektedir. Bu durum, çevre dostu bir yöntem olması açısından önemlidir. Ayrıca CPE, sıvı - sıvı ekstraksiyonuna göre fazla miktarda toksik olabilecek organik çözücü kullanımını gerektirmediğinden dolayı da çevre dostu bir yöntemdir.
- Uygulama sonucu elde edilen fazların analizinde pek çok spektroskopik metod kullanılabilir.

#### *Dezavantajları;*

- Yöntem geliştirme aşamasında pek çok parametre hassas bir şekilde optimize edildikten sonra uygulamaya başlanmalıdır. Aksi halde, istenilen verimde sonuç alınamayabilir.

Yukarıda da sıralandığı gibi, CPE yöntemi oldukça hassas bir yöntemdir ve işlem sırasında gerekli parametreler doğru ayarlanırsa çok avantajlı bir yöntemdir [Komaromy-Hiller, vd., 1996; Casero, vd., 1999].

## 1.2. Civa Örneklerinin CPE ile Deriştirilerek Analiz Edildiği Literatürdeki Bazı Çalışmalar

Literatürde civanın analizinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin kullanıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur. Piridil azo boyalarından 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(diethylamino)fenol (Br-PADAP), tiyazolilazo türevi boyalar, ditiocarbamatlardan aminopirrolidindikarboksilik asid (APDC), difeniltiyokarbazon (ditizon), metil yeşili ve Rodamin B civanın bulutlanma noktası ekstraksiyonunda kompleksleştirici reaktif olarak kullanılan bazı bileşiklerdir [Pytlakowska vd., 2013].

Bu çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir;

Civa türlerinin analizi için CPE yönteminin kullanıldığı örnek çalışmaya, kompleksleştirici reaktif olarak ditizon bileşiğinin kullanıldığı ve yöntem sonunda deriştirilen örneğin

analizinde atomik emisyon spektroskopisinin (AES) kullanıldığı araştırma verilebilir. Bu çalışmada, geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı 14 µg/mL olarak rapor edilmektedir [Garrido, vd., 2004].

Bir başka çalışmada, kompleksleştirici reaktif olarak keton türevlerinin kullanıldığı yöntemde civa için gözlenebilme sınırı 0.83 ng/mL olarak rapor edilmiştir [Niazi, vd., 2009].

Biyolojik doku örneklerindeki civanın deriştirilmesinde CPE'nun kullanıldığı bir çalışmada, kompleksleştirici reaktif olarak amonyum dietilditiyofosfat kullanılmış ve deriştirilen örnek soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile analiz edilmiştir [Shah, vd., 2010].

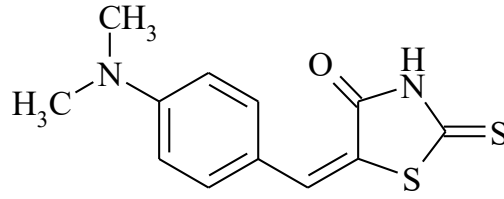
Su örneklerinden civanın CPE yöntemi kullanılarak belirlenmesinde, kompleksleştirici reaktif olarak 3-nitro benzaldehit tiyosemikarbazon ligandının kullanıldığı ve deriştirilen örneklerin ICP-OES ile analiz edildiği çalışmada ise yöntemin gözlenebilme sınırı 1,1 ng/mL olarak belirlenmiştir [Shoae, vd., 2012].

Bir başka örnekte ise, benzil(pridin-2-il)metilkarbamoditiyoat'ın kompleksleştirici reaktif olarak kullanıldığı CPE yönteminde spektroskopik olarak belirlenen civa örnekleri analizinde gözlenebilme sınırı 1µg/mL olarak belirlenmiştir [Beiraghi, vd., 2019].

Diğer yandan, literatürde, CPE'nda civa örneklerinin analizi için kompleksleştirici reaktif olarak 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin türevinin kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu açıdan bu çalışma ilk kez bu tez kapsamında yapılmış olup orjinaldir. Ayrıca yukarıda belirtilen örneklerde belirtilen gözlenebilme sınırından daha yüksek veriler bu tez kapsamında elde edilmiştir.

### **1.3. Literatürde 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodaninin (DBR) Kullanıldığı Bazı Çalışmalar**

5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin (DBR) bileşiğinin (Şekil 5) içerdiği kükürt, azot ve oksijen donör atomları sayesinde özellikle metal sensör uygulamalarında ve ağır metallerin gideriminde ki kullanımları önemlidir [Zaki vd., 1995; Lemos vd., 2009; Casas vd., 2001]. DBR bileşiği civa türleri ile oldukça kararlı kompleks oluşturma potansiyeline sahiptir.



**Şekil 5.** DBR'nin açık yapısı

Literatürde DBR bileşiğinin ağır metallerin gideriminde kullanılabilişliliği ile ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır [Zaki vd., 1995; Lemos vd., 2009; Casas vd., 2001].Örneğin, Afzali ve arkadaşları [Afzali vd., 2010] tarafından DBR ile modifiye edilmiş organo nano kil kullanılarak farklı su örneklerinde altın(III) iyonlarının önderiştirilmesi için yeni bir metod geliştirilmiştir.

Bir başka örnek, yine Afzali ve arkadaşları [Afzali vd., 2011] tarafından DBR bileşiğinin şelatlayıcı reaktif olarak kullanıldığı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile farklı su örneklerinden gümüş iyonlarının belirlendiği yöntem verilebilir.

Yuan ve arkadaşları [Yuan vd., 2011] şelatlayıcı reaktif olarak DBR kullanıldığı oda sıcaklığında iyonik sıvı ortamında farklı çevresel örneklerde gümüş iyonlarının belirlenmesine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir.

Bir başka çalışmada Alothman ve arkadaşları [Alothman vd., 2015] tarafından DBR'nin şelatlayıcı reaktif olarak kullanıldığı farklı yiyecek ve su örneklerinden kurşun iyonlarının sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemiyle belirlendiği çalışmadır.

Meira ve arkadaşları [Meira vd., 2017] tarafından yapılan bir çalışmada ise yine sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu yöntemi kullanılarak farklı su ve sediment örneklerinde kadmiyum iyonlarının belirlenmesi ve önderiştirilmesi için DBR bileşiği şelatlayıcı reaktif olarak kullanılmaktadır.

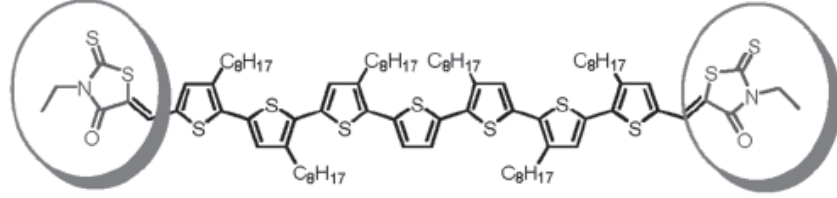
Rastegarzadeh ve arkadaşları [Rastegarzadeh vd., 2010] tarafından yeni bir adsorbent olarak silika-PEG üzerine modifiye edilmiş DBR bileşiği kullanılarak palladyum iyonlarının belirlendiği ve önderiştirilmesinin yapıldığı katı faz ekstraksiyon yöntemi bir başka örnektir.

Yapılan literatür araştırmasına göre, 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin türevinin metal giderimi çalışmaları için CPE'nunda kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında ilk kez rodanin türlerinin CPE'nunda kullanılabilişliliği de araştırılmıştır. Diğer yandan, literatürde çok yönlü farklı tür rodanin bileşiklerinin çeşitli uygulamaları da



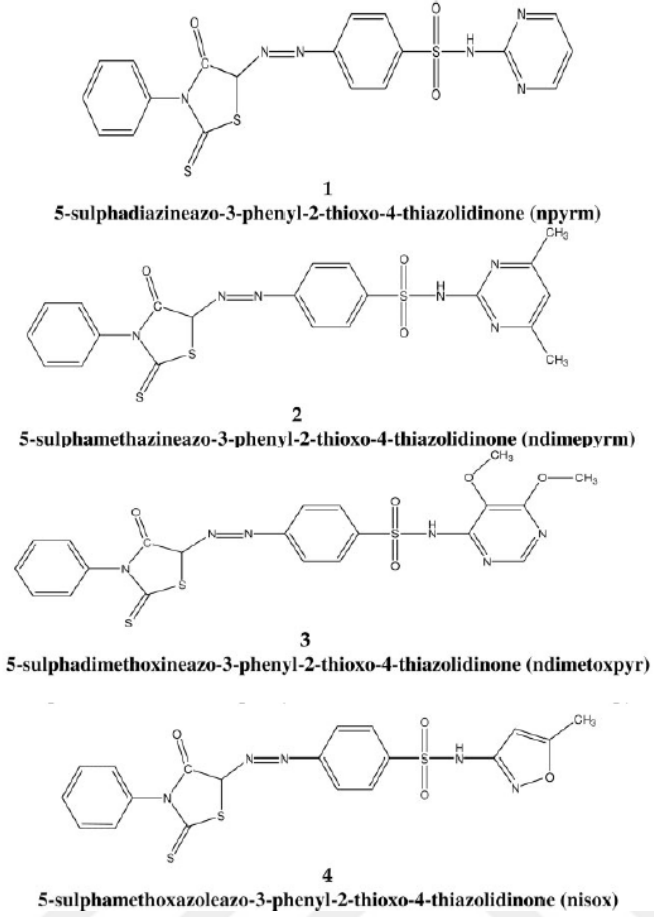
bulunmaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak;

Li ve arkadaşları [Li vd., 2012] tarafından sentezlenen aşağıda açık yapısı gösterilen (Şekil 6) rodanın bileşiğinin organik fotovoltaik hücrelerde kullanılma potansiyeline sahip olduğu gözlenmektedir.



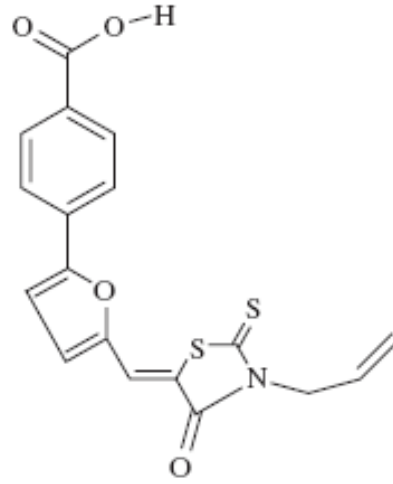
**Şekil 6.** Rodanın türevi açık yapısı [Li vd., 2012]

Ebenso ve arkadaşları [Ebenso vd., 2010] tarafından aşağıda açık yapıları gösterilen (Şekil 7) dört rodanın azasulfa ilaçlarının (5-sulfadiazineazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 5-sulfamethazineazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 5-sulfadimethoxineazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, ve 5-sulfamethoxazoleazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone) asidik ortamda korozyon inhibitörleri olarak kullanılabilme potansiyelleri belirlenmiştir.



