



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

NANOPARÇACIK-ESASLI MODİFİYE ELEKTROTLARLA  
ENERJETİK MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

Şener SAĞLAM

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK


II. DANIŞMAN  
Doç. Dr. Ayşem ARDA

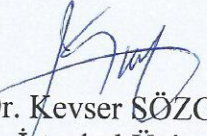
Kasım, 2017

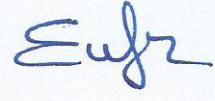
İSTANBUL

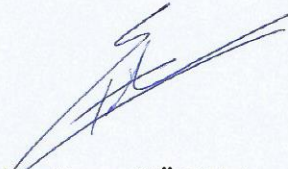
Bu çalışma, 21.11.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

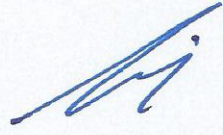
**Tez Jürisi**

  
Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Kevser SÖZGEN BAŞKAN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Esmâ SEZER  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

  
Prof. Dr. Esmâ TÜTEM  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

  
Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 23319 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca değerli vaktini ayırıp, bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, her türlü kaynağını, ilgisini, desteğini ve yardımlarını benden esirgemeyen, çalışmalarımda beni her zaman teşvik eden, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK'a,

Doktora eğitimimin tüm aşamalarında bana her türlü konuda destek olan, tez çalışmamda beni yönlendirip birikimleriyle bana yol gösteren, hem iyi hemde kötü günümde beni yalnız bırakmayan, kıymetli hocam Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya ve eşi Deniz ARDA'ya,

Bilimsel kariyerimin her aşamasında deneyimlerini benimle paylaşan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Erol ERÇAĞ'a,

Doktora eğitimim boyunca bilgisi, yardımları ve desteğiyle hep yanımda olan sevgili hocalarım Prof. Dr. Esmâ SEZER ve Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na,

Tez çalışmamda kullandığım tüm patlayıcı madde örnekleri için Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'na,

Bugüne kadar çalışmalarımı yürüttüğüm tüm grup arkadaşlarıma ve değerli arkadaşım Ar. Gör. Dr. Ziya CAN'a, Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma her türlü desteklerinden ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca vermiş oldukları maddi ve manevi destekle bu aşamaya gelmemde büyük emekleri olan annem Hanife SAĞLAM'a, rahmetli babam Şenol SAĞLAM'a, kardeşim Hakan SAĞLAM'a çok teşekkür ederim. İlk günden beri göstermiş olduğu sabır ve destek için sevgili eşim Sevilay DEMİR SAĞLAM'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Kasım 2017

Şener SAĞLAM

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	x
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xv
ÖZET .....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR.....</b>	<b>3</b>
2.1.PATLAYICI (ENERJETİK) MADDELER.....	3
2.1.1.Patlayıcıların Sınıflandırılması .....	3
2.2. TEZ KAPSAMINDA ANALİZ METODU GELİŞTİRİLEN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	7
2.2.1. TNT'nin Genel Özellikleri .....	7
2.2.2. DNT'nin Genel Özellikleri.....	8
2.2.3. Tetril'in Genel Özellikleri .....	8
2.2.4. RDX'in Genel Özellikleri.....	9
2.2.4. HMX'in Genel Özellikleri.....	10
2.3. MOLEKÜLER HAFIZALI POLİMERLER.....	11
2.4. NANOPARTİKÜLLER .....	14
2.5. ENERJETİK MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ.....	15
2.5.1. Spektroskopik Yöntemler .....	15
2.5.2. Kromatografik Yöntemler .....	18
2.5.3. Voltametik Yöntemler.....	20
2.6. NİTROAROMATİK VE NİTRAMİN TİPİ ENERJETİK MADDELERİN ANALİZLERİ İÇİN GELİŞTİRİLEN SENSÖR ÇALIŞMA ELEKTROTLARI VE VOLTAMETRİK YÖNTEMLER .....	24
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>26</b>
3.1.KULLANILAN CİHAZLAR.....	26
3.2. KİMYASAL MADDELER .....	26

3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....	27
3.3.1. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Yapımında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	27
3.3.1.1. <i>o</i> -fenilendiamin-Anilin Monomer Karışımı Çözeltisinin Hazırlanması .....	27
3.3.1.2. Monomer İçermeyen Çözeltinin Hazırlanması.....	27
3.3.1.3. Altın Çözeltisinin Hazırlanması.....	27
3.3.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Yapımında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	28
3.3.2.1. Karbazol-Anilin-Enerjetik Madde Karışımı Çözeltisinin Hazırlanması .....	28
3.3.2.2. Monomer İçermeyen Çözeltinin Hazırlanması.....	28
3.3.2.3. Altın Çözeltisinin Hazırlanması.....	28
3.4. GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLERİN OPTİMİZASYONU .....	28
3.4.1. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Geliştirilen CV Yönteminin Optimizasyonu .....	28
3.4.2. Geliştirilen GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Karakterizasyonu .....	36
3.4.3. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Geliştirilen SWV Yönteminin Optimizasyonu .....	38
3.4.4. Geliştirilen Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Karakterizasyonu .....	43
3.5. GELİŞTİRİLEN VOLTAMETRİK YÖNTEMLERİN UYGULANMASI .....	44
3.5.1. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayini .....	44
3.5.1.1. Enerjetik Maddelerin Analizi.....	45
3.5.1.2. TNT'nin Voltametik Analizi.....	45
3.5.1.3. DNT'nin Voltametik Analizi.....	45
3.5.1.4. Tetril'in Voltametik Analizi.....	45
3.5.1.5. RDX'in Voltametik Analizi.....	45
3.5.1.6. HMX'in Voltametik Analizi .....	46
3.5.2. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yönteminin Sentetik ve Gerçek Patlayıcı Karışımlarına Uygulanması .....	46
3.5.2.1. Geliştirilen CV Yönteminin Sentetik Karışımlara Uygulanması .....	46
3.5.2.2. Geliştirilen CV Yönteminin Gerçek Örnek Karışımlarına Uygulanması .....	46
3.5.2.3. Geliştirilen CV Yönteminin Yanma Sonrası Enerjetik Madde Kalıntılarına Uygulanması .....	47

3.5.3. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Yaygın Toprak İyonlarının Girişim Etkisinin İncelenmesi .....	47
3.5.4. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayini .....	47
3.5.4.1. Enerjetik Maddelerin Analizi.....	47
3.5.4.2. TNT'nin Voltametrik Analizi.....	48
3.5.4.3. DNT'nin Voltametrik Analizi.....	48
3.5.4.4. RDX'in Voltametrik Analizi.....	48
3.5.4.5. HMX'in Voltametrik Analizi.....	48
3.5.5. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yönteminin Sentetik, Gerçek ve Kirletilmiş Killi Topraklardaki Enerjetik Madde Karışımlarına Uygulanması.....	49
3.5.5.1. Geliştirilen SWV Yönteminin Sentetik Karışımlara Uygulanması.....	49
3.5.5.2. Geliştirilen SWV Yönteminin Gerçek Örnek Karışımlara Uygulanması.....	49
3.5.5.3. Geliştirilen SWV Yönteminin Enerjetik Maddelerle Kirletilmiş Killi Topraklara Uygulanması.....	50
3.5.6. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Çeşitli Elektroaktif Kimyasal Maddelerin Girişim Etkisinin İncelenmesi .....	50
3.6. GC-MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDELERİN VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ .....	51
3.6.1. GC-MS Yöntemi ile TNT Tayini .....	51
3.6.2. GC-MS Yöntemi ile DNT Tayini.....	51
3.6.3. GC-MS Yöntemi ile Yanma Sonrası Kalıntı Tayini .....	51
3.7. MS/MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDE VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ.....	52
3.7.1. MS/MS Yöntemi ile TNT Tayini .....	52
3.7.2. MS/MS Yöntemi ile RDX Tayini.....	52
3.7.3. MS/MS Yöntemi ile Kirletilmiş Killi Topraklardan Enerjetik Madde Karışımı Tayini.....	52
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>53</b>
4.1. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLEN CV YÖNTEMİNİN ENERJETİK MADDELERE UYGULANMASI.....	53
4.1.1. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodun Hazırlanması .....	53
4.1.1.1. <i>o</i> -PDA-ANI Monomer Karışımının Elektrokimyasal Polimerizasyonu.....	53
4.1.1.2. GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI) Polimer Kaplı Modifiye Elektrodun Kararlılık Kontrolü.....	54

4.1.1.3. GC/P(o-PDA-co-ANI) Modifiye Çalışma Elektrodunun Yüzeyinin AuNP'ler ile Modifikasyonu .....	55
4.1.2. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları .....	56
4.1.2.1. TNT Tayini .....	56
4.1.2.2. DNT Tayini .....	59
4.1.2.3. Tetril Tayini .....	61
4.1.2.4. RDX ve HMX Tayinleri .....	63
4.2. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK GELİŞTİRİLEN CV YÖNTEMİ İLE SENTETİK, GERÇEK VE YANMA SONRASI ENERJETİK MADDE KARIŞIMI KALINTILARININ TAYİNİ .....	64
4.2.1. Geliştirilen CV Yöntemi ile Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini .....	64
4.2.2. Geliştirilen CV Yöntemi ile Gerçek Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini .....	67
4.2.3. Geliştirilen CV Yöntemi ile Yanma Sonrası Enerjetik Madde Kalıntılarının Tayini .....	67
4.3. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK YAYGIN TOPRAK İYONLARI VARLIĞINDA GERİ KAZANIM .....	68
4.4. GC-MS YÖNTEMİ İLE PATLAYICI MADDELERİN VE GERÇEK PATLAYICI KARIŞIMLARININ TAYİNİ .....	68
4.4.1. TNT Tayini .....	68
4.4.2. DNT Tayini .....	69
4.4.3. Yanma Sonrası Toprak Örneği Kalıntılarının Tayini .....	70
4.5. YANMA SONRASI KALINTI ÖRNEKLERİNİN TNT VE DNT MİKTAR ANALİZLERİNDE CV VE GC-MS YÖNTEMLERİYLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN KIYASLANMASI .....	70
4.5.1. t- Testi .....	70
4.5.2. F- Testi .....	71
4.6. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLEN SWV YÖNTEMİNİN ENERJETİK MADDELERE UYGULANMASI .....	71
4.6.1. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması .....	71
4.6.1.1. Cz-ANI-Enerjetik Madde Karışımının Elektrokimyasal Polimerizasyonu .....	72
4.6.1.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) Modifiye Elektrodun Kararlılık Kontrolü .....	73
4.6.1.3. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) Modifiye Çalışma Elektrodunun Yüzeyinin AuNP'ler ile Modifikasyonu .....	73



4.6.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları .....	74
4.6.2.1. TNT Tayini .....	74
4.6.2.2. DNT Tayini .....	76
4.6.2.3. RDX Tayini .....	78
4.6.2.4. HMX Tayini .....	80
4.7. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK GELİŞTİRİLEN SWV YÖNTEMİ İLE SENTETİK, GERÇEK VE KİRLLETİLMİŞ KİLLİ TOPRAKLARDA ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ .....	82
4.7.1. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini .....	82
4.7.2. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Gerçek Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini .....	85
4.7.3. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Kirletilmiş Killi Toprak Örneklerinde Enerjetik Madde Tayini .....	85
4.8. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK ÇEŞİTLİ ELEKTROAKTİF KİMYASAL MADDELERİN VARLIĞINDA GERİ KAZANIM .....	85
4.9. MS/MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDELERİN VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ .....	86
4.9.1. TNT Tayini .....	86
4.9.2. RDX Tayini .....	87
4.9.3. Kirletilmiş Killi Topraklar Örneklerinde Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları .....	88
4.10. KİRLLETİLMİŞ KİLLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ TNT VE RDX MİKTAR ANALİZİNDE SWV VE MS/MS YÖNTEMLERİYLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN KIYASLANMASI.....	88
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>89</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>100</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>108</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1: Moleküler hafızalandırma işleminin şeması. ....	11
Şekil 2.2: Kovalent hafızalandırma yönteminin genel şeması. ....	13
Şekil 2.3: Kovalent olmayan hafızalandırma yönteminin genel şeması. ....	13
Şekil 2.4: TNT hafızalı moleküler hafızalı polimer üretim şeması. ....	22
Şekil 2.5: <i>o</i> -fenilendiamin ve Anilin'in yapısal formülleri. ....	24
Şekil 2.6: Karbazol'ün yapısal formülü. ....	25
Şekil 3.1: GC/P- <i>o</i> -PDA modifiye çalışma elektrodu ile yapılan 10-30 mg L <sup>-1</sup> derişimlerindeki TNT voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramları. ....	30
Şekil 3.2: GC/P-ANI modifiye çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik ölçümler sonucunda 20 ve 40 mg L <sup>-1</sup> derişimlerindeki TNT voltamogramları. ....	32
Şekil 3.3: Hekzan ve dioksan/metanol (9/1) çözücü ve çözücü karışımlarında hazırlanmış 10 mg L <sup>-1</sup> TNT'nin voltamogramları. ....	34
Şekil 3.4: Asetonitril/su (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış 10 mg L <sup>-1</sup> TNT'nin voltamogramları. ....	34
Şekil 3.5: Asetonitril/metanol (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış 10 mg L <sup>-1</sup> TNT'nin voltamogramları. ....	35
Şekil 3.6: Diklorometan (DCM) çözücüsüyle hazırlanmış 5 mg L <sup>-1</sup> TNT, 10 mg L <sup>-1</sup> TNT ve 15 mg L <sup>-1</sup> TNT'nin voltamogramları. ....	35
Şekil 3.7: Monomersiz çözelti ortamında Potentiostat EIS metodu kullanılarak GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI) ve GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrotların empedans ölçümleri. ....	36
Şekil 3.8: GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin SEM görüntüsü. ....	37
Şekil 3.9: GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodunun yüzeyindeki AuNP'lerin SEM görüntüsü. ....	37
Şekil 3.10: Kopolimer sentezi ve elektrot yüzeyinde oksidasyon ile elde edilen P[NVCz-co-AAm] kopolimerinin iletken formu. ....	41

<b>Şekil 3.11:</b> GC/P(NVCz-co-AAm) modifiye çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik ölçümler sonucunda 10-40 mg L <sup>-1</sup> derişimlerdeki TNT voltamogramları. ....	42
<b>Şekil 3.12:</b> Monomersiz çözelti ortamında Potentiostat EIS metodu kullanılarak TNT-Hafızalı GC/P(Cz-co-ANİ) ve TNT-Hafızalı GC/P(Cz-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrotların empedans ölçümleri. ....	43
<b>Şekil 3.13:</b> TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANİ) modifiye çalışma elektrodu yüzeyinin SEM görüntüsü. ....	44
<b>Şekil 3.14:</b> TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu yüzeyindeki AuNP'lerin SEM görüntüsü. ....	44
<b>Şekil 4.1:</b> <i>o</i> -PDA-ANİ (2,5×10 <sup>-2</sup> M - 1×10 <sup>-2</sup> M) monomer karışımının polimerizasyon sırasında elde edilen döngüsel voltamogramları. ....	53
<b>Şekil 4.2:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ) kaplı camı karbon elektrodun kararlılık kontrolünün voltamogramları. ....	55
<b>Şekil 4.3:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ) modifiye çalışma elektrodu üzerine AuNP biriktirme voltamogramları. ....	56
<b>Şekil 4.4:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 2,5-40 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında TNT voltamogramları. ....	57
<b>Şekil 4.5:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 2-40 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında DNT voltamogramları. ....	59
<b>Şekil 4.6:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 5-100 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında Tetril voltamogramları. ....	61
<b>Şekil 4.7:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 30 mg L <sup>-1</sup> RDX ve 30 mg L <sup>-1</sup> HMX voltamogramları. ....	63
<b>Şekil 4.8:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen 30 mg L <sup>-1</sup> RDX, 30 mg L <sup>-1</sup> HMX, 30 mg L <sup>-1</sup> TNT ve 30 mg L <sup>-1</sup> TNT + 30 mg L <sup>-1</sup> RDX + 30 mg L <sup>-1</sup> HMX'in voltamogramları. ....	64
<b>Şekil 4.9:</b> Geliştirilen voltametrik yöntem kullanılarak GC elektrot ile 10-50 mg L <sup>-1</sup> TNT voltamogramları. ....	65
<b>Şekil 4.10:</b> Geliştirilen voltametrik yöntem kullanılarak GC elektrot ile 10-50 mg L <sup>-1</sup> DNT voltamogramları. ....	66
<b>Şekil 4.11:</b> GC/P( <i>o</i> -PDA-co-ANİ)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 15 mg L <sup>-1</sup> TNT, 35 mg L <sup>-1</sup> HMX, 50 mg L <sup>-1</sup> Oktol(15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 35 mg L <sup>-1</sup> HMX), 20 mg L <sup>-1</sup> TNT, 30 mg L <sup>-1</sup> RDX ve 50 mg L <sup>-1</sup> Kompozit B(19,5 mg L <sup>-1</sup> TNT + 30 mg L <sup>-1</sup> RDX)'in voltamogramları. ....	67
<b>Şekil 4.12:</b> TNT+DNT karışımının GC-MS kromatogramı. ....	70

<b>Şekil 4.13:</b> Cz-ANI-TNT ( $2 \times 10^{-2} \text{ M} - 10^{-2} \text{ M} - 100 \text{ mg L}^{-1}$ TNT) monomer karışımının polimerizasyon voltamogramları.....	72
<b>Şekil 4.14:</b> TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun kararlılık kontrolü voltamogramları.....	73
<b>Şekil 4.15:</b> TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 100-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığındaki TNT voltamogramları.....	74
<b>Şekil 4.16:</b> GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 10-50 $\text{mg L}^{-1}$ derişim aralığındaki TNT voltamogramları.....	76
<b>Şekil 4.17:</b> DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 100-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığındaki DNT voltamogramları.....	77
<b>Şekil 4.18:</b> RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 50-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığındaki RDX voltamogramları.....	78
<b>Şekil 4.19:</b> HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> elektrot ile 50-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığındaki HMX voltamogramları.....	80
<b>Şekil 5.1:</b> Olası P[o-PDA-co-ANI] Kopolimer Yapısı.....	92
<b>Şekil 5.2:</b> Geliştirilen ilk voltametrik yöntemin grafiksel özeti.....	92
<b>Şekil 5.3:</b> GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> ve GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının monomer içermeyen 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sulu çözelti ortamındaki 2. döngülerinin voltamogramları.....	93
<b>Şekil 5.4:</b> Olası P[Cz-co-ANI] Kopolimer Yapısı.....	95
<b>Şekil 5.5:</b> Geliştirilen ikinci voltametrik yöntemin grafiksel özeti.....	96
<b>Şekil 5.6:</b> TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au <sub>nano</sub> ve TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının monomer içermeyen 0,1 M TEAP sulu çözelti ortamındaki 2. döngülerinin voltamogramları.....	97

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 2.1:</b> Bazı patlayıcı maddelerin isimleri, kısaltmaları, yapısal formülü ve sınıfı. ....	6
<b>Tablo 2.2:</b> TNT'nin kimyasal özellikleri. ....	7
<b>Tablo 2.3:</b> DNT'nin kimyasal özellikleri. ....	8
<b>Tablo 2.4:</b> Tetril'in kimyasal özellikleri. ....	9
<b>Tablo 2.5:</b> RDX'in kimyasal özellikleri. ....	10
<b>Tablo 2.6:</b> HMX'in kimyasal özellikleri. ....	10
<b>Tablo 4.1:</b> 2,5-40 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış TNT çözeltileri için -0,9 V'taki akım değerleri. ....	58
<b>Tablo 4.2:</b> 2-40 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için -0,88 V'taki akım değerleri. ....	60
<b>Tablo 4.3:</b> 5-100 mg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış tetril çözeltileri için -0,74 V'taki akım değerleri. ....	62
<b>Tablo 4.4:</b> TNT örneklerinin GC-MS yöntemi ile elde edilen pik alanları. ....	69
<b>Tablo 4.5:</b> DNT örneklerinin GC-MS yöntemi ile elde edilen pik alanları. ....	69
<b>Tablo 4.6:</b> Yanma Sonrası Kalıntı Örneklerinin TNT ve DNT Miktar Analizlerinde CV ve GC-MS Yöntemleriyle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması. ....	71
<b>Tablo 4.7:</b> 100-1000 µg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış TNT çözeltileri için -1,0 V'taki akım değerleri. ....	75
<b>Tablo 4.8:</b> 100-1000 µg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için -1,0 V'taki akım değerleri. ....	77
<b>Tablo 4.9:</b> 50-1000 µg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış RDX çözeltileri için -1,03 V'taki akım değerleri. ....	79
<b>Tablo 4.10:</b> 50-1000 µg L <sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış HMX çözeltileri için -1,05 V'taki akım değerleri. ....	81
<b>Tablo 4.11:</b> Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından TNT'nin % Geri Kazanım Değerleri. ....	82

<b>Tablo 4.12:</b> Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından DNT'nin % Geri Kazanım Değerleri.....	83
<b>Tablo 4.13:</b> Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından RDX'nin % Geri Kazanım Değerleri.....	84
<b>Tablo 4.14:</b> Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından HMX'nin % Geri Kazanım Değerleri.....	84
<b>Tablo 4.15:</b> Çeşitli elektroaktif bileşiklerin varlığında enerjetik maddelerin % geri kazanım değerleri.....	86
<b>Tablo 4.16:</b> TNT örneklerinin MS/MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.....	87
<b>Tablo 4.17:</b> RDX örneklerinin MS/MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.....	87
<b>Tablo 4.18:</b> Kirlenmiş Killi Toprak Örnekleri İçerisindeki TNT ve RDX Miktar Analizinde SWV ve MS/MS Yöntemleriyle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması.....	88
<b>Tablo 5.1:</b> TNT, DNT, Tetryl, RDX ve HMX'in indirgenme reaksiyonları.....	90

## SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

**Simgeler**                      **Açıklama**

**Kısaltmalar**                      **Açıklama**

<b>AAm</b>	: Akrilamid
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>AIBN</b>	: 2,2'- azobisisolbütülnitril
<b>ANİ</b>	: Anilin
<b>AuNP</b>	: Altın nanopartikül
<b>CP</b>	: Karbon pasta
<b>CTAB</b>	: Setil trimetil amonyum bromür
<b>CV</b>	: Döngüsel Voltametri
<b>Cz</b>	: Karbazol
<b>DCHA</b>	: Disikloheksilamin
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DESI</b>	: Desorpsiyon elektrosprey iyonizasyon
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>DNB</b>	: Dinitrobenzen
<b>DNT</b>	: 2,4- Dinitrotoluen
<b>DPV</b>	: Diferansiyel puls voltametrisi
<b>ECD</b>	: Elektron Yakalama Dedektörü
<b>EDMA</b>	: Etilen glikol dimetakrilat
<b>GC</b>	: Gaz kromatografisi
<b>GCE</b>	: Camsı karbon elektrot
<b>GF-PET</b>	: Cam fiber-polyester
<b>GLC</b>	: Gaz-sıvı kromatografisi
<b>GN</b>	: Grafen
<b>HMX</b>	: 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan
<b>IBMK</b>	: İzobütilmetilketon
<b>IMS</b>	: İyon mobilite spektrometri
<b>MIP</b>	: Moleküler hafızalı polimer

<b>NB</b>	: Nitrobenzen
<b>NP</b>	: Nanoparçacık
<b>NVCz</b>	: N-Vinil karbazol
<b>o-PDA</b>	: o-fenilendiamin
<b>PA</b>	: Pikrik asit
<b>PETN</b>	: Pentaeritritol tetranitrat
<b>PGC</b>	: Gözenekli grafit karbon
<b>p-PDA</b>	: p-fenilendiamin
<b>PVC</b>	: Polivinil klorür
<b>RDX</b>	: 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan
<b>RSD</b>	: Rölative (bağıl) standart sapma
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>SERS</b>	: Yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisi
<b>SESI</b>	: İkincil elektrosprey iyonlaştırma
<b>SPME</b>	: Katı faz mikro ekstraksiyon
<b>SWV</b>	: Kare dalga voltametri
<b>TBABr</b>	: Tetrabütülamonyum bromür
<b>TEAP</b>	: Tetraetilamonyum perklorat
<b>Tetril</b>	: 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin
<b>THF</b>	: Tetrahidrofuran
<b>TNB</b>	: Trinitrobenzen
<b>TNT</b>	: 2,4,6- Trinitrotoluen



## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### NANOPARÇACIK-ESASLI MODİFİYE ELEKTROTLARLA ENERJETİK MADDELERİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

Şener SAĞLAM

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK

II. Danışman : Doç. Dr. Ayşem ARDA

Enerjetik maddelerin kirlenmiş topraklarda ve iyileştirilecek askeri alanlarda heterojen bir şekilde dağılmış olması, kirliliğin doğasını ve dağılımını belirlemede saha analiz tekniklerini son derece önemli ve değerli kılmaktadır. Eser miktardaki patlayıcıların tespiti/tayini için oldukça karmaşık iyon mobilite spektrometri (IMS) ve kütle spektrometrisi (MS) ile donatılmış gaz-sıvı kromatografisi (GLC) dahil güncel teknikler bulunmakla beraber; bu cihazların çoğu pahalı, kalifiye personel ve zaman alıcı işlemler gerektirir. Bu tekniklerden daha düşük maliyetli bir seçenek olan voltametrik tekniklerin avantajları fazladır. Bu bağlamda tez kapsamında nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin tayinine olanak verecek duyarlı ve seçimli iki voltametrik yöntem ve iki sensör elektrot geliştirildi.

Geliştirilen ilk voltametrik yöntemde öncelikle camı karbon çalışma elektrodunun yüzeyi *o*-fenilendiamin(*o*-PDA)-anilin(ANİ) kopolimeriyle kaplanıp ardından altın nanoparçacıklarla modifiye edildi. Geliştirilen döngüsel voltametri(CV) yönteminde; GC/P(*o*-PDA-co-ANİ)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot çalışma elektrodu, Ag/AgCl elektrot referans ve Pt elektrot karşıt elektrot olarak kullanıldı. GC/P(*o*-PDA-co-ANİ)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu nitroaromatik enerjetik maddelerin tayini için sensör elektrot olarak kullanıldı. TNT, DNT ve Tetril'nin redüksiyon potansiyelleri tespit edildi. CV çalışmaları TNT için 2,5 – 40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında, DNT için 2 – 40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında ve tetril için 5 – 100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında yapıldı. Karakteristik pik potansiyelleri TNT için -0,56 V, -0,75 V ve -0,90 V, DNT için -0,71 V ve -0,88 V ve tetril için -0,41 V, -0,57 V ve -0,74 V olarak bulundu. TNT

tayini için (-0,90 V potansiyelde) lineer çalışma grafiği:  $I = 0,48 C_{TNT} + 15,41$  ( $r = 0,999$ ), DNT tayini için (-0,88 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 0,7 C_{DNT} + 16,51$  ( $r = 0,998$ ), Tetril için (-0,74 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 0,21 C_{Tetril} + 14,06$  ( $r = 0,997$ ) şeklinde elde edildi. Burada I: A cinsinden akım şiddeti, C ise  $mg L^{-1}$  cinsinden derişimdir. Belirtme sınırı (LOD) TNT için  $2,1 mg L^{-1}$ , DNT için  $1,3 mg L^{-1}$  ve tetril için  $3,8 mg L^{-1}$ 'dir. Geliştirilen modifiye elektrot kullanılarak yanma sonrası TNT ve DNT karışımlarının ayrımı yapılamadı. GC elektrot kullanılarak TNT ve DNT karışımlarda çoklu lineer regrasyon yöntemiyle miktar tayini yapıldı. Geliştirilen CV yöntemi GC-MS referans metoduna karşı istatistiksel olarak kıyaslandı.

Geliştirilen ikinci voltametrik yöntemde camısı karbon çalışma elektrodunun yüzeyi enerjetik madde ile hafızalandırılmış karbazol(Cz)-anilin kopolimeriyle kaplanıp ardından altın nanoparçacıklarla modifiye edildi. Geliştirilen kare dalga voltametri (SWV) yönteminde; moleküler hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot çalışma elektrodu, Ag/AgCl elektrot referans ve Pt elektrot karşıt elektrot olarak kullanıldı. TNT tayini için TNT hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot, DNT tayini için DNT hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot, RDX tayini için RDX hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot ve HMX tayini için HMX hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye elektrot sensör elektrodu olarak kullanıldı. TNT, DNT, RDX ve HMX için redüksiyon potansiyelleri tespit edildi. SWV çalışmaları TNT ve DNT için  $100 - 1000 \mu g L^{-1}$  derişim aralığında, RDX ve HMX için  $50 - 1000 \mu g L^{-1}$  derişim aralığında uygulandı. Redüksiyon potansiyelleri TNT ve DNT için -1,0 V, RDX için -1,03 V ve HMX için -1,05 V olarak bulundu. TNT için (-1,0 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 6,1 \times 10^{-3} C_{TNT} + 4,56$  ( $r = 0,997$ ), DNT için (-1,0 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 5,2 \times 10^{-3} C_{DNT} + 6,40$  ( $r = 0,996$ ), RDX için (-1,03 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 7,9 \times 10^{-3} C_{RDX} + 3,23$  ( $r = 0,996$ ) ve HMX için (-1,05 V) lineer çalışma grafiği:  $I = 5,1 \times 10^{-3} C_{HMX} + 4,16$  ( $r = 0,997$ ) olarak bulundu. Burada I: A cinsinden akım şiddeti, C ise  $\mu g L^{-1}$  cinsinden derişimdir. Belirtme sınırı (LOD) TNT için  $25 \mu g L^{-1}$ , DNT için  $30 \mu g L^{-1}$ , RDX ve HMX için  $10 \mu g L^{-1}$ 'dir. Geliştirilen moleküler hafızalı elektrotlar ayrı ayrı kullanılarak enerjetik madde karışımlarında tayinler gerçekleştirildi. Ayrıca aynı yöntem kullanılarak kirletilmiş killi toprak örneklerinde TNT ve RDX karışımlarının ayrımı gerçekleştirilip miktar tayini yapıldı. Geliştirilen SWV yöntemi MS/MS referans metoduna karşı istatistiksel olarak kıyaslandı. Geliştirilen voltametrik tayin yöntemlerinin, nitroaromatik ve nitramin enerjetik maddeleri içeren askeri cephanenin raf ömrünün tayin edilmesinde ve ayrıca toprakta kalıntı saptanmasında kullanışlı olabileceği düşünülmektedir.

Kasım 2017, 129 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Enerjetik maddeler, Nitroaromatik tayinleri, Altın nanoparçacıklar, Elektrokimyasal sensörler, Elektropolimerizasyon

## SUMMARY

### Ph.D. THESIS

#### ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ENERGETIC MATERIALS WITH NANOPARTICLE-BASED MODIFIED ELECTRODES

Şener SAĞLAM

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşem ARDA

The relatively heterogeneous distribution of explosives in contaminated and remediated land make field analysis techniques extremely important in exploring the nature and distribution of these contaminants. Although the highly sophisticated current techniques for detecting/quantifying trace explosives include ion mobility spectrometry(IMS) and gas-liquid chromatography (GLC) equipped with mass spectrometry (MS); most of these devices are expensive, and require qualified personnel and time-consuming procedures. The advantages of voltammetric techniques, which are a lower cost option than these techniques, are more numerous. Thus, the aim of this thesis is to develop two sensitive and selective analytical techniques and two sensor electrodes for the quantitative estimation of nitroaromatic and nitramine type energetic materials.

The surface of the glassy carbon electrode was coated with *o*-phenylenediamine(*o*-PDA)-aniline(ANI) copolymer, and then modified with gold nanoparticles for the first developed voltammetric method. In the developed CV method, GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode was used as the working electrode, Ag/AgCl as reference electrode and Pt electrode as counter electrode. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified working electrode was used as sensor electrode for determination of nitroaromatic energetic materials. Reduction peak potentials were determinate for TNT, DNT and Tetryl. CV was performed within 2.5-40 mg L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> concentration range for TNT, 2-40 mg L<sup>-1</sup> concentration range for DNT and 5-100 mg L<sup>-1</sup> concentration range for Tetryl. Characteristic peaks of TNT were found at -0.56 V, -0.75 V and -0.90 V potentials, DNT found at -0.71 V and -0.88 V potentials and Tetryl found at -0.41 V, -0.57 V and -0.74 V potentials. The linear calibration graph (at -0.9 V) for TNT determination:  $I = 0.48 C_{\text{TNT}} + 15.41$  ( $r = 0.999$ ), graph (at -0.88 V) for DNT determination:  $I = 0.70 C_{\text{DNT}} + 16.51$  ( $r = 0.998$ ), and graph (at -0.74 V) for tetryl determination:  $I = 0.21 C_{\text{Tetryl}} + 14.06$  ( $r = 0.997$ ) were obtained. Here, I is the current strength in Amp, and C is mg L<sup>-1</sup> concentration. Limit of detection (LOD) for TNT was 2.1 mg L<sup>-1</sup>, for DNT was 1.3 mg L<sup>-1</sup> and for tetryl was 3.8 mg L<sup>-1</sup>. Using developed modified electrode, it was not possible to distinguish TNT and DNT mixtures after combustion. Using GC electrode, TNT and DNT mixtures were quantitated by multiple linear regression method. The developed CV method was statistically validated against the standard GC/MS reference method.