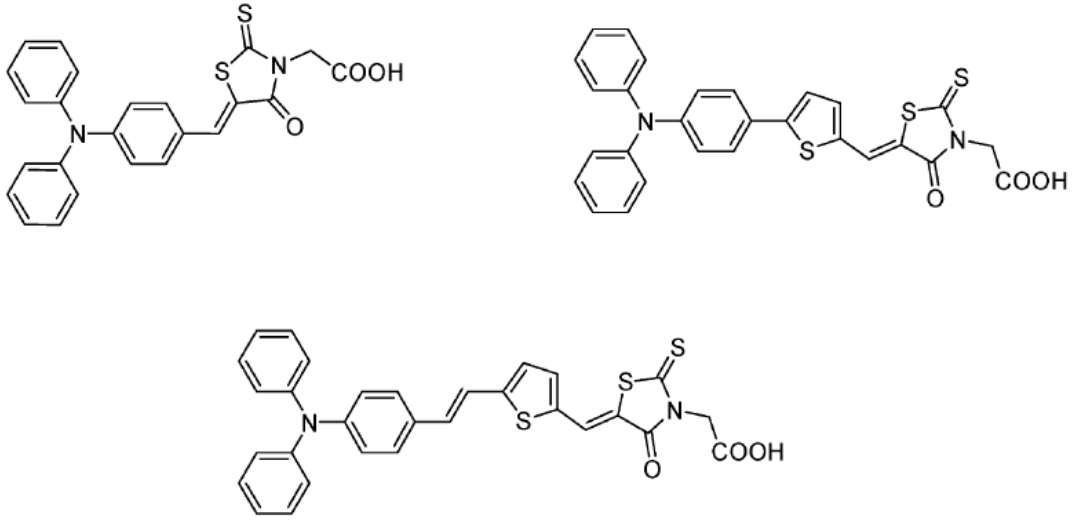
**Şekil 7.** Farklı rodanin türevleri açık yapıları [Ebenso vd., 2010]

Gualtieri ve arkadaşları [Gualtieri vd., 2006] tarafından açık yapısı aşağıda gösterilen (Şekil 8) SB13 olarak adlandırılan rodanin türevinin antibakteriyel özellikleri incelenmiş ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 8.** SB13'ün açık yapısı [Gualtieri vd., 2006]

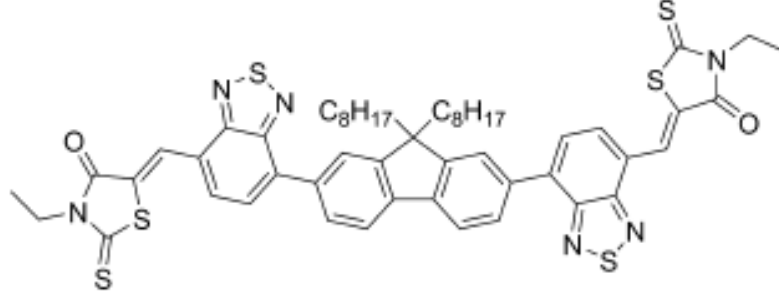
Marinado ve arkadaşları [Marinado vd., 2009] tarafından sentezlenen rodanin türevlerinin (Şekil 9) güneş pilleri alanında kullanılma potansiyelleri incelenmiş ve verimli sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 9.** Aromatik gruplar bağlı rodanin türevlerinin açık yapısı [Marinado vd., 2009]

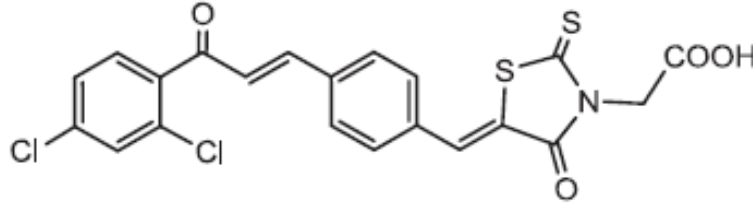
Holliday ve arkadaşları [Holliday vd., 2015] tarafından sentezlenen açık yapısı aşağıda gösterilen (Şekil 10) rodanin türevinin organik fotovoltaik hücrelerde kullanılabilme

potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir.



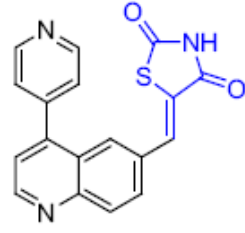
**Şekil 10.** Simetrik rodanin türevinin açık yapısı [Holliday vd., 2015]

Xu ve arkadaşları [Xu vd., 2012] tarafından sentezlenen rodanin türevinin (Şekil 11) oldukça iyi antibakteriyel özellik gösterdiği gözlenmiştir.

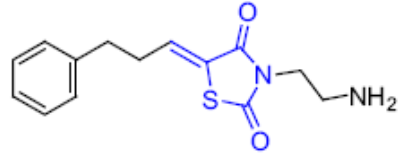


**Şekil 11.** Yeni sentezlenen antibakteriyel rodanin türevinin açık yapısı [Xu vd., 2012]

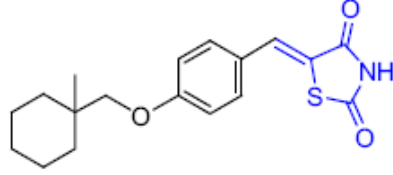
Azizmuhammadi ve arkadaşları [Azizmuhammadi vd., 2013] aşağıda açık yapıları gösterilen (Şekil 12) rodanin türevlerinin antikanser ilaç potansiyeline sahip olduklarını gösterilmiştir.



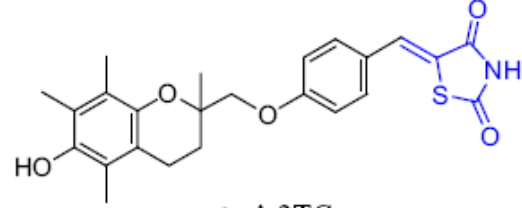
1, GSK1059615



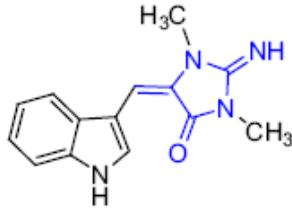
2



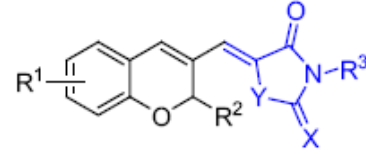
3, Δ2CG



4, Δ2TG



5, Aplysinopsin



6

X = O, S; Y = S, NH, NMe  
R<sup>1</sup> = H, Br, OMe; R<sup>2</sup> = H, Me  
R<sup>3</sup> = H, Me, Et, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H

Şekil 12. Antikanser ilaç aktivitesine sahip rodanin türevinin açık yapısı

[Azizmuhammedi vd., 2013]

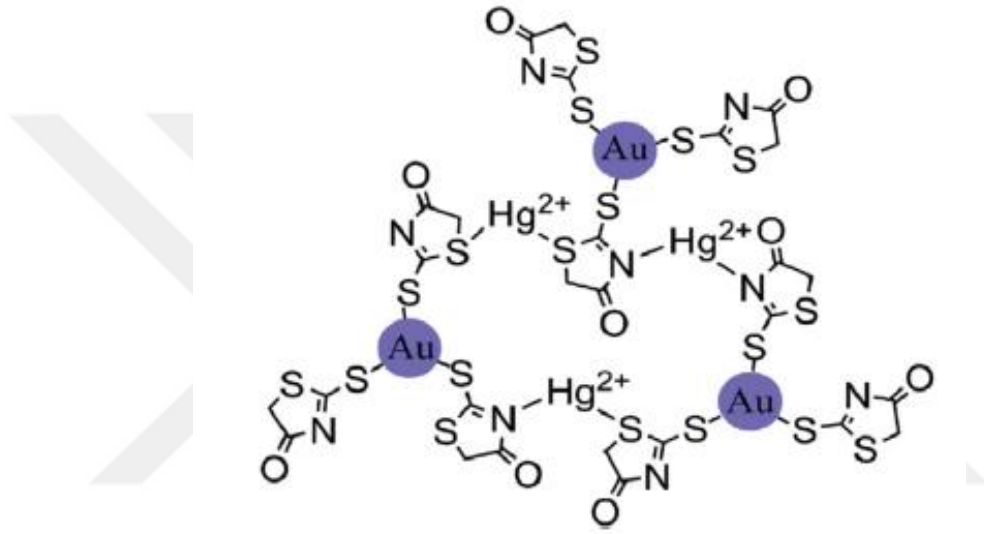
#### 1.4. Literatürde Bazı Rodanin Türevleri ile Civanın Oluşturduğu Kompleksler

Rodanin ve civa türlerinin oldukça kararlı kompleksler oluşturduğu bazı çalışmalar literatürde özetlenmiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda bahsedilmektedir.

Örneğin, Casas ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 5-(4-dimetilaminobenziliden)rodanin ve 5-(2-tiyofenometilen) rodanin bileşiklerinin ayrı ayrı civa türleri ile kompleksleri hazırlanarak IR, NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} ve <sup>199</sup>Hg) spektroskopileri ve X-ray difraktometresi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda güçlü metal-

ligand bağı oluşumu gözlemlendiği belirtilmektedir. [Casas, vd., 2001].

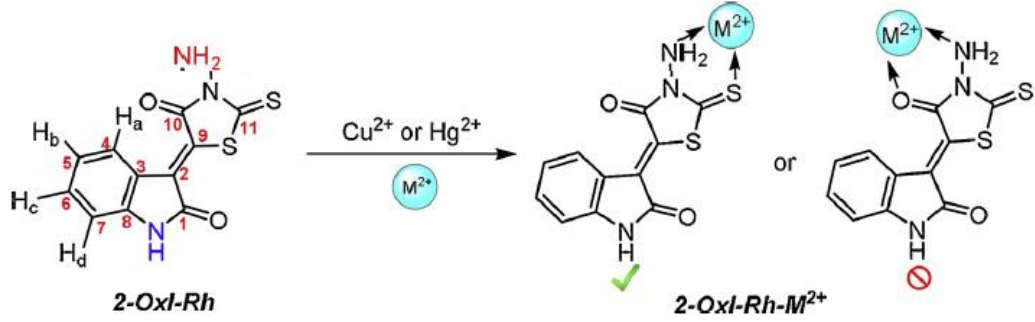
Chen ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan bir başka çalışmada, altın nanopartiküller üzerine tutturulmuş rodanin bileşiği (Şekil 13) ile sulu ortamda cıvanın saptanması için kolorimetrik bir sensör elde edilmesi ile ilgilidir. Elde edilen sonuçlarda rodanin türevlerinin civa ile oldukça kararlı kompleksler oluşturduğu gözlenmektedir. [Chen, vd., 2017].



**Şekil 13.** Altın nanopartiküllü rodanin türevinin açık yapısı [Chen, vd., 2017]

Bera ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise, biyolojik ortamda cıvanın belirlenmesi için rodamin-rodanin temelli floresan sensör geliştirilmeye çalışılmıştır. Aynı ortamda pek çok metalik tür ile karşılaştırması yapıldığında civa ya karşı seçicilik gösterdiği gözlenmektedir. [Bera, vd., 2014].

Başka bir örnek olarak, civa ve bakır türleri için geliştirilen rodanin temelli kolorimetrik floresan sensör çalışması verilebilir. Civa ve bakır iyonlarının azot ve kükürt köprüsü üzerinden bağlandığı belirtilmiştir (Şekil 14). Yapılan çalışmalarda farklı çözücü ortamlarında pek çok metal türleri ile de karşılaştırıldığında cıvanın bakır ve diğer metallere göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmektedir. [Bayindir, 2019]



**Şekil 14.** Kolorimetrik floresan sensor çalışmaları için sentezlenen rodanin türevinin açık yapısı [Bayindir, 2019]

Literatürde yapılan çalışmalar doğrultusunda, civanın rodanin türleri ile oldukça güçlü ve kararlı kompleksler oluşturduğu söylenebilir.