Firstly glassy carbon electrode's surface was coated with energetic material imprinted carbazol(Cz)-aniline copolymer, and after this step was modified with gold nanoparticles in the second developed voltammetric method. In the developed square wave voltammetry (SWV) method, molecular memory-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode was used as the working electrode, Ag/AgCl as reference electrode and Pt electrode as counter electrode. TNT memory-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode for TNT determination, DNT memory-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode for DNT determination, RDX memory-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode for RDX determination and HMX memory-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modified electrode for HMX determination were used as sensor electrodes. Reduction peak potentials were determined for TNT, DNT, RDX and HMX. SWV was performed within 100-1000 µg L<sup>-1</sup> concentration range for TNT and DNT, 50-1000 µg L<sup>-1</sup> concentration range for RDX and HMX. Reduction potential of TNT and DNT was found at -1.0 V potential, RDX found at -1.03 V potential and HMX found at -1.05 V potential. The linear working graph (at -1.0 V) for TNT determination:  $I = 6.1 \times 10^{-3} C_{\text{TNT}} + 4.56$  ( $r = 0.997$ ), graph (at -1.0 V) for DNT determination:  $I = 5.2 \times 10^{-3} C_{\text{DNT}} + 6.40$  ( $r = 0.996$ ), calibration graph (at -1.03 V) for RDX determination:  $I = 7.9 \times 10^{-3} C_{\text{RDX}} + 3.23$  ( $r = 0.996$ ), and (at -1.05 V) for HMX determination:  $I = 5.1 \times 10^{-3} C_{\text{HMX}} + 4.16$  ( $r = 0.997$ ) were found. Here, I is the current strength in Amp, and C is µg L<sup>-1</sup> concentration. Limit of detection (LOD) for TNT was 25 µg L<sup>-1</sup>, for DNT was 30 µg L<sup>-1</sup> and for RDX and HMX were 10 µg L<sup>-1</sup>. The developed molecular memory electrodes were used separately and the determinations were made in energetic material mixtures. Using the same method, TNT and RDX mixtures were separated and quantitated in artificially contaminated clay soil samples. The developed SWV method was statistically validated against the standard MS/MS reference method. The developed voltammetric methods are thought to be useful for determining the shelf life of military ammunition containing nitroaromatic and nitramine energetic materials, and also for field detection of explosive residues.

November 2017, 129 pages.

**Keywords:** Energetic materials, Nitroaromatics determination, Gold nanoparticles, Electrochemical sensors, Electropolymerization

## 1. GİRİŞ

Enerjetik (patlayıcı) maddeler, kendiliğinden ilerleyen ekzotermik bir reaksiyonla çok hızlı bir bozunmaya uğrayabilen, açığa çıkan ısı ve reaksiyon ürünü gazlar nedeniyle çok yüksek bir basınç meydana getirebilen kimyasal bileşik veya karışımlardır [1]. Enerjetik madde ve enerjetik madde karışımlarının tayini son zamanlarda ülkelerin güvenliği için yükselen bir öncelik olmuştur. İyon mobilite spektrometrisi (IMS) ve gaz-sıvı kromatografisi (GLC) ile birleştirilmiş kütle spektrometrisi (MS) gibi oldukça karmaşık analitik teknikler enerjetik maddelerin tayini için kullanılmaktadır. Ancak bu teknikler oldukça yavaş, pahalı, kalifiye personel ve zaman alıcı prosedürler gerektirir. Ayrıca patlayıcı dışındaki kaynaklardan gelebilen katkı maddelerini veya safsızlıkları tayin etmesi gibi güçlükleri içermektedir [2]. Bu bakımdan voltametrik teknikler hızlı büyüyen sensör elektrot çalışmalarının yardımıyla yeterli seçicilik elde edildiğinde karmaşık yöntemlere göre çok daha ucuz ve cihazın taşınabilirliği bakımından alternatif olmaktadır [3].

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımın ölçülmesinden analit hakkında bilgi edinilen, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Elektrokimyasal çalışmalar elektrokimyasal hücre adı verilen elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği bir cam düzenekte yürütülür. Bu düzenekler; çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot gibi malzemelerin yanında voltametre adı verilen potansiyel ölçüm cihazı içerir. Cihazın kolay kullanılabilir olması, taşınabilir olması ve eser miktarda tayin yapılabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. Voltametrik çalışmaların verimliliği kullanılan çalışma elektroduna bağlıdır. Çalışma elektrodu olarak ise camsı karbon elektrot (GCE), platin (Pt) elektrot, altın (Au)/amalgam tipi elektrotlar ve karbon nanotüpler kullanılmaktadır [4]. Ayrıca çalışma elektrotları iletken polimerler ile modifiye edilerek enerjetik maddelere özgü sensör elektrotlar geliştirilmektedir.

Elektrokimyasal sensör elektrotlar, enerjetik maddelerin saha analizlerine olanak vererek bu alanda giderek artan ihtiyaçları karşılamak için iyi bir imkan sağlamaktadır. Nitro temelli patlayıcı maddelerin en karakteristik özelliği, indirgenebilir nitro gruplarına sahip olmaları sebebiyle enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayinine olanak vermeleridir [5-8].

Nitroaromatik ve nitromin tipi enerjetik maddelerin tayini için farklı elektrot kaplama malzemeleri kullanılmıştır. Enerjetik maddelerin civa film elektrotlarla [9-11], camsı karbon elektrotlarla [12,13] ve karbon fiber elektrotlarla [14-16] tayini yapılmıştır. Ayrıca yüzey hafızalı karbon elektrotlar kullanarak enerjetik maddelerin voltametrik tayini için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [6-12], [17-20].

Çalışma elektrotların yüzeyleri tayini yapılmak istenen fonksiyonel grupları kolay algılayabilmek için hafızalı polimerlerle modifiye edilmektedir. Bu modifikasyonlar sonucunda tayini yapılmak istenen maddeye özgü sensör elektrotlar geliştirilmektedir. Modifikasyonlarda elektrot yüzeyine kaplanan hafızalı polimerlerin kalınlığı oldukça önemlidir. Çünkü kalınlık arttığında tayin hassasiyeti düşmektedir. Ayrıca bu elektrotların yüzeyleri de nanoparçacıklarla (NP) modifiye edilebilmektedir. Nanoparçacıklar farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar yeni elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi için oldukça önemlidir [21]. Metalik ve yarı iletken nanoparçacıkların benzersiz elektronik ve optik özellikleri elektrokimyasal sensör alanına yeni boyutlar katmıştır [22].

Literatürde yapılan voltametrik çalışmalarda genellikle enerjetik maddelerden nitroaromatik enerjetik maddelerin tayini yapılmıştır. Fakat nitroaromatik enerjetik maddeler özellikle askeri patlayıcı karışımları olan oktol (% 30 TNT, % 70 HMX) ve kompozit B (% 39 TNT, % 60 RDX, % 1 vaks) gibi gerçek örneklerde nitramin tipi enerjetik maddelerle karışım halinde bulunmaktadır. Bu yüzden nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik madde karışımlarının tayini son derece önemlidir. Tez kapsamında yapılan çalışmaların amacı; nanoparçacık esaslı modifiye elektrotlar kullanarak nitroaromatik ve nitramin sınıfı enerjetik maddelerin miktar tayinine olanak verecek duyarlı ve seçimli elektroanalitik yöntemler geliştirmek ve anılan bileşikler için bu yöntemleri kromatografik tayin yöntemleriyle kıyaslamaktır. Bu amaçla iki adet modifiye çalışma elektrodu ve bu çalışma elektrotlarını kullanarak enerjetik maddelerin tayinine olanak verecek voltametrik tayin yöntemleri geliştirilmiştir.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1.PATLAYICI (ENERJETİK) MADDELER

Patlayıcı maddeler ısı veya mekanik dış etkilere maruz kaldıklarında kendiliğinden gerçekleşen ekzotermik reaksiyonla oldukça hızlı şekilde ayrılan kimyasal bileşik veya birkaç bileşimin karışımından oluşan maddelerdir. Çok hassas olmayan fakat kontrol edilebilen patlayıcı maddeler fazla miktarda enerji içerdiğinden teknik ve askeri amaçlar için kullanılabilir. Bir maddeye patlayıcı madde diyebilmek için patlama anında dışarıya fazla miktarda ısı vermesi yetmez. Ayrıca gerçekleşen reaksiyonunda oldukça hızlı ve ani olması gerekmektedir [1].

Patlama, kimyasal veya yapısal olarak kararlı olmayan kimyasal bileşik veya karışımların hızlı gerçekleşen reaksiyon sonunda oldukça fazla ısı üreterek büyük miktarda basınç açığa çıkaran bir olaydır [23].

Patlayıcıların yüksek basınç özelliği, katı veya sıvı formlarından hızlı ve ani şekilde çok daha büyük hacimlerdeki gazlara bozunmaları sonucu ideal gaz denkleminde ( $PV=nRT$ ) uygun olan yüksek basıncın sonucudur. Bu gazların hacmi, patlama anında ortama salınan yüksek sıcaklığın etkisi nedeniyle artmaktadır [24].

Kuvvetli şekilde patlayan bir patlayıcı, kendi enerjisini üretmeden patlayabilir. Mesela kara barut açık hava da kendi kendine yanabilir. Fakat kendiliğinden patlamayan patlayıcılarda mevcuttur. Örneğin çin fişeklerindeki fitiller ateşlendiğinde ateş fitilde ilerlerken kağıt katmanlarına sıkıştırılmış kara baruta (kömür, potasyum nitrat ve sülfür) kadar ilerler, barutta çok hızlı şekilde yanarak gaz açığa çıkartır. Fişegin ilk kısmının yakılmasından kaynaklanan ısı uzaklaştırılmadığından yanma çok hızlı gerçekleşir. Bu sebeple fişekteki yanma katmanlarda ilerlerken sıcaklık sürekli artar ve gaz üretimi gerçekleşerek patlama oluşur [25].

#### 2.1.1.Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar patlama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre olmak üzere sınıflandırılabilir. Patlama özelliklerine göre ise şu şekilde sınıflandırılabilir.

### a) Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler)

Düşük etkili patlayıcılar hızlıca alevlenip kolay tutuşarak yüksek miktarda ısı ve oldukça fazla miktarda gaz oluşturmaktadır. Normal şartlarda kendiliğinden patlamayan düşük etkili patlayıcılar yüksek patlayıcılar ile beraber kullanılabilen maddelerdir. Düşük etkili patlayıcılar itici güç olarak (uzay gemisi yakıtı), dumansız barut, kara barut ve havai fişeklerde kullanılmaktadır. Düşük etkili patlayıcıların alevlenme hızları  $\text{cm s}^{-1}$  mertebesinde [26].

### b) Yüksek Patlayıcılar (Patlayanlar)

Yüksek patlayıcılar patlaması oldukça hızlı, ani ve şiddetli gerçekleşen maddelerdir. Yüksek patlayıcılar patlama esnasında yüksek hızlı basınç dalgası oluşturarak parçalama ve dağıtmaya sebep olur. Genellikle askeri amaçlarla, madencilik, yıkım ve terörist aktivitelerde kullanılır. Patlama hızları  $1-9 \text{ km s}^{-1}$  aralığındadır. Yüksek patlayıcı maddeler kendi içlerinde patlama hassasiyetlerine göre birincil patlayıcılar ve ikincil patlayıcılar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

*I. Birincil Patlayıcılar:* Bu sınıftaki patlayıcılar ısıya, sarsıntıya ve sürtünme gibi dış etkilere karşı oldukça hassastır. Tutuşturulduklarında hızlıca yanıp patlayabilmektedirler. Kurşun azotür, civa fulminat ve gümüş azotür birincil patlayıcılara örnektir. Ayrıca birincil patlayıcılar ikincil patlayıcılarla karıştırılarak ikincil patlayıcıları tutuşturmak için kullanılabilir.

*II. İkincil Patlayıcılar:* Temel patlayıcılar olarak adlandırılan ikincil patlayıcıların dış etkilere karşı hassasiyetleri birincil patlayıcılara göre çok daha azdır. Nitroaromatik ve nitramin sınıfı enerjetik maddeleri de içeren ikincil patlayıcıların askeri alanlardaki kullanımı birincil patlayıcılara göre çok daha yaygındır. İkincil patlayıcılar çoğunlukla ana patlayıcı veya destekleyici patlayıcı olarak kullanılmaktadır. Çünkü ikincil patlayıcılar belirli koşullar altında patlamak üzere formüle edilmiştir [27]. Birincil ve ikincil patlayıcıların ayırımındaki ölçüt pentaeritrol tetranitrat (PETN) olarak belirtilmiştir. PETN'dan daha hassas olan patlayıcılar birincil patlayıcılar olarak gruplandırılmıştır. İkincil patlayıcıların geniş kullanım alanlarının olmasından dolayı kalitatif ve kantitatif analizleri oldukça önemlidir.

Patlayıcı madde TNT, DNT, tetril, RDX veya HMX gibi kimyasal bir bileşik olabileceği gibi TNT ve RDX içeren kompozit B veya TNT ve HMX içeren oktol gibi karışımlarda olabilmektedir. Özellikle TNT ve RDX'in belirli oranlarda karıştırılması ve vaks gibi destek maddelerinin kullanımıyla *askeri patlayıcılar* elde edilmektedir. İdeal askeri patlayıcılar



oldukça kuvvetli patlama özelliğine sahip, güvenli ve farklı iklim şartlarında çok uzun yıllar saklanabilmelidir. Ayrıca mermi toplarına, kovanlara, bombalara hiçbir zorluk çıkartmaksızın yüklenebilmelidir [28]. Askeri patlayıcıları bileşiklerin temelini oksijen, hidrojen, azot ve karbon atomları oluşturmaktadır. Bunun nedeni patlayıcıların performansında saklıdır. Günümüzde en yaygın askeri patlayıcılar TNT, RDX, HMX ve PETN patlayıcılarıdır. Bu patlayıcı maddeler performans açısından sıralanırsa HMX>RDX>PETN>TNT sıralamasıdır [29].

Patlayıcı maddeler kimyasal yapılarına göre gruplara ayrıldığında;

1.Nitro bileşikleri

2.Nitrat esterleri

3.Nitraminler

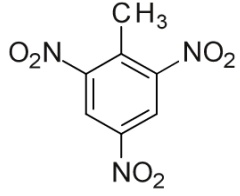
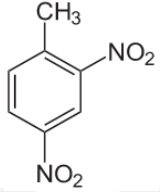
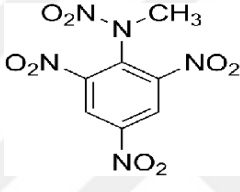
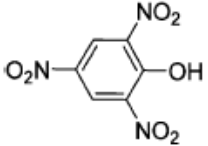
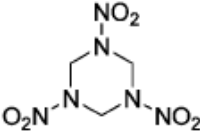
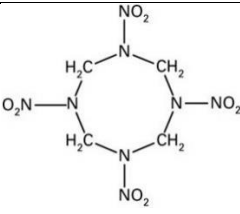
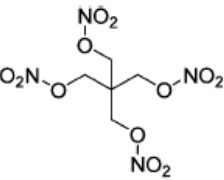
4.Klorat ve perklorat asidi

5.Azotürler

6.Patlama yatkınlığı yüksek maddeler; fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler olmak üzere bir sınıflandırma yapmak mümkündür [30-31].

Bazı patlayıcı maddelerin isimleri, kısaltmaları, yapısal formülü ve sınıfı tablo 2.1'de verilmiştir [32-33].

**Tablo 2.1:** Bazı patlayıcı maddelerin isimleri, kısaltmaları, yapısal formülü ve sınıfı.

İsmi	Kısaltması	Yapısal Formülü	Sınıfı
2,4,6-Trinitrotoluen	TNT		Nitroaromatik
2,4- Dinitrotoluen	DNT		Nitroaromatik
2,4,6- trinitrofenilmetilnitra min	Tetril		Nitroaromatik
2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	PA		Nitroaromatik
1,3,5- trinitroperhidro- 1,3,5-triazin (Hekzagen)	RDX		Nitramin
oktahidro-1,3,5,7 tetranitro-1,3,5,7 tetrazosin (Oktagen)	HMX		Nitramin
2,2- bis(nitroksimetil)- 1,3-propandiol-1,3- dinitrat (pentaeritritoltetra nitrat)	PETN		Nitrat esteri

## 2.2. TEZ KAPSAMINDA ANALİZ METODU GELİŞTİRİLEN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

### 2.2.1. TNT'nin Genel Özellikleri

TNT, genellikle askeri amaçlarla kullanılan nitroaromatik patlayıcılardandır. Trinitrotoluen ilk olarak 1863'te ortaya çıkmıştır. Wilbrand, toluen'i kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta nitrik asit ve sülfürik asitten oluşan karışım ile muamele ederek TNT elde etmiştir [34]. Ardından 1870'te Beilstein ve Kuhlberg tarafından aromatik hidrokarbonların nitratlanması üzerine geniş kapsamlı bir makale yayınlanmıştır [35]. 1880 yılında Hepp tarafından saf TNT hazırlanmıştır. TNT'in üretimi ise 1891 ile 1899 yılları arasında Almanya'da TNT'nin alüminyum ile karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 1902 yılında ise Alman ordusu tarafından ilk kez kullanılmıştır. 1914 yılında ise TNT patlayıcısı tüm ordular tarafından I. Dünya savaşında kullanılmıştır. Trinitrotoluen suda hemen hemen hiç çözünmez iken alkolde ise çok az çözünür. Trinitrotoluen benzen, toluen ve aseton içerisinde ise kolayca çözünebilir. Isıtmaya karşı dayanıklı olan TNT'yi doğrudan tutuşturmak mümkün değildir. Tutuşturmak için ilk olarak eritilmeli, ardından ise 300<sup>0</sup>C'ye kadar ısıtılmalıdır. Erimiş TNT ise katı haldeki TNT'ye göre darbelere karşı çok daha hassastır [31]. TNT farklı patlayıcı maddelerle karıştırılarak patlama gücü çok daha yüksek patlayıcılar oluşturabilir. Kompozit B patlayıcısı; % 39 TNT ve % 60 RDX içermektedir. Oktol patlayıcısı; % 30 TNT ve % 70 HMX içermektedir. Tetritol patlayıcısı; % 30 TNT ve % 70 Tetril içermektedir [36].

Trinitrotoluen ışığa maruz kaldığında yapısında bulunan azotunun bir kısmını kaybederek koyu renkli ve darbelere karşı yüksek hassasiyette bir maddeye dönüşür. Bu yüzden TNT ışıktan korunmalıdır [37]. Tablo 2.2'de TNT'nin kimyasal özellikleri verilmiştir [38].

**Tablo 2.2:** TNT'nin kimyasal özellikleri.

Rengi	Soluk Sarı
Molekül formülü	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
Molekül ağırlığı (g mol <sup>-1</sup> )	227,13
Erime noktası (°C)	80,80
Kaynama noktası (°C)	210
Tutuşma noktası (°C)	295
Yoğunluğu (g cm <sup>-3</sup> )	1,654

### 2.2.2. DNT'nin Genel Özellikleri

Dinitrotoluen'de aynı trinitrotoluen gibi sülfürik asit ve nitrik asit gibi kuvvetli asitlerin toluen ile karıştırılması sonucunda elde edilmektedir. DNT'nin 2,3-DNT, 2,4-DNT, 2,5-DNT, 2,6-DNT, 3,4-DNT ve 3,5-DNT olmak üzere toplam 6 formu bulunmaktadır. Bu formlar içerisinde en çok 2,4-DNT ve 2,5-DNT formunda bulunmaktadır. DNT yanmış patlayıcı madde kalıntılarında ve patlamaların gerçekleştiği bölgelerdeki toprak, yer altı ve yüzey sularında bulunabilirler [30].

DNT suda, alkolde ve eterde çok az çözünürken, aseton ve benzende oldukça iyi çözünmektedir. Tablo 2.3'te DNT'nin kimyasal özellikleri verilmiştir [38].

**Tablo 2.3:** DNT'nin kimyasal özellikleri.

Rengi	Sarı
Molekül formülü	$C_7H_6N_2O_4$
Molekül ağırlığı ( $g\ mol^{-1}$ )	182,1
Erime noktası ( $^{\circ}C$ )	70,5
Tutuşma noktası ( $^{\circ}C$ )	250
Yoğunluğu ( $g\ cm^{-3}$ )	1,521 (2,4-DNT) 1,538 (2,6-DNT)

### 2.2.3. Tetril'in Genel Özellikleri

Askeri patlayıcıların biri olan tetril oldukça kuvvetli bir patlayıcıdır. İlk olarak 1877 yılında Mertens tarafından hazırlanmıştır. 1883 yılında ise Romburgh tarafından yapıları belirlenmiştir. Tetril 1906 yılında ise patlayıcı olarak kullanılmıştır [31].

Tetril zehirli bir patlayıcıdır ve genellikle suda çözünmez. Alkol, eter veya benzende ise çok az çözünmekte iken asetonla kolaylıkla çözülebilmektedir. Tetril; mono- ve dimetilamin'in sülfürik asit içerisinde çözünmesi ve ardından nitrik asit çözeltisiyle karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Tablo 2.4'te tetril'in kimyasal özellikleri verilmiştir [38].

**Tablo 2.4:** Tetril'in kimyasal özellikleri.

Rengi	Soluk Sarı Kristaller
Molekül formülü	$C_7H_5N_5O_8$
Molekül ağırlığı ( $g\ mol^{-1}$ )	287,1
Erime noktası ( $^{\circ}C$ )	129,5
Tutuşma noktası ( $^{\circ}C$ )	185
Yoğunluğu ( $g\ cm^{-3}$ )	1,73

#### 2.2.4. RDX'in Genel Özellikleri

Askeri patlayıcılardan olan RDX, 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine, hexojen ve T4 olarak isimlendirilir. RDX ilk olarak 1899 yılında Alman Henning tarafından tıbbi kullanım için hazırlanmıştır [39]. Patlayıcı olarak değeri Herz tarafından 1920 yılında açığa çıkarıldı. Herz, RDX'yi ilk kez hegzamin'in doğrudan nitrasyonu ile hazırlamıştır. Fakat hazırlama prosedürü oldukça pahalı ve uzun süren bir prosedürdür [40]. 1925 yılında ise Hale % 68 üretim verimine sahip RDX üretilmiştir [41]. Ardından 1940 yılında Ross ve Schiessler hegzamin başlatıcı malzemesine gerek duymayan RDX üretimini gerçekleştirmiştir. Bachmann tarafından geliştirilen prosedür ise RDX üretiminde kirliliği oldukça düşürüp % 8-12 aralığına çekerek oldukça yüksek saflıkta RDX üretmiştir [42]. II. Dünya savaşı boyunca Almanya, Fransa, İtalya, Japonya, Rusya, Amerika, İspanya ve İsveç RDX patlayıcısı kullanılmıştır.

RDX patlayıcı maddesi suda çözünmez iken eter ve etanolde çok az çözünür. Ayrıca aseton ve asetonitril içerisinde ise kolaylıkla çözünmektedir. RDX, oldukça yüksek tahrip gücüne sahip bir patlayıcıdır [38].

RDX patlayıcı maddesi, çarpma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında ateşlenmeye karşı hassastır. Bu hassasiyeti gidermek için RDX kristalleri gres, vaks veya yağlar ile kaplanarak dış etkilere duyarsız hale getirilir [31]. Kaza ile patlama riskinden dolayı RDX hiçbir zaman kuru ve saf biçimde işlem görmemektedir. Üretiminden hemen duyarsız hale getirilmelidir.

RDX patlayıcı maddesi, farklı patlayıcı maddelerle karışım halinde de kullanılabilir. Kompozit B patlayıcı maddesi, % 60 oranında RDX, % 39 oranında TNT ve % 1 vaks içermektedir.

Kompozit A5 patlayıcı maddesi ise % 99 oranında RDX ve % 1 oranında bal mumu içermektedir. Tablo 2.5'te RDX'in kimyasal özellikleri verilmiştir [30].

**Tablo 2.5:** RDX'in kimyasal özellikleri.

Rengi	Beyaz Kristal
Molekül formülü	$C_3H_6N_6O_6$
Molekül ağırlığı ( $g\ mol^{-1}$ )	222,1
Erime noktası ( $^{\circ}C$ )	204
Tutuşma noktası ( $^{\circ}C$ )	295
Yoğunluğu ( $g\ cm^{-3}$ )	1,82

#### 2.2.4. HMX'in Genel Özellikleri

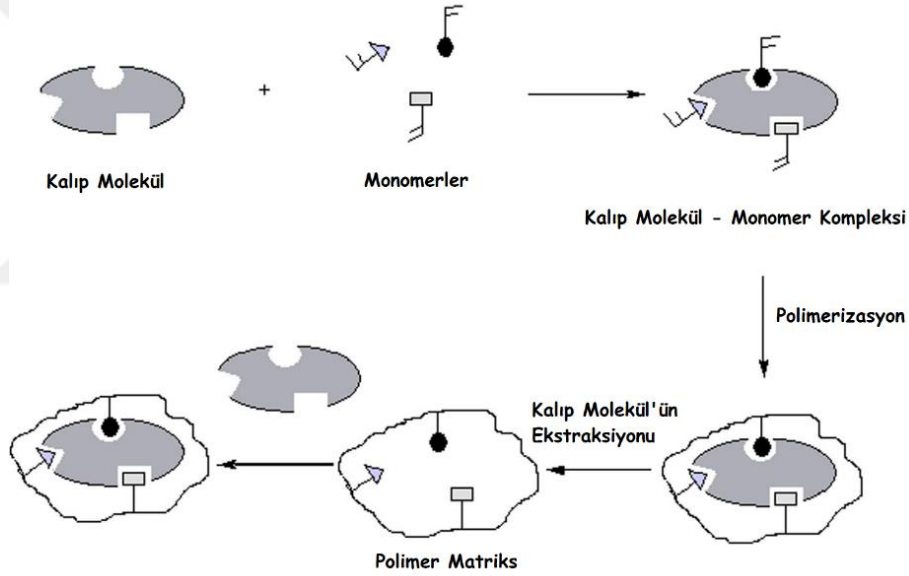
Askeri patlayıcılardan olan HMX, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan veya oktogen olarak bilinmektedir. 1940 yıllarından Bachmann ve çalışma arkadaşları tarafından hekzamin, nitrik asit, asetik asit ve amonyum nitrat kimyasalları kullanılarak yüksek saflıkta HMX üretilmiştir [43]. Askeri amaçlarla günümüzde de kullanılan HMX en kuvvetli askeri patlayıcıdır. Ancak, HMX'in yüksek performansı RDX ile kıyaslandığında üretimi oldukça pahalıdır. HMX patlayıcı maddesi, RDX patlayıcı maddesinin üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkmış ancak nadiren tek başına kullanılmaktadır. HMX patlayıcı maddesi farklı patlayıcı maddelerle karışım halinde kullanılabilir [36]. Tablo 2.6'da HMX'in kimyasal özellikleri verilmiştir [30].

**Tablo 2.6:** HMX'in kimyasal özellikleri.

Rengi	Beyaz Kristal
Molekül formülü	$C_4H_8N_8O_8$
Molekül ağırlığı ( $g\ mol^{-1}$ )	296,2
Erime noktası ( $^{\circ}C$ )	280
Tutuşma noktası ( $^{\circ}C$ )	335
Yoğunluğu ( $g\ cm^{-3}$ )	1,96

### 2.3. MOLEKÜLER HAFIZALI POLİMERLER

Moleküler hafızalandırma teknikleri, belirli bir molekülü şekil, boyut ve fonksiyonel grup açısından tanıyabilen boşluklara sahip malzeme hazırlama için kullanılan tekniklerdir [44]. Moleküler hafızalı polimerler (MIP), bir kalıp (template) molekül ile fonksiyonel bir monomer arasındaki kovalent veya kolavent olmayan etkileşimlerle kompleks oluşumuna dayanır. Kalıp molekül ile fonksiyonel grup içeren monomer'ın yanında çapraz bağlayıcı ajanların varlığında üç boyutlu bir polimer ağı oluşturulur [45]. Polimerizasyon işlemi sonrasında kalıp molekül ortamdaki uzaklaştırılır. Polimerde şekil, boyut ve fonksiyonel grup bakımından kalıp moleküle özgü, seçiciliği yüksek bağlanma bölgeleri oluşturmaktadır. Bu işlem sonucunda kalıp moleküle tekrar bağlanabilme yeteneğine sahip moleküler hafıza oluşmaktadır [46] (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1:** Moleküler hafızalandırma işleminin şeması.

Moleküler hafızalı polimerlerin en büyük avantajı yüksek seçiciliği ve hedef moleküle olan yüksek ilgisidir. MIP'ler fiziksel olarak oldukça sağlamdır. Isıya ve basınçta karşı dirençlidir. Organik çözücüler, metal iyonları, asitler ve bazlar varlığında kararlıdır. Ayrıca depolama ömürleri oldukça yüksektir. MIP'ler oda sıcaklığında saklandıklarında moleküler hafıza performansında azalma olmadan birkaç yıl depolanabilmektedir [47-52].

Moleküler hafızalandırmada; kalıp molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, çözücü ve başlatıcı olmak üzere 5 farklı malzeme kullanılmaktadır.

*Kalıp molekül;* moleküler hafızalandırma işleminde oldukça önemlidir. Kalıp moleküller polimerizasyon aşamasında inert (kararlı) olmalıdır. Kalıp moleküller seçilirken kalıp molekül'ün polimerleşebilen gruplarının olması gereklidir. Ayrıca kalıp moleküller 60°C civarında kararlı olmalıdır. Kalıp molekül olarak; proteinler, fenolik bileşikler, amino asitler ve hormonlar kullanılabilir.

*Fonksiyonel monomerler;* moleküler hafızalandırma bölgelerindeki bağlanma türlerinden sorumludur. Kalıp molekülün fonksiyonel gruplarına uygun monomerler seçilmelidir. Kalıp molekül ile fonksiyonel monomerler belirli bir oranda karıştırılmalıdır.

*Çapraz bağlayıcılar;* polimerin mekanik kararlılığını sağlamakta kullanılmaktadır.

*Çözücü;* kalıp molekül, fonksiyonel monomerler, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı gibi tüm malzemelerin tek bir fazda bir arada olmasını sağlar.

*Başlatıcı;* serbest radikal polimerizasyonunda radikal kaynağı olarak kullanılmaktadır [53].

Moleküler hafızalandırma yöntemleri kovalent baskılama ve kovalent olmayan (non-kovalent) hafızalandırma olmak üzere iki çeşittir.

#### a. Kovalent Hafızalandırma

Kovalent hafızalandırma yöntemi ilk defa 1972 yılında Wullf ve Sarhan tarafından ortaya atılmış ve uygulanmıştır. Kovalent hafızalandırma yönteminde istenilen şartlara uygun olarak belirlenen kalıp molekül ve fonksiyonel gruplar içeren monomer polimerizasyon işlemi öncesinde birbirine kovalent bağ ile bağlanır. Ardından birbirine kovalent bağlı yapı kovalent bağ bozulmayacak şekilde polimerize edilir. Polimerizasyon işleminin ardından kovalent bağ kırılarak kalıp molekül polimerizasyon sonucu oluşan polimerden uzaklaştırılır [54-56]. Şekil 2.2'de kovalent hafızalandırma yöntemi görülmektedir.



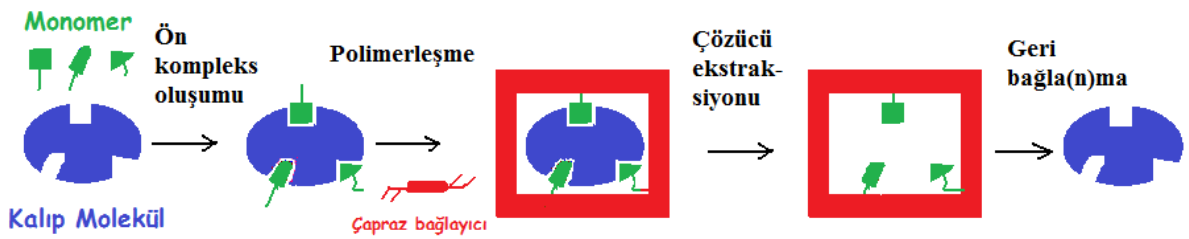


Şekil 2.2: Kovalent hafızalandırma yönteminin genel şeması.

Kovalent hafızalandırma yöntemi sonucunda kararlılığı son derece yüksek polimerler elde edilir. Kararlık yüksek olduğundan sıcaklık, pH ve çözücü polaritesi gibi polimerizasyon koşullarının değişikliğinden de etkilenmemektedir. Fakat kalıp molekül ile fonksiyonel monomerlerin sentezi çok zor ve sentezde kullanılan malzemeler oldukça pahalıdır. Ayrıca kovalent hafızalandırma yönteminde oluşan kovalent bağın kırılması esnasında hafızalandırma etkisi azalmaktadır [54].

#### b. Non-Kovalent Hafızalandırma

Fonksiyonel gruplar içeren monomer ve kalıp molekülün bağlanması elektrostatik etkileşim, koordinasyon bağı ve hidrojen bağı gibi kovalent olmayan etkileşimlerle sağlanır. Kovalent olmayan hafızalandırma yönteminde polimerizasyonun ardından uygun çözücü seçilerek kalıp molekül polimerizasyondan ayrılır [57]. Şekil 2.3'te kovalent olmayan hafızalandırma yöntemi görülmektedir.



Şekil 2.3: Kovalent olmayan hafızalandırma yönteminin genel şeması.

Kovalent olmayan hafızalandırma yönteminin; kolay hazırlanması, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, kalıp molekülün polimerden çözücü kullanılarak kolaylıkla ayrılması, geri bağlama ve serbest bırakma işlemlerinin kolayca gerçekleşmesi gibi avantajları vardır. Fakat polimerizasyon koşullarının belirlenmesi oldukça zordur [58].

Moleküler hafızalı polimerler günümüzde özellikle elektrokimya alanında sensör çalışma elektrotlarının geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Moleküler hafızalı polimerler oluşturulurken farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentez yoluyla sensör çalışma elektrotları geliştirilebileceği gibi, elektrokimyasal sentez yoluyla da sensör çalışma elektrotları geliştirilebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla çalışma elektrotlarının yüzeylerinde oluşacak MIP filmlerin kalınlığı kontrol edilebilmektedir [59].

## 2.4. NANOPARTİKÜLLER

Nanopartikül teknolojisi, yeni nesil algılama araçlarının geliştirilmesinde (sensörler) önemli rol oynamaktadır. Ortalama çapı 100 nm'den daha düşük olan parçacıklara nanopartiküller adı verilir [60]. Nanopartiküller, maddenin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerde iyileşmeye sebep olarak özellikle sensör malzemelerin yüzey alanlarının artışına sebep olur [61, 62]. Nanopartiküller kullanılarak üretilen nanosensörler, seçicilik, hassasiyet ve maliyet gibi geleneksel algılama sistemlerinin birçok problemini ve sınırlamalarını aşmak üzerine tasarlanmaktadır. Nanopartiküller kullanılarak geliştirilen sensörler yüksek yüzey alanı ve geliştirilmiş yüzey aktivitesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca benzersiz elektriksel ve optik özelliklere sahip olan nanopartiküller, yüksek sinyal-gürültü oranı sağlayarak tayini yapılmak istenen moleküllerin yüksek duyarlılıkta tayinde kullanılabilir [26].

Elektrokimyasal olarak enerjetik maddelerin altın nanopartikül kaplı sensör elektrotlar kullanarak yapılan tayinleriyle ilgili fazla miktarda çalışma bulunmaktadır. Altın nanoparçacıklar elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan elektron ve iyon akışını kullanarak bir elektronik yanıt üretebilir. Özellikle nitroaromatik enerjetik patlayıcıların yapılarındaki indirgenebilir nitro gruplarını elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla tespit edebilir hale getirir[63].

Enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayininde kullanılan nanopartiküller dört sınıfta toplanabilir.

- a. Karbon temelli nanopartiküller
- b. Gözenekli nanopartiküller
- c. Hibrit nanopartiküller
- d. Metal nanopartiküller

*Karbon temelli nanopartiküller;* karbon nanotüpler, grafen ve karbon nanopartiküller olarak günümüzde uygulama alanlarının geniş olması bakımından oldukça caziptir. Karbon temelli nanopartiküller, kimyasal olarak inert ve düşük sitotoksositeye sahiptir. Ayrıca yüksek biyo uyumluluğu olan bu malzemeler sensör ve enerji depolama malzemeleri olarak kullanım alanları olan benzersiz elektronik özelliklere sahip nanopartiküllerdir [64-66].

*Gözenekli nanopartiküller;* Silika ve karbon bazlı nano-gözenekli malzemelerdir. Gözenekli nanopartiküller nitroaromatik enerjetik bileşiklere karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. Gözenekli nanopartiküllerin nitroaromatik enerjetik maddelere karşı hassasiyeti geniş yüzey alanına sahip bu nanopartiküllerin nitroaromatik enerjetik maddelerin kuvvetli adsorpsiyonuna izin vermesiyle ortaya çıkmaktadır [67].

*Hibrit nanopartiküller;* diğer nanopartiküllerle kıyaslandığında iletkenlikleri yüksektir ve yüksek iletkenlikten kaynaklanan oldukça kuvvetli elektrokatalitik davranışları vardır [68].

*Metal nanopartiküller;* Altın, platin ve gümüş gibi metal nanopartiküller geniş yüzey alanları ve buldukları yüzeyin elektrik iletkenliğini artırması nedeniyle elektrokimyasal sistemlerde ve optik sensörlerde enerjetik maddelerin tayin hassasiyetini arttırmada kullanılmaktadır [69].

Bu tez çalışmasında kullanılan altın nanopartiküller, geliştirilen sensör elektrotların en üst tabakasına kaplanarak çalışma elektrodu yüzeyindeki polimerik malzemeyi koruyup çalışma elektrodunun yüzeyinden uzun süre boyunca dökülmeden kalmasını sağlar. Altın nanopartiküller ayrıca elektrot yüzeyinin elektriksel iletkenliğini artırarak enerjetik maddelerin çok daha hassas tayinine olanak sağlamaktadır.

## **2.5. ENERJETİK MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ**

### **2.5.1. Spektroskopik Yöntemler**

Enerjetik maddelerin tayini için spektroskopik yöntemlerin oldukça geniş kullanım alanları vardır. Analitik Kimya Anabilim dalımızda enerjetik maddelerin tayini için çok sayıda spektrofotometrik çalışma yapılmıştır. Çalışmalardan birinde TNT ve PA'in toprak ve yer altı sularında tayini için alkali ortamda meisenheimer anyonunun organik faza ekstraksiyonuna dayanan spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada TNT için 4-40 mg L<sup>-1</sup> ve PA için

5-75 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. TNT için belirtme sınırı 0,13 mg L<sup>-1</sup> ve PA için 0,4 mg L<sup>-1</sup> elde edilmiştir [70].

Geliştirilen bir diğer tayin yöntemi TNT ile kirlenmiş alanlarda TNT'nin tayini için kullanılabilen ucuz bir yöntemdir. Ayrıca ileri teknolojik kromatografik analizlerin yapıldığı kriminal polis laboratuvarlarının elde ettiği analitik verileri doğrulama da kullanılabilen hızlı bir seçenektir. Geliştirilen yöntemde TNT enerjetik maddesinin su-aseton çözeltisinden disikloheksilamin (DCHA)-izobtilmetil keton (IBMK) (10-1, v/v) organik çözücü karışımına ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Geliştirilen yöntem yaygın toprak iyonlarından ve pH değişikliklerinden etkilenmemektedir. Çalışmada TNT için 531 nm'deki spektrofotometrik ölçümler sonucunda 0,2-20 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır [37].

TNT'den alkali ortamda oluşan meisenheimer anyonunun, kuvvetli bazik Dowex 1-X8 (OH formu) reçinesi kullanılarak katı faz ekstraksiyonunun gerçekleştirilmesi ile miktar tayinine dayanan spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Çözelti fazlarında ve katı reçine de oluşan turuncu renk 1 saat boyunca kalıcıdır. Bu çalışmada farklı derişimler için elde edilen renk yoğunlukları ölçülür. Çalışmada TNT için yapılan spektrofotometrik ölçümler sonucunda 0,4-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır [71].

Literatürde RDX için çok sayıda ve oldukça pahalı cihazlar ile tayinler bulunmaktadır. Fakat bu yöntemlerin hassasiyeti ve tekrarlanabilirliği sınırlıdır. RDX için geliştirilen tayin yöntemi, RDX'in indirgenmernleri olan amin bileşiklerinin amonyak için geliştirilmiş Berthelot renk reaksiyonu kullanarak tayin etmeye yarar. Çalışmada RDX için 631 nm'deki spektrofotometrik ölçümler sonucunda 1-24 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. TNT enerjetik maddesinin tayini için uygulama yapılmıştır. Fakat yöntem TNT için sonuç vermemiştir. RDX ve TNT'nin karışımlarını içeren kompozit B gibi gerçek örneklere uygulama yapılmıştır [72].

RDX ve HMX, askeri amaçlarla kullanılan patlama gücü yüksek olan enerjetik maddelerdir. Bu maddelerin kimyasal yapıları birbirine çok benzediği için kolorimetrik metotlarla tayini daha önce yapılmamıştır. Anabilim Dalımızda bu amaçla yapılan bir diğer çalışmada RDX ve HMX'in tayini için hassas kolorimetrik bir metot, iki bileşiğin hidrolizleri sırasındaki farklı bozunma kinetiklerinden faydalanarak (rn olarak nitrit elde edilmektedir) geliştirilmiştir.

Çalışmada RDX için 2,63-13,16 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında ve HMX için ise 0,66-6,58 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır [73].

Farklı hidroliz koşullarında RDX ve HMX'ten oluşturulan nitrit'in tayinine dayanan yüzey zenginleştirilmiş raman spektroskopisi (SERS) yöntemiyle RDX ve HMX tayini için yöntem geliştirilmiştir. Nitrit'in SERS ile tayininde gümüş nanoparçacık katkılı 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoçubuklarla kaplı yüzeyler kullanılmıştır. Çalışmada RDX ve HMX için 0,25-10 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. RDX ve HMX için belirtme sınırı sırasıyla 0,39 mg L<sup>-1</sup> ve 0,61 mg L<sup>-1</sup> bulunmuştur [74].

Dorozhkin ve diğ. tarafından Simantren'in (siklopentadienilmanganastrikarbonil) enerjetik maddelerle vermiş olduğu ve enerjetik maddelerin kendilerine özgü renk reaksiyonlarına dayanan tayin yöntemi geliştirmiştir. Enerjetik maddelerin kendilerine özgü renk reaksiyonları için özel dizayn edilmiş ince film polimer kullanılmıştır [75].

Nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin hızlı tayinine olanak veren reflektans spektrometrik tayin yöntemi, analit içeren çözeltilerin PVC tablet üzerine damlatılması ve kolorimetrik bir reaktifle renklendirilip örnek içerisindeki maddenin miktarına bağılı olarak PVC yüzeyinde minyatür reflektans spektrometre kullanılarak tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu çalışmada TNT, tetril, DNT, RDX ve HMX enerjetik maddeleri için lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. TNT için 657,05 nm, tetril için 680,05 nm, DNT için 639,06 nm, RDX için 568,93 nm ve HMX için 547,88 nm dalgaboyunda ölçümler yapılmıştır [76].

Cooks ve diğ. desorpsiyon elektrosprey iyonizasyon (DESI) kütle spektrometrisini RDX, HMX, TNT, PETN, C-4, Semtex-H'in kağıt yüzeylerde tespiti ve tanımlanması için kullanmıştır. DESI ölçümleri ile klorür, trifloroasetat eklenmiş RDX ve HMX üretilmiştir. TNT için ise TNT'nin meisenheimer kompleksi üretilmiştir. Pozitif ve negatif iyon modlarında çalışılarak enerjetik maddelerin tayinleri yapılmıştır [77].

Kütle spektrometresine örnek girişinin etkinliğini artırma yöntemleri de araştırılmaktadır. İkincil elektrosprey iyonlaştırma (SESI) RDX, NG ve PETN'deki katılma iyonlarını tespit etmek için kullanılmıştır. Uçucu olmayan ve katılma ürünü oluşturmaya yarayan bir reaktif kullanarak RDX'in sulu çözeltileri için tayin sınırında büyük bir gelişme kaydedilmiş ve 5 µg L<sup>-1</sup> tespit edilmiştir [78].

### 2.5.2. Kromatografik Yöntemler

Batlee ve diğ. tarafından süper kritik akışkan ekstraksiyonu yardımıyla yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi kullanarak buhar fazındaki nitroaromatik enerjetik maddelerin tayini için yöntem geliştirilmiştir. Örnekler nitroaromatik enerjetik madde içeren havanın cam elyaf filtrele ve poliüretan köpük malzemeye pompalanmasıyla toplanmıştır. Uygun mobil faz içeren gradient elüsyon kullanılarak ölçümler yaklaşık 30 dk süren bir prosedür ile yapılmıştır. Nitroaromatik enerjetik maddeler için % 90 - % 103 aralığında geri kazanım elde edilmiştir [79].

Babae ve diğ. tarafından bulutlanma noktası ekstraksiyonuyla birleştirilmiş HPLC kullanılarak RDX, HMX, TNT ve PETN'in ekstraksiyonu, ayırımı ve tayini yapılmıştır. RDX, HMX, TNT ve PETN Triton X-114 ve setil trimetil amonyum bromür (CTAB) ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında örnekler HPLC-UV sisteminde analizlenmiştir. Triton X-114 ve CTAB derişimleri, sıcaklık, inkübasyon ve santrifüj süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. HMX, RDX, TNT ve PETN için ön deriştirme faktörü 40, iyileştirme faktörü sırasıyla 34, 29, 69, 42, ve belirtme sınırları ise sırasıyla 0,09, 0,14, 0,08 ve 0,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  elde edilmiştir. Önerilen metot su örneklerine uygulanarak % 97 - % 102 aralığında geri kazanım elde edilmiştir [80].

Halasz ve diğ. tarafından superkritik karbon dioksit, asetonitril ve katı-faz mikroekstraksiyonu (SPME) kullanarak çeşitli sularda ve toprakta enerjetik maddelerin (TNT, RDX, HMX) ve bozunma ürünlerinin tayini için HPLC-UV ve GC-MS tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Çalışmada yer altı ve yüzey suları TNT imalat tesisleri etrafından toplanmıştır. TNT ve bozunma ürünlerinin SPME-GC-MS yöntemi ile % RSD değerleri % 2,10 - % 10,1 aralığında, HPLC-UV yöntemi için ise % RSD değerleri % 0,03 - % 1,50 aralığında bulunmuştur [81].

Rivera ve diğ. tarafından katı faz mikroekstraksiyon tekniğini kullanılarak TNT, DNT, RDX ve HMX'in doğal su örneklerinden geri kazanımları için HPLC-UV tayini yapılmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon süresi, kaplama çeşidi, tuz etkisi ve pH gibi parametreler optimize edilmiştir. Carbowax, nitramin içeren tüm patlayıcılar için adsorblyıcı olarak kullanılmıştır. Geliştirilen yöntemin belirtme sınırları enerjetik maddeye bağlı olarak 1–10  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında bulunmuştur [82].

Waddell ve diğ. tarafından nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin tayini için elektron yakalama dedektörlü gaz kromatografisi (GC-ECD) kullanılmıştır. Enerjetik maddeler için 2,5-50 ng aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Belirtme sınırları ise 4 ng'dan daha az olarak bulunmuştur. Çalışmada farklı filtrelerin desorpsiyon özellikleri de kıyaslanmıştır [83].

Holmgren ve diğ. gözenekli grafit karbon (PGC) (Hypercarb) kolon kullanarak nitroaromatik, nitramin ve nitrat esterlerinin karakterizasyonu ve tayini için yeni bir LC-MS yöntemi geliştirmiştir. TNT gibi 21 farklı enerjetik madde ve bozunma ürününün tamamının tek bir yöntemle kromatografik ayrımını sağlamıştır. Analizlerde atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon arayüzeyi ile birleştirilmiş LC-MS kullanılmıştır. Enerjetik maddelerin yapısında bulunan nitro gruplarının sayısı ve bulunduğu pozisyonlar incelenmiştir. Enerjetik maddelerin belirtme sınırları 0,5-41,2 ng aralığında tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem enerjetik maddelerin tayin hassasiyetini ve seçiciliği arttırmıştır. Ayrıca geliştirilen yöntem enerjetik madde içeren toprak örneklerine de uygulanmıştır [84].

Holmgren ve diğ. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise toprak örneklerinden ekstrakte edilen enerjetik maddelerin tayini için negatif kimyasal iyonizasyon modu kullanılarak GC-MS yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem ile toprak örneklerinden enerjetik maddelerin hızlı ve basit bir şekilde ekstraksiyonu yapılmıştır. Topraktan enerjetik maddelerin ekstraksiyonu yaklaşık bir saat sürmektedir ve ekstraksiyon çözeltisi olarak asetonitril:diklorometan 1:1 (v/v) 30°C'de kullanılmıştır. Çalışmada enerjetik maddeler için yüksek geri kazanım elde edilmiştir [85].

Fayazi ve diğ. tarafından nitroaromatik enerjetik maddelerin sularda tayini için GC-MS yöntemi geliştirilmiştir. Nitroaromatik enerjetik maddelerin su örneklerinden ekstraksiyonu karbon nanotüplerle desteklenmiş mikroekstraksiyon kullanılarak yapılmıştır. TNT ve DNT gibi nitroaromatik enerjetik maddeler için % RSD 5,7'den daha az bulunmuştur. Belirtme sınırları ise 0,03 mg L<sup>-1</sup> ile 0,94 mg L<sup>-1</sup> aralığında tespit edilmiştir [86].

Hewitt ve diğ. termoiyonik dedektör kullanarak gaz kromatografisi ile toprak örneklerindeki enerjetik maddelerin tayini için yöntem geliştirmiştir [87].

### 2.5.3. Voltametrik Yöntemler

Enerjetik maddelerin yapısında kolayca indirgenebilen nitro gruplarının olması, bu maddelerin tayinleri için elektrokimyasal (voltametrik) metodun kullanılmasını kolaylaştırmaktadır. Enerjetik maddelerin tayinleri ile ilgili literatürde de çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar; CV, DPV ve SWV gibi çeşitli elektrokimyasal tayin yöntemleriyle beraber katı çalışma elektrotları, polimerik malzemelerle modifiye edilmiş çalışma elektrotları ve moleküler hafızalı modifiye çalışma elektrotları kullanılarak yapılmıştır.

Saravanan ve diğ. nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin kantitatif tayini için SWV yöntemi geliştirmiştir. GC çalışma elektrodu kullanılarak yapılan SWV ölçümleri sonrasında RDX için 63-129 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında, HMX için 49-182 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında ve TNT için 38-139 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmıştır. RDX için belirtme sınırı 10 mg L<sup>-1</sup>, HMX ve TNT için belirtme sınırı 1 mg L<sup>-1</sup> tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem kullanılarak enerjetik maddelerle kirletilmiş toprak örneklerinde TNT, RDX ve HMX tayini yapılmıştır. Ölçümler sonucunda bağıl hata % 1 bulunmuştur [13].

Ly ve diğ. camısı karbon çalışma elektrodu yüzeyine civa film kaplayıp RDX için SWV yöntemi geliştirmiştir. GCE yüzeyine civa film kaplanması elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle yapılmıştır. RDX için düşük derişim (0,2-10 mg L<sup>-1</sup>) ve yüksek derişim (2-8 mg L<sup>-1</sup>) aralığında olmak üzere iki farklı kalibrasyon elde edilmiştir. Bağıl standart sapma değerleri 16 ölçüm değerlendirilerek % 0,49- % 9,79 aralığında bulunmuştur. Belirtme sınırı ise 0,12 mg L<sup>-1</sup> tespit edilmiştir. Geliştirilen metot ayrıca toprak örneklerindeki RDX miktarının tayininde kullanılmıştır [10].

Agüi ve diğ. tarafından TNT, DNT ve NB gibi nitroaromatik enerjetik maddelerin elektrokimyasal olarak aktive edilmiş karbon-fiber mikroeletrotlarla tayini için yöntem geliştirilmiştir. Elektrokimyasal olarak aktive edilmiş mikroeletrotlar kullanılarak bu bileşiklerin 0,0 V ile 2,6 V potansiyel aralığında SWV yöntemiyle tayini yapılmıştır. Tayinlere hidrazin, fenolik bileşikler, karbamatlar ve triazinlerin girişim etkisi incelenmiştir. Bu maddelerden kaynaklanan herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir. TNT ile kirletilmiş toprak ve su örneklerinden % 95 üzerinde geri kazanım elde edilmiştir [88].

Hrapovic ve diğ. Pt, Al ve Cu metal nanopartiküller ve karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş GC çalışma elektrodu kullanarak nitroaromatik enerjetik maddelerin tayinini yapmıştır. Tek

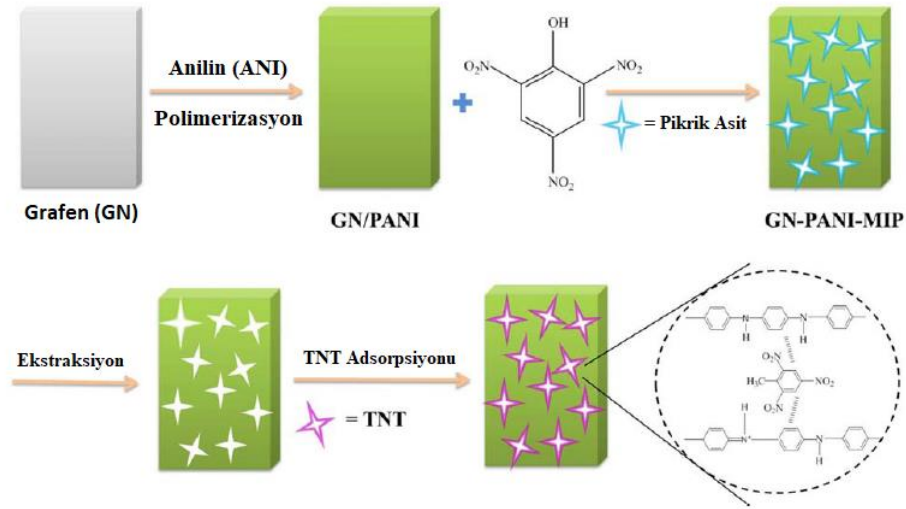


duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler çalışmada kullanılmıştır. Nitroaromatik enerjetik maddeler için en hassas tayin, Cu nanopartiküller ve tek duvarlı karbon nanopartiküller ile modifiye edilmiş camsı karbon çalışma elektrotları kullanılarak yapılmıştır. Adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda TNT için belirtme sınırı  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  tespit edilmiştir. En hassas tayinlerin elde edildiği çalışma elektrodu kullanılarak enerjetik maddelerle kirletilmiş topraklar, nehir suları ve musluk sularında TNT analizi yapılmıştır [89].

Guo ve diğ. porfirin ile modifiye edilmiş grafen çalışma elektrodu kullanarak nitroaromatik enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayini için yöntem geliştirmiştir. Porfirin geniş elektroaktif yüzey alanı ve grafen'in yük transferini hızlandırdığı için hassas tayinlerde kullanılmaktadır. Porfirin kaplı grafen sensör kullanılarak TNT, DNT, TNB ve DNB'in ultra hassas tayini yapılmıştır. Bu sensör elektrot ile çeşitli çevresel uygulamalar yapılarak nitroaromatik enerjetik maddelerin tayini yapılmıştır [90].

Cizek ve diğ. TNT buharının önderiştirme işleminden sonra elektrokimyasal tayinine olanak sağlayan SWV yöntemi geliştirmiştir. Çalışmada hidrojel kaplı yüzey hafızalı çalışma elektrodu kullanılarak TNT tayini için  $0,25-10 \mu\text{g}$  aralığında kantitatif çalışma yapılmıştır [20].

Shi ve diğ. grafen çalışma elektrodunun yüzeyini polianilin ve pikrik asit ile polimerize etmiş ve ardından pikrik asit yüzeyden ekstrakte edilerek moleküler hafızalı grafen polianilin elektrot geliştirmiştir. Ardından bu elektrot kullanılarak TNT tayini yapmıştır. Polimerizasyon aşamasında kullanılan pikrik asit kalıp molekül olarak kullanılmıştır[91].



**Şekil 2.4:** TNT hafızalı moleküler hafızalı polimer üretim şeması.

Moleküler hafızalı polimerler uzun işlemler sonucunda elde edilmiştir. Öncelikle GN-PANI nanokompoziti hazırlanmıştır. GN-PANI nanokompozitinden 0,04 g alınıp 15 ml asetonitril ve 2,5 ml toluen içerisinde çözülmüştür. Ardından 0,1 mM pikrik asit ve 0,5 mmol akrilamid 3 mL *N,N*-dimetilformamid içerisinde çözünüp ilk karışımla karıştırılıp 1 saat karıştırıcıda bekletilmiştir. 1 saatin sonunda 2,5 mmol etilen glikol dimetakrilat ve 15 mg azobisisobutironitril ilave edilerek 70<sup>0</sup>C de 12 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Sonra elde edilen GN-PANI-MIP tanecikleri santrifüjlenmiş, bidestile su ve etanol ile yıkanmıştır. GN-PANI-MIP (9-1, v/v) metanol ve asetik asit ile elüe edilmiştir. Bu işlem elektrokimyasal deneyler sonucunda pikrik asit piki almayıncaya kadar devam etmiştir. Elde edilen polimer destile suyla yıkanmıştır. Elde edilen elektrot DPV yöntemi ile TNT tayininde kullanılmıştır [91].

Alizadeh ve diğ. TNT için yüksek seçicilik sağlayan moleküler hafızalı polimer temelli elektrokimyasal sensör geliştirerek sulara ve toprakta TNT tayini yapmıştır. TNT seçici moleküler hafızalı polimer ve moleküler baskısız polimerler hazırlanmıştır ve karbon pasta elektrot hazırlanmasında kullanılmıştır. Moleküler hafızalı polimer çalışma elektrodunun hazırlanması kısmında karbon pasta (CP) elektroda katılarak yüzeyin TNT'yi tanınması için kullanılmıştır. Hazırlanan elektrot ile TNT'nin elektrokimyasal tayini üç basamakta yapılmıştır. Bu basamaklar; analitin elektrot yüzeyinden ekstraksiyonu, elektrodun yıkanması ve TNT'nin elektrokimyasal ölçümüdür. SWV yöntemiyle MIP-CP çalışma elektrodu NIP-CP elektroda göre çok daha hassas olarak TNT tayin edilmiştir. TNT için lineer kalibrasyon aralığı  $5 \times 10^{-9}$  -  $1 \times 10^{-6}$  M olarak tespit edilmiştir. Belirtme sınırı ise  $1,5 \times 10^{-9}$  M bulunmuştur. MIP sentezi

oldukça fazla zaman almaktadır. Bu prosedür de 1 mmol kalıp molekül, 4 mmol metakrilat ve 50 ml kloroform alınıp 100 ml'lik erleninde 10 dk boyunca karıştırılmıştır. 24 mmol etilen glikol dimetakrilat (EDMA) ve 0,2 mmol 2,2'-azobisisobütilnitrit (AIBN) eklenip karışımdan 15 dk boyunca azot geçirilmiştir. Polimerizasyon su banyosunda 60°C'de 24 saatte gerçekleşmiştir. Toz haline getirilen polimerden kalıp molekül metanol ile 48 saat süren sokslet ekstraksiyonuyla çıkarılmıştır. Ardından karbon pasta elektrot oluşturmak için 0,05 g grafit ve 0,01 g MIP-TNT homojenize edilip karıştırılmıştır. Karışım 45-50°C'de eritilen N-eikosan ile homojenize edilmiştir. Elde edilen pasta, elektroda yüklenerek elektrot 45°C'de ısıtılıp ardından ölçümlerde kullanılmıştır [92].

Alizadeh'in bir diğer çalışmasında ise TNT tayini için magnetit nanopartiküller ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot yüzeyinde TNT-IP-NP sensör elektrot geliştirmiştir. Geliştirilen nanopartikül esaslı sensör elektrot kullanılarak TNT için 1-130 nM derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmış ve belirtme sınırı ise 0,5 nM bulunmuştur [93].

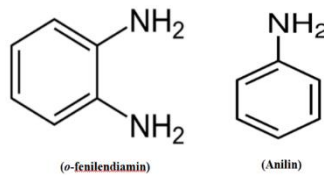
Trammel ve diğ. dietilbenzen-mikro gözenekli organosilikalar ile baskılanmış malzeme (sentezi yaklaşık altı gün sürmüştür) kullanarak TNT'in elektrokimyasal tayini için sensör geliştirmiştir. TNT için 20-500  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında lineer kalibrasyon yapılmış ve belirtme sınırı ise 13  $\mu\text{g L}^{-1}$  bulunmuştur[94].

Guo ve diğ. mikro gözenekli-metal-organik malzemenin elektrokimyasal polimerizasyonu esasına dayanan moleküler hafızalı polimerler sentezleyerek TNT tayininde sensör olarak kullanmıştır. Mikro gözenekli-metal-organik malzeme, kalıp molekül olarak TNT'in kullanıldığı altın nanoparçacıklarla modifiye edilmiş p-aminotiyofenol ile elektrokimyasal kaplanmış altın çalışma elektrodu yüzeyinde oluşturulmuştur. Geliştirilen sensör elektrot karakterize edildikten sonra TNT için 4,4 fM - 44 nM derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmış ve belirtme sınırı 0,04 fM bulunmuştur [95].

Nie ve diğ. çok tabakalı karbon nanotüpler ve polietilenamin kullanarak DNT tayini için moleküler hafızalı sensör elektrot geliştirmiştir. Geliştirilen sensör elektrot CV ve DPV yöntemleriyle karakterize edilmiştir. DPV yöntemi kullanılarak DNT için  $2,2 \times 10^{-9}$  -  $1 \times 10^{-6}$  M derişim aralığında lineer kalibrasyon çalışması yapılmış ve belirtme sınırı  $1 \times 10^{-9}$  M bulunmuştur [96].

## 2.6. NİTROAROMATİK VE NİTRAMİN TİPİ ENERJETİK MADDELERİN ANALİZLERİ İÇİN GELİŞTİRİLEN SENSÖR ÇALIŞMA ELEKTROTLARI VE VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

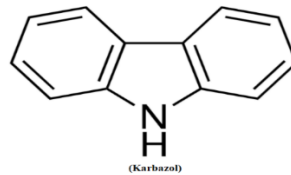
Nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin tayini için iki adet modifiye sensör elektrot ve voltametrik tayin yöntemi geliştirildi. Geliştirilen voltametrik yöntemlerin ilkinde, nitroaromatik enerjetik maddeler için sensör elektrot olarak kullanılacak camsı karbon çalışma elektrodunun yüzeyi, elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda *o*-fenilendiamin-anilin kopolimeriyle kaplanarak modifiye edildi. Bu modifikasyon sadece *o*-fenilendiamin monomerinin polimerizasyonu ile yapıldığında elde edilen poli-*o*-fenilendiamin kırılğan yapıya sahip olduğundan çalışma elektrodunun yüzeyinden dökülmektedir. Çalışma elektrodunun modifikasyonu PANİ ile yapıldığında ise elektrot yüzeyi oldukça kararlı ve dayanıklı olacak şekilde kaplanmıştır. Ancak poli-anilin polimeri ile kaplı elektrotların enerjetik maddelerin tayinindeki düşük hassasiyeti yüzünden *o*-fenilendiamin-anilin kopolimeri çalışma elektrodunun yüzeyinin modifikasyonunda kullanıldı. Modifikasyon işleminin ardından GC/P(*o*-PDA-co-ANI) çalışma elektrodu elde edildi. Bu elektrot yüzeyinin elektriksel iletkenliğini ve yüzeyin yapılacak ölçümler sonucundaki bozulma veya dökülmeye karşı dayanıklılığını arttırmak için modifiye çalışma elektrodunun yüzeyi altın nanoparçacıklarla kaplanarak GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu geliştirildi. Ardından GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak enerjetik maddelerin tayini için CV yöntemi seçildi. Enerjetik maddelerin tayini için geliştirilen yöntem ve sensör elektrot kullanılarak TNT, DNT, tetril, HMX ve RDX'in tayini yapıldı. Enerjetik maddelerin sentetik ve gerçek örnek karışımları hazırlanarak bu karışımlardaki nitroaromatik enerjetik maddelerin tayini yapıldı. TNT ve DNT içeren toprak örneği kalıntılarında her bir enerjetik maddenin miktar tayini yapıldı. Son olarak geliştirilen elektroanalitik yöntem literatürde var olan GC-MS yöntemi ile kıyaslandı [97].



**Şekil 2.5:** *o*-fenilendiamin ve Anilin'in yapısal formülleri.

Geliştirilen voltametrik yöntemlerin ikincisinde de öncelikle nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddeler için sensör elektrot olarak kullanılacak camsı karbon elektrodun yüzeyi

elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda tayini yapılmak istenen enerjetik madde ve Cz-ANI kopolimeriyle kaplanarak modifiye edildi. Buradaki modifikasyonda da sadece karbazol monomerinin polimerizasyonu ile oluşturulan PCz kaplı modifiye elektrodun kırılğan yapıya sahip olduğu ve çalışma elektrodunun yüzeyinden döküldüğü görüldü. Bu yüzden Cz-co-ANI kopolimeri çalışma elektrodunun modifikasyonunda beraber kullanıldı. Modifikasyon işleminin ardından moleküler hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu elde edildi. Bu aşamada modifikasyonda TNT kullanılırsa TNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu, DNT kullanılırsa DNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu, RDX kullanılırsa RDX hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu ve HMX kullanılırsa HMX hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu elde edildi. Bu elektrodun yüzeyinin elektriksel iletkenliğini ve yüzeyin yapılacak ölçümler sonucundaki bozulma veya dökülmeye karşı dayanıklılığını arttırmak için modifiye çalışma elektrodunun yüzeyi altın nanoparçacıklarla kaplanarak moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu geliştirildi. Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak enerjetik maddelerin tayini için SWV yöntemi seçildi. Enerjetik maddelerin tayini için geliştirilen elektroanalitik yöntemin optimizasyonu aşamasında ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının, tarama hızının, kullanılacak destek elektrolitin ve çözücünün seçimi gibi parametreler incelendi. Enerjetik maddelerin tayini için geliştirilen yöntem ve sensör elektrot kullanılarak TNT, DNT, RDX ve HMX'in tayini yapıldı. Enerjetik maddelerin sentetik ve gerçek örnek karışımları hazırlanarak bu karışımlardaki nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin tayini yapıldı. TNT ve RDX ile kirletilmiş killi toprak örneklerinde her bir enerjetik maddenin miktar tayini yapıldı. Özellikle nitramin tipi enerjetik maddeler ile karıştırılarak taşınabilen vermidon (parasetamol ve kafein), aspirin (asetilsalisilik asit), canderel (astarpam) ilaçlarının içerisindeki elektroaktif ilaç etken maddelerinin girişim etkileri incelendi. Son olarak geliştirilen elektroanalitik yöntem literatürde var olan MS/MS yöntemi ile kıyaslandı.



**Şekil 2.6:** Karbazol'ün yapısal formülü.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1.KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada kullanılan cihazlar; voltametrik ölçümlerin yapılacağı GAMRY INSTRUMENTS Reference 600 Potentiostat / Galvanostat / ZRA model voltametre cihazı, voltametre cihazında ölçümler yapabilmek için kullanılacak olan elektrotlardan çalışma elektrodu olarak BASI MF-2012 model camsı karbon elektrodu, BASI MF-2052 model Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrodu, BASI MF-2013 model platin karşıt elektrot, çözeltilerin hazırlanması aşamasında Radwag AS 220/C/2 analitik terazi, 10-100 ve 100-1000 µL'lik Brand Marka mikropipet, WiseClean ultrasonik banyo, Mettler Toledo pH-metre, gerçek örneklerin kurutulmasını sağlayan Shel-Lab (Sheldon Manufacturing Inc.) marka vakum etüvü ve Edwards High Vacuum Pump marka vakum pompası, GC-MS çalışmaları için Thermo Scientific Trace gaz kromatografisi ( Thermo TR-HT5 kolon; 15 m x 0.25 mm, ID 0.1 µM, %5 fenil polikarboran siloksan) ile birleştirilmiş kimyasal iyonizasyon ve kuadropol içeren DSQII kütle spektrometresi kullanıldı. MS/MS çalışmaları için Shimadzu 8040 model cihaz, SEM ölçümleri için FEI Model Quanta 450 FEG cihaz kullanıldı.

#### 3.2. KİMYASAL MADDELER

Kullanılan kimyasal maddeler; TNT, DNT, tetril, RDX, HMX, comp B, oktol ve kompozit A5 patlayıcı madde ve karışımları Milli Savunma Bakanlığı-Araştırma Geliştirme Daire Başkanlığı'nın kontrolünde Makine Kimya Endüstrisi Kurumu'ndan temin edildi.

Patlayıcı maddelerin uygun derişimlerde çözeltilerini hazırlamak amacı ile asetonitril, hekzan, dioksan, metanol, diklorometan (Merck, HPLC saflıkta), su kullanıldı. Elektrotların temizlenmesi amacıyla alümina (Baikowski International Corporation, 0,05CR mikron), teknik alkol (Balmumcu kimya) ve teknik aseton (Emboy), elektrolit olarak sodyum klorür (Riedel-de Haen), sodyum sülfat (Sigma Aldrich) ve tetrabutylamonyum bromür (Sigma Aldrich) çalışma elektrotlarının modikasyonunda kaplama malzemesi olarak *o*-PDA, *p*-PDA, Cz, NVCz, AAm ve ANİ (Merck) monomerleri kullanıldı.