### 1.5. Taguchi Yöntemi

Deney tasarımı 1930’larda Sir Ronald Fisher tarafından geliştirilmiş olmasına rağmen, deney tasarımı varyasyonun azaltılması için ilk uygulayan Taguchi’dir. Taguchi, deney tasarımında analiz değişkeni ya da performans kriteri olarak kullanılması amacıyla, bir dizi, adına “sinyal/gürültü” oranı denilen kriter tanımlamıştır. Taguchi, varyasyonu azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans kriteri olarak kullanılmak üzere, sinyal/gürültü oranı olarak adlandırılan bir dizi istatistik geliştirmiştir. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve her biri için farklı bir sinyal/gürültü oranı tanımlamıştır (Nalbant vd. 2007).

**“En Küçük – En İyi”:** Bu tür problemlerde, kalite değişkeni  $y$ ’nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$S/N = -10 \log(1/n \sum y_i^2) \quad (1)$$

**“En Büyük – En İyi”:** Bu durumda  $y$ ’nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal/ gürültü oranı

aşağıdaki tanımlanmaktadır:

$$(S/N) = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (2)$$

“**Nominal Değer – En İyi**”: Bu tür problemlerde,  $y$  için belli bir hedef değer verilmiştir. Bu durumda,

$$S/N = 10 \log\left(\frac{\bar{y}}{s}\right)^2 \quad (3)$$

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + \dots + y_n}{n}$$

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Her üç problemde de amaç S/N oranını maksimize etmektir.

Japon Bilim adamı Genichi Taguchi tarafından geliştirilen Taguchi Yöntemi, hesaplamalı metod ile en az deney yapma, maliyeti en düşük seviyede tutma ve standart sapması düşük en doğru sonucu elde etme prensibine dayalı bir yöntemdir [Taguchi, 1987]. Bu yöntemi diğer deney tasarım yöntemlerinden ayıran özelliği, bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlayarak bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır.

Taguchi'ye göre optimum şart, her bir faktörün ana etkileri çalışılarak belirlenir ve bu ana etkiler faktörlerin etkilerinin genel eğilimlerini gösterir [Yıldız, 2011].

Bu çalışmada, yeni geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi için optimum koşullar Taguchi Metodu kullanılarak teorik olarak belirlenmiştir. Bu sayede, yöntem geliştirilmesi aşamasında hem tekrarlanabilir doğru sonucun elde edilmesinde hemde kısa sürede çevre dostu bir yöntemle sonuçların elde edilmesine katkı sağlamıştır.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen SDBR bileşiğinin yapısını aydınlatma için; Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) spektrumları ( $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) Bruker 400 MHz'lik NMR spektrometresinde ölçüldü ve erime noktaları, Electrothermal 9100 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.. IR spektrumları PerkinElmer Spectrum100 FT-IR spektrometresinde ATR tekniği ile ölçüldü. Geliştirilen yöntemlerde kompleks oluşumunu gözlemek için; UV-Gör. spektrumları Shimadzu UV-1800 UV-Gör. spektrofotometresinde ölçüldü.

### 2.2. Kullanılan Reaktifler

Deneysel çalışmaların tümünde analitik saflıkta Merck, Sigma-Aldric, Fluka marka kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan cıvanın stok çözeltisi (1000 ppm)  $\text{HgCl}_2$ 'nin deiyonize suda çözülmesi ile hazırlandı. Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı derişimlerdeki civa örnekleri, hazırlanan stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Farklı derişimlerdeki surfaktanlar, deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. DBR stok çözeltisi DBR'nin etanol:deiyonize su (4:1) karışımında çözülmesi ile hazırlandı. SDBR stok çözeltisi ise SDBR'nin deiyonize suda çözülmesiyle hazırlandı. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için de BCR-110 kodlu sertifikalı çinko cevheri örneği kullanıldı.

### 2.3. Bileşik Sentezi

Suda çözünebilen kuaternize rodanin türevi azot atmosferi altında kapaklı, basınca dayanıklı cam tüplerde sentezlendi. Tepkimede kullanılan çözücüler moleküler eleklerle veya literatürdeki [Armarego, 2003] uygun yöntemlerle kurutuldu.

#### 2.3.1. Suda çözünebilen quaternize 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodanin (SDBR) bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

DBR (900 mg) dimetilsülfoksit (DMSO)'da (5,0mL) çözüldü ve sarı renkli bu çözelti üzerine  $\text{CH}_3\text{I}$  (1,0mL) eklenerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda

Çöken açık sarı renkli katı kırmızı renkli çözeltiden süzölerek ayrıldı. Katı asetonla (3x 5,0mL) renk Őiddeti açılıncaya kadar yıkandı, eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen açık sarı katı suda çözünmektedir.

Verim: 35,0 mg, E.n.: 279-281°C.

$C_{13}H_{15}N_2OS_2I$  (406,31 g mol<sup>-1</sup>)

**<sup>1</sup>H-NMR:** (Dötero Dimetilsölfoksit (DMSO-d<sub>6</sub>), 25°C)

8.13 d (1H, Aromatik-H), 7.92 t (1H, Aromatik-H), 7.72 s (1H, Aromatik-H), 7.50 d (1H, Aromatik-H), 6.84 d (1H, Aromatik-H), 3.65 s (9H, N-CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-d<sub>6</sub>, 25°C)

152.40; 137.00; 135.42; 133.31; 132.99; 131.92; 122.18; 120.37; 119.09; 112.62; 56.84.

**UV-Gör.:** (DMSO, λ<sub>Max</sub>, nm)

268.

**IR:** (ATR)

3127, 2961, 2880, 2823, 1612, 1483, 1375, 1070, 744 cm<sup>-1</sup>

**Elementel Analiz:**

$C_{13}H_{15}N_2OS_2I$  (406,31 g mol<sup>-1</sup>) için hesaplanan: C 38.43; H 3.72; N 6.89%, bulunan: C 38.88; H 3.91; N 6.97%.

## 2.4. CPE İçin nerilen Yöntem

Uygun miktarda  $Hg^{2+}$  içeren örneğe 3,0 mL pH=6 tamponu ( $H_3BO_3/NH_3$ ) ve 300  $\mu$ L PEG eklendi. zerine 5,0 mL % 0,5'lik Triton X-114 ilave edildikten sonra 2,0 mL DBR zltisi ya da SDBR zltisi ilave edildi. zlti hacmi 15 mL'ye saf su ile tamamlandıktan sonra zltiler karıştırılarak 95°C'de 2 saat inkübe edildi. Soğuduktan sonra sulu faz ve surfaktanca zengin fazın birbirinden ayrılması için buzlukta yarım saat bekletildi. Dekante edilerek fazlar birbirinden ayrıldı. Surfaktanca zengin fazlar 2 mL su ilave edilerek seyreltildi ve UV-Gör. spektrofotometresinde 470 nm'deki absorbans değerleri kre karşı okundu.

## 2.5. Standart Referans Maddelerin Analize Hazırlanması

Yöntemin doğruluğu ve gerçek örneklere uygulanmasında “BCR-110 inko cevheri rneği” sertifikalı standart referans maddesi olarak kullanıldı. Örnekler hazırlanırken; literatürde Navarro ve arkadaşları [Navarro vd., 2006] tarafından önerilen zndrme işlemine basit modifikasyonlar yapılarak uygulandı. Yöntem ana hatları ile aşağıdaki gibidir:

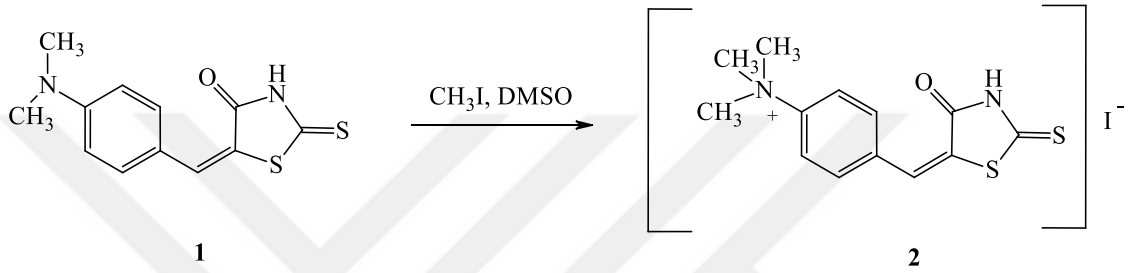
BCR-110 için, 1,0 g örneğe 8,0 mL asit karışımı (%80 derişik HCl ve %20 derişik  $HNO_3$ ) eklendi. Örneklere mikrodalga zndrme işlemi uygulandıktan sonra asit fazlası kuruluğa kadar uçuruldu. Örnekler 25 mL'ye tampon zlti ile seyreltildi.

Uygulanan mikrodalga programı ise 700 W'ta, 45 dakika 200°C olarak ayarlandı. rnekların kapakları açılmadan tamamen oda sıcaklığına düşmesi beklendi ve asit fazları eker ocakta ağzı açık kaplarda uzaklaştırıldı.

### 3. TARTIŞMA VE SONUÇ

#### 3.1. Sentez

CPE’unda kullanılmak üzere SDBR bileşiği (2), DBR (1) bileşiğinin metil iyodür (CH<sub>3</sub>I) ile DMSO’da quaternizasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi (Şekil 15). Çözücü farklarından faydalanarak 2 bileşiği kolaylıkla saflaştırıldı. Elde edilen sarı renkli ürün H<sub>2</sub>O’da çözünmektedir.