### 3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Geliştirilen voltametrik yöntemlerle tayinleri yapılan tüm enerjetik maddeler için HPLC saflıkta asetonitril kullanılarak uygun derişimlerdeki çözeltiler hazırlandı.

#### 3.3.1. GC/P(*o*-PDA-co-ANİ)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Yapımında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

##### 3.3.1.1. *o*-fenilendiamin-Anilin Monomer Karışımı Çözeltisinin Hazırlanması

GC/P(*o*-PDA-co-ANİ)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodunun yapımı aşamasının ilk basamağı GC çalışma elektrodunun yüzeyinin *o*-fenilendiamin-anilin monomer karışımı kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerize edilmesidir. *o*-PDA-ANİ monomer karışımını hazırlayabilmek için 0,1352 g *o*-PDA katısı tartıldı, bir miktar destile su ile beher içerisinde çözüldü. Başka bir beherde ise 0,7102 g sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tartıldı, çözülmüş *o*-PDA monomeri üzerine eklendi. Her iki çözelti ultrasonik banyoda birbiriyle tamamen karışincaya kadar bekletildi. Bu monomer karışımı üzerine 46 µL ANİ çözeltisi (1×10<sup>-2</sup> M) ilave edildi. ANİ tamamen çözüncüye kadar çözelti ultrasonik banyoda tutuldu. Çözeltinin pH'ı derişik sülfat asiti ile 1'e ayarlandı. Balon jojeye aktarılan *o*-PDA-ANİ çözeltisi, son hacmi 50 mL olacak şekilde destile suyla tamamlandı [97].

##### 3.3.1.2. Monomer İçermeyen Çözeltinin Hazırlanması

3.3.1.1.'de belirtildiği gibi hazırlanan çözelti kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerize edilen GC çalışma elektrodun yüzeyinde polimerize olmadan kalan monomerleri polimerize etmek ve elektrot kararlılığını kontrol etmek için monomer içermeyen çözelti hazırlandı. Bu çözelti için 0,7102 g sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) katısı behere alındı, üzerine saf su ilave edilip ultrasonik banyoda bekletilerek çözüldü. Çözeltinin pH'ı derişik sülfat asiti ile 1'e ayarlandı. Balon jojeye aktarılan monomersiz çözelti son hacmi 50 mL olacak şekilde destile suyla tamamlandı.

##### 3.3.1.3. Altın Çözeltisinin Hazırlanması

% 0,04 (v/v)'lük altın çözeltisinin hazırlanması için % 17'lik Aurik asit (HAuCl<sub>4</sub>) stok çözeltisinden 58,8 µL alındı ve üzerine son hacmi 25 mL'ye tamamlanacak şekilde destile su ilave edildi.

### 3.3.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Yapımında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

#### 3.3.2.1. Karbazol-Anilin-Enerjetik Madde Karışımı Çözeltisinin Hazırlanması

Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodunun yapımı aşamasının ilk basamağı GC çalışma elektrodunun yüzeyinin karbazol, anilin ve enerjetik madde karışımı içeren çözelti kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerize edilmesidir. Bu çözelti karışımını hazırlayabilmek için 0,1672 g Cz ( $2 \times 10^{-2}$  M) katısı tartıldı, bir miktar asetonitril ile beher içerisinde çözüldü. Üzerine 46 µL ANİ çözeltisi ( $1 \times 10^{-2}$  M) ilave edildi. Ardından hangi hafızalı modifiye çalışma elektrodu geliştirilmek isteniyorsa asetonitrilde çözünen o enerjetik maddeden  $100 \text{ mg L}^{-1}$  bu çözelti karışımı içerisine katıldı ve son hacim 50 mL olacak şekilde asetonitril ile tamamlandı.

#### 3.3.2.2. Monomer İçermeyen Çözeltinin Hazırlanması

3.3.2.1’de belirtildiği gibi hazırlanan çözelti kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerize edilen GC çalışma elektrodunun yüzeyinde polimerize olmadan kalan monomerleri polimerize etmek ve elektrot kararlılığını kontrol etmek için 0,115 g tetraetilamonyum perklorat 5 mL asetonitrilde çözüldü.

#### 3.3.2.3. Altın Çözeltisinin Hazırlanması

Bölüm 3.3.1.3’te belirtildiği gibi hazırlanarak kullanıldı.

## 3.4. GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLERİN OPTİMİZASYONU

### 3.4.1. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Geliştirilen CV Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen CV yönteminin optimizasyonu aşamasında aşağıdaki parametreler tek tek incelendi.

- Elektrot temizliği
- Elektrot seçimi
- Voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının belirlenmesi
- Kullanılacak kaplama malzemesi ve derişiminin belirlenmesi



- Destek elektrolit seçimi ve derişiminin belirlenmesi
- Çözücü seçimi

Elektrotların temizliği aşamasında; elektrotlar önce alümina süspansiyonu üzerinde dairesel hareketlerle birkaç dakika boyunca çevrildi. Saf su ile temizlendi ve elektrotlara saf su içerisinde 5 dk sonikasyon işlemi uygulandı. Daha sonra izopropil alkol:asetonitril (1:1) karışımı içerisinde tekrar 5 dk sonikasyon işlemi uygulandı. Bu sürelerin elektrodun temizliği için yeterli olduğu destek elektrolit çözeltisinde pik gözlenmemesinden anlaşıldı.

Elektrot seçimi aşamasında; çalışma elektrodu olarak Pt, Au ve GC elektrot kullanıldı. Kaplama malzemesi olarak kullanılacak olan polimerik malzeme ile her bir çalışma elektrodunun yüzeyi kaplandı. Ardından Pt ve Au çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik çalışmalarda enerjetik maddeler için herhangi karakteristik pik gözlenmediği için çalışmalara GC elektrot ile devam edildi.

Voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının seçimi aşamasında; voltametrik yöntem olarak seçilen CV kullanılarak çeşitli çalışma aralıkları denenmiş olup en uygun çalışma aralığının (0,2 V) - (-1,2 V) olduğu saptandı.

Kullanılacak kaplama malzemesi ve derişiminin belirlenmesi aşamasında;  $10^{-2}$  M *o*-PDA,  $10^{-2}$  M ANİ ve *o*-fenilendiamin-Anilin'in molce farklı oranlardaki karışımları denendi[(10-1), (5-1), (2,5-1) ve (1-1)].

- 10<sup>-2</sup> M *o*-PDA ile GC çalışma elektrodunun modifikasyonu

Çalışma Elektrodu: GC elektrot

Referans Elektrot: Ag/AgCl Elektrot

Karşıt (Yardımcı) Elektrot: Pt Elektrot

Kaplamada Kullanılan Voltametrik Yöntem: CV

Tarama Aralığı: (-0,4 V) – (1,2 V)

Tarama Hızı: 50 mV s<sup>-1</sup>

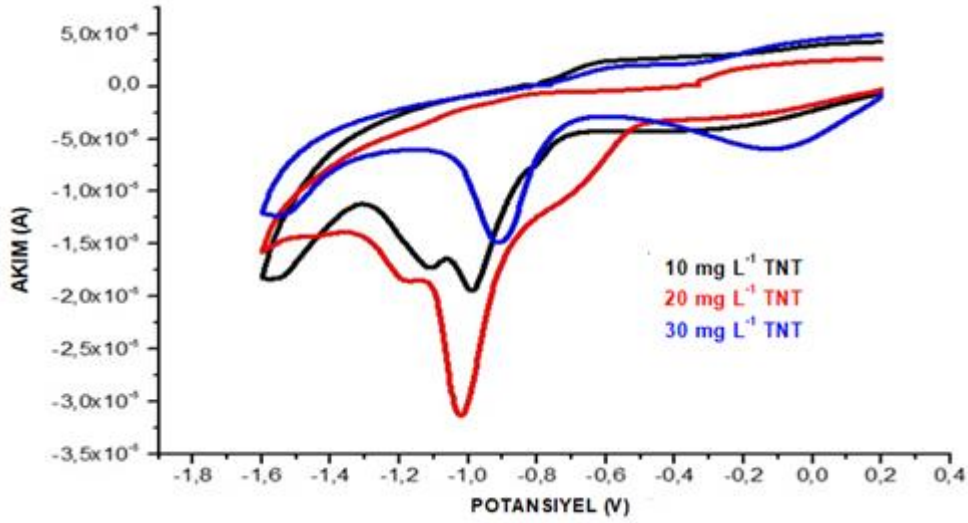
Kaplama Çözeltisinden Azot Geçirme Süresi: 5 dk

Döngü Sayısı: 20

Kaplama Çözeltisi (Monomer Çözeltisi):  $10^{-2}$  *o*-PDA + 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (destek elektrolit) 50 ml suda çözüldü. Çözeltinin pH'ı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1'e ayarlandı [98].

Kaplama yöntemi: Kaplama çözeltisinden hücreye alınan 5 ml'lik örnekten 5 dk boyunca azot (daha fazla azot fark yaratmamakta) geçirildi ve ardından (-0,4 V) - (1,2 V) aralığında 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri yöntemiyle 20 döngü (10 döngüde kaplama olmadı, 30 döngüde ise çok kalın kaplama elde edildiğinden 20 döngü tercih edildi.) tarandı.

Analiz Yöntemi: Asetonitril içerisinde çözülmüş TNT örneğinden 5 ml numune hücre sine alındı. Üzerine destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum bromür (TBABr) elektrolitinden 0,0627 g ilave edildi. *o*-PDA çalışma elektrodu hücreye daldırılıp referans ve karşıt elektrottan oluşan üçlü elektrot sisteminin cihazla bağlantısı yapılarak (0,2 V) - (-1,6 V) potansiyel aralığında CV yöntemi kullanılarak 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ölçümler yapıldı [99].



**Şekil 3.1:** GC/P-*o*-PDA modifiye çalışma elektrodu ile yapılan 10-30 mg L<sup>-1</sup> derişimlerdeki TNT voltametrik ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramları.

Şekil 3.1'de *o*-PDA'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ile kaplanan GC çalışma elektrodu kullanılarak TNT ölçümleri yapıldı. Sonuçlar incelendiğinde derişime bağılı olarak elde edilen akım değerleri arasında derişim artışıyla uyumlu artış olmadığı fakat hemen hemen yakın potansiyelerde karakteristik indirgenme pikleri verdikleri görüldü. TNT örneklerinin tutarsız sonuçlarının çalışma elektrodunun tam anlamıyla homojen kaplanmaması, poli-*o*-PDA'in kırılkan yapıya sahip olması, *o*-PDA elektrodun TNT'nin çözücüsü olan asetonitril içerisinde daldırıldığında kaplamanın dökülmesi ve çözünmesinden kaynaklandığı düşünöldü.

b.  $10^{-2}$  M ANİ ile GC çalışma elektrodunun modifikasyonu

Çalışma Elektrodu: GC elektrot

Referans Elektrot: Ag/AgCl Elektrot

Karşıtl (Yardımcı) Elektrot: Pt Elektrot

Kaplamada Kullanılan Voltametik Yöntem: CV

Tarama Aralığı: (-0,4 V) – (1,2 V)

Tarama Hızı: 50 mV s<sup>-1</sup>

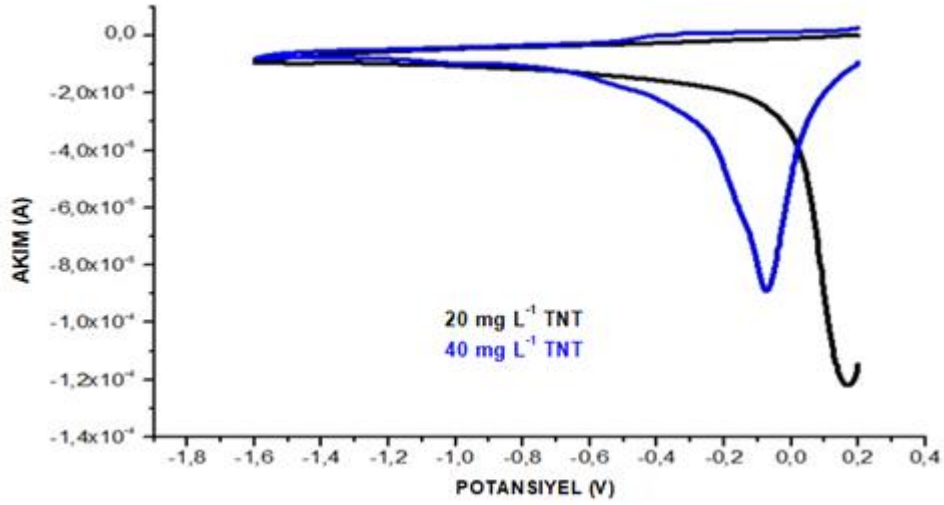
Kaplama Çözeltisinden Azot Geçirme Süresi: 5 dk

Döngü Sayısı: 20

Kaplama Çözeltisi:  $10^{-2}$  ANİ + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (destek elektrolit) 50 ml suda çözündü ve çözeltinin pH'ı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1'e ayarlandı.

Kaplama yöntemi: Kaplama çözeltisinden hücreye alınan 5 ml'lik örnekten 5 dk boyunca azot geçirildi ve ardından (-0,4 V) - (1,2 V) aralığında 50 mV/s tarama hızında CV yöntemiyle 20 döngü tarandı.

Analiz Yöntemi: Asetonitril içerisinde çözülmüş TNT örneğinden 5 ml numune hücre sine alındı. Üzerine destek elektrolit olarak TBABr elektrolitinden 0,0627 g ilave edildi. Kaplı çalışma elektrodu hücreye daldırılıp referans ve karşıtl elektrottan oluşan üçlü elektrot sisteminin cihazla bağlantısı yapılarak (0,2 V) - (-1,6 V) potansiyel aralığında döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ölçümler yapıldı.



**Şekil 3.2:** GC/P-ANİ modifiye çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik ölçümler sonucunda 20 ve 40 mg L<sup>-1</sup> derişimlerdeki TNT voltamogramları.

Şekil 3.2’de PANİ ile kaplanan çalışma elektrodu kullanılarak 20 ve 40 mg L<sup>-1</sup> TNT ölçümleri yapıldı. Sonuçlar incelendiğinde derişime bağılı olarak elde edilen akım değerleri arasında derişimle uyumlu artış olmadığı ve aynı potansiyelde de sonuç vermedikleri görüldü. TNT örneklerinin tutarsız sonuçlarının çalışma elektrodunun homojen kaplanmasına karşın (yeşil renk) PANİ malzemesinin TNT tayini için uygun kaplama malzemesi olmamasından kaynaklandığı düşünöldü. PANİ çalışma elektrodu yüzeyine homojen kaplanabildiği için *o*-PDA ile uygun karışımının elektrot modifikasyonunda faydalı olabileceği düşünöldü.

#### c. *o*-PDA-ANİ Karışımının Elektrokimyasal Polimerizasyonu ile GC Çalışma Elektrodunun Modifikasyonu

Çalışmanın optimizasyon aşamasında belirtilen sebepler nedeniyle *o*-PDA ve ANİ (mol/mol) (10<sup>-1</sup> M – 10<sup>-2</sup> M), (5×10<sup>-2</sup> M – 10<sup>-2</sup> M), (2,5×10<sup>-2</sup> M- 10<sup>-2</sup> M) ve (10<sup>-2</sup> M – 10<sup>-2</sup> M) karışımını içeren kaplama çözeltileri belirtilen prosedürde hazırlandı. Hazırlanan çözeltilere a ve b kısımlarında belirtilen kaplama yöntemi ve TNT enerjetik maddesi için analiz yöntemi uygulandı.

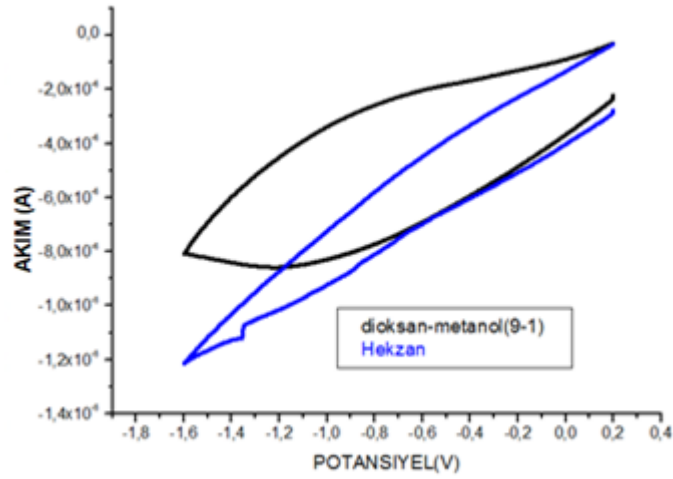
Bu ölçümler sonucunda (10<sup>-1</sup> M -10<sup>-2</sup> M) ve (5×10<sup>-2</sup> M - 10<sup>-2</sup> M) derişim oranlarında *o*-PDA-ANİ kullanılarak oluşturulan modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinde az da olsa kırılmaların devam ettiği görüldü. 10<sup>-2</sup> M - 10<sup>-2</sup> M olacak şekilde 1:1 derişim oranda *o*-PDA-ANİ kullanılarak modifiye edilen elektrodun ise ANİ’nin ortamda fazla olmasından dolayı TNT ölçümleri için elektrodun hassasiyetini düşürdüğü tespit edildi. Ancak 2,5×10<sup>-2</sup> M - 10<sup>-2</sup> M

olacak şekilde 2,5:1 derişim oranı kullanıldığında ise TNT ölçümlerinde derişim artışıyla uyumlu artış gösteren akım değerleri elde edildi. Bu sebeple optimum oran olarak  $2,5 \times 10^{-2}$  M- $10^{-2}$  M olacak şekilde 2,5:1 *o*-PDA-ANI derişim oranı seçildi. Geliştirilen elektrot kullanılarak yapılan ölçümlerde günüçi tekrarlanabilirlik yüksektir ancak günler arası tekrarlanabilirlik iyi değildir. Bunu gidermek için ise enerjetik maddeler için çözücü ve elektrolit uyumu optimize edildi. Ayrıca elektrot arka arkaya 20 kez temizlik gerekmeksizin kullanılabilir. Bu süreyi uzatmak ve elektrodun tayin hassasiyetini arttırmak için elektrodun yüzeyi altın nanoparçacıklarla modifiye edildi. Bu işlem sonunda elde edilen modifiye elektrot nitroaromatik enerjetik madde tayininde sensör elektrot olarak kullanıldı.

Ölçümler sürecinde kullanılacak olan destek elektrolit seçimi aşamasında; TBABr ve sodyum klorür kullanıldı. Kullanılan TBABr organik çözücüler kullanıldığında çözeltinin iletkenliğini arttırmada kullanıldı. Suda kolaylıkla çözülebilen sodyum klorür de bir diğerk destek elektrolit olarak kullanıldı. Destek elektrolitin cinsi dışında bir başka önemli parametre ise elektrolitin derişimidir. Bu yüzden sodyum klorür için farklı derişimlerde (0,1 M, 0,5 M ve 1,0 M) ölçümler yapılarak en yüksek akım değerine sahip olan derişimdeki (0,5 M) tuzun uygun olduğu belirlendi. Aynı şekilde TBABr için ise farklı derişimlerde (0,01 M, 0,02 M, 0,03 M, 0,04 M ve 0,05 M) ölçümler yapılarak en yüksek akım değerine sahip derişim (0,04 M) belirlendi.

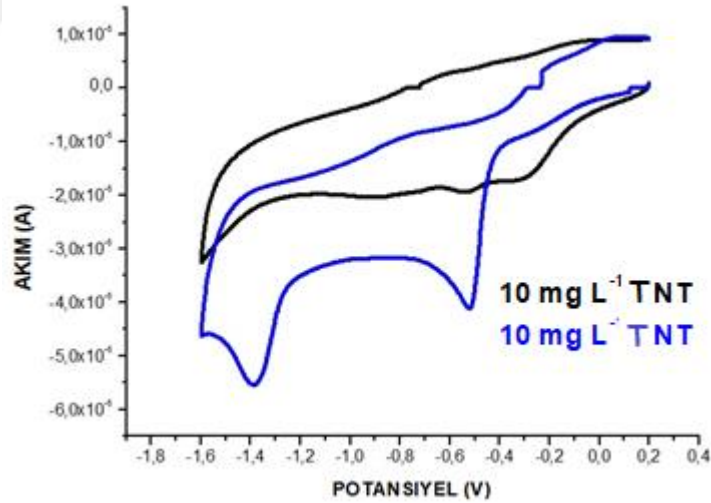
Enerjetik maddelerin analizinde kullanılacak çözücünün seçimi aşamasında; asetonitril, dioksan/metanol (9/1), hekzan, diklorometan, asetonitril/ metanol (1/1) (v/v), asetonitril/su (1/1), (1/4), (1/9), ve (1/19) (v/v) oranları denendi.

Şekil 3.3'te dioksan/metanol (9/1) çözücü karışımı ve hekzan çözücüsü kullanarak hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT ölçümlerinin voltamogramları incelendiğinde herhangi bir indirgenme piki gözlenmedi. Bu yüzden bu çözücü ve çözücü karışimleri deneysel çalışmalarda kullanılmadı.



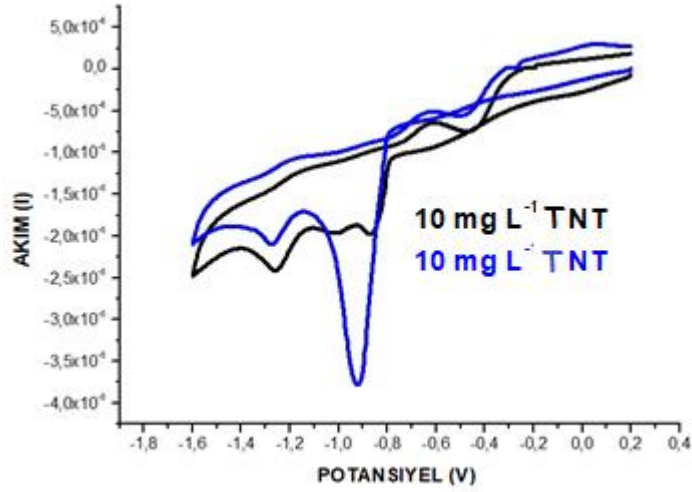
**Şekil 3.3:** Hekzan ve dioksan/metanol (9/1) çözücü ve çözücü karışımlarında hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'nin voltamogramları.

Şekil 3.4'te asetonitril/su (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT voltamogramları incelendiğinde iki ölçüm tutarlı olmadığı için bu çözücü karışımı deneysel çalışmalarda kullanılmadı.



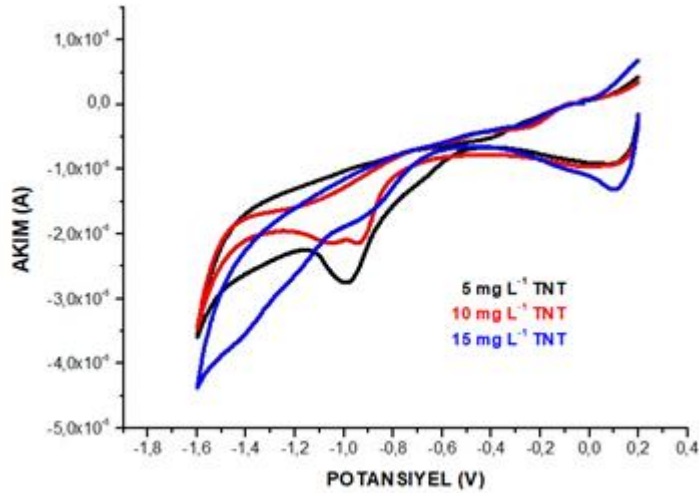
**Şekil 3.4:** Asetonitril/su (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'nin voltamogramları.

Şekil 3.5'te asetonitril/metanol (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT voltamogramları incelendiğinde elde edilen sonuçlar tutarlı olmadığı için bu çözücü karışımı deneysel çalışmalarda kullanılmadı.



**Şekil 3.5:** Asetonitril/metanol (1/1) çözücü karışımında hazırlanmış  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'nin voltamogramları.

Şekil 3.6'da DCM çözücüsüyle hazırlanmış  $5 \text{ mg L}^{-1}$  TNT,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT ve  $15 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'nin voltamogramları incelendiğinde derişimle uyumlu akım artışı gözlenmedi. Bu yüzden bu çözücü çalışmalarda kullanılmadı.

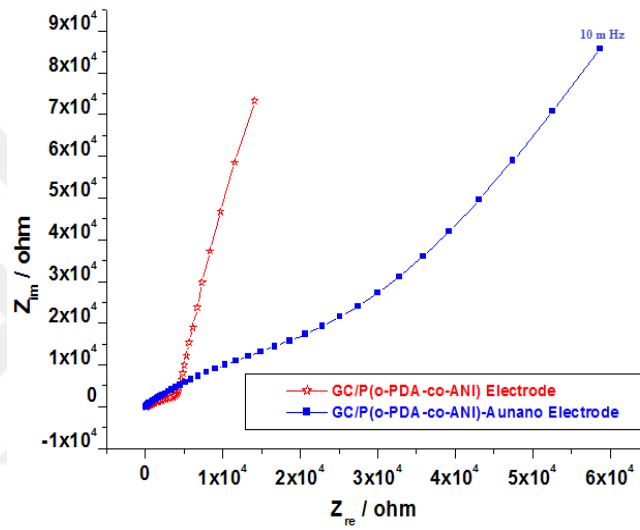


**Şekil 3.6:** Diklorometan (DCM) çözücüsüyle hazırlanmış  $5 \text{ mg L}^{-1}$  TNT,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  TNT ve  $15 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'nin voltamogramları.

Bu çözücü ve çözücü karışımları içerisinde en iyi sonuç Asetonitril/su (%5 / %95) (1/19) (v/v) çözücü karışımından elde edildi. Asetonitril'in yanında su oranı arttırıldıkça ölçümler sonucunda elde edilen pikler çok daha net elde edilip keskinleşti. Asetonitril/su (%5 / %95) çözücü karışımı çözücü olarak seçildiği için elektrolit olarak NaCl analizlerde kullanıldı.

### 3.4.2. Geliştirilen GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Karakterizasyonu

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemiyle geliştirilen modifiye elektrotların iletkenlik ölçümleri yapıldı. GC/P(o-PDA-co-ANI) ve GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrotlar monomer free çözeltisi ortamında Potentiostat EIS yöntemi uygulanarak empedans ölçümü yapıldı. Başlangıç ve bitiş frekans aralıkları; 10 mHz – 1 MHz, points/decade: 10 mV'tur.

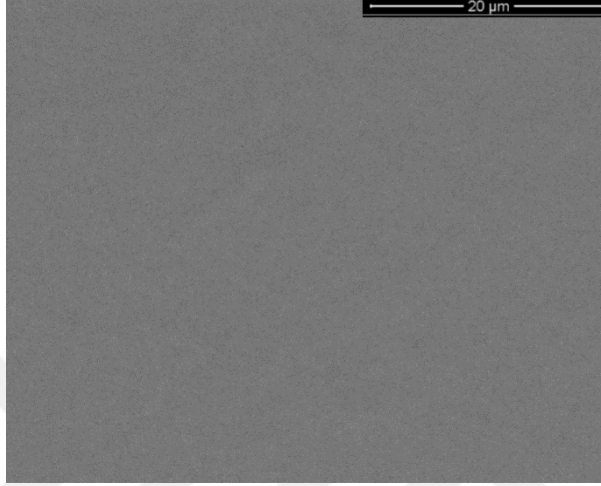


**Şekil 3.7:** Monomersiz çözelti ortamında Potentiostat EIS metodu kullanılarak GC/P(o-PDA-co-ANI) ve GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrotların empedans ölçümleri.

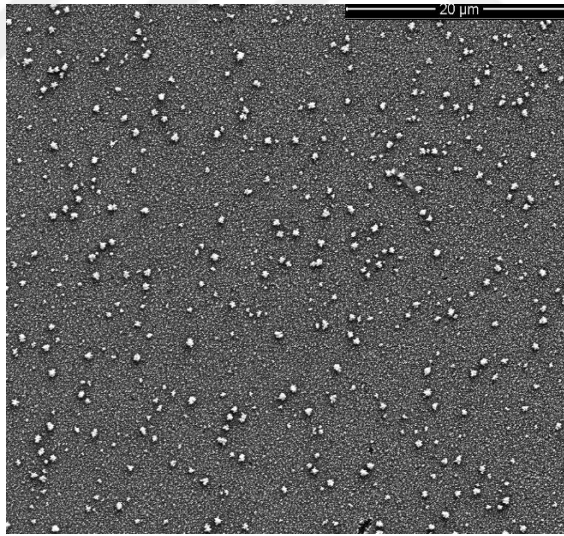
Şekilde 3.7'de görüldüğü üzere GC/P(o-PDA-co-ANI) elektrotun kapasitans özelliği GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrottan fazladır. Çünkü Z<sub>im</sub> – Z<sub>re</sub> grafiğinin eğimi 90° yakınlığında elektrodun kapasitans özelliği artmaktadır. GC/P(o-PDA-co-ANI) elektrodun yüzeyi AuNP kaplandığında Z<sub>im</sub> – Z<sub>re</sub> grafiğinin eğimi azaldığından GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun kapasitans özelliğinin düştüğü görüldü. Bu sonuçta GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun iletkenliğinin GC/P(o-PDA-co-ANI) elektroda göre arttığını gösterdi.



GC/P(*o*-PDA-co-ANI) ve GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun karakterizasyonu için SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri alındı. (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA). Bu ölçümlerde AuNP ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinin görüntüsü alındı.



**Şekil 3.8:** GC/P(*o*-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin SEM görüntüsü.



**Şekil 3.9:** GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodunun yüzeyindeki AuNP'lerin SEM görüntüleri. AuNP'lerin boyutları 50-250 nm arasındadır. (görüntü 5000 kat yakınlaştırma ile alınmıştır.)

### 3.4.3. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Geliştirilen SWV Yönteminin Optimizasyonu

Geliştirilen SWV yönteminin optimizasyonu aşamasında aşağıdaki parametreler tek tek incelendi.

- Elektrot temizliği
- Elektrot seçimi
- Voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının belirlenmesi
- Kullanılacak kaplama malzemesi ve derişiminin belirlenmesi
- Destek elektrolit seçimi ve derişiminin belirlenmesi
- Çözücü seçimi

Elektrot temizliği 3.4.1’de belirtildiği gibi yapıldı.

Elektrot seçimi aşamasında; çalışma elektrodu olarak Pt, Au ve GC elektrot kullanıldı. Kaplama malzemesi olarak kullanılacak olan polimerik malzeme ile her bir çalışma elektrodunun yüzeyi kaplandı. Ardından Pt ve Au çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik ölçümlerde enerjetik maddeler için herhangi bir karakteristik pik gözlenmediği için çalışmalara GC elektrot ile devam edildi.

Voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının seçimi aşamasında SWV kullanılarak çeşitli çalışma aralıkları denenmiş olup en uygun çalışma aralığı olarak (0,2 V)- (-1,6 V) seçildi.

Çözücü seçimi aşamasında enerjetik maddelerin kolay çözüldüğü çözücüler (asetonitril ve aseton) denenip, çalışmalarda ACN kullanıldı. Destek elektrot olarak ise tetrabutylamonyum bromür, tetraetilamonyum perklorat denendi. Ölçümlerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde TBABr (0,04 M) en uygun elektrolit olarak belirlendi.

Kullanılacak kaplama malzemesi ve derişiminin belirlenmesi aşamasında; 0,1 M N-Vinil Karbazol (NVCz)-0,1 M Akrilamid (AAm),  $2 \times 10^{-2}$  M Cz ve  $2 \times 10^{-2}$  M Cz- $10^{-2}$  M ANİ karışımları denenmiştir.

a. PNVCz iletken polimeri ile GC elektrodunun modifikasyonu

Çalışma Elektrodu: GC elektrot

Referans Elektrot: Ag/AgCl Elektrot

Karşıt (Yardımcı) Elektrot: Pt Elektrot

Kaplamada Kullanılan Voltametrik Yöntem: CV

Tarama Aralığı: (0,0 V) – (1,4 V)

Tarama Hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Döngü Sayısı: 5

Kaplama Çözeltisi: 0,1 M N-Vinil karbazol 25 ml ACN içerisinde çözündü.

Kaplama Yöntemi: Çalışma hücresine kaplama çözeltisinden 5 mL alındı. Ardından 0,1 M tetraetilamonyum perklorat katıldı. (0,0V) -(1,4 V) potansiyel aralığında 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri yöntemiyle 5 döngü uygulanarak yüzeyde iletken, yeşil PNVCz biriktirildi ve GC/PNVCz elektrot elde edildi.

Analiz Yöntemi: Asetonitril içerisinde çözünmüş TNT örneğinden (10-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında) 5 ml numune hücresine alındı. Üzerine destek elektrolit olarak TBABr elektrolitinden 0,0627 g ilave edildi. GC/P(NVCz) çalışma elektrodu hücreye daldırılıp referans ve karşıt elektrottan oluşan üçlü elektrot sisteminin cihazla bağlantısı yapılarak (0,2 V) - (-1,2 V) potansiyel aralığında CV yöntemi kullanılarak 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ölçüm yapıldı.

Geliştirilen GC/PNVCz çalışma elektrodu ile farklı derişimlerde TNT ölçümleri yapıldı. PNVCz kırılğan yapıya sahip olduğundan ilk okumadan sonra GC elektrot yüzeyinden döküldü. Bu sebeple çalışmaya devam edilemedi.

b. P[NVCz-co-AAm] kopolimeri ile GC elektrodunun modifikasyonu

Çalışma Elektrodu: GC elektrot

Referans Elektrot: Ag/AgCl Elektrot

Karşıt (Yardımcı) Elektrot: Pt Elektrot

Kaplamada Kullanılan Voltametrik Yöntem: CV

Tarama Aralığı: (0,0 V) – (1,4 V)

Tarama Hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Döngü Sayısı: 5

PNVCz'ün kırılabilirliğinin yapıya daha yumuşak özellikte AAm polimeri katarak giderilmesi amaçlandı. Bu amaçla NVCz'ün AAm ile kopolimeri sentezlendi.

NVCz-co-AAm polimeri sentezi: N-vinil karbazol/akrilamid mol miktarlarının oranı (1-1) olacak şekilde hazırlandı. 0,1 M (1 g) NVCz monomeri, 0,1 M (0,3554 g) AAm 1,4 dioksan çözücüsünde çözüldü. Reaksiyon sıcaklığı 65 °C'ye ayarlanarak 30 dk boyunca ortamdan azot geçirildi. Daha sonra reaksiyon başlatıcı olarak 10<sup>-3</sup> M olacak şekilde 0,008 g AIBN eklenip 10 dk daha azot geçirildikten sonra azot kapatılıp sıcaklık 100 °C'ye çıkarıldı. 5 saat bu sıcaklıkta tutulduktan sonra sıcaklık tekrar 65 °C'ye düşürülerek 1 gün boyunca reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda çözelti 150 mL n-hekzanın içerisine dökülüp çöktürme işlemi yapıldı. Daha sonra çözelti siyah bant süzgeç kağıdı ile süzülür ve vakum altında 30 °C sıcaklıkta 80 kPa basınçta 1 saat kurutuldu.

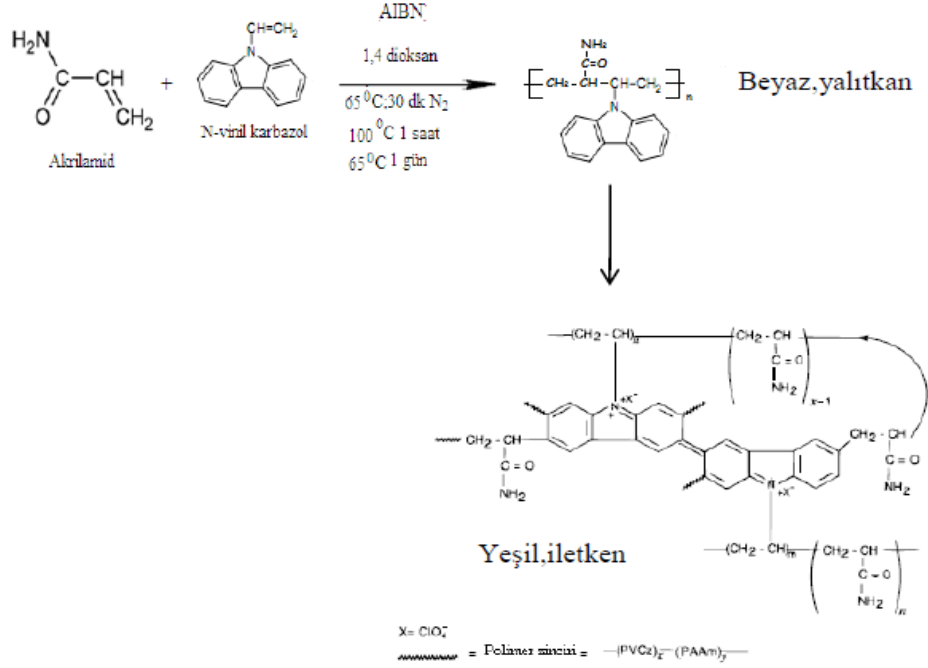
Elde edilen katı kopolimerin çözünmesi için toluen/sikloheksanon (1/1) (3/1) (5/1) (1/3) (1/5) (v/v), diklorometan (DCM), asetonitril, tetrahidrofuran (THF), dioksan, dimetilformamid (DMF), DMF/sikloheksanon (1/1) (2/1) (4/1) çözücü ve çözücü karışımları kullanıldı. Sentezlenen kopolimer bu çözücü ve çözücü karışımlarından sadece DMF/Sikloheksanon (4/1) oranı içerisinde çözüldü. Fakat homojen çözünme gerçekleşmedi.

Kaplama Yöntemi: Hazırlanan 0,1 g kopolimerin 10 mL DMF/Sikloheksanon (4/1) çözücü karışımı içerisinde çözülmesiyle hazırlanan çözeltiden 33 µL alınarak GC elektrot yüzeyine damlatıldı ve kurutuldu. Ardından 0,1 M tetraetilamonyum perklorat içeren 5 mL asetonitril çözeltisinden katıldı. (0,0V) - (1,4 V) potansiyel aralığında 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri yöntemiyle 5 döngü uygulanarak P[NVCz-co-AAm] kopolimerinin iletken formu elde edildi. Hazırlanan GC/ P[NVCz-co-AAm] elektrodun TNT tayini için davranışı incelendi.

Analiz Yöntemi: Asetonitril içerisinde çözünmüş TNT örneğinden (10-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında) 5 ml numune hücresine alındı. Üzerine destek elektrolit olarak TBABr elektrolitinden 0,0627 g ilave edildi. GC/P(NVCz-co-AAm) çalışma elektrodu hücreye daldırılıp referans ve karşıt elektrottan oluşan üçlü elektrot sisteminin cihazla bağlantısı yapılarak (0,2 V) - (-1,6 V) potansiyel aralığında CV yöntemi kullanılarak 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında ölçüm yapıldı.

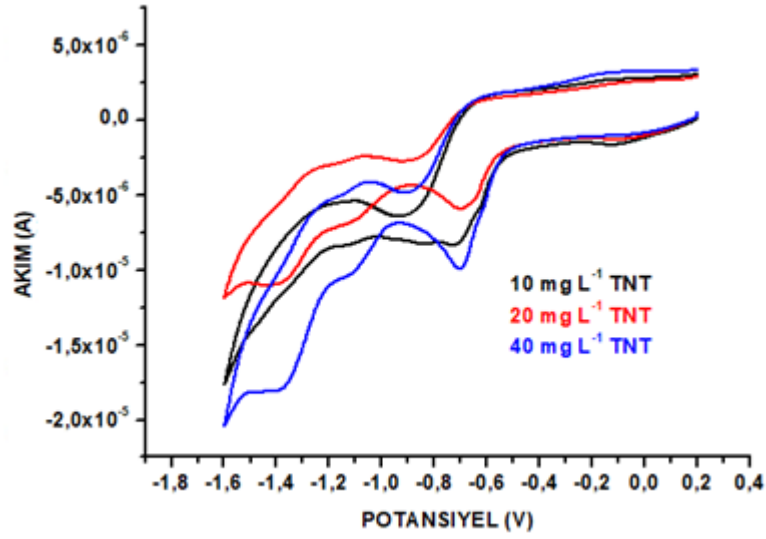
Şekil 3.10'daki reaksiyon sonunda NVCz hem vinil hemde karbazol halkası üzerinden reaksiyon verebilir. Sadece vinil grubu üzerinden reaksiyon verdiğinde beyaz renkli yalıtkan

P[NVCz-co-AAm] elde edilirken, daha fazla oksitlendiğinde halkadan reaksiyon verdiğinde koyu yeşil renkli iletken P[NVCz-co-AAm] elde edilmektedir.



**Şekil 3.10:** Kopolimer sentezi ve elektrot yüzeyinde oksidasyon ile elde edilen P[NVCz-co-AAm] kopolimerinin iletken formu.

Şekil 3.11’de NVCz ve AAm’in elektrokimyasal polimerizasyonu ile kaplanan GC elektrodu kullanarak TNT ölçümleri yapıldı. Geliştirilen modifiye elektrotla yapılan ölçümlerin sayısı arttıkça elektrot yüzeyindeki kaplama malzemesi yüzeyden dökülmeye başladı. Beşinci ölçümde kaplama malzemesinin tamamı yüzeyden sökülerek döküldü. Şekil 3.11’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde de derişime bağlı olarak elde edilen akım değerleri arasında derişim artışıyla uyumlu akım artışı olmadığı görüldü. Bu sebeple GC/P(NVCz-co-AAm) modifiye çalışma elektrodu çalışmalarda tekrar kullanılmadı.



**Şekil 3.11:** GC/P(NVCz-co-AAm) modifiye çalışma elektrodu ile yapılan voltametrik ölçümler sonucunda 10-40 mg L<sup>-1</sup> derişimlerdeki TNT voltamogramları.

c. P[Cz-co-ANI] Kopolimeri ile GC elektrodun modifikasyonu

Çalışma Elektrodu: GC elektrot

Referans Elektrot: Ag/AgCl Elektrot

Karşıt (Yardımcı) Elektrot: Pt Elektrot

Kaplamada Kullanılan Voltametrik Yöntem: CV

Tarama Aralığı: (0,0 V) – (1,4 V)

Tarama Hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Döngü Sayısı: 5

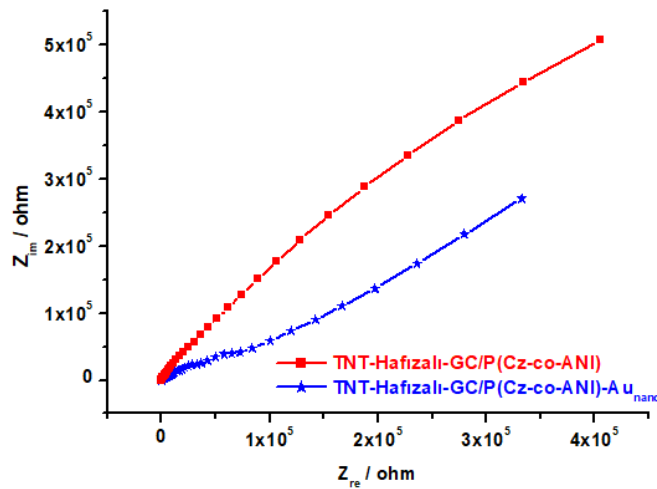
Kaplama Çözeltisi: 2x10<sup>-2</sup> M Cz ve 10<sup>-2</sup> M ANİ 25 mL 0,1 M TBAP(tetrabutilamonyum perklorat) içeren ACN içerisinde çözüldü.

Kaplama Yöntemi: Çalışma hücre sine kaplama çözeltisinden 5 mL alındı. (0,0V) - (1,4 V) potansiyel aralığında 20 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında döngüsel voltametri yöntemiyle 5 döngü uygulanarak yüzeyde P[Cz-co-ANI] kopolimeri elde edildi.

GC/P(Cz-co-ANI) modifiye elektrodun kullanım ömrünü ve elektrodun hassasiyetini arttırmak için elektrodun yüzeyi altın nanoparçacıklar ile modifiye edildi ve GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu geliştirildi. Bu elektrot ile 10-50 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında TNT kalibrasyonu yapılmış olup derişim artışıyla uyumlu akım artışları elde edildi. Daha sonra geliştirilen elektrodun modifikasyonunun ilk aşamasında ortama TNT ilave edilerek moleküler hafızalı elektrot geliştirildiğinde ise 100 kat daha hassas TNT tayini yapıldı.

### 3.4.4. Geliştirilen Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Karakterizasyonu

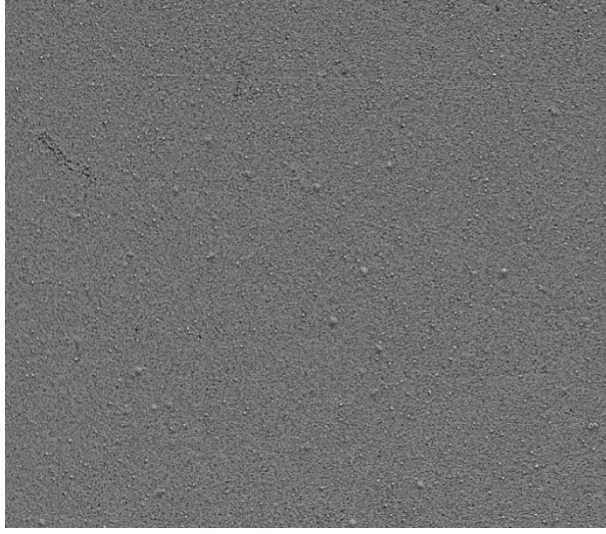
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemiyle geliştirilen modifiye elektrotların iletkenlik ölçümleri yapıldı. TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) ve TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrotlar monomer free çözeltisi ortamında Potentiostat EIS yöntemi uygulanarak empedans ölçümü yapıldı. Başlangıç ve bitiş frekans aralıkları; 10 mHz – 1 MHz, points/decade: 10 mV'tur.



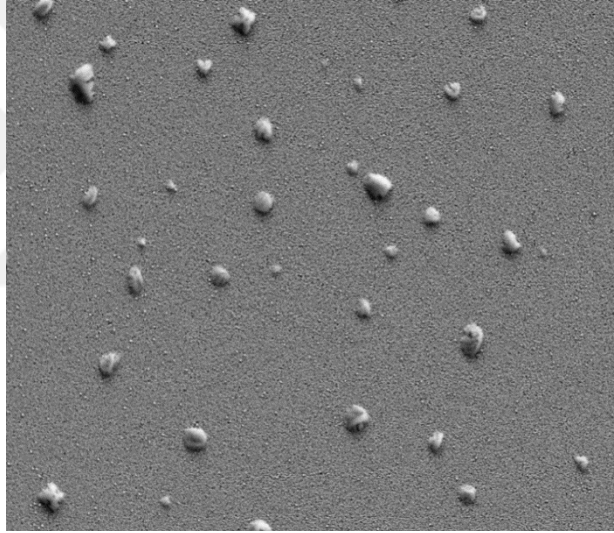
**Şekil 3.12:** Monomersiz çözelti ortamında Potentiostat EIS metodu kullanılarak TNT-Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) ve TNT-Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrotların empedans ölçümleri.

Şekilde 3.12'de görüldüğü üzere TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) elektrotun kapasitans özelliği TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrottan fazladır. Çünkü Z<sub>im</sub> – Z<sub>re</sub> grafiğinin eğimi 90° yakınlaştığında elektrodun kapasitans özelliği artmaktadır. TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) elektrodun yüzeyi AuNP kaplandığında Z<sub>im</sub> – Z<sub>re</sub> grafiğinin eğimi azaldığından TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun kapasitans özelliğinin düştüğü görüldü. Bu sonuçta TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun iletkenliğinin TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) elektroda göre arttığını gösterdi.

TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) ve TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun karakterizasyonu için SEM görüntüleri alındı. (SEM; FEI Model Quanta 450 FEG, Hillsboro, OR, USA). Bu ölçümlerde AuNP ile modifiye edilmiş elektrodun yüzeyinin görüntüsü alındı.



**Şekil 3.13:** TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodu yüzeyinin SEM görüntüsü.



**Şekil 3.14:** TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu yüzeyindeki AuNP'lerin SEM görüntüsü. AuNP'lerin boyutları 50-500 nm arasındadır. (görüntü 5000 kat yakınlaştırma ile alınmıştır.)

### 3.5. GELİŞTİRİLEN VOLTAMETRİK YÖNTEMLERİN UYGULANMASI

#### 3.5.1. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayini

Bu tez kapsamında geliştirilen CV yöntemi sırasıyla TNT, DNT, Tetril, HMX ve RDX enerjetik maddelerine uygulandı.



### **3.5.1.1. Enerjetik Maddelerin Analizi**

Analizi yapılacak derişimdeki örnekten 0,25 mL alındı. Üzerine 4,75 mL 0,5 M NaCl numune hücreesine eklendi ve ultrasonik banyoda çözüldü. Daha önce bahsedilen modifikasyon prosedürüyle hazırlanmış GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu numune hücreesine yerleştirilip potansiyostat ile elektrot bağlantıları kuruldu. Örneklerin ölçümü 0,2 V ile -1,2 V potansiyel aralığında CV yöntemiyle yapıp analizi yapılan patlayıcı madde için karakteristik pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyeldeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.1.2. TNT'nin Voltametrik Analizi**

TNT'nin analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitrille hazırlanan stok TNT çözeltilisinden seyreltilerek 2,5-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve TNT için karakteristik pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.1.3. DNT'nin Voltametrik Analizi**

DNT'nin analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitrille hazırlanan stok DNT çözeltilisinden seyreltilerek 2-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve DNT için karakteristik pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.1.4. Tetril'in Voltametrik Analizi**

Tetril'in analiz prosedürü; 2000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitrille hazırlanan stok tetril çözeltilisinden seyreltilerek 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve tetril için karakteristik pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.1.5. RDX'in Voltametrik Analizi**

RDX'in analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitrille hazırlanan stok RDX çözeltilisinden seyreltilerek hazırlanan örneklere 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve RDX için karakteristik pik potansiyelleri belirlenmeye çalışarak belirlenen potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

### 3.5.1.6. HMX'in Voltametrik Analizi

HMX'in analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitrille hazırlanan stok HMX çözeltilisinden seyreltilerek hazırlanan örneklere 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve HMX için karakteristik pik potansiyelleri belirlenmeye çalışarak belirlenen potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

### 3.5.2. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yönteminin Sentetik ve Gerçek Patlayıcı Karışımlarına Uygulanması

#### 3.5.2.1. Geliştirilen CV Yönteminin Sentetik Karışımlara Uygulanması

Geliştirilen yöntem 30 mg L<sup>-1</sup> TNT + 30 mg L<sup>-1</sup> RDX + 30 mg L<sup>-1</sup> HMX'in sentetik karışımlarına 3.5.1.1'de belirtildiği gibi uygulandı. Elde edilen sonuçlar 30 mg L<sup>-1</sup> TNT için elde edilen akım değeriyle kıyaslandı.

Ayrıca sentetik karışım olarak TNT ve DNT'in farklı oranlardaki karışımları çalışıldı. Sırasıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde TNT'ye karşılık 10, 20, 30, 40 ve 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde DNT örnekleri 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulanarak çalışıldı. TNT ve DNT için karakteristik pik potansiyellerindeki akım değeri ölçüldü.

Daha sonra ise 10, 20, 30, 40 ve 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde DNT'ye karşılık 10, 20, 30, 40 ve 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde TNT çalışıldı. 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulanıp DNT ve TNT için karakteristik pik potansiyellerindeki akım değerleri ölçüldü.

#### 3.5.2.2. Geliştirilen CV Yönteminin Gerçek Örnek Karışımlarına Uygulanması

Geliştirilen yöntem gerçek patlayıcı karışımlarından kompozit B ve oktol'e uygulandı. Kompozit B ve oktol, 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde çözeltiler hazırlanarak çalışıldı. 3.5.1.1'deki analiz prosedürü belirtilen derişimdeki gerçek patlayıcı karışımlara uygulanarak her bir gerçek patlayıcı karışımı için karakteristik pik potansiyellerindeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.2.3. Geliştirilen CV Yönteminin Yanma Sonrası Enerjetik Madde Kalıntlarına Uygulanması**

Yanma örnekleri hazırlanması için 0,1 g TNT ve 0,1 g DNT alınıp 10 g toprak içerisinde karıştırıldı. Ardından bu karışım yakıldı. Daha sonra 10 g yanmış toprak örneği 50 ml asetonitril ile yıkanarak TNT ve DNT ACN fazına alındı. Son olarak ACN çözeltisi 0.45 µm PTFE mikrofiltre ile süzüldü. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak geliştirilen voltametrik tayin yöntemi TNT ve DNT içeren yanma sonrası ortamda kalan enerjetik madde karışımlarına uygulandı.

### **3.5.3. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Yaygın Toprak İyonlarının Girişim Etkisinin İncelenmesi**

Enerjetik maddelerin tayinine Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> gibi yaygın toprak iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bu inceleme için 3.5.1.1’de belirtilen analiz prosedürü ile 20 mg L<sup>-1</sup> TNT’nin 10 katı derişimde yaygın toprak iyonları içeren çözeltilere uygulandı.

### **3.5.4. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayini**

Tez kapsamında geliştirilen SWV voltametrik tayin yöntemi sırasıyla TNT, DNT, RDX ve HMX enerjetik maddelerine uygulandı.

#### **3.5.4.1. Enerjetik Maddelerin Analizi**

Analizi yapılacak derişimdeki örnekten 5 ml numune hücresine alındı. Üzerine 0,0657g TBABr eklendi ve ultrasonik banyoda çözüldü. Tayini yapılmak istenen enerjetik madde ile modifiye edilmiş moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu numune hücresine yerleştirilip potansiyostat ile elektrot bağlantıları kuruldu. Örneklerin ölçümleri 0,2 V ile -1,6 V potansiyel aralığında SWV yöntemiyle yapıp analizi yapılan patlayıcı madde için indirgenme pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü.

#### **3.5.4.2. TNT'nin Voltametrik Analizi**

TNT'nin analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitril ile hazırlanan stok TNT çözeltilisinden seyreltilerek 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve TNT için indirgenme pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü. Analizde TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.

#### **3.5.4.3. DNT'nin Voltametrik Analizi**

DNT'nin analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitril ile hazırlanan stok DNT çözeltilisinden seyreltilerek 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve DNT için indirgenme pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü. Analizde DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.

#### **3.5.4.4. RDX'in Voltametrik Analizi**

RDX'in analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitril ile hazırlanan stok RDX çözeltilisinden seyreltilerek 50-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve RDX için indirgenme pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü. Analizde RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.

#### **3.5.4.5. HMX'in Voltametrik Analizi**

HMX'in analiz prosedürü; 1000 mg L<sup>-1</sup> derişimde asetonitril ile hazırlanan stok HMX çözeltilisinden seyreltilerek 50-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında hazırlanan örneklere 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü uygulandı ve HMX için indirgenme pik potansiyelleri belirlenerek bu potansiyellerdeki akım değerleri ölçüldü. Analizde HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.

### 3.5.5. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yönteminin Sentetik, Gerçek ve Kirlenmiş Killi Topraklardaki Enerjetik Madde Karışımlarına Uygulanması

#### 3.5.5.1. Geliştirilen SWV Yönteminin Sentetik Karışımlara Uygulanması

Geliştirilen SWV yöntemi TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX, 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. Elde edilen sonuçlar 1 mg L<sup>-1</sup> TNT için elde edilen akım değeriyle kıyaslandı ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

Geliştirilen SWV yöntemi DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX, 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. Elde edilen sonuçlar 1 mg L<sup>-1</sup> DNT için elde edilen akım değeriyle kıyaslandı ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

Geliştirilen SWV yöntemi RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. Elde edilen sonuçlar 1 mg L<sup>-1</sup> RDX için elde edilen akım değeriyle kıyaslandı ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

Geliştirilen SWV yöntemi HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX ve 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX karışımlarına uygulandı. Elde edilen sonuçlar 1 mg L<sup>-1</sup> HMX için elde edilen akım değeriyle kıyaslandı ve yüzde geri kazanım değerleri hesaplandı.

#### 3.5.5.2. Geliştirilen SWV Yönteminin Gerçek Örnek Karışımlara Uygulanması

Geliştirilen yöntem gerçek patlayıcı karışımlarından kompozit B ve oktol'e uygulandı. Kompozit B ve oktol için 1 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde çözeltiler hazırlanarak çalışıldı. 3.5.4.1'de

belirtilen analiz prosedürü belirtilen derişimdeki gerçek patlayıcı karışımlarına uygulanarak her bir gerçek patlayıcı karışımı için karakteristik pik potansiyellerindeki akım değerleri ölçüldü.

### **3.5.5.3. Geliştirilen SWV Yönteminin Enerjetik Maddelerle Kirlenmiş Killi Topraklara Uygulanması**

Killi toprak örneklerinin enerjetik maddelerle kirlenmesi için 2 g killi toprak örneğinin içerisine 1 mL 10 mg L<sup>-1</sup> TNT ve 1 mL 15 mg L<sup>-1</sup> RDX katılarak karıştırıldı. Killi toprak örneğinin üzerine 2 defa 10 mL ve 1 defa ise 5 mL ACN eklenerek her seferinde ultrasonik banyoda 5 dk bekletildi. Ardından sonikasyon işlemi sonucu elde edilen çözelti santrifüj tüpüne alınıp santrifüj edildi. Daha sonra ise GF-PET filtreden geçirilerek süzüldü ve son hacim 25 ml (son derişim 400 µg L<sup>-1</sup> TNT ve 600 µg L<sup>-1</sup> RDX) olacak şekilde balonjojeye aktarıldı [100].

### **3.5.6. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Çeşitli Elektroaktif Kimyasal Maddelerin Girişim Etkisinin İncelenmesi**

Enerjetik maddelerin tayinlerine parasetamol, kafein, asetilsalisilik asit, aspartam ve D-glukoz gibi elektroaktif bileşiklerin girişim etkileri incelendi. Bu inceleme için 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü kullanılarak TNT, DNT, RDX ve HMX'in 1000 katı derişimdeki elektroaktif kimyasal maddeleri içeren çözeltiler hazırlanarak voltametrik ölçümler yapıldı.

Parasetamol ve kafein çözeltileri vermidon ilaç tableti kullanılarak hazırlandı. Bir adet vermidon tablet alınıp (500 mg parasetamol, 30 mg kafein) 100 ml ACN içerisine atılarak ultrasonik banyoda 15 dk çözüldü. Ardından PTFE 0.45 µm filtre ile süzüldü ve çözelti 100 ml'ye balonjoje içerisinde tamamlandı. Son derişim cinsinden 5000 mg L<sup>-1</sup> parasetamol ve 300 mg L<sup>-1</sup> kafein çözeltisi elde edildi. Asetilsalisilik asit çözeltisi aspirin tableti kullanılarak hazırlandı. Bir adet aspirin tableti alınıp (500 mg Asetilsalisilik asit) 100 mL ACN içerisine atılarak ultrasonik banyoda 15 dk çözüldü. Ardından PTFE 0.45 µm filtre ile süzüldü ve çözelti 100 ml'ye balonjoje içerisinde tamamlandı. Son derişim cinsinden 5000 mg L<sup>-1</sup> asetilsalisilik asit çözeltisi elde edildi. Aspartam çözeltisi canderel ilaç tabletleri kullanılarak hazırlandı. 28 adet Canderel tableti alınıp (1 adet 18 mg Aspartam) 100 mL ACN içerisine atılarak ultrasonik banyoda 15 dk çözüldü. Ardından PTFE 0.45 µm filtre ile süzüldü ve çözelti 100 ml'ye balonjoje içerisinde tamamlandı. Son derişim cinsinden yaklaşık 5000 mg L<sup>-1</sup> aspartam çözeltisi elde edildi. D-glukoz çözeltisi hazırlanmasında ise 500 mg D-glukoz alınıp 100 ml ACN

içerisine atılarak ultrasonik banyoda 15 dk çözüldü. Ardından PTFE 0.45 µm filtre ile süzüldü ve çözelti 100 ml'ye balonjoje içerisinde tamamlandı. Son derişim cinsinden 5000 mg L<sup>-1</sup> D-Glukoz çözeltisi elde edildi.

### **3.6. GC-MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDELERİN VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ**

Enerjetik maddelerin (TNT ve DNT) miktar tayinleri ve gerçek patlayıcı karışımlarının bileşenlerine ayrılması literatürde var olan GC-MS yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi [101].

Kolon: 12 m HT5 kolon(%5 fenil polikarbon siloksan) 0,22 mm I.D. ve 0,1 µm film kalınlığı. Enjeksiyon modu, hacmi ve sıcaklığı: Splitless, 0,5µL ve 170<sup>0</sup>C

Kolon Fırını Programı: 70<sup>0</sup>C başlangıç sıcaklığında 3 dk bekleme; ardından fırın sıcaklığı dakikada 8<sup>0</sup>C arttırılarak 185<sup>0</sup>C'ye yükseltildi. Daha sonra fırın sıcaklığı dakikada 25<sup>0</sup>C arttırılarak 250<sup>0</sup>C'ye getirilerek 5 dk bu sıcaklıkta bekletildi.

GC-MS ara yüzey sıcaklığı ve MS kaynağı sıcaklığı: 260<sup>0</sup>C ve 200<sup>0</sup>C

Tarama aralığı: 29-400 m/z

Taşıyıcı gaz ve akış hızı: Helyum ve 1,5 mL dk<sup>-1</sup>

#### **3.6.1. GC-MS Yöntemi ile TNT Tayini**

100 mg L<sup>-1</sup> asetonitril ortamındaki TNT stok çözeltisinden 1, 3, 5, 7, 10 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanan TNT çözeltilerine bölüm 3.6'da belirtilen GC-MS yönteminin koşulları uygulandı. Belirtilen koşullarda çalışılan TNT örneklerinden elde edilen pik alanları ile ölçümleri yapılan derişimler arasında çalışma grafiği hazırlandı.

#### **3.6.2. GC-MS Yöntemi ile DNT Tayini**

100 mg L<sup>-1</sup> asetonitril ortamındaki DNT stok çözeltisinden 1, 3, 5, 7, 10 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanan DNT çözeltilerine bölüm 3.6'da belirtilen GC-MS yönteminin koşulları uygulandı. Belirtilen koşullarda çalışılan DNT örneklerinden elde edilen pik alanları ile ölçümleri yapılan derişimler arasında çalışma grafiği hazırlandı.

#### **3.6.3. GC-MS Yöntemi ile Yanma Sonrası Kalıntı Tayini**

3.5.2.3'te belirtildiği gibi hazırlanan yanma sonrası kalıntı örneklerine bölüm 3.6'da belirtilen GC-MS yönteminin çalışma koşulları uygulandı.

### 3.7. MS/MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDE VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ

Kirletilmiş killi toprak örnekleri içerisindeki enerjetik maddelerin (TNT ve RDX) miktar tayinleri literatürde var olan MS/MS yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Örnekler cihaza verilmeden önce yarı yarıya seyreltildi [102].

Hareketli Faz A: Sulu Amonyum Asetat (5 mM)

Hareketli Faz B: Metanol Amonyum Asetat (5mM)

Hareketli Faz Akış Hızı: 0,3 mL dk<sup>-1</sup>, Enjeksiyon Hacmi: 10 µL, Elüsyon: izokratik Elüsyon, Çalışılan İyonlaştırma Modu, Yöntemi ve Voltajı: Negatif, Elektrosprey iyonizasyon, 3,5 kV. Taranan iyon ve parçalanma ürünü: TNT için 225,8 m/z oranına sahip ana iyonunun 196,1 m/z oranına sahip parçalanma ürünü (CE: 15,0 V), RDX için 281,1 m/z oranına sahip ana iyonun 46,15 m/z oranına sahip parçalanma ürünü (CE: 10,0 V) (CE: Parçalanma enerjisi).

#### 3.7.1. MS/MS Yöntemi ile TNT Tayini

10 mg L<sup>-1</sup> asetonitril ortamındaki TNT stok çözeltisinden 50, 100, 200, 300, 400, 500 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanan TNT çözeltilerine bölüm 3.7’de belirtilen MS/MS yönteminin koşulları uygulandı. Belirtilen koşullarda çalışılan TNT örneklerinden elde edilen pik alanları ile ölçümleri yapılan derişimler arasında çalışma grafiği hazırlandı.

#### 3.7.2. MS/MS Yöntemi ile RDX Tayini

10 mg L<sup>-1</sup> asetonitril ortamındaki RDX stok çözeltisinden 50, 100, 200, 300, 400, 500 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanan RDX çözeltilerine bölüm 3.7’de belirtilen MS/MS yönteminin koşulları uygulandı. Belirtilen koşullarda çalışılan RDX örneklerinden elde edilen pik alanları ile ölçümleri yapılan derişimler arasında çalışma grafiği hazırlandı.

#### 3.7.3. MS/MS Yöntemi ile Kirletilmiş Killi Topraklardan Enerjetik Madde Karışımı Tayini

3.5.5.3’te belirtildiği gibi hazırlanan enerjetik maddelerle kirletilmiş killi toprak örneklerine bölüm 3.7’de belirtilen MS/MS yönteminin çalışma koşulları uygulandı.



## 4. BULGULAR

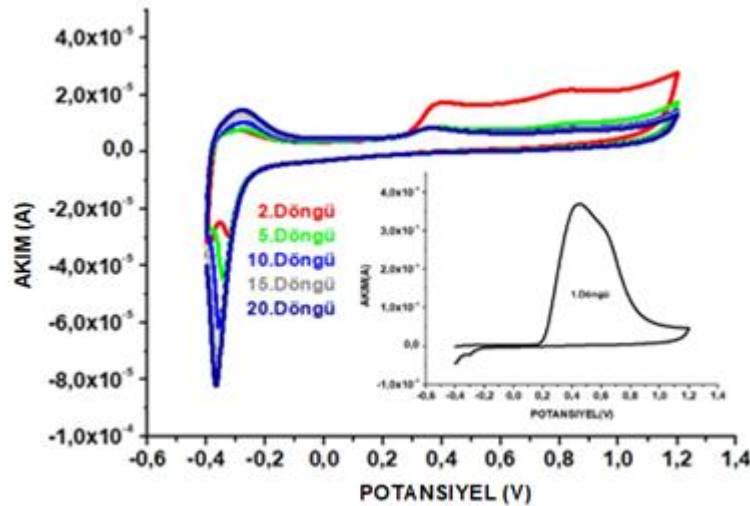
### 4.1. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLEN CV YÖNTEMİNİN ENERJETİK MADDELERE UYGULANMASI

#### 4.1.1. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodun Hazırlanması

GC çalışma elektrodu modifiye edilerek nitroaromatik enerjetik maddelerin tayinine olanak verecek sensör elektrot üç basamakta hazırlandı.

##### 4.1.1.1. *o*-PDA-ANI Monomer Karışımının Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Çalışmada GC çalışma elektrodu, Ag/AgCl elektrot referans elektrodu ve Pt elektrot yardımcı elektrot olarak kullanıldı. GCE, bölüm 3.4'te belirtilen temizlenme prosedürü uygulandıktan sonra kullanıldı. Bölüm 3.3.1.1'de belirtilen şekilde hazırlanan çözülden 5 mL çalışma hücre sine alındı. *o*-PDA-ANI için elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi başlatılmadan önce çalışma hücre sinin içerisinden 5 dk boyunca azot gazı geçirildi ve daha fazla azot fark yaratmadığı gözle ndi. Polimerizasyon işlemi CV yöntemiyle (-0,4 V)-(1,2 V) potansiyel aralığında 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 20 dö ngü uygulanarak gerçekleştirildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: *o*-PDA-ANI ( $2,5 \times 10^{-2}$  M -  $1 \times 10^{-2}$  M) monomer karışımının polimerizasyon sırasında elde edilen dö ngüsel voltamogramları.