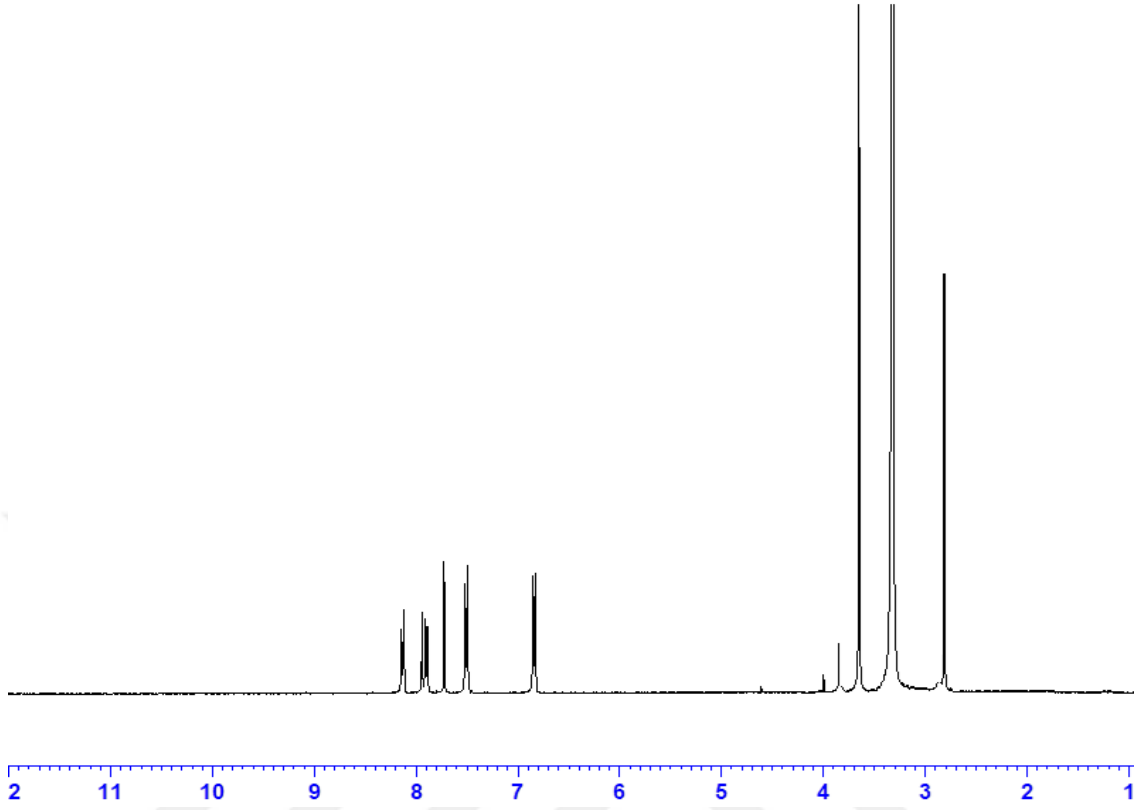


Şekil 15. SDBR’nin (2) sentezi

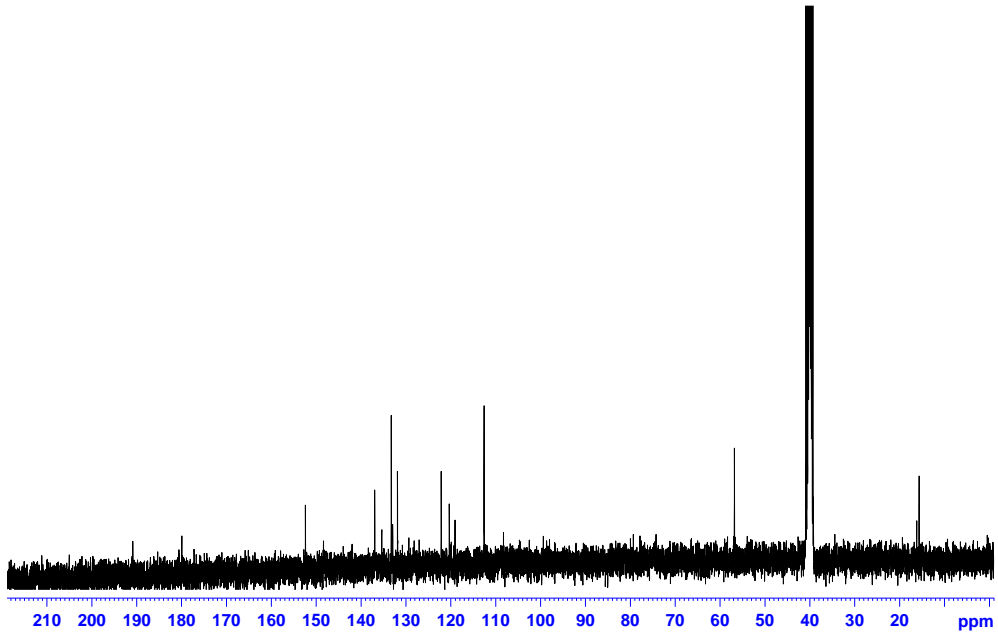
Hazırlanan SDBR (2) bileşiği <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR spektroskopileri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

SDBR (2) bileşiğinin ölçülen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 16), aromatik proton pikleri 8.13-6.84 ppm aralığında gözlenirken, -N-CH<sub>3</sub> proton pikleri 3.65 ppm’de gözlenmektedir. DBR’nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında yeni oluşan bileşiğin kimyasal çevresinden dolayı spektrumda kaymaların olduğu gözlemlendi. İntegral oranları ile proton sayılarının uyumlu olduğu gözlenmektedir.

SDBR (2) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Şekil 17), 152.40; 137.00; 135.42; 133.31; 132.99; 131.92; 122.18; 120.37; 119.09; 112.62; 56.84 ppm’de karbon pikleri gözlenmektedir. Elde edilen spektrumun yapı ile uyumlu olduğu gözlenmektedir.

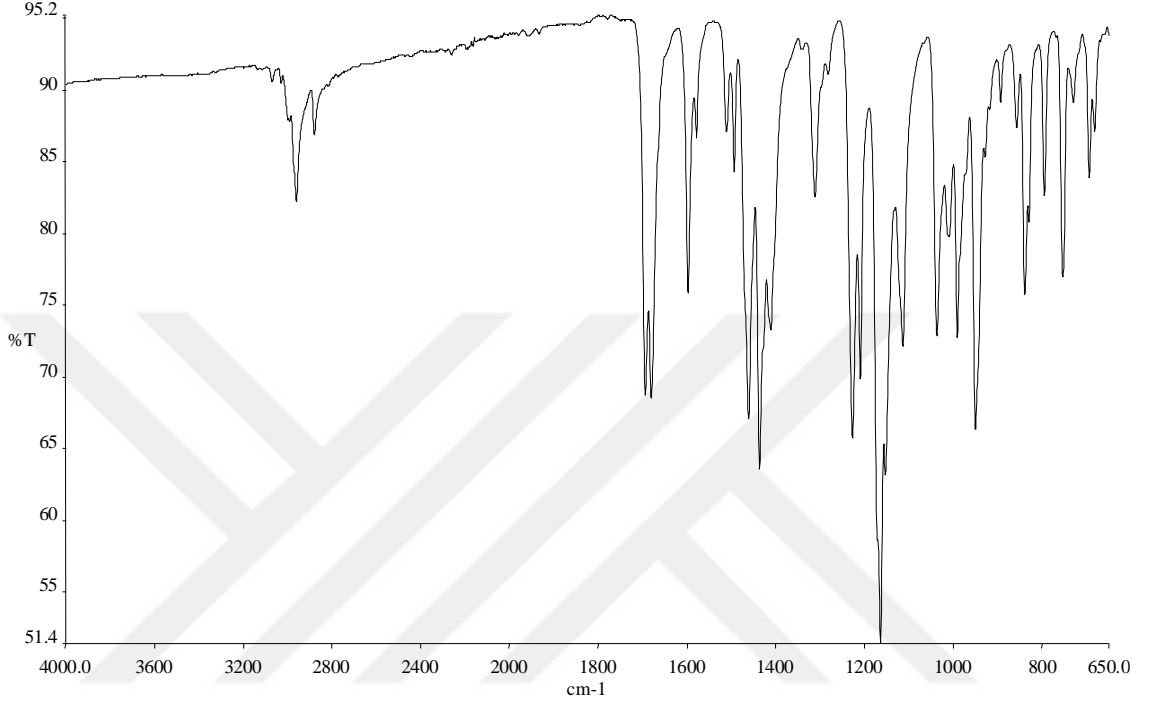


Şekil 16. SDBR (2) bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 17. SDBR (2) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

SDBR (2) bileşiminin IR spektrumunda (Şekil 18), alifatik C-H titreşim pikleri 3127-2823  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken, aromatik C=C titreşim piki 1483  $\text{cm}^{-1}$  de, C=N titreşim piki 1612  $\text{cm}^{-1}$  de, C-O-C titreşim piki 1375  $\text{cm}^{-1}$  ve 1070  $\text{cm}^{-1}$  de ve aromatik benzen titreşim piki 744  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Elde edilen bu sonuçlar yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 18. SDBR (2) bileşiminin IR spektrumu

SDBR (2) bileşiminin elementel analiz sonuçlarının teorik değerlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.

Tüm spektroskopik sonuçlar birbirini desteklemekte ve 2 bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.2. Geliştirilen CPE Yöntemi ve Spektrofotometrik Analiz

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi için ilk aşamada,  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının DBR ve SDBR ile ayrı ayrı kompleks oluşturabilme kapasitesi, farklı oranlarda kompleksleştirici ve civa iyonu içeren örneklerin spektrofotometrik olarak incelenmesi ile belirlendi.

Her iki ligandın civa komplekslerinin UV-Gör. spektrofotometresinde 470 nm'de

karakteristik pik verdiği gözlemlendi.

Yapılan tüm denemelerdeki spektroskopik ölçümlerde 470 nm'deki absorptans değerleri karşılaştırılarak veriler değerlendirildi. 470 nm'deki spektroskopik ölçümler köre karşı okundu.

Elde edilen spektroskopik sonuçlara göre, hem DBR hemde SDBR bileşiklerinin Hg<sup>2+</sup> iyonları ile oda sıcaklığında çok hızlı bir şekilde kompleks oluşturabildikleri gözlemlendi. Bu açıdan geliştirilecek yöntemde DBR ve SDBR bileşiklerinin kullanımlarının uygun olduğu gözlenmektedir.

Ardından, CPE yöntemi için önemli parametreler olan, surfaktan türü ve derişimi, ortamın pH'ı ve tampon türü, kompleksleştirici ligand derişimi, sıcaklık ve kompleks oluşum süresi için bazı ön çalışmalar yapıldı.

Bir seri spektrofotometrik ölçümden sonra, DBR-civa ve SDBR-civa kompleksleri için ayrı ayrı en uygun çalışma aralıkları genel olarak belirlendi. Tüm ölçümler 3'er tekrarlı olarak yapıldı.

Bu aralıkları belirlenirken ligand ve metalin en iyi kompleks oluşumu gösterdiği parametreler belirlenmiş olup yapılan çalışmalar ve kullanılan sistemler aşağıda açıklanmıştır:

Tüm deneylerdeki spektroskopik ölçümlerde 470 nm'deki absorptans değerleri karşılaştırılarak veriler değerlendirildi. 470 nm'deki spektroskopik ölçümler köre karşı okundu. Tüm ölçümler 3'er tekrarlı olarak yapıldı.

**A. Surfaktan seçimi:** Hg<sup>2+</sup> iyonları ile DBR ve SDBR ligandlarının ayrı ayrı kompleks oluşturduğu ortama, Triton X-100, Triton X-114, Tween 40, Tween 60, Tween 80, Tween 85 gibi surfaktan türleri ilave edilerek denemeler yapıldı ve her iki ligand türünde de en iyi sonuçların ***Triton X-114*** ile elde edildiği gözlemlendi.

**B. Surfaktan derişimi:** Hg<sup>2+</sup> iyonları ile DBR ve SDBR ligandlarının ayrı ayrı kompleks oluşturduğu ortama, %0,5-2 aralığındaki oranlarda surfaktan türleri ilave edilerek denemeler yapıldı. Her iki ligand türünde de **%0,5-2** aralığındaki surfaktan derişiminde en iyi sonuçların elde edildiği gözlemlendi.

**C. Tampon türü ve ortamın pH'ı:** Hg<sup>2+</sup> iyonları ile DBR ve SDBR ligandlarının ayrı ayrı sitrat tamponu, tartarik asit tamponu, tris tamponu, trietanol amin tamponu ve borik asit

tampon çözeltileri ile ayrı ayrı 3-11 aralığındaki pH'larda kompleks oluşumları incelendi. Her iki ligand türünde de en iyi sonuçlar *borik asit* tamponuyla **pH: 6-9** aralığında elde edildi.

**D. Kompleksleştirici ligand derişimi:** DBR ve SDBR ligandları için 0,25 g/L hazırlanan çözeltilerinden kullanılarak denemeler yapıldı.