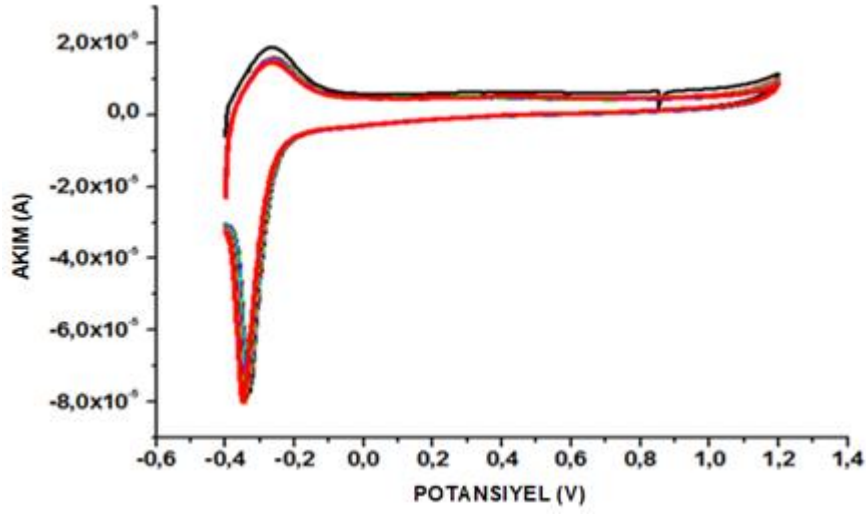
Şekil 4.1'de 0,45 V'ta gözlenen anodik pik(siyah renkli) *o*-PDA ve ANİ monomerlerinin oksidasyonuna aittir. 2 ve daha sonraki dö ngülerde polimer oluşumuna ait düşük potansiyelde

(-0,37 V) pikler gözlenmektedir. Pik akımlarının döngü sayısı ile artması polimer oluşumunu desteklemektedir. Bu sırada yüzeyde açık yeşil renkli film oluşmaktadır. Döngü sayısı arttıkça elektrot yüzeyinde biriken polimer miktarı artmakta, çözelti ortamında bulunan monomer miktarı ise azalmaktadır. Elektrot yüzeyine 20 döngüden daha fazla birikme gerçekleştiğinde elektrodun hassasiyetinde azalma meydana geldiği için optimum döngü sayısı 20 olarak belirlenmiştir. Oluşan polimer için oksidasyon piki 0,45 V ve redüksiyon piki ise -0,37 V'ta gözlemlendi.

*o*-fenilendiamin monomerinin tek başına değil de *o*-PDA + ANİ monomer karışımının çözeltisi olarak kullanılmasının nedeni ise *o*-PDA camısı karbon çalışma elektrodu yüzeyinde polimerize olduğunda birkaç ölçümden sonra elektrot yüzeyinden dökülmekte ve elektrot kararlılığını kaybetmektedir. Bundan dolayı ortama GC elektrot yüzeyinde kolaylıkla polimerleşebilen *o*-PDA ile benzer kimyasal yapıya sahip ANİ ilave edilmiştir. Bu sayede oluşan modifiye elektrot stabil kalmakta ve ölçümler sonucunda elektrot yüzeyinde çatlama veya dökülmeler engellenebilmiştir.

#### ***4.1.1.2. GC/P(o-PDA-co-ANİ) Polimer Kaplı Modifiye Elektrodun Kararlılık Kontrolü***

Monomer içermeyen çözeltinin hazırlanma prosedürü 3.3.1.2'de belirtildi. Çözeltiden 5 dk boyunca azot geçirildi ve ardından (-0,4 V) - (1,2 V) potansiyel aralığında 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında 10 döngü uygulandı.



**Şekil 4.2:** GC/P(o-PDA-co-ANI) kaplı camsı karbon elektrodun kararlılık kontrolünün voltamogramları.

Şekil 4.2’de GC/P(o-PDA-co-ANI) elektrodun voltamogramları incelendiğinde -0,37 V’ta redoks pikleri gösterdiği ve bu piklerin akım ve potansiyel değerlerinin 10 döngü boyunca değişmeden kaldığı, elektrodun redoks davranışının kararlı olduğu gözlemlendi. Aynı zamanda bu işlem sonucunda GC/P(o-PDA-co-ANI) elektrot yüzeyinde kalan monomerlerinde polimerleşmesi sağlanarak elektrot yüzeyi ölçümlere uygun hale getirildi.

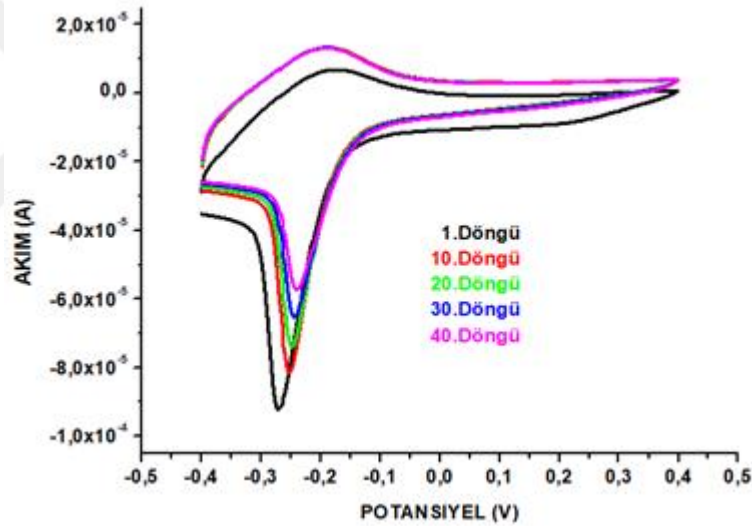
#### **4.1.1.3. GC/P(o-PDA-co-ANI) Modifiye Çalışma Elektrodunun Yüzeyinin AuNP’ler ile Modifikasyonu**

GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyini altın nanoparçacıklarla modifiye etmekteki amaç, elektrodun yüzeyinde bulunan kopolimer tabakayı korumak ve elektrot yüzeyinin iletkenliğini artırarak daha hassas enerjetik madde tayinine olanak vermektir.

Modifikasyon için gerekli olan çözelti 3.3.1.3’teki gibi hazırlandı. Bu karışım çalışma hücre sine alındı. GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodu, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot Pt elektrot hücreye daldırıldı. Kaplama işlemi (-0,4 V) - (0,4 V) aralığında  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, yüzeyde biriken altın nanopartiküllerin miktarı ise döngü sayısının kontrol edilmesiyle gerçekleştirildi. Altın nanopartiküllerin yüzeyde birikmesi için döngü sayısı 40 döngü olarak belirlendi. Bu işlem sonucunda elektrot yüzeyi sarı renkli altın nanoparçacıklarla

kaplandı. GC elektrodun yüzeyinin gördüğü üç basamaklı işlemler sonucunda GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu oluşturuldu.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi GC/P(*o*-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodu yüzeyinde AuNP biriktirme işleminin ilk döngüsünde -0,26 V civarında Au<sup>3+</sup>'nın indirgenmesine ait pik gözlemlendi. Döngü sayısı arttıkça Au<sup>3+</sup> iyonları Au<sup>0</sup>'a indirgenip elektrot yüzeyinde biriktirildiği için ortamda kalan Au<sup>3+</sup> iyonlarının akım değeri azalmaktadır. Belirli döngüden sonra (40) artık ortamda bulunan Au<sup>3+</sup> iyonlarına karşılık gelen akım değeri önceki döngülere göre değişiklik göstermemektedir. Buradan da elektrot yüzeyinde birikebilecek maksimum Au nanoparçacık miktarına ulaşıldığı anlaşıldı.



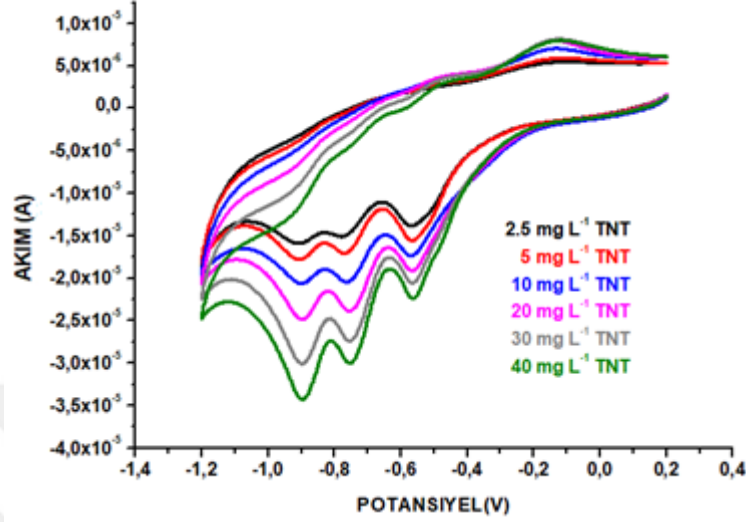
Şekil 4.3: GC/P(*o*-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodu üzerine AuNP biriktirme voltamogramları.

#### 4.1.2. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen CV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları

##### 4.1.2.1. TNT Tayini

CV ile 3.5.1.2'de belirtildiği gibi yapılan TNT analizleri sonucunda TNT için -0,56 V, -0,75 V ve -0,90 V potansiyellerinde karakteristik indirgenme pikleri bulundu. Bulunan karakteristik indirgenme pik potansiyellerinin her birinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit

edildi. TNT için 2,5-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar şekil 4.4'te gösterildi.



**Şekil 4.4:** GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 2,5-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki TNT voltamogramları.

Şekil 4.4 incelendiğinde 2,5-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında 0,04 M TBABr içeren ACN'de hazırlanmış TNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri (en yüksek hassasiyete sahip olan -0,9 V'taki indirgenme pik potansiyelinde) tablo 4.1'de verildi. Çalışma doğruları oluşturulurken şekil 4.4'te verilen 2,5- 40 mg L<sup>-1</sup> TNT derişimlerinde 0,04 M TBABr içeren ACN çözeltilisinden elde edilen voltamogramlardaki en yüksek hassasiyet değerine sahip olan -0,9 V'taki indirgenme piki kullanılarak çalışma doğruları oluşturulmuştur. 3 farklı deney sonucundan elde edilen pik akım değerleri tablo 4.1'de özetlenmiştir. Bu değerler yardımıyla aşağıdaki hesaplamalar yapılmış ve % RSD değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.1:** 2,5-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış TNT çözeltileri için -0,9 V'taki akım değerleri.

TNT Derişimi (mg L <sup>-1</sup> )	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	% RSD
	I -0,9 v (1)	I -0,9 v (2)	I -0,9 v (3)	Iortalama	
2,5	16,72	16,46	16,62	<b>16,60</b>	0,789
5	17,61	17,94	17,82	<b>17,79</b>	0,939
10	20,38	20,04	20,09	<b>20,17</b>	0,912
20	24,86	24,65	25,28	<b>24,93</b>	1,287
30	29,51	29,87	29,72	<b>29,70</b>	0,628
40	34,02	34,17	35,16	<b>34,45</b>	1,799

Tablo 4.1'de verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$I_{-0,9V} = 0,48 C_{TNT} + 15,41 \quad (r = 0,999) \quad (4.1)$$

$I_{-0,9V}$  = -0,9V'taki akım değerleri ( µA)  $C_{TNT}$  = mg L<sup>-1</sup> cinsinden TNT derişimi

LOD 2,1 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 7,0 mg L<sup>-1</sup>'dir.

TNT'nin -0,75 V potansiyeldeki lineer kalibrasyon doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$I_{-0,75V} = 0,36 C_{TNT} + 16,21 \quad (r = 0,993) \quad (4.2)$$

$I_{-0,75V}$  = -0,75V'taki akım değerleri ( µA)  $C_{TNT}$  = mg L<sup>-1</sup> cinsinden TNT derişimi

TNT'nin -0,56 V potansiyeldeki lineer kalibrasyon doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

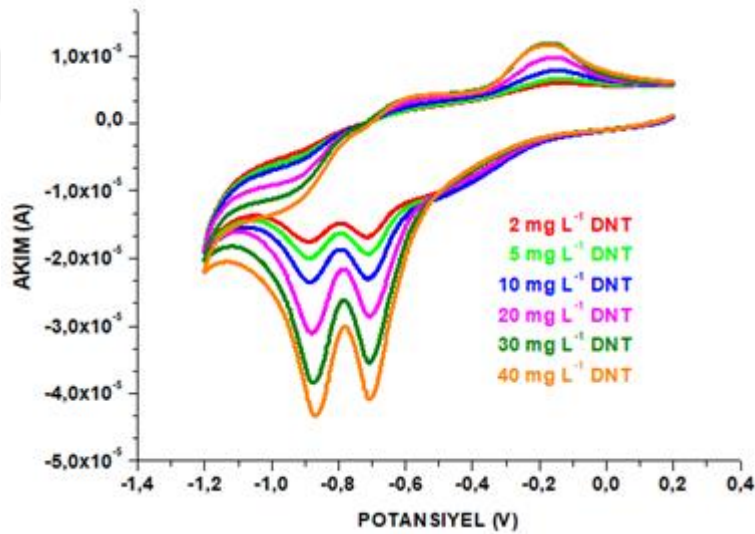
$$I_{-0.56V} = 0,19 C_{TNT} + 15.44 \quad (r = 0.992) \quad (4.3)$$

$I_{-0.56V} = -0,56V$ 'taki akım değerleri ( $\mu A$ )  $C_{TNT} = mg L^{-1}$  cinsinden TNT derişimi

(Doğru denklemi  $A = mC + n$ ,  $A =$  analitik veri,  $C =$  derişim,  $m =$  eğim,  $n =$  kayım ve  $\sigma_{bl} =$  boş çözeltinin standart sapması olmak üzere; belirtme sınırı (LOD)  $= 3 \sigma_{bl}/m$  ve tayin sınırı (LOQ)  $= 10 \sigma_b/m$ 'dir).

#### 4.1.2.2. DNT Tayini

CV ile 3.5.1.3'de belirtildiği gibi yapılan DNT analizleri sonucunda DNT için  $-0,71 V$  ve  $-0,88 V$  potansiyellerinde karakteristik indirgenme pikleri bulundu. Bulunan karakteristik indirgenme pik potansiyellerinin her birinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. DNT için  $2-40 mg L^{-1}$  derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.5'te gösterildi.



**Şekil 4.5:** GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile  $2-40 mg L^{-1}$  derişim aralığındaki DNT voltamogramları.

$2-40 mg L^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri (en yüksek hassasiyete sahip olan  $-0,88 V$ 'taki indirgenme pik potansiyelinde) tablo 4.2'de verildi.

**Tablo 4.2:** 2-40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için -0,88 V'taki akım değerleri.

DNT Derişimi (mg L <sup>-1</sup> )	Elde Edilen Akım Değerleri	Elde Edilen Akım Değerleri	Elde Edilen Akım Değerleri	Elde Edilen Akım Değerleri	% RSD
	( $\mu$ A)	( $\mu$ A)	( $\mu$ A)	( $\mu$ A)	
	I <sub>-0,88 v</sub>	I <sub>-0,88 v</sub>	I <sub>-0,88 v</sub>	I <sub>ortalama</sub>	
(1)	(2)	(3)			
2	17,65	18,25	17,86	<b>17,92</b>	1,699
5	19,76	20,18	20,15	<b>20,03</b>	1,168
10	23,17	23,62	23,86	<b>23,55</b>	1,486
20	31,02	30,71	30,07	<b>30,60</b>	1,584
30	37,42	38,17	37,30	<b>37,63</b>	1,254
40	44,92	44,32	44,77	<b>44,67</b>	0,660

Tablo 4.2'de verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemini şu şekilde ifade edilir;

$$I_{-0,88V} = 0,70 C_{DNT} + 16.51 \quad (r = 0.998) \quad (4.4)$$

$$I_{-0,71V} = 0,62 C_{DNT} + 16.21 \quad (r = 0.998) \quad (4.5)$$

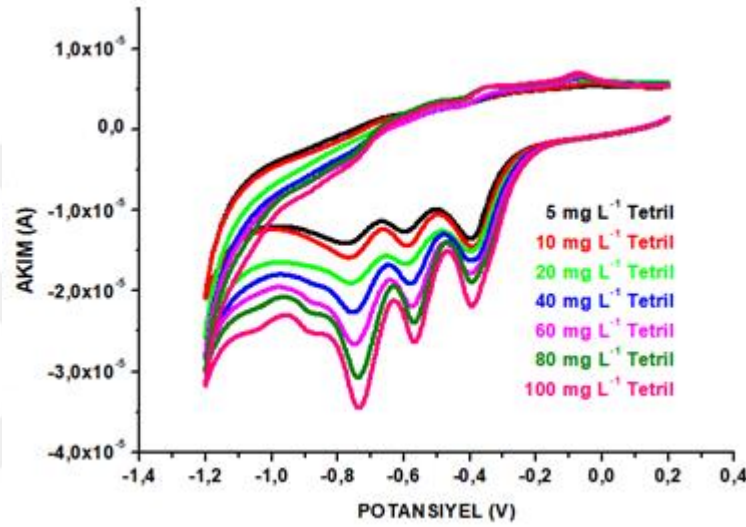
$I_{-0,88V}$  = -0,88V'taki akım değerleri ( $\mu$ A),  $I_{-0,71V}$  = -0,71V'taki akım değerleri ( $\mu$ A) ve  $C_{DNT}$  = mg L<sup>-1</sup> cinsinden DNT derişimidir.

LOD 1,3 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 4,0 mg L<sup>-1</sup>'dir.



#### 4.1.2.3. Tetril Tayini

CV ile 3.5.1.4'te belirtildiği gibi yapılan tetril analizleri sonucunda tetril için -0,41 V, -0,57 V ve -0,74 V potansiyellerinde karakteristik indirgenme pikleri bulundu. Bulunan karakteristik indirgenme pik potansiyellerinin her birinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. Tetril için 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar şekil 4.6'da gösterildi.



**Şekil 4.6:** GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki Tetril voltamogramları.

5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış tetril çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri(en yüksek hassasiyete sahip olan -0,74 V'taki indirgenme pik potansiyelinde) tablo 4.3'de verildi.

**Tablo 4.3:** 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış tetril çözeltileri için -0,74 V'taki akım değerleri.

Tetрил Derişimi (mg L <sup>-1</sup> )	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	% RSD
	I <sub>-0,74 v</sub> (1)	I <sub>-0,74 v</sub> (2)	I <sub>-0,74 v</sub> (3)	I <sub>ortalama</sub>	
5	14,87	15,06	15,37	<b>15,10</b>	1,669
10	16,37	15,72	16,33	<b>16,14</b>	2,255
20	18,02	17,87	18,74	<b>18,21</b>	0,972
40	22,39	22,82	21,87	<b>22,36</b>	2,129
60	26,32	26,84	26,37	<b>26,51</b>	1,083
80	30,45	30,87	30,66	<b>30,66</b>	0,698
100	34,42	35,23	34,78	<b>34,81</b>	1,166

Tablo 4.3'de verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemini şu şekilde ifade edilir;

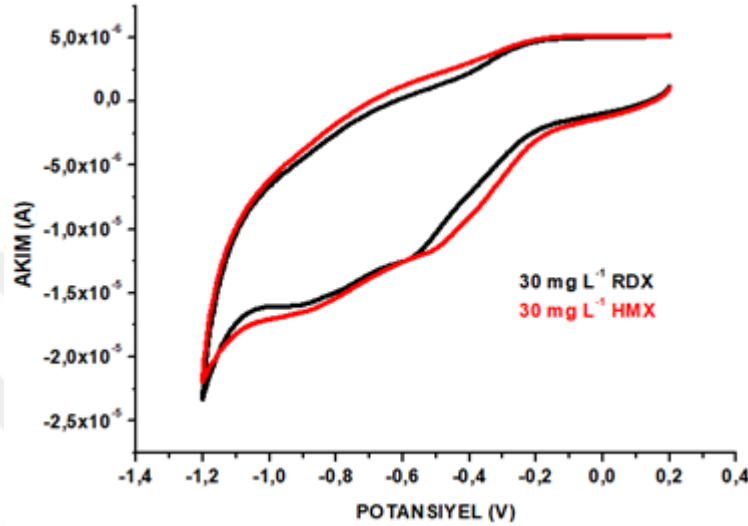
$$I_{-0,74 \text{ v}} = 0,21 C_{\text{Tetрил}} + 14,06 \quad (r = 0,997) \quad (4.6)$$

$$I_{-0,57 \text{ v}} = 0,14 C_{\text{Tetрил}} + 13,11 \quad (r = 0,994) \quad (4.7)$$

I<sub>-0,74V</sub> = -0,74V'taki akım değerleri (µA), I<sub>-0,57V</sub> = -0,57V'taki akım değerleri (µA) ve C<sub>Tetрил</sub> = mg L<sup>-1</sup> cinsinden Tetрил derişimidir. LOD 3,8 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 12,6 mg L<sup>-1</sup>'dir.

#### 4.1.2.4. RDX ve HMX Tayinleri

CV ile RDX ve HMX enerjetik maddelerinin analizleri 3.5.1.5 ve 3.5.1.6'da belirtildiği gibi yapıldı. Şekil 4.7'de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  RDX ve  $30 \text{ mg L}^{-1}$  HMX enerjetik maddelerinin voltamogramları gösterildi.



Şekil 4.7: GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile  $30 \text{ mg L}^{-1}$  RDX ve  $30 \text{ mg L}^{-1}$  HMX voltamogramları.

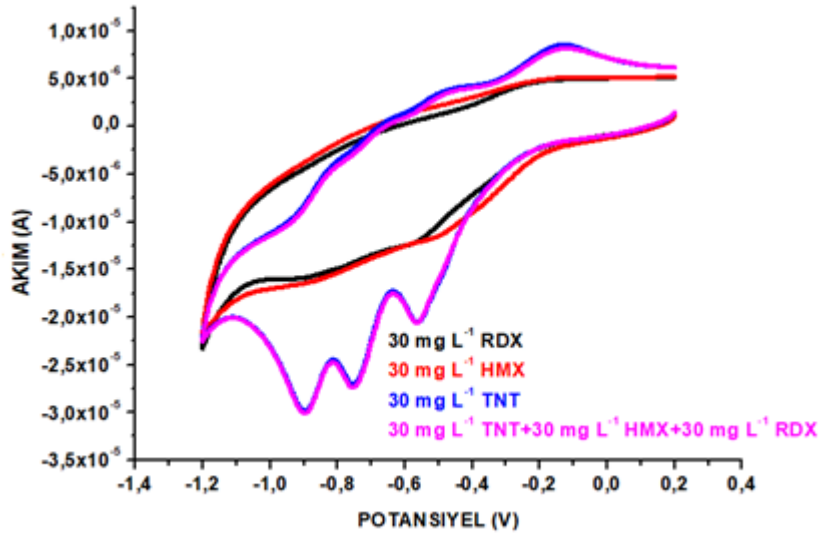
Şekil 4.7 incelendiğinde RDX ve HMX enerjetik maddelerinin her ikisi içinde herhangi bir karakteristik indirgenme piki görülmedi. Aromatik halkaya sahip  $-\text{NO}_2$  grubu içeren enerjetik maddeler indirgenebilecekleri uygun potansiyellerde kolaylıkla  $-\text{NH}_2$ 'ye indirgenebilmektedir. Geliştirilen GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodunun yüzeyi aromatik halkaya sahip  $-\text{NH}_2$  gruplarıyla modifiye edildiği için elektrot yüzeyiyle benzer yapıda bulunan aromatik halkaya sahip  $-\text{NH}_2$  gruplarını kolaylıkla tayin edebilmektedir. Fakat aromatik halkaya sahip olmayan RDX ve HMX enerjetik maddeleri ise tayin edilemedi. Bu açıdan geliştirilen GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu nitro-aromatik enerjetik maddeler için sensör olarak kullanıldı.

#### 4.2. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK GELİŞTİRİLEN CV YÖNTEMİ İLE SENTETİK, GERÇEK VE YANMA SONRASI ENERJETİK MADDE KARIŞIMI KALINTILARININ TAYİNİ

GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak geliştirilen CV voltametrik yöntem ile sentetik, gerçek ve yanma sonrası enerjetik madde karışımlarının tayini 3.5.2’de belirtildiği gibi yapıldı.

##### 4.2.1. Geliştirilen CV Yöntemi ile Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini

Geliştirilen voltametrik yöntem 3.5.2.1’de belirtildiği gibi 30 mg L<sup>-1</sup> TNT + 30 mg L<sup>-1</sup> RDX + 30 mg L<sup>-1</sup> HMX’in sentetik karışımlarına uygulandı.



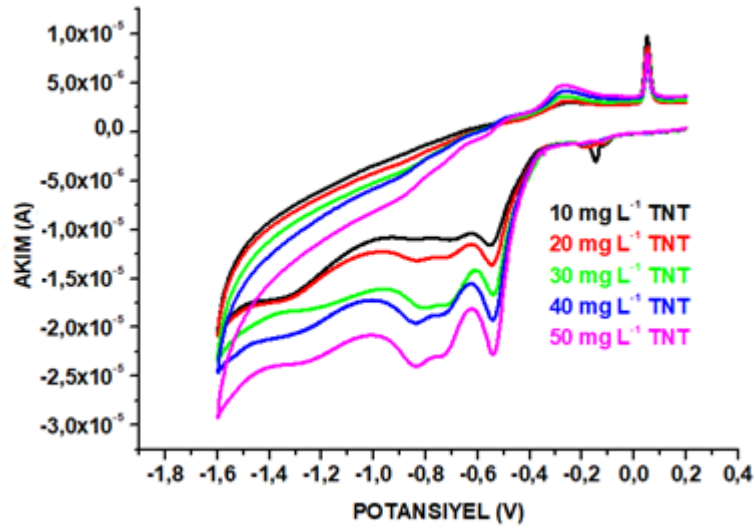
**Şekil 4.8:** GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen 30 mg L<sup>-1</sup> RDX, 30 mg L<sup>-1</sup> HMX, 30 mg L<sup>-1</sup> TNT ve 30 mg L<sup>-1</sup> TNT + 30 mg L<sup>-1</sup> RDX + 30 mg L<sup>-1</sup> HMX’in voltamogramları.

Şekil 4.8’de 30 mg L<sup>-1</sup> RDX, 30 mg L<sup>-1</sup> HMX, 30 mg L<sup>-1</sup> TNT ve 30 mg L<sup>-1</sup> TNT + 30 mg L<sup>-1</sup> RDX + 30 mg L<sup>-1</sup> HMX’in voltametrik ölçümleri yapıldı. 30 mg L<sup>-1</sup> TNT için elde edilen % geri kazanım değerleri % 98,7 - %101,5 aralığındadır (N=5 için).

Geliştirilen voltametrik yöntem TNT ve DNT’nin farklı oranlardaki sentetik karışımlarına GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak uygulandı. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot kullanılarak TNT için -0,56 V, -0,75 V ve -0,90 V karakteristik indirgenme pikleri, DNT için ise -0,71 V ve -0,88’ta karakteristik indirgenme pik potansiyelleri bulundu. Yapılan ölçümlerden TNT ve DNT’nin karakteristik indirgenme piklerinin birbirini

etkilediği görüldü. Geliştirilen sensör elektrotla TNT+DNT sentetik karışımlarındaki TNT ve DNT direk tayin edilemedi. Bu karışımdaki her bir enerjetik maddenin ayrı ayrı tayinini yapabilmek için geliştirilen voltametrik yöntem GC elektrot kullanılarak uygulandı.

Şekil 4.9'da TNT'nin tayini geliştirilen yöntem kullanılarak GC elektrot ile yapıldı. TNT'nin karakteristik indirgenme pik potansiyelleri -0,52 V, -0,73 V ve -0,84 V olarak tespit edildi.

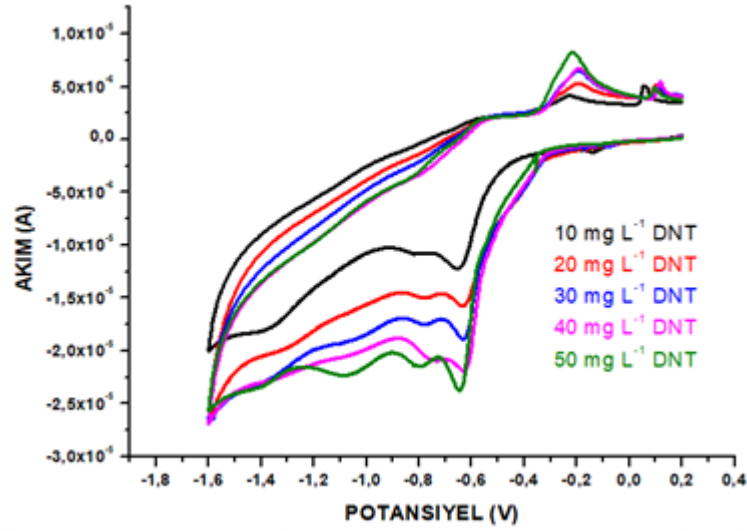


**Şekil 4.9:** Geliştirilen voltametrik yöntem kullanılarak GC elektrot ile 10-50 mg L<sup>-1</sup> TNT voltamogramları.

$$I_{-0,52V} = 0,30 C_{TNT} + 8.266 \quad (r = 0.996) \quad (4.8)$$

$I_{-0,52V}$  = -0,52V'teki akım değerleri (  $\mu$ A),  $C_{TNT}$ = mg L<sup>-1</sup> cinsinden TNT derişimidir.

Şekil 4.10'da DNT'nin tayini geliştirilen yöntem kullanılarak GC elektrot ile yapıldı. DNT'nin karakteristik indirgenme pik potansiyelleri -0,65 V ve -0,78V olarak tespit edildi.



**Şekil 4.10:** Geliştirilen voltametik yöntem kullanılarak GC elektrot ile 10-50 mg L<sup>-1</sup> DNT voltamogramları.

$$I_{-0.65V} = 0,30 C_{DNT} + 8.996 \quad (r = 0.999) \quad (4.9)$$

$I_{-0.65V}$  = -0,65V'teki akım değerleri (  $\mu$ A),  $C_{DNT}$ = mg L<sup>-1</sup> cinsinden DNT derişimidir.

TNT+DNT karışımlarının GC elektrot ile analizinde TNT'nin -0,52 V'teki piki DNT'nin -0,65 V'teki pikinden çok az etkilendi. Ancak DNT'nin -0,65 V'teki piki TNT'nin -0,73 V'teki karakteristik pikinden etkilendi. Etki ile birlikte toplamsal pik elde edildi. Bu etkinin hesaplanması için ise çoklu lineer regresyon yöntemi kullanıldı [99].

Çoklu lineer regresyon şu şekilde uygulandı: TNT ve DNT için 10, 20, 30, 40 ve 50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerde çözeltiler hazırlandı. Sabit TNT derişimi ile DNT'in farklı derişimlerde hazırlanmış karışımları çalışıldı. Daha sonra TNT derişimi değiştirilip farklı bir TNT derişiminde örneklere artan derişimlerde DNT katkısı yapılarak sonuçlar elde edildi. Aynı çalışmalar DNT derişiminin sabit tutulup TNT derişiminin arttırıldığı sentetik karışımlarda da yapıldı. Bu işlemlerden elde edilen sonuçlar toparlandığında ise;

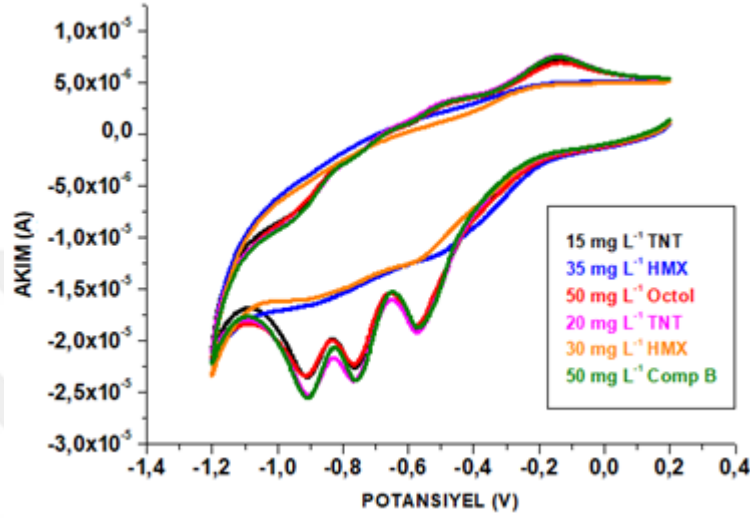
$$I_{-0.52V} - 8.735 = 0.296 C_{TNT} + 0.014 C_{DNT} \quad (4.10)$$

$$I_{-0.65V} - 8.964 = 0.305 C_{TNT} + 0.297 C_{DNT} \quad (4.11)$$

$I_{-0.52V}$  = -0,52V'teki akım değerleri (  $\mu$ A),  $I_{-0.65V}$  = -0,65V'teki akım değerleri (  $\mu$ A),  $C_{TNT}$ = mg L<sup>-1</sup> cinsinden TNT derişimi ve  $C_{DNT}$ = mg L<sup>-1</sup> cinsinden DNT derişimidir.

#### 4.2.2. Geliştirilen CV Yöntemi ile Gerçek Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini

Askeri patlayıcılardan kompozit B ve oktol gerçek örnekleri içerisindeki TNT'nin tayini geliştirilen tayin yöntemiyle yapıldı. Bu tayinler için kompozit B ve oktol gerçek örneklerinden  $50 \text{ mg L}^{-1}$  kullanıldı.



**Şekil 4.11:** GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile  $15 \text{ mg L}^{-1}$  TNT,  $35 \text{ mg L}^{-1}$  HMX,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Oktol ( $15 \text{ mg L}^{-1}$  TNT +  $35 \text{ mg L}^{-1}$  HMX),  $20 \text{ mg L}^{-1}$  TNT,  $30 \text{ mg L}^{-1}$  RDX ve  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Kompozit B ( $19,5 \text{ mg L}^{-1}$  TNT +  $30 \text{ mg L}^{-1}$  RDX)'in voltamogramları.

Şekil 4.11 incelendiğinde kompozit B içerisindeki TNT tayinine RDX'in, oktol içerisindeki TNT tayinine de HMX'in girişim etkisi görülmedi.

Kompozit B'deki TNT'nin % geri kazanım değerleri % 99,2 – % 102,1 aralığında, oktol'deki TNT'nin % geri kazanım değerleri %98,7- %99,4 aralığında bulundu (N=5 için).

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde geliştirilen elektrot nitroaromatik enerjetik maddeler için sensör elektrot olarak kullanılmaya uygun olduğu tespit edildi.

#### 4.2.3. Geliştirilen CV Yöntemi ile Yanma Sonrası Enerjetik Madde Kalıntılarının Tayini

Geliştirilen voltametrik yöntem TNT ve DNT içeren yanmış toprak örneğine 3.5.2.3'teki şekilde uygulandı. TNT + DNT karışımlarındaki TNT ve DNT miktarları 4.2.1'de belirtilen nedenlerden dolayı geliştirilen GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak tayin edilemedi. TNT + DNT karışımlarındaki TNT ve DNT miktarları geliştirilen

voltametik yöntem kullanılarak GC elektrot ile çoklu lineer regresyon kullanılarak tayin edildi. Yanma sonrası toprak örneği kalıntılarında geliştirilen voltametik yöntem kullanılarak TNT için ortalama derişim  $36,95 \pm 1,67 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) ve DNT için ortalama derişim  $37,24 \pm 1,41 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi.

#### **4.3. GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK YAYGIN TOPRAK İYONLARI VARLIĞINDA GERİ KAZANIM**

Enerjetik maddelerin tayinine  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi yaygın toprak iyonlarının girişim etkileri 3.5.1.1'de belirtilen analiz prosedürü kullanılarak incelendi.

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{K}^+$  gibi yaygın toprak iyonları  $20 \text{ mg L}^{-1}$  TNT örneğine 10 katı derişimde olacak şekilde eklenerek geliştirilen sensör elektrot ve tayin yöntemi ile ölçümler yapıldı. Bu iyonların hiçbirisi girişim etkisi göstermedi. Bu iyonlar için TNT'nin % geri kazanım değerleri % 93- %101 aralığındadır.

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi elektroaktif iyonlar  $20 \text{ mg L}^{-1}$  TNT örneğine 10 katı derişimde olacak şekilde eklendiğinde girişim etkisi gösterdi. Bu etkiyi gidermek için  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonların EDTA ile maskelendi. Bu iyonlar EDTA ile (1/1; mol/mol) maskelendikten sonra  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu TNT'nin 5 katı derişimde olacak şekilde ölçümler yapıldığında girişim etkisi görülmedi.  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları ise TNT'nin 2,5 katı derişimde olacak şekilde ölçümler yapıldığında girişim etkisi görülmedi. Bu iyonlar için ise TNT'nin % geri kazanım değerleri % 92- %102 aralığındadır.

#### **4.4. GC-MS YÖNTEMİ İLE PATLAYICI MADDELERİN VE GERÇEK PATLAYICI KARIŞIMLARININ TAYİNİ**

##### **4.4.1. TNT Tayini**

Bölüm 3.6'de belirtilen çalışma şartları kullanılarak GC-MS ile  $1-10 \text{ mg L}^{-1}$  derişim aralığında TNT tayini yapıldı. TNT için alıkonma süresi 13,45 dakika olarak bulundu. TNT farklı derişimlerine karşılık elde edilen pik alanları tablo 4.4'te gösterildi.



**Tablo 4.4:** TNT örneklerinin GC-MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.

<b>Derişim (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pik Alanı</b>
1	1,198 x 10 <sup>5</sup>
3	4,915 x 10 <sup>5</sup>
5	7,859 x 10 <sup>5</sup>
7	1,185 x 10 <sup>6</sup>
10	1,736 x 10 <sup>6</sup>

TNT için derişim ve pik Alanı(A) arasındaki doğru denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Pik Alanı = 1,79 \times 10^5 C_{TNT} - 6.59 \times 10^4 \quad (r = 0.9992) \quad (4.12)$$

$C_{TNT}$ : mg L<sup>-1</sup> cinsinden TNT derişimi.

#### 4.4.2. DNT Tayini

Bölüm 3.6'de belirtilen çalışma şartları kullanılarak GC-MS ile 1-10 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında DNT tayini yapıldı. DNT için alıkonma süresi 11,22 dakika olarak bulundu. DNT farklı derişimlerine karşılık elde edilen pik alanları tablo 4.5'te gösterildi.

**Tablo 4.5:** DNT örneklerinin GC-MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.

<b>Derişim (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pik Alanı</b>
1	1,117 x 10 <sup>6</sup>
3	2,633 x 10 <sup>6</sup>
5	5,487 x 10 <sup>6</sup>
7	7,636 x 10 <sup>6</sup>
10	10,155 x 10 <sup>6</sup>

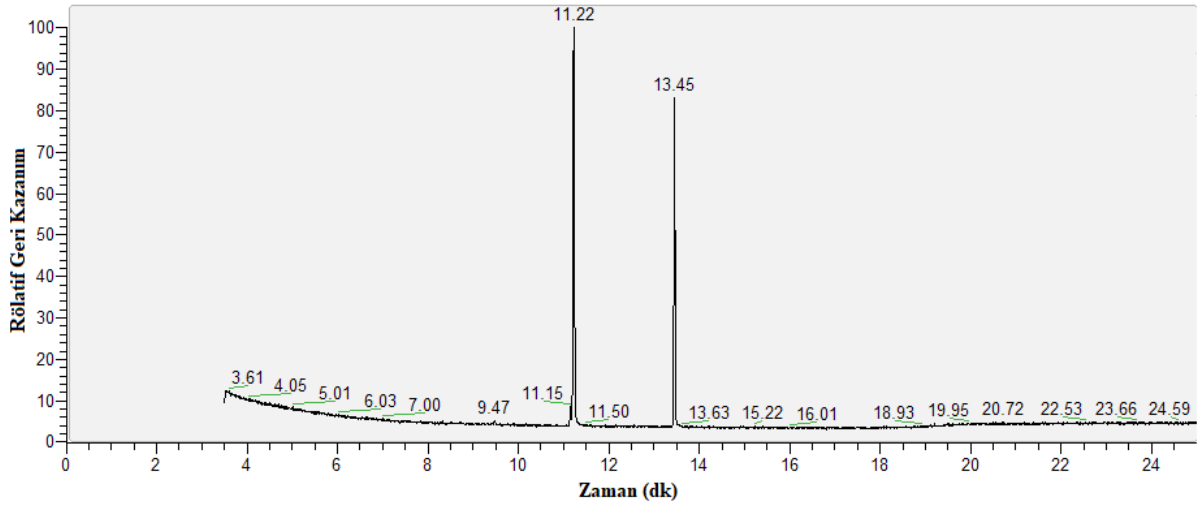
DNT için derişim ve pik Alanı(A) arasındaki doğru denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Pik Alanı = 1,0 \times 10^6 C_{DNT} - 2.55 \times 10^4 \quad (r = 0.9999) \quad (4.13)$$

$C_{DNT}$ : mg L<sup>-1</sup> cinsinden DNT derişimi.

#### 4.4.3. Yanma Sonrası Toprak Örneği Kalıntılarının Tayini

Bölüm 3.6'da belirtilen çalışma şartları kullanılarak GC-MS ile yanmış toprak örneği içerisindeki TNT ve DNT'nin tayini yapıldı. Asetonitril ile ekstrakte edilen TNT ve DNT içeren yanmış toprak örneği 10 kat seyreltilerek GC-MS ile analizi yapıldı. Yanma sonrası toprak örneği kalıntılarında GC-MS yöntem kullanılarak TNT için ortalama derişim  $39,1 \pm 1,40 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) ve DNT için ortalama derişim  $38,7 \pm 1,24 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi.



Şekil 4.12: TNT+DNT karışımının GC-MS kromatogramı.

#### 4.5. YANMA SONRASI KALINTI ÖRNEKLERİNİN TNT VE DNT MİKTAR ANALİZLERİNDE CV VE GC-MS YÖNTEMLERİYLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN KIYASLANMASI

Bölüm 4.2.3 ve 4.4.3'teki verilerden yararlanarak yanma sonrası kalıntı örnekleri içerisindeki TNT ve DNT miktar analizinde voltametrik ve kromatografik yöntemlerin kıyaslanması için t- ve F- testleri uygulandı.

##### 4.5.1. t- Testi

Eğer iki deney grubu standart sapması çok farklı değilse, iki deney grubunun örneklenmiş standart sapması şöyle bulunur;

$$S^2 = \{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2)$$

t- testi:

$$|t| = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / \{ S (1/n_1 + 1/n_2)^{1/2} \}$$

(S= örneklenmiş standart sapma,  $s_1, s_2$ = kıyaslanan iki iki deney grubunun kendi standart sapmaları,  $n_1, n_2$  = kıyaslanan iki deney grubunun örnek sayısı,  $n_1 + n_2 - 2$  = serbestlik derecesi,  $\bar{X}_1, \bar{X}_2$ = kıyaslanan 1. ve 2. deney grubunun aritmetik ortalamaları).

#### 4.5.2. F- Testi

F- testi:

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (s_1^2 > s_2^2 \text{ olmalıdır}). \quad (s^2 = \text{varyans})$$

**Tablo 4.6:** Yanma Sonrası Kalıntı Örneklerinin TNT ve DNT Miktar Analizlerinde CV ve GC-MS Yöntemleriyle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması.

Örnek	Yöntem	Ort. Derişim	Std. Sapma	Örneklenmiş Std. Sapma	t	t <sub>tablo</sub>	F	F <sub>tablo</sub>
Kalıntı/ TNT	CV	36,95	1,67	1,54	2,207	2,306	1,43	6,39
	GC-MS	39,10	1,40					
Kalıntı/ DNT	CV	37,24	1,41	1,33	1,738	2,306	1,29	6,39
	GC-MS	38,70	1,24					

TNT ve DNT miktar analizinde kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görüldü.

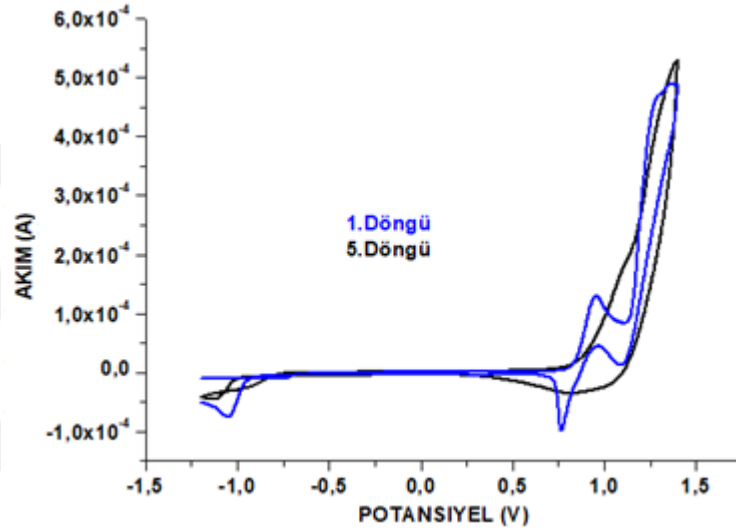
#### 4.6. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI VE GELİŞTİRİLEN SWV YÖNTEMİNİN ENERJETİK MADDELERE UYGULANMASI

##### 4.6.1. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Camsı karbon çalışma elektrodu modifiye edilerek nitroaromatik ve nitramin tipi enerjetik maddelerin tayinine olanak verecek sensör elektrotlar üç basamakta hazırlandı.

#### 4.6.1.1. Cz-ANİ-Enerjetik Madde Karışımının Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Çalışmada GC elektrot çalışma elektrodu, Ag/AgCl elektrot referans elektrodu ve Pt elektrot yardımcı elektrot olarak kullanıldı. GCE bölüm 3.4'te belirtilen temizleme prosedürü uygulandıktan sonra kullanıldı. Bölüm 3.3.2.1'de belirtilen şekilde hazırlanan çözeltiden 5 mL çalışma hücresine alındı. Polimerizasyon işlemi CV yöntemiyle (-1,2 V)-(-1,4 V) potansiyel aralığında  $20 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında ve 5 döngü olacak şekilde gerçekleştirildi (Şekil 4.13).

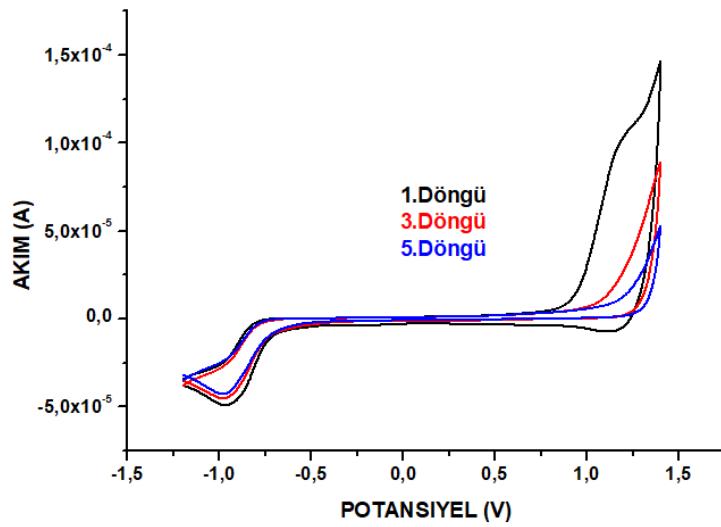


**Şekil 4.13:** Cz-ANİ-TNT ( $2 \times 10^{-2} \text{ M} - 10^{-2} \text{ M} - 100 \text{ mg L}^{-1}$  TNT) monomer karışımının polimerizasyon voltamogramları.

Şekil 4.13 incelendiğinde ANİ için 950 mV'ta oksidasyon piki ve 750 mV'ta redüksiyon piki, karbazol için ise 1,30 V'ta oksidasyon piki elde edildi. Bu pikler monomerlerin katyon radikali oksidasyonuna aittir. TNT için ise -1,05 V'ta redüksiyon piki gözlemlendi. Döngü sayısı arttıkça çözelti ortamında bulunan monomer ve TNT miktarı azalmakta, elektrot yüzeyde biriken polimer ve TNT miktarı ise artmaktadır. Beşinci döngü sonunda TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANİ) modifiye çalışma elektrodu elde edildi. Eğer DNT, RDX veya HMX hafızalı modifiye çalışma elektrodu geliştirilmek istenirse monomer çözeltisi içerisinde enerjetik maddeden  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişiminde madde ilave edilip polimerizasyon yapılır. DNT hafızalı modifiye elektrot geliştirildiğinde DNT'nin redüksiyon piki -1,0 V'ta, RDX hafızalı modifiye elektrot geliştirildiğinde RDX'in redüksiyon piki -0,92V'ta ve HMX hafızalı modifiye elektrot geliştirildiğinde HMX'in redüksiyon piki -0,97 V'ta elde edildi.

#### 4.6.1.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) Modifiye Elektrodun Kararlılık Kontrolü

Kaplı GC elektrodun kararlılık kontrolü için polimerizasyon çözeltisinin prosedürüne benzer bir prosedür kullanıldı. Bu prosedürün kaplama çözeltisinin hazırlanma prosedüründen farkı monomer ve enerjetik madde içermemesidir. TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye elektrodunun kararlılık kontrolü için 3.3.2.2’de hazırlanışı belirtilen monomer içermeyen çözeltiden 5 ml alındı. Ardından (-1,2 V)-(1,4 V) potansiyel aralığında  $20 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında CV yöntemiyle 5 döngü tarandı.



**Şekil 4.14:** TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun kararlılık kontrolü voltamogramları.

Şekil 4.14’te TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun kararlılık kontrolü yapıldı. CV yöntemiyle elde edilen voltamogramlar incelendiğinde elektrot yüzeyinde polimerize olmadan kalan monomerlerinde beşinci döngü sonunda tamamen polimerize olduğu ve ortamda monomer pikinin olmadığını görüldü. Elektrot yüzeyindeki TNT miktarı ise döngü sayısının değişmesine rağmen stabil olduğu görüldü.

#### 4.6.1.3. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) Modifiye Çalışma Elektrodunun Yüzeyinin AuNP’ler ile Modifikasyonu

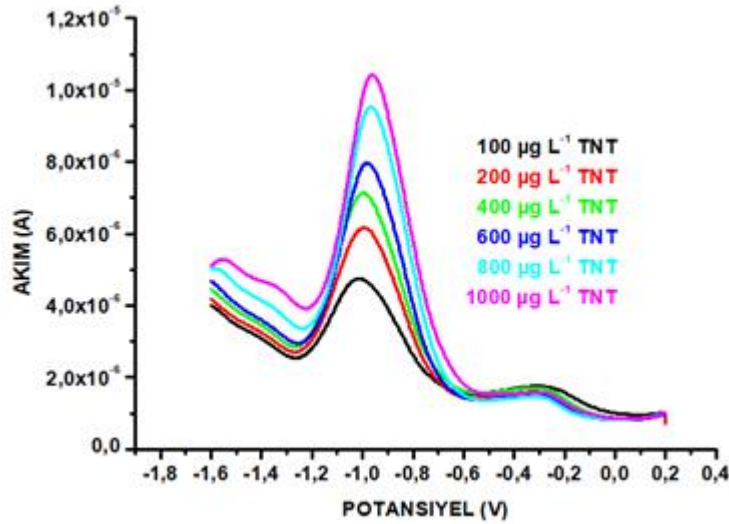
Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin altın nanoparçacıklarla modifiye etmekteki amaç, elektrodun yüzeyinde bulunan kopolimer tabakayı korumak ve elektrot yüzeyinin iletkenliğini arttırarak daha hassas enerjetik madde tayinine olanak vermektir.

Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin modifikasyonu 4.1.1.3'te belirtildiği şekilde yapıldı. Elde edilen modifiye çalışma elektrodu üzerine AuNP biriktirme grafiği şekil 4.3'e (ilk kısımdaki kaplama grafiğiyle aynı) benzer şekilde elde edildi. Bu işlem sonucunda TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu oluşturuldu.

#### 4.6.2. Moleküler Hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> Modifiye Çalışma Elektrodu Kullanılarak Geliştirilen SWV Yöntemi ile Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları

##### 4.6.2.1. TNT Tayini

SWV yöntemi ile 3.5.4.2'de belirtildiği gibi yapılan TNT analizleri sonucunda TNT için -1,0 V'ta indirgenme piki elde edildi. Bulunan indirgenme pik potansiyelinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. TNT için 100-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.15'te gösterildi. TNT tayini için TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.



**Şekil 4.15:** TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 100-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığındaki TNT voltamogramları.

Şekil 4.15 incelendiğinde 100-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış TNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri tablo 4.7'de verildi.

**Tablo 4.7:** 100-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış TNT çözeltileri için -1,0 V'taki akım değerleri.

TNT Derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	% RSD
	I -1,0 v (1)	I -1,0 v (2)	I -1,0 v (3)	I ortalama	
100	4,75	5,02	4,96	<b>4,91</b>	2,892
200	5,94	6,03	6,18	<b>6,05</b>	2,000
400	6,90	7,16	6,97	<b>7,01</b>	1,926
600	8,23	7,88	8,31	<b>8,14</b>	2,813
800	9,28	9,61	9,46	<b>9,45</b>	1,746
1000	10,77	10,62	10,35	<b>10,58</b>	2,013

Tablo 4.7'de verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

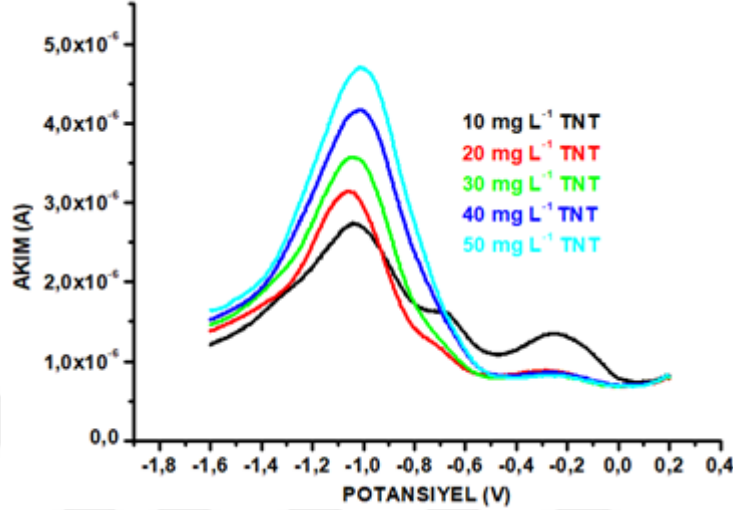
$$I_{-1,0\text{ V}} = 6,1 \times 10^{-3} C_{\text{TNT}} + 4,56 \quad (r = 0,997) \quad (4.14)$$

$I_{-1,0\text{ V}}$  = -1,0 V'taki akım değerleri ( $\mu\text{A}$ ),  $C_{\text{TNT}}$  =  $\mu\text{g L}^{-1}$  cinsinden TNT derişimi.

LOD 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ için 83  $\mu\text{g L}^{-1}$  bulundu.

(Doğru denklemi  $A = mC + n$ , A= analitik veri, C= derişim, m= eğim, n= kayım ve  $\sigma_{bl}$  = boş çözeltilinin standart sapması olmak üzere; belirtme sınırı (LOD) =  $3 \sigma_{bl}/m$  ve tayin sınırı (LOQ) =  $10 \sigma_{bl}/m$ 'dir).

TNT tayini moleküler hafızalı olmayan GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu ile de yapıldı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.16'da verildi.



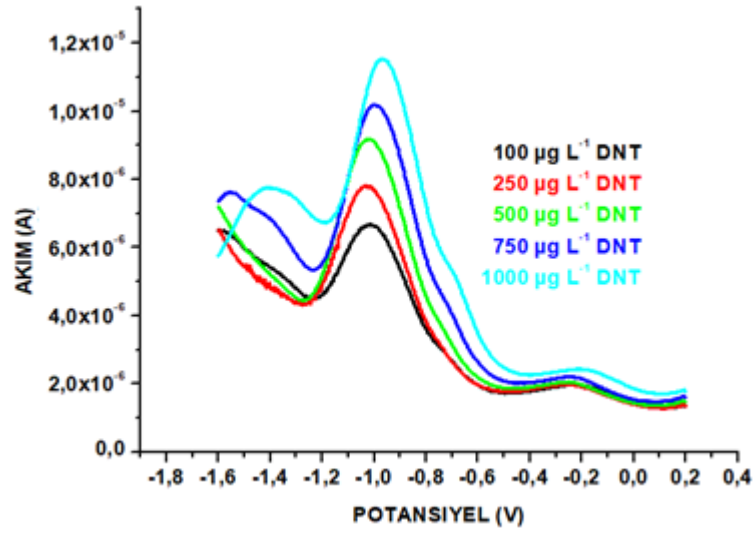
**Şekil 4.16:** GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 10-50 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki TNT voltamogramları.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'deki voltamogramlar incelendiğinde TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektroda göre 100 kat daha hassas TNT tayini yapıldı.

#### 4.6.2.2. DNT Tayini

SWV yöntemi ile 3.5.4.3'te belirtildiği gibi yapılan DNT analizleri sonucunda DNT için -1,0 V'ta indirgenme piki elde edildi. Bulunan indirgenme pik potansiyelinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. DNT için 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.17'de gösterildi. DNT tayini için DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.





**Şekil 4.17:** DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığındaki DNT voltamogramları.

Şekil 4.17 incelendiğinde 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri tablo 4.8’de verildi.

**Tablo 4.8:** 100-1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış DNT çözeltileri için -1,0 V’teki akım değerleri.

DNT Derişimi (µg L <sup>-1</sup> )	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	Elde Edilen Akım Değerleri (µA)	% RSD
	I -1,0 v (1)	I -1,0 v (2)	I -1,0 v (3)	İortalama	
100	6,75	6,56	6,76	<b>6,69</b>	1,689
250	7,72	7,75	7,97	<b>7,89</b>	1,736
500	9,22	9,17	9,03	<b>9,14</b>	1,078
750	10,28	10,14	10,57	<b>10,33</b>	2,120
1000	11,23	11,65	11,36	<b>11,52</b>	1,866

Tablo 4.8’de verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

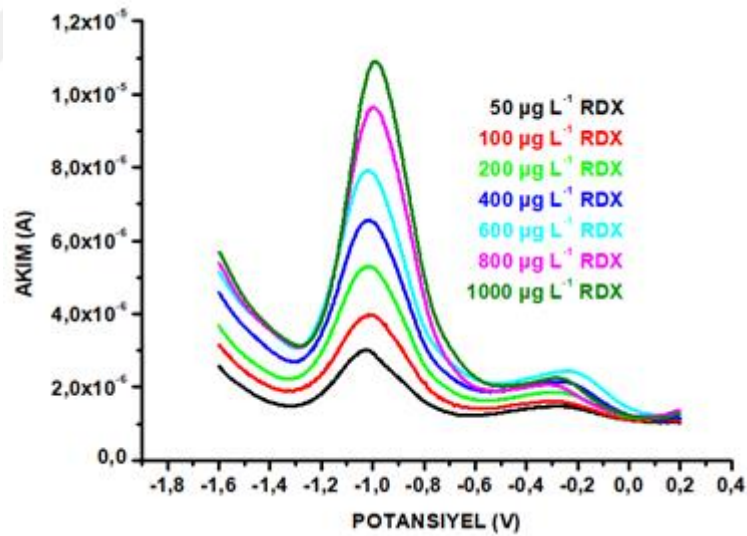
$$I_{-1,0V} = 5,2 \times 10^{-3} C_{DNT} + 6,40 \quad (r = 0,996) \quad (4.15)$$

$I_{-1,0V} = -1,0 V$ ’taki akım değerleri ( $\mu A$ ),  $C_{DNT} = \mu g L^{-1}$  cinsinden DNT derişimi.

LOD  $30 \mu g L^{-1}$ , LOQ için  $100 \mu g L^{-1}$  bulundu.

#### 4.6.2.3. RDX Tayini

SWV yöntemi ile 3.5.4.4’te belirtildiği gibi yapılan RDX analizleri sonucunda RDX için  $-1,03 V$ ’ta indirgenme piki elde edildi. Bulunan indirgenme pik potansiyelinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. RDX için  $50-1000 \mu g L^{-1}$  derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.18’de gösterildi. RDX tayini için RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.



**Şekil 4.18:** RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile  $50-1000 \mu g L^{-1}$  derişim aralığındaki RDX voltamogramları.

Şekil 4.18 incelendiğinde  $50-1000 \mu g L^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış RDX çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri tablo 4.9’de verildi.

**Tablo 4.9:** 50-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış RDX çözeltileri için -1,03 V'taki akım değerleri.

RDX Derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	% RSD
	I -1,03 v (1)	I -1,03 v (2)	I -1,03 v (3)	Iortalama	
50	3,07	3,25	3,12	<b>3,18</b>	3,031
100	3,99	4,12	4,13	<b>4,08</b>	1,914
200	5,26	5,08	5,14	<b>5,16</b>	1,777
400	6,40	6,38	6,57	<b>6,45</b>	1,619
600	8,12	7,92	7,86	<b>7,93</b>	1,715
800	9,57	9,72	9,69	<b>9,66</b>	0,822
1000	10,85	10,72	11,10	<b>10,89</b>	1,758

Tablo 4.9'da verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

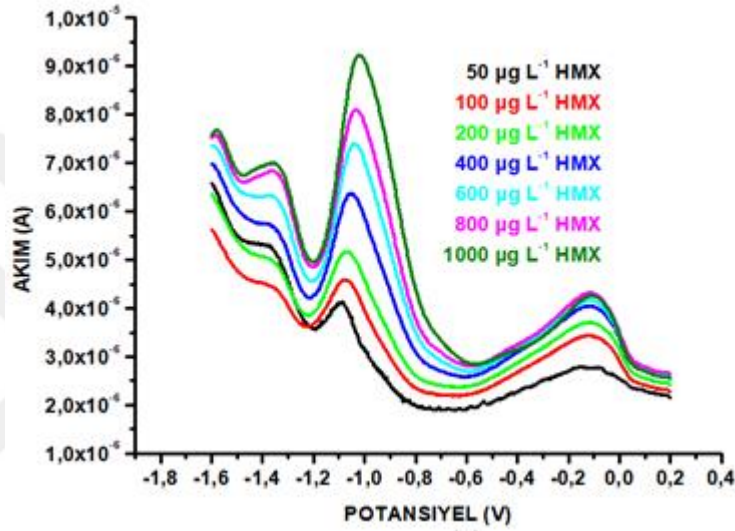
$$I_{-1,03\text{ v}} = 7,9 \times 10^{-3} C_{\text{RDX}} + 3,23 \quad (r = 0,996) \quad (4.16)$$

$I_{-1,03\text{ v}}$  = -1,03 V'taki akım değerleri ( $\mu\text{A}$ ),  $C_{\text{RDX}}$  =  $\mu\text{g L}^{-1}$  cinsinden RDX derişimi.

LOD 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ için 33  $\mu\text{g L}^{-1}$  hesaplandı.

#### 4.6.2.4. HMX Tayini

SWV yöntemi ile 3.5.4.5'te belirtildiği gibi yapılan HMX analizleri sonucunda HMX için -1,05 V'ta indirgenme piki elde edildi. Bulunan indirgenme pik potansiyelinde derişimle orantılı olarak düzenli akım artışı tespit edildi. HMX için 50-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığındaki ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.19'da gösterildi. HMX tayini için HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.



**Şekil 4.19:** HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot ile 50-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığındaki HMX voltamogramları.

Şekil 4.19 incelendiğinde 50-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış RDX çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan akım değerleri tablo 4.10'da verildi.

**Tablo 4.10:** 50-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında asetonitrilde hazırlanmış HMX çözeltileri için -1,05 V'taki akım değerleri.

HMX Derişimi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	Elde Edilen Akım Değerleri ( $\mu\text{A}$ )	% RSD
	I -1,05 v (1)	I -1,05 v (2)	I -1,05 v (3)	I ortalama	
50	4,15	4,26	4,22	<b>4,21</b>	1,323
100	4,66	4,53	4,67	<b>4,62</b>	1,690
200	5,25	5,32	5,36	<b>5,31</b>	1,048
400	6,12	6,43	6,35	<b>6,30</b>	2,554
600	7,36	7,48	7,45	<b>7,43</b>	0,841
800	8,18	8,10	8,23	<b>8,17</b>	0,802
1000	9,25	9,07	9,1	<b>9,14</b>	1,055

Tablo 4.10'da verilen akım değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$I_{-1,05 \text{ v}} = 5,1 \times 10^{-3} C_{\text{HMX}} + 4,16 \quad (r = 0,997) \quad (4.17)$$

$I_{-1,05 \text{ v}}$  = -1,05 V'taki akım değerleri ( $\mu\text{A}$ ),  $C_{\text{HMX}}$  =  $\mu\text{g L}^{-1}$  cinsinden HMX derişimi.

LOD deneysel olarak  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , LOQ  $33 \mu\text{g L}^{-1}$  hesaplandı.

#### 4.7. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK GELİŞTİRİLEN SWV YÖNTEMİ İLE SENTETİK, GERÇEK VE KİRLLETİLMİŞ KİLLİ TOPRAKLARDA ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ

Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak geliştirilen SWV yöntemi ile sentetik enerjetik madde karışımları, gerçek enerjetik madde karışımları ve kirlenmiş killi topraklardaki enerjetik madde karışımlarının tayini bölüm 3.5.5'te belirtildiği gibi yapıldı.

##### 4.7.1. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini

Geliştirilen SWV yöntemi, 3.5.5.1'de belirtildiği gibi enerjetik madde karışımlarına uygulandı. Geliştirilen SWV yöntemi, TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX, 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. 1 mg L<sup>-1</sup> TNT için elde edilen % geri kazanım değerleri % 98,77-% 105,86 aralığında bulundu (Tablo 4.11).

**Tablo 4.11:** Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından TNT'nin % Geri Kazanım Değerleri.

Örnek (mg L <sup>-1</sup> )	-1,0 V'ta elde edilen ortalama akım değeri (µA) (N=5 için)	% Geri Kazanım
1 mg L <sup>-1</sup> TNT	10,58	-
1 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT	11,12	105,10
1 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX	10,45	98,77
1 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	10,51	99,34
1 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	11,20	105,86

Geliştirilen SWV yöntemi DNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX, 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. 1 mg L<sup>-1</sup> DNT için elde edilen % geri kazanım değerleri % 97,31 - % 101,13 aralığında bulundu (tablo 4.12).

**Tablo 4.12:** Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından DNT'nin % Geri Kazanım Değerleri.

Örnek (mg L <sup>-1</sup> )	-1,0 V'ta elde edilen ortalama akım değeri (μA) (N=5 için)	% Geri Kazanım
1 mg L <sup>-1</sup> DNT	11,52	-
1 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	11,21	97,31
1 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX	11,38	98,78
1 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	11,65	101,13
1 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	11,30	98,09

Geliştirilen SWV yöntemi RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX ve 1 mg L<sup>-1</sup> RDX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> HMX karışımlarına uygulandı. 1 mg L<sup>-1</sup> RDX için elde edilen % geri kazanım değerleri % 95,04 - % 97,98 aralığında bulundu (tablo 4.13).

**Tablo 4.13:** Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından RDX'nin % Geri Kazanım Değerleri.

Örnek (mg L <sup>-1</sup> )	-1,03 V'ta elde edilen ortalama akım değeri (µA) (N=5 için)	% Geri Kazanım
1 mg L <sup>-1</sup> RDX	10,89	-
1 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	10,67	97,98
1 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT	10,57	97,06
1 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	10,48	96,24
1 mg L <sup>-1</sup> RDX + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> HMX	10,35	95,04

Geliştirilen SWV yöntemi HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT, 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT, 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX ve 1 mg L<sup>-1</sup> HMX + 5 mg L<sup>-1</sup> TNT + 5 mg L<sup>-1</sup> DNT + 5 mg L<sup>-1</sup> RDX karışımlarına uygulandı. 1 mg L<sup>-1</sup> HMX için elde edilen % geri kazanım değerleri % 99,78 - % 105,14 arasında bulundu (tablo 4.14).