**E. Polietilen glikol (PEG) miktarı:** CPE'da en son kompleksin toplandığı fazın viskozitesini artırması ve fazın dekantasyon ile kolayca ayrılmasını sağlamak için PEG kullanılmıştır. DBR ve SDBR ligandları için ayrı ayrı yapılan denemelerde 300-600 µL aralığındaki miktarlarda PEG kullanılarak deneyler yapıldı ve en iyi faz **300 µL** kullanıldığında elde edildi.

Yukarıda verilen çalışma aralıkları genel olarak belirlenmiş ve bu verilere göre Taguchi yöntemiyle CPE'nuna en çok etki eden parametrelerden üçü için 3 değişkenli bir sistemde DBR (1) ve SDBR (2) ligandlarının ayrı ayrı kullanıldığı yöntemler için ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.3. Deneş Tasarımı ve Optimizasyon

Deneş tasarım ve analiz yöntemi olarak Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Taguchi tekniğiyle en uygun değişken parametreler seçilerek en yüksek delta absorbans ( $\Delta A$ ) değerleri belirlenmesi amaçlanmıştır. Her iki ligand için Box-Behnken deneşsel tasarım planı kullanılarak 15 deneş planı tasarlanmıştır. Deneşler için kullanılan 3 değişken parametre ve seviyeler Çizelge 1'de verilmiştir.

**Çizelge 1:** Deneş değişken parametreleri ve seviyeleri

Değişken Parametreler	Sembol	1. Seviye	2.Seviye	3.Seviye
pH	x <sub>1</sub>	6	7,5	9
Ligand (mL)	x <sub>2</sub>	2	4	6
Triton X-114 (%)	x <sub>3</sub>	0,5	1,25	2,0

DBR (1) ligand için Box-Behnken deneşsel tasarım planı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.



$\Delta A$  değerleri, geliştirilen yöntemde civa içeren ve civa içermeyen örnekler için 470 nm’de okunan absorbands değerleri arasındaki farktır. Elde edilen  $\Delta A$  değerleri doğrudan ortamdaki civa komplekslerine ait absorbands değerini verir.

**Çizelge 2:** DBR (1) için Box-Behnken deneysel tasarımı planı ve elde edilen sonuçlar

Deney No	Değişken seviyeleri			Değişkenlerin gerçek değerleri			$\Delta A$
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	2	1	3	7,5	2	2,0	0,0491
2	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0337
3	1	2	1	6,0	4	0,5	0,1515
4	2	3	3	7,5	6	2,0	0,0087
5	3	2	3	9,0	4	2,0	0,0065
6	3	3	2	9,0	6	1,25	0,0353
7	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0310
8	2	1	1	7,5	2	0,5	0,0595
9	3	1	2	9,0	2	1,25	0,0527
10	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0343
11	3	2	1	9,0	4	0,5	0,0354
12	1	3	2	6,0	6	1,25	0,1698
13	2	3	1	7,5	6	0,5	0,0056
14	1	1	2	6,0	2	1,25	0,0052
15	1	2	3	6,0	4	2,0	0,0045

Taguchi Deney Tasarımı metodunda kalite karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan ölçüt, ölçülmek istenen sinyalin (S), gürültü faktörüne (N) oranıdır. Sinyal değeri sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil eder.

Sinyal/gürültü oranının hesaplamasında deneyler sonucunda ulaşılması hedeflenen kalite değerinin özelliği de önemlidir. Burada temel  önemli kategori söz konusudur:

- Düşük değer iyi (hedef en düşük değere ulaşmaktır)
- Yüksek değer iyi (hedef en yksek değere ulaşmaktır)
- Nominal değer iyi (hedef nominal bir değere ulaşmaktır)

Bu çalışmada, ölçülen karakteristik değerlerin delta absorbans değerleri olduğu ve en büyük absorbans farkı değeri istenildiği için deneylerin analizinde “büyük değer iyi” yaklaşımına göre hesaplanan sinyal/gürültü oranı kullanılacaktır (Ross, 1989; Taguchi, 1990).

Bu yaklaşıma göre S/N oranını hesaplamakta kullanılacak olan denklem:

$$(S/N) = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}\right) \quad (4)$$

şeklindedir.

Çizelge 3’ de her bir deney için ölçülen absorbans değerleri üzerinden denklem 1 kullanılarak elde edilen sinyal/gürültü (S/N) oranları verilmiştir. Denklemde y, ilgili deney şartlarında ölçülen karakteristik değer (absorbans farkı), n ise o deney şartlarında yapılan deney sayısını ifade etmektedir (Ross, 1989; Yang vd. 1998).

**Çizelge 3:** DBR (1) için Box-Behnken deneysel tasarım ve Sinyal/Noise (S/N) oranları

Deney No	Değişken seviyeleri			Değişkenlerin gerçek değerleri			S/N
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	2	1	3	7,5	2	2,0	-26,1784
2	2	2	2	7,5	4	1,25	-29,6553
3	1	2	1	6,0	4	0,5	-16,3917
4	2	3	3	7,5	6	2,0	-41,2096
5	3	2	3	9,0	4	2,0	-43,7417
6	3	3	2	9,0	6	1,25	-29,0445
7	2	2	2	7,5	4	1,25	-29,6553
8	2	1	1	7,5	2	0,5	-24,5097
9	3	1	2	9,0	2	1,25	-25,5638
10	2	2	2	7,5	4	1,25	-29,6553
11	3	2	1	9,0	4	0,5	-29,0199
12	1	3	2	6,0	6	1,25	-15,4012
13	2	3	1	7,5	6	0,5	-45,0362
14	1	1	2	6,0	2	1,25	-45,6799
15	1	2	3	6,0	4	2,0	-46,9357

Bir sonraki aşamada ise her faktörün her seviyedeki etkisinin belirlenir. Bunun için Çizelge 3’te hesaplanan sinyal/gürültü oranlarının ortalaması her faktörün her bir seviyesi için ayrı

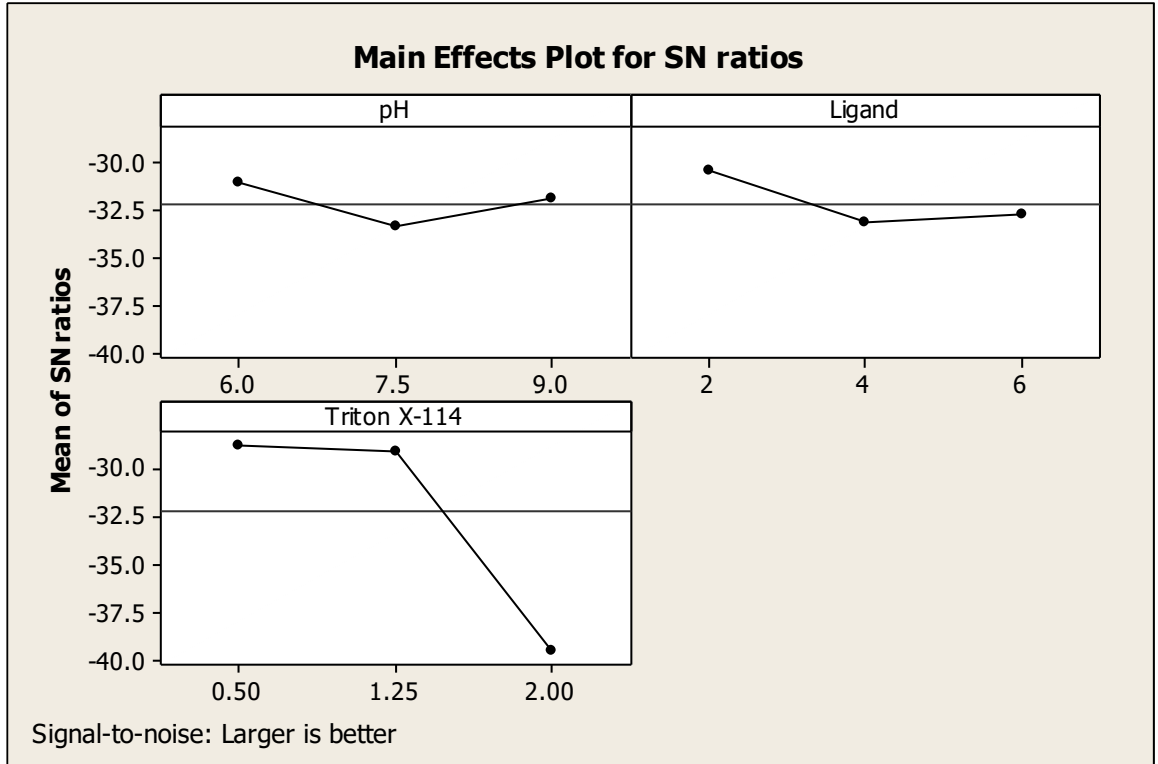
ayrı alınır. Örneğin; pH'ın olduğu birinci seviyeye ait S/N oranını belirlemek için 3, 12, 14 ve 15 numaralı deneyler için hesaplanan S/N oranlarının ortalaması alınır. Çizelge 4'te DBR (1) için değişken parametrelerin seviyeleri için hesaplanmış S/N oranları ve rank (sıralama) dereceleri verilmiştir. Her değişken için optimum değişken seviyesi maksimum S/N oranlarıdır. Çizelge 4 ve Şekil 19' dan da kolayca görülebileceği gibi; pH için optimum değer 6 (seviye), ligand için 2 (seviye 1) ve Triton X-114 için 0,5 (seviye 1) olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4: DBR (1) için S/N oranları ve önemlilik (rank) değerleri**

Seviye	pH	Ligand	Triton X-114
1	-31,10*	-30,48*	-28,74*
2	-33,32	-33,15	-29,07
3	-31,84	-32,67	-39,52
Delta	2,22	2,67	10,78
Rank	3	2	1

\*Optimum değişken seviyeleri

Şekil 19' de ise değişkenlerin Çizelge 4' deki değerlerin grafiksel sunumu verilmiştir.



**Şekil 19. DBR (1) için değişkenlerin Sinyal/Noise (S/N) etkileri**

DBR (1) için yapılan deneysel presedür ve hesaplamalar aynı şekilde suda çözünen ligand SDBR (2) için de yapıldı. Sonuçlar aşağıda verilmiştir.

**Çizelge 5:** SDBR (2) için Box-Behnken deneysel tasarım planı ve elde edilen sonuçlar

Deney No	Değişken seviyeleri			Değişkenlerin gerçekdeğerleri			Sonuç $\Delta A$
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	2	1	3	7,5	2	2,0	0,0551
2	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0382
3	1	2	1	6,0	4	0,5	0,0594
4	2	3	3	7,5	6	2,0	0,0382
5	3	2	3	9,0	4	2,0	0,0310
6	3	3	2	9,0	6	1,25	0,0419
7	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0220
8	2	1	1	7,5	2	0,5	0,0385
9	3	1	2	9,0	2	1,25	0,0310
10	2	2	2	7,5	4	1,25	0,0249
11	3	2	1	9,0	4	0,5	0,0209
12	1	3	2	6,0	6	1,25	0,0401
13	2	3	1	7,5	6	0,5	0,0471
14	1	1	2	6,0	2	1,25	0,0502
15	1	2	3	6,0	4	2,0	0,0230

**Çizelge 6:** SDBR (2) için Box-Behnken deneysel tasarım ve Sinyal/Noise (S/N) oranları

Deney No	Değişken seviyeleri			Değişkenlerin gerçek değerleri			Sonuç S/N
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	2	1	3	7,5	2	2,0	-25,1770
2	2	2	2	7,5	4	1,25	-31,6279
3	1	2	1	6,0	4	0,5	-24,5243
4	2	3	3	7,5	6	2,0	-28,3587
5	3	2	3	9,0	4	2,0	-30,1728
6	3	3	2	9,0	6	1,25	-27,5557
7	2	2	2	7,5	4	1,25	-31,6279

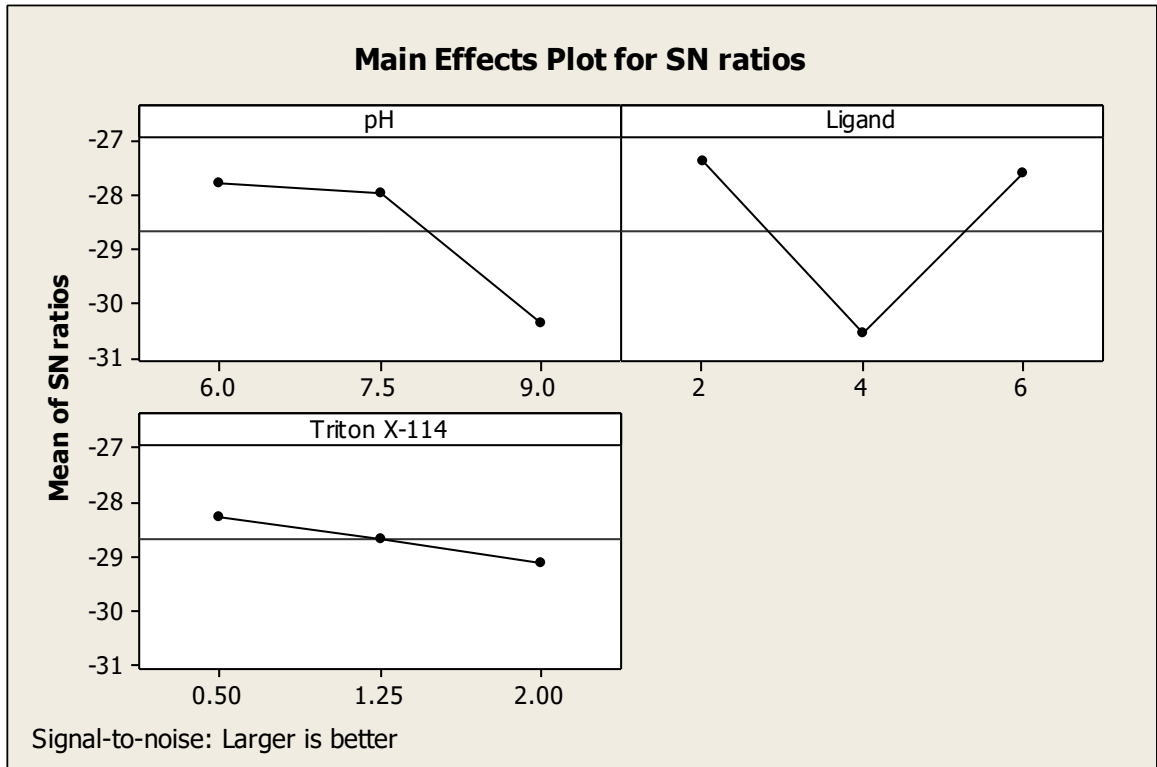
8	2	1	1	7,5	2	0,5	-28,2908
9	3	1	2	9,0	2	1,25	-30,1728
10	2	2	2	7,5	4	1,25	-31,6279
11	3	2	1	9,0	4	0,5	-33,5971
12	1	3	2	6,0	6	1,25	-27,9371
13	2	3	1	7,5	6	0,5	-26,5396
14	1	1	2	6,0	2	1,25	-25,9859
15	1	2	3	6,0	4	2,0	-32,7654

**Çizelge 7:** SDBR (2) için S/N oranları ve önemlilik (rank) değerleri

Seviye	pH	Ligand	Triton X-114
1	-27,80*	-27,41*	-28,24*
2	-28,00	-30,54	-28,66
3	-30,37	-27,60	-29,12
Delta	2,57	3,13	0,88
Rank	2	1	3

\*Optimum değişken seviyeleri

Şekil 20' de ise değişkenlerin Çizelge 7' deki değerlerin grafiksel sunumu verilmiştir.



**Şekil 20.** SDBR (2) için değişkenlerin Sinyal/Noise (S/N) etkileri

CPE yönteminde kompleksleştirici ligand olarak DBR ve SDBR'nin kullanıldığı deney setleri 3 tekrarlı olarak çalışıldı ve UV-Gör. spektrofotometresinde 470 nm dalgaboyuna karşılık gelen absorbansları ölçüldü. Herbir ligand için edilen sonuçlar Taguchi optimizasyon yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Değişken parametreler için optimum koşullar her iki ligand için benzer olup, sonuçlar çizelge 8'de gösterildiği gibidir.

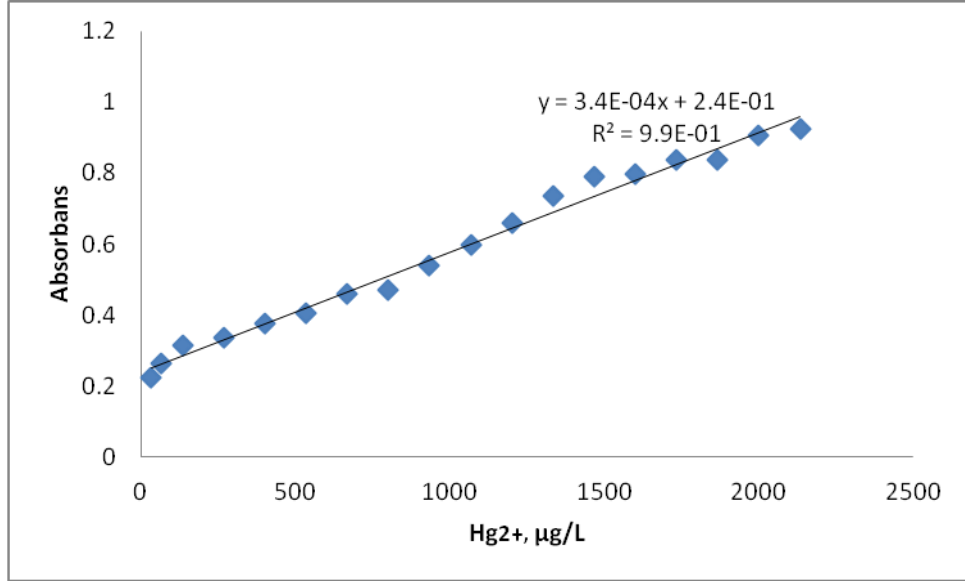
**Çizelge 8: Ligand DBR (1) ve Ligand SDBR (2) için optimum koşullar**

DBR (1)		SDBR (2)	
<b>pH</b>	: 6	<b>pH</b>	: 6
<b>Ligand (mL)</b>	: 2	<b>Ligand (mL)</b>	: 2
<b>Triton X-114 (%)</b>	: 0,5	<b>Triton X-114 (%)</b>	: 0,5

Değişken üç parametre için optimum koşullar belirlendikten sonra, Hg<sup>2+</sup> içeren sulu örneklerde, 3 mL pH 6 tamponu (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/NH<sub>3</sub>) ve 300 µL PEG eklendi. Üzerine 5 mL % 0,5'lik Triton X-114 ilave edildikten sonra 0,25g/L 2 mL DBR çözeltisi ya da SDBR çözeltisi ilave edildi. Çözelti hacmi 15 mL'ye saf su ile tamamlandıktan sonra çözeltiler karıştırılarak 95°C'de 2 saat inkübe edildi. Soğuduktan sonra sulu faz ve surfaktanca zengin fazın birbirinden ayrılması için buzlukta yarım saat bekletildi. Fazlar birbirinden dekantasyon ile kolaylıkla ayrıldı. Surfaktanca zengin faz su ile seyreltildi ve çözeltinin 470 nm'deki absorbansı köre karşı okundu. Deneyler 3 tekrarlı yapıldı.

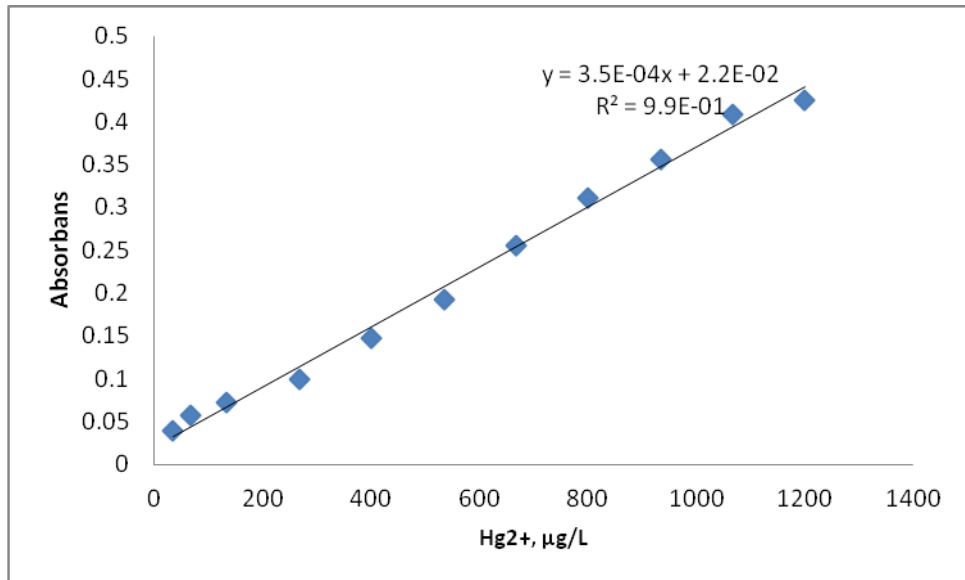
### 3.4. Geliştirilen CPE Yönteminin Analitik Özellikleri

Ligand olarak ayrı ayrı SDBR (2) ve DBR (1) kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonunda önerilen iki yöntemin analitik özellikleri araştırıldı. Suda çözünen SDBR (2) için lineer kalibrasyon eğrisi civa örneklerinin 33-2133 µg/L derişim aralığında elde edildi. Kalibrasyon grafiği Şekil 21'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisinin denklemi  $Abs = 3,4 \times 10^{-4} C_{Hg^{2+}} + 0,24$ ,  $r^2 = 0,99$  olarak bulunmuştur. Ardından gözlenebilme sınırı “(LOD):3s/m” formülü ile hesaplanmaktadır. Burada; **m**, lineer kalibrasyon grafiğinin eğimini, **s** ise, lineer kalibrasyon grafiğinin en küçük derişiminde hazırlanan bir seri çözeltinin absorbanslarının standart sapmasını göstermektedir [Yıldız, 2011]. Buna göre ligand olarak SDBR (2)'nin kullanıldığı yöntem için gözlenebilme sınırı 10,3 µg/L olarak hesaplandı.



**Şekil 21.** Bileşik SDBR (2) için kalibrasyon grafiği

Suda çözünmeyen DBR (1) için lineer kalibrasyon eğrisi civa örneklerinin 33-1200 µg/L derişim aralığında elde edildi. Kalibrasyon grafiği şekil 22’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisinin denklemleri  $Abs = 3,5 \times 10^{-4} C_{Hg^{2+}} + 0,22$ ,  $r^2 = 0,99$  olarak bulunmuştur. DBR (1)’nin kullanıldığı yöntem için gözlenebilirlik sınırı 7,2 µg/L olarak hesaplandı.



**Şekil 22.** Bileşik DBR (1) için kalibrasyon grafiği

### 3.5. Geliştirilen CPE Yönteminin Tolerans Limitleri

Kalibrasyon grafikleri ve gözlenebilme sınırları elde edildikten sonra yöntemin seçiciliğini belirlemek amacıyla, çözelti ortamındaki  $Hg^{2+}$  iyonuna diğer iyonların etkisi incelenerek yöntemin tolerans limitleri belirlendi. Bunun için, aynı derişimde  $Hg^{2+}$  iyonu içeren çözeltilere ayrı ayrı metal iyonları eklendikten sonra CPE yöntemi uygulanarak diğer iyonların etkisi incelenmiştir.

Test edilen iyonlardan özellikle Cd, Cr, Zn'nin ortamda elli kattan daha fazla bulunması analiz sonuçlarını önemli ölçüde etkilerken, Ni, Cu, Mg, Fosfat, Sitrat, Pb, Asetat ve karbonatın ortamda 200 kattan fazla bulunması analiz sonucunu % 5 ten fazla etkilememektedir. Her iki ligand için geliştirilen yöntemlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 9'da DBR ve SDBR ligandlarının kullanıldığı CPE yöntemi için tolerans limitleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre DBR ve SDBR ligandları kullanılarak geliştirilen her iki yöntemin de eser düzeydeki cıvanın önemli bir engellemeye maruz kalmadan tayinine olanak sağladığı gözlenmiştir.

**Çizelge 9:** DBR (1) ve SDBR (2) için girişimci türlere karşı tolerans limitleri

Girişimci Tür	Tolerans Limiti
$Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , Fosfat, Sitrat, Asetat	500
$Pb^{2+}$ , Karbonat	250
$Cd^{2+}$ , $Cr^{2+}$ , $Zn^{2+}$	<50

### 3.6. Geliştirilen Yöntemlerin Gerçek Örnelere Uygulanması

Gözlenebilme sınırları ve tolerans limitleri belirlendikten sonra her iki yöntem ayrı ayrı gerçek örneklere de uygulandı. Gerçek örnekler mikrodalga yöntemiyle çözünürleştirildikten sonra kullanıldı. Çizelge 10'da her iki yönteminde sertifikalı BCR-110 çinko cevher örneğine uygulandıktan sonraki elde edilen verileri gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında geliştirilen yöntemlerin oldukça uygun ve kullanılabilir olduğu gözlenmektedir.



**Çizelge 10:** Gerçek örnek uygulamaları

<b>BCR-110 ore</b>	<b>Değerler</b>	<b>% bağıl hata</b>
Referans değer	0,148 g/kg	-
Suda çözünen ligand (SDBR) (2)	0,159 g/kg	7,4
Suda çözünmeyen ligand (DBR) (1)	0,163 g/kg	10,1



#### 4. SONUÇ

Nüfus artışına ve buna paralel olarak artan endüstrileşmenin bir sonucu olarak son yıllarda çevre kirliliği problemi de önemli bir hal almaktadır. Yaşamı tehdit eden çevre kirliliğinin başında özellikle endüstrileşmeden kaynaklı ağır metal kirliliği gelmektedir. Çevremizde toprak, su ve havada birikmeye başlayan ve yok olmayan ağır metaller, hızla insan yaşamını tehdit edecek boyutlara ulaşmaktadır [Gündüz, 2008; Stresty, vd., 1999]. Bu nedenle çevresel örneklerde bulunan ağır metallerin kontrollerinin yapılabilmesi için tayini çok önemlidir. Oldukça yüksek toksisiteye sahip, canlı yaşamında biyolojik bir fonksiyonu da bulunmayan ağır metallerden olan cıvanın, eser düzeyde dahi oldukça zararlı etkileri bulunmaktadır [Oehmen, vd., 2013]. Bu nedenden dolayı, cıvanın tayini çok büyük önem taşımaktadır.

Ağır metal tayinleri için AAS, AES, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi bazı analitik yöntemler kullanılmaktadır [Moghadam, vd., 2011]. Fakat, eser düzeyde bulunan ağır metallerin tayininde yukarıda belirtilen cihazlarla metal tayini, tesbit edilmek istenen metalin miktarının çok düşük olması ve ortamda bulunabilecek diğer metallerin girişim etkisinden dolayı zorlaşmaktadır. Bu nedenle örnekler analiz edilmeden önce ön işlemlere tabi tutulmalı ve/veya yöntem geliştirilmelidir. Yapılacak işlemlerin uygulanabilirliklerinin sürekliliği için de düşük maliyetli ve pratik olması da önemlidir.

Bu çalışmada, eser düzeydeki  $Hg^{2+}$  iyonlarının tespiti için yeni bir yöntem geliştirildi. Yöntemde cıvanın önderiştirilmesi CPE kullanılarak yapıldı. Rodanın türevi olan DBR ve suda çözünen türevi SDBR'nin kompleksleştirici ligand olarak kullanıldığı CPE yöntemiyle cıva küçük hacimlere deriştirildikten sonra, spektroskopik olarak UV-Gör. spektrofotometresi kullanılarak kolaylıkla tayin edildi. Yöntemin geliştirilmesinde CPE için optimum koşullar, hesaplamalı yöntem yardımıyla belirlendi. Bu durum yöntem geliştirilmesi aşamasında deneysel iş yükünü bir ölçüde azaltıcı etki göstererek tekrarlanabilir doğru sonuç elde edilmesini sağlamıştır.

DBR ve SDBR'nin kompleksleştirici ligand olarak kullanıldığı yöntemlerde cıva tayininde gözlenebilir sınırları sırasıyla 7,2  $\mu g/L$  ve 10,3  $\mu g/L$  olarak belirlendi.

DBR ve SDBR'nin kullanıldığı yöntemlerde tolerans limitleri belirlenmiş ve geliştirilen yöntemlerde eser düzeydeki cıvanın önemli bir engellemeye maruz kalmadan tayinine olanak sağladığı gözlenmiştir.

Ek olarak geliştirdiğimiz yöntemler sertifikalı çinko cevheri örneği olan BCR-110 üzerinde

de uygulanmış ve gerçek değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışma genel kapsamda ve literatürde civa belirlenmesi için yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılarak sağladığı avantajlar ve geliştirilen yöntemin özellikleri aşağıda özetlenmektedir:

SDBR (2) ligandı kullanılarak geliştirilen yöntemde herhangi bir organik çözücü kullanılmaksızın sadece sulu ortamda tüm işlemler yapıldığından çevre dostu bir yöntemdir diyebiliriz. Kullanılan ligandlar karşılaştırıldığında DBR ve SDBR bileşikleri kullanılarak geliştirilen her iki yöntemde de elde edilen sonuçlarının birbirine benzer olduğu görüldü. Bu açıdan bakıldığında, suda çözünen rodanin türevinin hazırlanması geliştirilen yönteme artı kazandırmıştır.

Literatürde rodanin bileşiklerinin civa ile oldukça kararlı kompleksler oluşturduğu gözlenmektedir. Bu çalışmada  $Hg^{2+}$  iyonlarının DBR ve SDBR bileşikleriyle oda sıcaklığında kısa sürede kompleks oluşturabildiği gözlemlendi. Bu durum geliştirilen yöntemin uygun olduğunun göstergesidir.

Literatürde araştırmalarımıza göre şimdiye kadar CPE’de civa türlerinin belirlenmesinde kompleksleştirici reaktif olarak rodanin türevinin kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmadaki SDBR bileşiği de ticari olarak satılmayıp ilk kez bu tez kapsamında sentezlenerek karakterize edilmiştir. Bu açıdan bu çalışma ilk kez bu tez kapsamında yapılmış olup orijinaldir. Ek olarak, literatürde farklı ligandlar kullanılarak geliştirilen CPE yöntemleriyle elde edilen gözlenebilme sınırından çok daha iyi veriler bu tez kapsamında elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntemde ligand olarak kullanılan DBR bileşiği ticari olarak maliyetinin düşük olması ve DBR’nin suda çözünen türevinin oldukça pratik bir yöntemle tek basamakta hazırlanarak saflaştırılması yöntemin kullanılabilirliği ve sürdürülebilirliği açısından kolaylık sağlamaktadır. Ek olarak, literatüre göre, DBR bileşiğinin metal giderimi çalışmaları için CPE’nde kullanıldığı herhangi bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında ilk kez rodanin türlerinin CPE’nde kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

Geliştirilen yöntemle küçük hacimlere deriştirilen civanın herhangi bir maliyet gerektirmeyen bir spektroskopik yöntem olan UV-Gör. spektrofotometresi ile kolaylıkla tayin edilebiliyor olması da bu çalışmanın avantajlarından biridir.

Sonuç olarak; geliştirilen çevre dostu bu yöntem ile civa tayininde hızlı, uygulanması kolay, ucuz ve duyarlı sonuçlar elde etmek mümkün olabilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abdallah, M.** (2002). Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 44, 717-728.
- Afzali, D., Mohadesi, A. R., Jahromia, B. B., Falahnejad, M.** (2011). Separation of trace amount of silver using dispersive liquid–liquid based on solidification of floating organic drop microextraction, *Analytica Chimica Acta*, 684, 54-58.
- Afzali, D., Mostafavi, A., Mirzaei, M.** (2010). Preconcentration of gold ions from water samples by modified organo-nanoclay sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry determination, *Journal of Hazardous Materials*, 181 957-961.
- Afzalia D., Mohadesib A. R., Jahromia B. B., Falahnejad M.** (2011). Separation of trace amount of silver using dispersive liquid–liquid based on solidification of floating organic drop microextraction, *Analytica Chimica Acta*, 684, 54-58.
- Alothman, Z. A., Al-Shaalan, N. H., Habila, M. A., Ünsal, Y. E., Tüzen, M., Soy lak, M.** (2015). Dispersive liquid–liquid microextraction of lead(II) as 5-(4-dimethylaminobenzylidene) rhodanine chelates from food and water samples, *Environ Monit Assess*, 187, 9-17.
- Armarego, W. L. F., Chai C. L. L.** (2003). Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth/Heinemann, Tokyo.
- Aydın, F. A., Soy lak, M.** (2007). A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples, *Talanta*, 73, 134-141.
- Azimi G., Zolgharnein J., Sangi M. R., Ebrahimi S.** (2009). Solid Phase Selective and Extractive Preconcentration of Silver Ion from Aqueous Samples on Modified Silica Gel with 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)-Rhodanine; Prepared by Sol-Gel Method, *Analytical Sciences*, 25, 711-716.
- Azizmohammadi, M., Khoobi, M., Ramazani, A., Emami, S., Zarrin, A., Firuzi, O., Miri, R., Shafie, A.** (2013). 2H-chromene derivatives bearing thiazolidine-2,4-dione, rhodanine or hydantoin moieties as potential anticancer agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 59, 15-22.
- Bayindir, S.** (2019). A simple rhodanine-based fluorescent sensor for mercury and copper: The recognition of  $Hg^{2+}$  in aqueous solution, and  $Hg^{2+}/Cu^{2+}$  in organic solvent, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 372, 235-244.

- Beiraghi, A., Shirkhani, A. R., Halimehjani, A. Z.** (2019). Separation, Preconcentration and determination of Hg (II) Ion in Water Samples by Cloud Point Extraction Technique Coupled with UV-VIS Spectrophotometry using a New Complexing Agent, *Int. J. New. Chem.*, 6, 163-177.
- Bera, K., Das, A. K., Nag, M., Basak, S.** (2014). Development of a Rhodamine-Rhodanine-Based Fluorescent Mercury Sensor and Its Use to Monitor Real-Time Uptake and Distribution of Inorganic Mercury in Live Zebrafish Larvae, *Anal. Chem.*, 86, 2740-2746.
- Bilgiçli A. T., Yaraşır M.N., Kandaz M., Özkaya A. R.** (2010). H-type aggregation of functional metal ion sensing phthalocyanines: Synthesis, characterization and electrochemistry, *Polyhedron*, 29, 2498-2510.
- Bilgiçli A. T., Günsel A., Kandaz M., Özkaya A. R.** (2012). Highly selective thioalcohol modified phthalocyanine sensors for Ag(I) and Pd(II) based on target induced J- and H-type aggregations: synthesis, electrochemistry and peripheral metal ion binding studies, *Dalton Trans.*, 41, 7047-7056.
- Burtis C. A., Ashwood E. R.** (2005). Titz Klinik Kimyada Temel İlkeler, Editörler: Aslan D, çeviri editörü. Eser elementler. *Ankara:Palme yayıncılık*, 655-658.
- Casas J. S., Castellano E. E., Macias A., Playa N., Sanchez A., Sordo J., Varela J. M., Va'zquez-Lo'pez E. M.** (2001). Methyl- and phenylmercury(II) complexes of 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine (HDABRd) and 5-(2-thiophenomethylene)rhodanine (HTRd). The crystal and molecular structure of [HgPh(DABRd)] and [HgMe(TRd)], *Polyhedron*, 20, 1845-1850.
- Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D.** (1999). An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds, *Anal. Chem.*, 71, 4519-4524.
- Cengiz, M., Kır, E., Kır, İ.** (1998). Isparta çevresi içme suyu kaynak ve göletlerinde nitrat, nitrit ve flor miktarının belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 69-80.
- Chao, J., Liu, J., Yu, S., Feng, Y., Tan, Z., Liu, R., Yin, Y.** (2011). Speciation Analysis of Silver Nanoparticles and Silver Ions in Antibacterial Products and Environmental Waters via Cloud Point Extraction-Based Separation, *Anal. Chem.*, 83, 6875-6882.
- Chen, Y., Han, S., Yang, S., Pu, Q.** (2017). Rhodanine stabilized gold nanoparticles for sensitive and selective detection of mercury (II), *Dyes and Pigments*, 142, 126-131.

- Cobbett C. S.** (2000). Phytochelatins and Their Roles in Heavy Metal Detoxification, *Plant. Physiol. Plant. Physiol.*, 13, 825-832.
- Çeken B., Kandaz M., Koca A.** (2012). Electrochemical metal-ion sensors based on a novel manganese phthalocyanine complex, *Synth. Met.*, 162, 1524-1530.
- Dalci, B. K.** (2014). Sulu Örneklerde Eser Düzeydeki Ağır Metal İyonlarının Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini İçin Katılaştırılmış Yüzen Organik Damla Mikroekstraksiyon Tekniği İle Önderiştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*.
- Dorea J. G.,** (2005). Is fish the human food-chain end point for methylmercury contamination?, *Int J Circumpolar Health*, 64, 301-302.
- Ebenso, E. E., Arslan, T., Kandemirli, F., Caner, N., Love I.** (2010). Quantum Chemical Studies of Some Rhodanine Azosulpha Drugs as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium, *International Journal of Quantum Chemistry*, 110, 1003-1018.
- Evangelos, K., P., Dimosthenis, L. G., Miltiades, K. I.** (2005). Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, *Trens in Analytical Chemistry*, 24, 426-436.
- Garrido, M., Di Nezio, M.S., Lista, A.G., Palomeque, M., Fernández Band, B.S.** (2004). Cloud-point extraction/preconcentration on-line flow injection method for mercury determination, *Analytica Chimica Acta*, 502, 173-177.
- Grandjean P., Weihe P., Jorgensen P.J.** (1994). Impact of maternal seafood diet on fetal exposure to mercury, selenium and lead, *Arch Environ Health*, 51, 389-394.
- Gualtieri, M., Bastide, L., Villain-Guillot, P., Michaux-Charachon, S., Latouche, J., Leonetti, J. P.** (2006). In vitro activity of a new antibacterial rhodanine derivative against *Staphylococcus epidermidis* biofilms, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 58, 778-783.
- Gündüz, T.** (2008). *Çevre Kimyası*, 1. Baskı, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Holliday, S., Ashraf, R. S., Nielsen, C. B., Kirkus, M., Röhr, J. A., Tan, C. H., Collado-Fregoso, E, Knall, A. C., Durrant, J. R., Nelson, J., McCulloch, I.** (2015). A Rhodanine Flanked Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 898-904.
- Komaromy-Hiller, G., Calkins, N., Wandruszka, R.** (1996). Changes in polarity and aggregation number upon clouding of a nonionic detergent: effect of ionic surfactants and sodium chloride, *Langmuir*, 12, 916-920.
- Lemos S. S., Martins D. U., Deflon V. M., Elena J.** (2009). Cationic and neutral phenylmercury(II) complexes with heterocyclic thione ligands. X-ray structures of

[HgPh(dmpymtH)][BF<sub>4</sub>] · H<sub>2</sub>O and [{"HgPh"}<sub>2</sub>(l-dtu)], *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 253-258.

**Li, Z., He, G., Wan, X., Liu, Y., Zhou, J., Long, G., Zuo, Y., Zhang, M., Chen, Y.** (2012). Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%, *Adv. Energy Mater.*, 2, 74-77.

**Marinado, T., Hagberg, D. P., Hedlund, M., Edvinsson, T., Johansson, E. M. J., Boschloo, G., Rensmo, H., Brinck, T., Sun, L., Hagfeldt, A.** (2009). Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 133-141.

**Mashhadizadeh, M.H., Moatafavi, A., Allah-Abadi, H., Zadmehr, M.R.** (2004). Flame atomic absorption spectrometric determination of ultra traces of thallium(I) ion after solid phase extraction by octadecyl silica membrane disk modified by a new Schiff base, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25, 1309-1315.

**Meira, L. A., Dias, F. S.** (2017). Application of constrained mixture design and Doehlert matrix in the optimization of dispersive liquid-liquid microextraction assisted by ultrasound for preconcentration and determination of cadmium in sediment and water samples by FAAS, *Microchemical Journal*, 130, 56-63.

**Moghadam, M. R., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H.** (2011). Speciation and determination of ultra trace amounts of chromium by solidified floating organic drop microextraction (SFODME) and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal Hazardous Materials*, 186, 169-74.

**Nalbant, M., Gökkaya, H., Sur, G.** (2007). Application of Taguchi method in the optimization of cutting parameters for surface roughness in turning, *Materials & Design*, 28, 1379-1385.

**Niazi, A., Momeni-Isfahani, T., Ahmari, Z.** (2009). Spectrophotometric determination of mercury in water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-114, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1200-1203.

**Oehmen, A., Vergel, D., Fradinho, J.** (2013). Mercury Removal from water streams through the ion Exchange Membrane Bioreactor Concept, *Journal of Hazardous Materials, Portugal*, 264, 65-70.

**Ojeda C. B., Rojas F. S.** (2009). Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview, *Anal. Bioanal. Chem.*, 394, 759-782.

- Paleologos E. K., Giokas D. L., Karayannis M. I.** (2005). Micelle-mediated separation and cloud-point extraction, *Trend. Analyt. Chem.*, 24, 426-436.
- Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.** (2013). Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review, *Talanta*, 110, 202-228.
- Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., Kiasat, A. R., Yahyavi, H.** (2010). Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent, *Microchim Acta*, 170, 135-140.
- Ross, P. J.** (1989). Taguchi techniques for quality engineering, loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design, McGraw-Hill International Book Company, ISBN 0-07-053866-2, 1-66, 167-202.
- Shah, A.Q., Kazi, T.G., Baig, J.A., Afridi, H.I., Kandhro, G.A., Arain, M.B., Kolachi, N.F., Wadhwa, S.K.** (2010). Total mercury determination in different tissues of broiler chicken by using cloud point extraction and cold vapor atomic absorption spectrometry, *Food and Chemical Toxicology*, 48, 65-69.
- Shoae, H., Roshdi, M., Khanlarzadeh, N., Beiraghi, A.** (2012). Simultaneous preconcentration of copper and mercury in water samples by cloud point extraction and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 70-75.
- Solmaz, R.** (2014). Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine, *Corrosion Science*, 79, 169-176.
- Stresty, T.V.S., Madhava Rao, K.V.** (1999). Ultrastructural alterations in response to zinc and nickel stress in the root cell of pigeonpea, *Environmental and Experimental Botany, India*, 11, 3-13.
- Taguchi, G.** (1987). System of Experimental Design. Quality Resources: 1.
- Taher, M. A., Jandaghi, N., Fazelirad, H., Ashkenani, H.** (2014). Application of nanoclay for preconcentration of ultra trace amounts of palladium in environmental samples prior to its determination by ETAAS, *Environ Monit Assess*, 186, 1987-1997.
- Wade, L.G.** (2002). Organic Chemistry, Whitman College, *New Jersey*, 1168-1169.
- Willie, L. H., Pramauro, E.** (1993). A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24, 133-177.



- Xu, L. L., Zheng, C. J., Sun, L. P., Miao, J., Piao, H. R.** (2012). Synthesis of novel 1,3-diaryl pyrazole derivatives bearing rhodanine-3-fatty acid moieties as potential antibacterial agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 48, 174-178.
- Yang, W. H., Tarng, Y. S.** (1998). Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method, *Journal of Materials Processing Technology*, 84, 122-129.
- Yıldız, D.** (2011). Bazı Metal iyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilerek AAS ile tayini ve Analiz Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu, *Doktora Tezi*.
- Yuan, C. G., Liang, P., Zhang, Y. Y.** (2011). Determination of trace silver in environmental samples by room temperature ionic liquid-based preconcentration and flame atomic absorption spectrometry, *Microchim Acta*, 175, 333-339.
- Zaki M. T. M., Abdel-Rahman R. M., El-Sayed A. Y.** (1995). Use of arylidenerhodanines for the determination of Cu( II) , Hg(II) and CN<sup>-</sup>, *Analytica Chimica Acta*, 307, 127-138.

## ÖZGEÇMİŞ



### **Kişisel bilgiler**

Adı Soyadı

Derya MİŞE

Doğum Yeri ve Tarihi

MALATYA, 24.04.1988

Yabancı Dil

İngilizce

E-posta Adresi

[yabasderya@gmail.com](mailto:yabasderya@gmail.com)

### **Eğitim Bilgileri**

Derya MİŞE, ilk, orta ve lise öğrenimlerini Malatya’da tamamladı. 2005-2006 Eğitim-Öğretim yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında bu bölümden bölüm ikincisi olarak mezun oldu. 2012-2013 Eğitim-Öğretim yılında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı ve çalışmalarına devam etmektedir. İş Sağlığı ve Güvenliği C Sınıfı Uzmanlığı ve Daimi Nezaretçi belgelerine sahiptir.