**Tablo 4.14:** Sentetik Enerjetik Madde Karışımlarından HMX'nin % Geri Kazanım Değerleri.

Örnek (mg L <sup>-1</sup> )	-1,05 V'ta elde edilen ortalama akım değeri (µA) (N=5 için)	% Geri Kazanım
1 mg L <sup>-1</sup> HMX	9,14	-
1 mg L <sup>-1</sup> HMX + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	9,12	99,78
1 mg L <sup>-1</sup> HMX + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT	9,17	100,29
1 mg L <sup>-1</sup> HMX + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX	9,55	104,49
1 mg L <sup>-1</sup> HMX + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> DNT + 5 mg L <sup>-1</sup> RDX	9,61	105,14



#### 4.7.2. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Gerçek Enerjetik Madde Karışımlarının Tayini

Askeri patlayıcılardan kompozit B, oktol ve kompozit A5 (% 99 RDX) gerçek örnekleri içerisindeki TNT, RDX ve HMX'in tayini geliştirilen SWV tayin yöntemiyle yapıldı. Bu tayinler için kompozit B, oktol ve kompozit A5 gerçek örneklerinden 1 mg L<sup>-1</sup> kullanıldı.

Gerçek örneklerdeki TNT'yi tayin edebilmek için TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu, RDX'i tayin edebilmek için RDX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu ve HMX'i tayin edebilmek için HMX-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanıldı.

Kompozit B içerisinde TNT'nin % geri kazanım değerleri % 98,3 - % 102,1 aralığında, RDX'in % geri kazanım değerleri % 97,1-% 99,2 aralığında bulundu. Oktol içerisindeki TNT'nin % geri kazanım değerleri % 98,5 - % 99,8 aralığında, HMX'in % geri kazanım değerleri % 98,8 - % 101,3 aralığında bulundu. Kompozit A5 içerisindeki RDX'in % geri kazanım değeri % 98,5 - % 99,5 aralığında bulundu (N=5 için).

#### 4.7.3. Geliştirilen SWV Yöntemi ile Kirletilmiş Killi Toprak Örneklerinde Enerjetik Madde Tayini

Geliştirilen SWV yöntemi TNT ve RDX ile kirletilmiş killi toprak örneğine 3.5.5.3'teki şekilde uygulandı. TNT ölçümleri TNT hafızalı ve RDX ölçümleri RDX hafızalı sensör elektrotlarla yapıldı. TNT ve RDX ile kirletilmiş killi toprak örneklerinin SWV yöntemiyle yapılan ölçümleri sonucunda TNT için ortalama derişim  $396,10 \pm 7,02 \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) ve RDX için ortalama derişim  $593,88 \pm 11,16 \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi.

#### 4.8. MOLEKÜLER HAFIZALI GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> MODİFİYE ÇALIŞMA ELEKTRODU KULLANILARAK ÇEŞİTLİ ELEKTROAKTİF KİMYASAL MADDELERİN VARLIĞINDA GERİ KAZANIM

Parasetamol, kafein, asetilsalisilik asit, aspartam ve D-glukoz gibi elektroaktif bileşikler 3.5.6'da belirtildiği şekilde hazırlandı ve enerjetik maddelere girişim etkileri 3.5.4.1'de belirtilen analiz prosedürü kullanılarak incelendi.

**Tablo 4.15:** Çeşitli elektroaktif bileşiklerin varlığında enerjetik maddelerin % geri kazanım değerleri.

<b>Kimyasal Madde</b>	<b>1 mg L<sup>-1</sup> TNT için % Geri Kazanım</b>	<b>1 mg L<sup>-1</sup> DNT için % Geri Kazanım</b>	<b>1 mg L<sup>-1</sup> RDX için % Geri Kazanım</b>	<b>1 mg L<sup>-1</sup> HMX için % Geri Kazanım</b>
1000 mg L <sup>-1</sup> Parasetamol + 60 mg L <sup>-1</sup> Kafein	106,35	105,62	106,37	103,63
1000 mg L <sup>-1</sup> Asetilsalisilik asit	99,48	96,37	98,68	99,11
1000 mg L <sup>-1</sup> Aspartam	105,74	101,72	104,94	101,95
1000 mg L <sup>-1</sup> D-Glukoz	96,73	97,36	96,25	99,01

## **4.9. MS/MS YÖNTEMİ İLE ENERJETİK MADDELERİN VE ENERJETİK MADDE KARIŞIMLARININ TAYİNİ**

### **4.9.1. TNT Tayini**

Bölüm 3.7’de belirtilen çalışma şartları kullanılarak MS/MS ile 50-500 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında TNT tayini yapıldı. TNT için 225,8 m/z oranına sahip ana iyonunun 196,1 m/z oranına sahip parçalanma ürünü değerlendirilerek TNT’nin farklı derişimlerine karşılık gelen pik alanları ölçülmüştür.

**Tablo 4.16:** TNT örneklerinin MS/MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.

Derişim ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pik Alanı
50	1639
100	3664
200	7424
300	11233
400	15205
500	19167

TNT için derişim ve pik Alanı(A) arasındaki doğru denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$Pik\ Alanı = 38,79 C_{TNT} - 298,98 \quad (r = 0.9999) \quad (4.18)$$

$C_{TNT}$ :  $\mu\text{g L}^{-1}$  cinsinden TNT derişimi.

#### 4.9.2. RDX Tayini

Bölüm 3.7'de belirtilen çalışma şartları kullanılarak MS/MS ile 50-500  $\mu\text{g L}^{-1}$  derişim aralığında RDX tayini yapıldı. RDX için 281,1 m/z oranına sahip ana iyonun 46,15 m/z oranına sahip parçalanma ürünü değerlendirilerek RDX'in farklı derişimlerine karşılık gelen pik alanları ölçülmüştür.

**Tablo 4.17:** RDX örneklerinin MS/MS yöntemi ile elde edilen pik alanları.

Derişim ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Pik Alanı
50	2615
100	5914
200	12159
300	19330
400	25823
500	32287

RDX için derişim ve pik Alanı(A) arasındaki doğru denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\text{Pik Alanı} = 66,12 C_{\text{RDX}} - 664,92 \quad (r = 0.9999) \quad (4.19)$$

$C_{\text{RDX}}$ :  $\mu\text{g L}^{-1}$  cinsinden RDX derişimi.

#### 4.9.3. Kirletilmiş Killi Topraklar Örneklerinde Enerjetik Maddelerin Tayin Sonuçları

Bölüm 3.7’de belirtilen asetonitril ile ekstrakte edilen TNT ve RDX içeren killi toprak örnekleri 2 kat seyreltilerek MS/MS ile analizi yapıldı. Kirletilmiş killi toprak örneklerinde MS/MS yöntemi kullanılarak TNT için ortalama derişim  $397,60 \pm 8,56 \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) ve RDX için ortalama derişim  $597,35 \pm 7,06 \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi.

#### 4.10. KIRLETİLMİŞ KİLLİ TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ TNT VE RDX MİKTAR ANALİZİNDE SWV VE MS/MS YÖNTEMLERİYLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN KIYASLANMASI

Bölüm 4.7.3 ve 4.9.3’teki verilerden yararlanarak kirletilmiş killi toprak örnekleri içerisindeki TNT ve RDX miktar analizinde voltametrik ve kromatografik yöntemlerin kıyaslanması için t- ve F-testleri uygulandı. t- testinin uygulanışı 4.5.1. bölümde, F-testinin uygulanışı ise 4.5.2. bölümde verildi.

**Tablo 4.18:** Kirletilmiş Killi Toprak Örnekleri İçerisindeki TNT ve RDX Miktar Analizinde SWV ve MS/MS Yöntemleriyle Elde Edilen Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması.

Örnek	Yöntem	Ort. Derişim	Std. Sapma	Örneklenmiş Std. Sapma	t	t <sub>tablo</sub>	F	F <sub>tablo</sub>
TNT	SWV	396,10	7,02	7,83	0,303	2,306	1,49	6,39
	MS/MS	397,60	8,56					
RDX	SWV	593,88	11,16	9,34	0,587	2,306	2,50	6,39
	MS/MS	597,35	7,06					

TNT ve RDX miktar analizinde kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testi ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görüldü.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

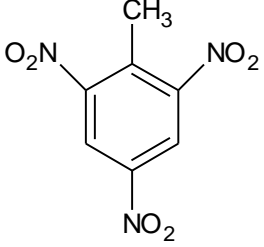
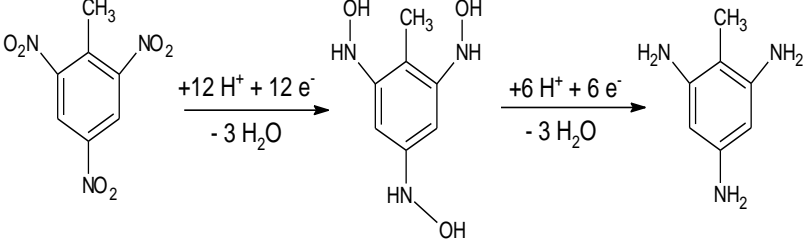
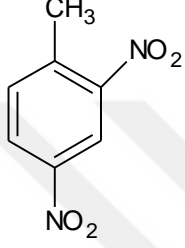
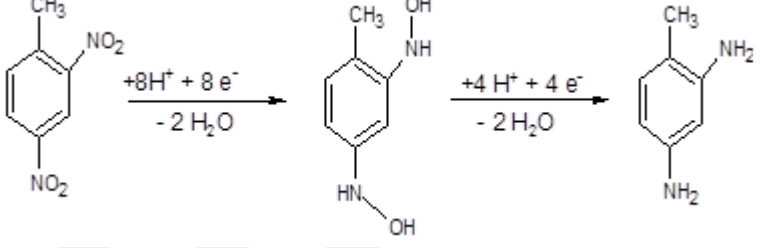
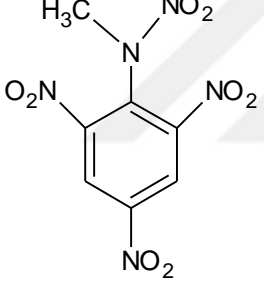
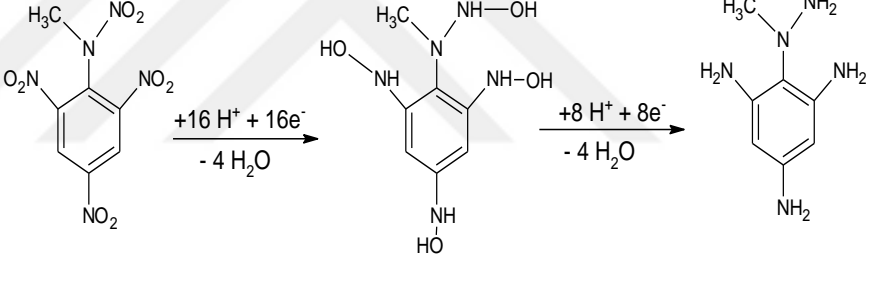
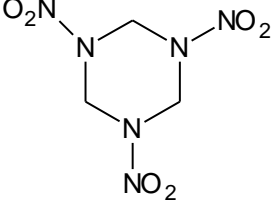
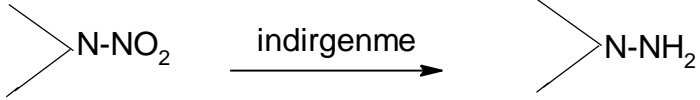
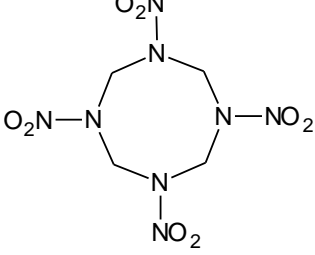
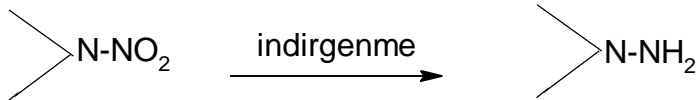
Nitroaromatik (TNT, DNT) ve nitramin (RDX, HMX) enerjetik maddeleri çevrede toksik ve mutajenik etkilere sahiptir. Bu maddeler çevreye olduğu kadar karada ve denizde yaşayan canlılar için de zararlıdır. Enerjetik madde kalıntıları hidroliz, dehidrojenasyon, oksidasyon ve redüksiyon gibi reaksiyonlarla metabolik dönüşüm, biyolojik ve fotokatalitik bozunmaya uğrar. Bu sebeple karmaşık çevresel matrislerde enerjetik maddelerin kalıntılarının miktarının klasik metotlarla belirlenmesi oldukça zordur ve yeni analitik yöntemler gerekmektedir. Enerjetik maddelerin tayini için çoğunlukla ekstraksiyon gibi ayırma teknikleriyle birleştirilmiş spektrofotometrik, kromatografik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılır.

Voltametrik yöntemler, enerjetik maddelerin yapılarında bulunan kolay indirgenebilen  $-NO_2$  gruplarının redüksiyon reaksiyonları için oldukça duyarlı olan bir analitik yöntemdir. Ayrıca, GC-MS ve LC-MS gibi pahalı ve yetkin analiz teknikleri içeren yöntemlere kıyasla çok daha ucuz ve az zaman alıcı bir yöntemdir. Tablo 5.1'de enerjetik maddelerin indirgenme reaksiyonları verilmiştir.

Enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayininde; CV, DPV ve SWV gibi voltametrik yöntemlerin kullanılmasının yanında bu yöntemler kullanılırken seçilen çalışma elektrodu da oldukça önemlidir. Enerjetik maddelerle literatürde yapılan çalışmalarda; GC, Au, Pt gibi katı çalışma elektrotlarının yanısıra karbon pasta ve grafen elektrotlar, yüzeyleri polimerik veya moleküler hafızalı polimerik malzemelerle kaplı sensör elektrotlar da kullanılmaktadır. Ayrıca, çalışmalarda kullanılan elektrotların en üst takabalarına kaplanan altın nanopartiküller, çalışma elektrodu yüzeyindeki polimerik malzemeyi koruyarak yüzeyde uzun süre boyunca dökülmeden kalmasını sağlar. Altın nanopartiküller ayrıca elektrot yüzeyinin elektriksel iletkenliğini artırarak enerjetik maddelerin çok daha hassas tayinine olanak sağlamaktadır.

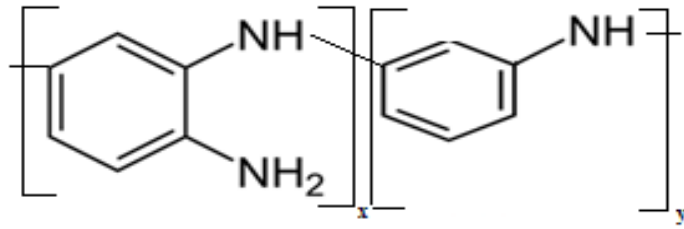
Enerjetik maddelerin nanoparçaçık esaslı modifiye elektrotlarla tayinini amaçlayan bu tez çalışmasında, iki adet voltametrik yöntem ve bu yöntemlerde kullanılan iki adet sensör çalışma elektrodu geliştirildi.

**Tablo 5.1:** TNT, DNT, Tetril, RDX ve HMX'in indirgenme reaksiyonları[13].

Madde	İndirgenme Reaksiyonu
 <p style="text-align: center;"><b>TNT</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>DNT</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>Tetril</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>RDX</b></p>	
 <p style="text-align: center;"><b>HMX</b></p>	

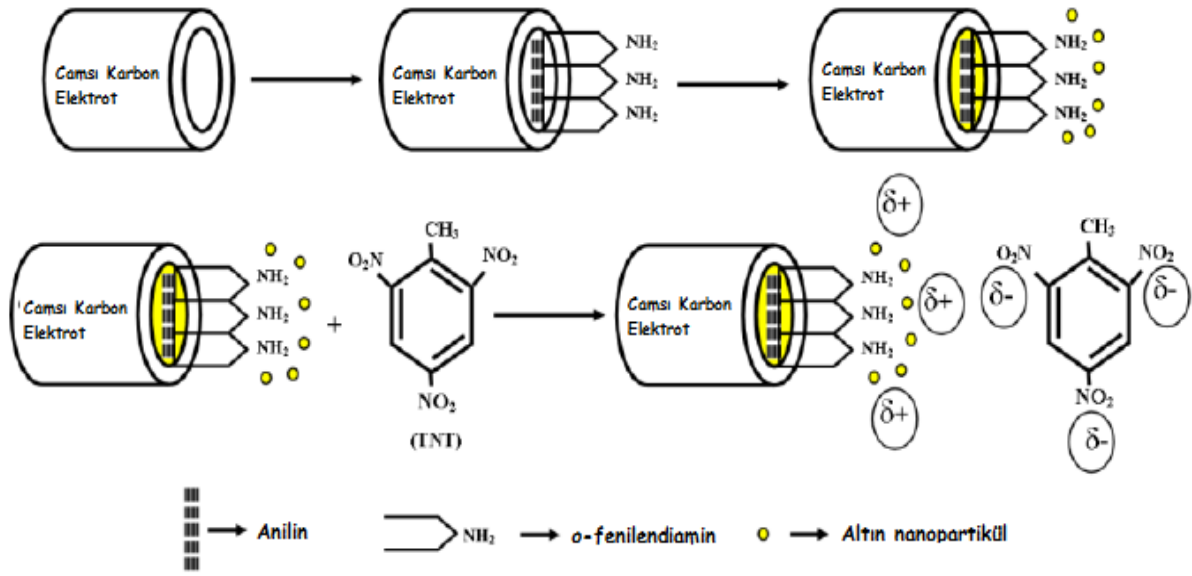
Tayin yöntemleri geliştirirken GC, Pt ve Au çalışma elektrotları enerjetik maddelerin tayininde kullanıldı. Yapılan TNT ölçümlerinde Pt ve Au çalışma elektrotlarının örneklere cevap vermediği görüldü. Bu yüzden çalışmalarda GC elektrot kullanıldı.

**Geliştirilen ilk voltametrik yöntemde** CV yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin geliştirilmesi aşamasında öncelikle nitroaromatik enerjetik maddelerin tayininde (TNT, DNT ve Tetril) sensör elektrot olarak kullanılacak çalışma elektrodu geliştirildi. GC çalışma elektrodunun yüzeyi farklı mol oranlarındaki [( $10^{-1}$  M -  $10^{-2}$  M), ( $5 \times 10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M), ( $2,5 \times 10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M) ve ( $10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M)] *o*-fenilendiamin-anilin karışımından üretilen kopolimerle kaplandı. TNT ölçümleri sonucunda farklı derişim oranlarında (( $10^{-1}$  M -  $10^{-2}$  M) ve ( $5 \times 10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M)) *o*-PDA-ANİ kullanılarak modifiye edilen elektrodun yüzeyinde az da olsa kırılmalar görüldü. Yapılan ölçüm sayısının artmasıyla da kaplama malzemesi, çalışma elektrodunun yüzeyinden tamamen döküldü.  $10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M olacak şekilde 1:1 derişim oranında *o*-PDA-ANİ kullanılarak modifiye edilen elektrot ise ANİ'nin ortamda fazla olması nedeniyle yapılan ölçümlerde hassasiyeti düşürdü. Ancak enerjetik maddelerin tayini *o*-PDA-ANİ  $2,5 \times 10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M mol oranında kullanıldığı için yapılan ölçümlerde enerjetik maddelerin derişim artışıyla uyumlu artış gösteren akım değerleri elde edildi. Bu yüzden yapılan ölçümlerde  $2,5 \times 10^{-2}$  M -  $10^{-2}$  M olacak şekilde 2,5:1 mol oranındaki *o*-PDA-ANİ monomeri elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla kaplanarak kullanıldı. Geliştirilen GC/P(*o*-PDA-co-ANİ) modifiye çalışma elektrodunun kullanılmasıyla arka arkaya temizlik gerekmeksizin 20 adet ölçüm yapılabilirdi. Fakat GC/P(*o*-PDA-co-ANİ) modifiye çalışma elektrodunun ardışık kullanım ömrünü uzatmak ve elektrodun tayin hassasiyetini arttırmak için elektrodun yüzeyi altın nanopartiküllerle modifiye edildi. Altın nanopartiküllerle modifiye işlemi sonrasında geliştirilen GC/P(*o*-PDA-co-ANİ)-Au<sub>nano</sub> çalışma elektrodu ardışık temizlik işlemi gerektirmeksizin 30 gün boyunca kullanılabilirdi. Aromatik halkaya sahip -NO<sub>2</sub> grubu içeren enerjetik maddeler indirgenebilecekleri uygun potansiyellerde kolaylıkla -NH<sub>2</sub>'ye indirgenebilmektedir. Eğer GC çalışma elektrodunun yüzeyi de aromatik halkaya sahip -NH<sub>2</sub> gruplarıyla modifiye edilirse, elektrot yüzeyiyle benzer yapıda bulunan aromatik halkaya sahip -NH<sub>2</sub> grupları kolaylıkla tayin edebilmektedir. Bu bağlamda tez çalışmasında, nitroaromatik enerjetik maddelerin tayininde sensör olarak kullanılan GC elektrodun modifikasyonunda elektrodun P[*o*-PDA-co-ANİ] ile kaplanması yoluna gidilmiştir.



Şekil 5.1: Olası P[o-PDA-co-ANI] Kopolimer Yapısı.

Nitroaromatik bileşiklerin tayini, modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki o-PDA-ANI kopolimerinin fonksiyonel grupları ile  $\pi$ -donör/akseptör etkileşiminden yararlanarak yapıldı. Tayinlerdeki hassasiyet, elektron çekici nitroaromatik bileşiklerin  $\pi$ - $\pi$  ve yük transfer etkileşimleriyle ve  $\sigma$ - $\pi$ - donör amin/anilin gruplarına bağlı altın nanopartiküller ile sağlandı [22].

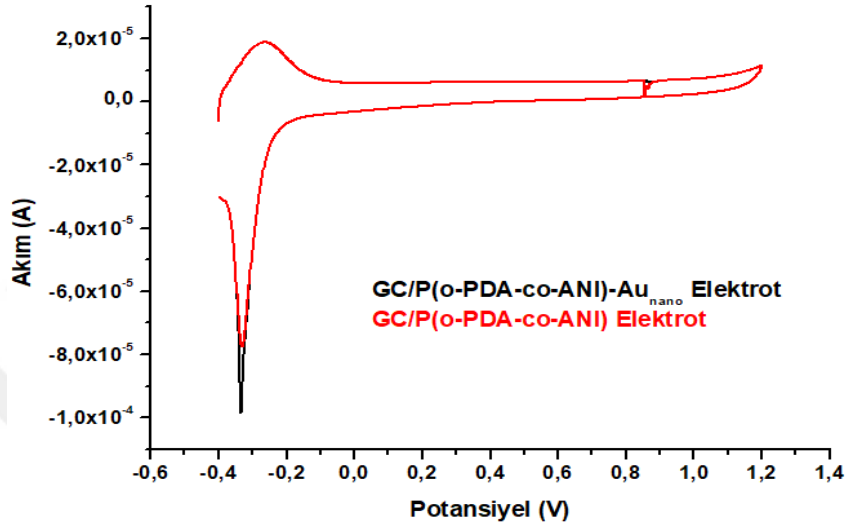


Şekil 5.2: Geliştirilen ilk voltametrik yöntemin grafiksel özeti.

GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu ile voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığı, çalışmalarda kullanılacak destek elektrolit ve çözücü seçimleri yapılarak enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayinine olanak veren CV yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen CV yönteminde, optimizasyon çalışmaları sonucunda; en uygun çözücünün asetonitril-su (%5-%95) karışımı, destek elektrolitin 0,5 M NaCl ve ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının (0,2 V)- (-1,2 V) olduğu belirlendi.



Geliştirilen GC/P(o-PDA-co-ANI) ve GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun karakterizasyonu için SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri alındı. 5000 kat yakınlaştırmayla alınan görüntüler sonucunda modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinde 50-250 nm aralığında altın nanoparçacıklar tespit edildi (Şekil 3.8,3.9).



**Şekil 5.3:** GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> ve GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının monomer içermeyen 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözelti ortamındaki 2. döngülerinin voltamogramları.

Şekil 5.3'te monomer içermeyen 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözelti ortamında GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> ve GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının -0,37 V'ta redüksiyon piki elde edilmiştir. İki elektrot birbiriyle kıyaslandığında GC/P(o-PDA-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin AuNP'ler ile modifiye edildikten sonra redüksiyon akım değerinde AuNP'süz elektroda kıyasla artış gerçekleşmiştir. Bu sebeple AuNP ile modifiye edilmiş GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot AuNP'süz elektroda kıyasla polimer tabakasını koruyarak, çok daha hassas enerjetik madde tayinine imkan vermektedir.

GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak TNT için 2,5- 40 mgL<sup>-1</sup> derişim aralığında (şekil 4.4), DNT için 2- 40 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında (şekil 4.5) ve tetril için 5-100 mg L<sup>-1</sup> derişim aralığında (şekil 4.6) çalışıldı. LOD değerleri TNT için 2,1 mg L<sup>-1</sup>, DNT için 1,3 mg L<sup>-1</sup> ve tetril için 3,8 mg L<sup>-1</sup> bulundu. Geliştirilen elektrot kullanılarak RDX ve HMX enerjetik maddeleri için yapılan ölçümler sonucunda herhangi bir karakteristik indirgenme piki tespit edilmedi (şekil 4.7).

Geliştirilen CV yöntemiyle GC/P(o-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak 30 mg L<sup>-1</sup> TNT + 30 mg L<sup>-1</sup> RDX + 30 mg L<sup>-1</sup> HMX sentetik karışımları analiz

edildi. Elde edilen sonuçlar  $30 \text{ mg L}^{-1}$  TNT'den elde edilen sonuç ile kıyaslandı.  $30 \text{ mg L}^{-1}$  TNT için elde edilen % geri kazanım değerleri % 98,7 - % 101,5 aralığındadır (N=5 için) (şekil 4.8).

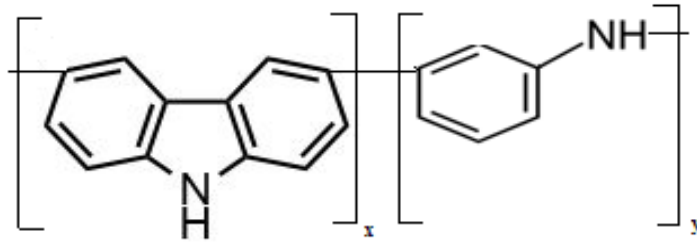
Geliştirilen CV yöntemi TNT ve DNT karışımlarına uygulandı. GC/P(*o*-PDA-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot kullanılarak TNT için -0,56 V, -0,75 V ve -0,90 V karakteristik indirgenme pik potansiyelleri, DNT için ise -0,71 V ve -0,88'ta karakteristik indirgenme pikleri bulundu. Yapılan ölçümlerden TNT ve DNT'nin karakteristik indirgenme piklerinin birbirini etkilediği görüldü. Geliştirilen CV yöntemi kullanılarak GC elektrot ile TNT ve DNT ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler sonucunda her bir enerjetik maddenin miktar tayini için çoklu lineer regresyon yöntemi uygulanarak miktar tayinlerine elverişli denklemler elde edildi [99].

Askeri patlayıcılardan kompozit B ve oktol gerçek örnekleri içerisindeki TNT'nin tayini geliştirilen tayin yöntemiyle yapıldı. Bu tayinler için kompozit B ve oktol gerçek örneklerinden  $50 \text{ mg L}^{-1}$  kullanıldı. Kompozit B'deki TNT'nin % geri kazanım değerleri % 99,2 – % 102,1 aralığında, Oktol'deki TNT'nin % geri kazanım değerleri % 98,7- % 99,4 aralığında bulundu (N=5 için) (şekil 4.11).

Geliştirilen CV yöntemi sahadaki patlamaları taklit etmek üzere TNT ve DNT içeren yanmış toprak örneklerine uygulandı. GC elektrot ile yapılan ölçümler sonucunda yanma sonrası toprak örneği kalıntılarından TNT için ortalama derişim  $36,95 \pm 1,67 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) ve DNT için ortalama derişim  $37,24 \pm 1,41 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi. Literatürde bulunan GC-MS yöntemi ile de yanmış toprak örneği içerisindeki TNT ve DNT'nin tayini yapıldı. TNT için ortalama derişim  $39,1 \pm 1,40 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) ve DNT için ortalama derişim  $38,7 \pm 1,24 \text{ mg L}^{-1}$  (N=5 için) tespit edildi. Ardından geliştirilen CV yöntemi ve literatürdeki GC-MS yöntemi t- ve F- testleri ile istatistiksel olarak kıyaslandı. TNT ve DNT miktar analizinde kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görüldü (tablo 4.6).

Enerjetik maddelerin tayinlerine  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  gibi yaygın toprak iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bu iyonların varlığında TNT enerjetik maddesi kullanılarak yapılan analizlerde % geri kazanım değerleri % 92 - % 102 aralığında bulundu.

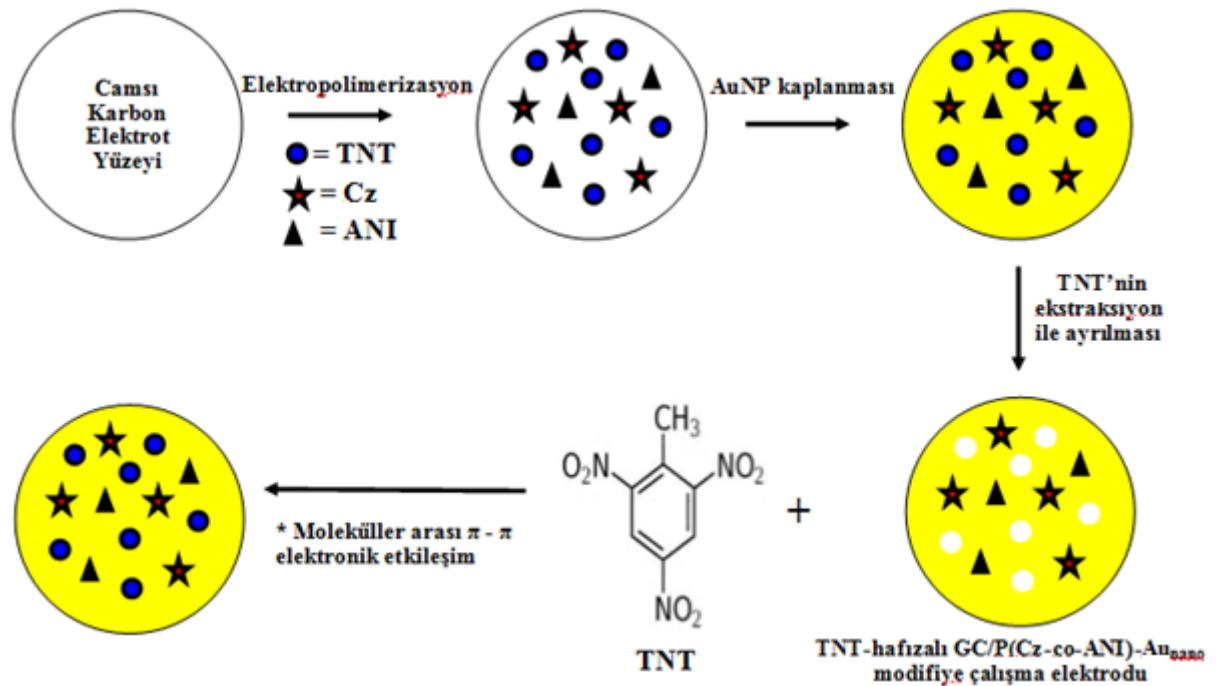
**Geliştirilen ikinci voltametrik yöntemde** SWV yöntemi kullanıldı. Bu yöntemin geliştirilmesi aşamasında öncelikle hem nitroaromatik (TNT ve DNT) hem de nitramin (RDX ve HMX) enerjetik maddelerinin tayininde sensör elektrot olarak kullanılacak moleküler hafızalı çalışma elektrodu geliştirildi. Bu elektrodun geliştirilmesi için; GC elektrodun yüzeyi elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda tayini yapılmak istenen enerjetik madde ve iletken polimer olan karbazol-anilin kopolimeriyle kaplanarak modifiye edildi. Buradaki modifikasyonda da sadece karbazol monomerinin polimerizasyonu ile oluşturulan poli-karbazol kaplı modifiye elektrodun kırılabilir yapıya sahip olduğu ve çalışma elektrodunun yüzeyinden döküldüğü görüldü. Bu yüzden karbazol-anilin kopolimeri çalışma elektrodunun modifikasyonunda karışım halinde kullanıldı. Bu aşamada modifikasyonda TNT kullanılırsa TNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu, DNT kullanılırsa DNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu, RDX kullanılırsa RDX hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu ve HMX kullanılırsa HMX hafızalı GC/P(Cz-co-ANI) çalışma elektrodu elde edilmektedir. Bu elektrotlar her bir enerjetik madde için sensör elektrot olarak kullanıldı. Bu modifiye elektrotları kullanarak arka arkaya temizlik gerekmeksizin 10 adet ölçüm yapılabilir. Bu elektrodun yüzeyinin elektriksel iletkenliğini ve yüzeyin yapılacak ölçümler sonucundaki bozulma veya dökülmeye karşı dayanıklılığını arttırmak için modifiye çalışma elektrodunun yüzeyi altın nanoparçacıklarla kaplanarak moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu geliştirildi. AuNP'ler ile modifiye edilen moleküler hafızalı elektrot ile ardışık temizlik gerekmeksizin 15 gün ölçüm yapılabilir.



**Şekil 5.4:** Olası P[Cz-co-ANI] Kopolimer Yapısı.

Tayini gerçekleştirilen enerjetik maddeler yapılarındaki -NO<sub>2</sub> gruplarından dolayı elektron alma eğiliminde, elektrot modifikasyonunda kullanılan karbazol ise elektron verme eğilimindedir. Geliştirilen modifiye elektrot karbazol polimerinin yanında elektron verici anilin polimeriyle de kaplanmıştır. Karbazol'un elektron verme eğilimi camı karbon çalışma

elektrodunun kaplandığı P(Cz-co-ANI) polimerinin elektron verme kabiliyetini arttırmaktadır. Ayrıca karbazol, patlayıcıların polimer ile temasını artırıp polimer yüzeyine moleküller arası  $\pi$ - $\pi$  elektronik etkileşimi vasıtasıyla kolayca difüzyonu sağlayarak polimerin mikroyapısını ayarlamaktadır [103,104]. Geliştirilen sensör elektrotta kullanılan moleküler hafızalandırma ile Cz-co-ANI polimeriyle kaplanan camı karbon elektrodun yüzeyinde sadece hafızalandırılmış enerjetik maddenin tayini yapılabilir. Diğer enerjetik maddeler molekül yapılarından dolayı elektrot yüzeyinde oluşturulan boşluklara girememekte, dolayısıyla analite seçicilik sağlanmaktadır.

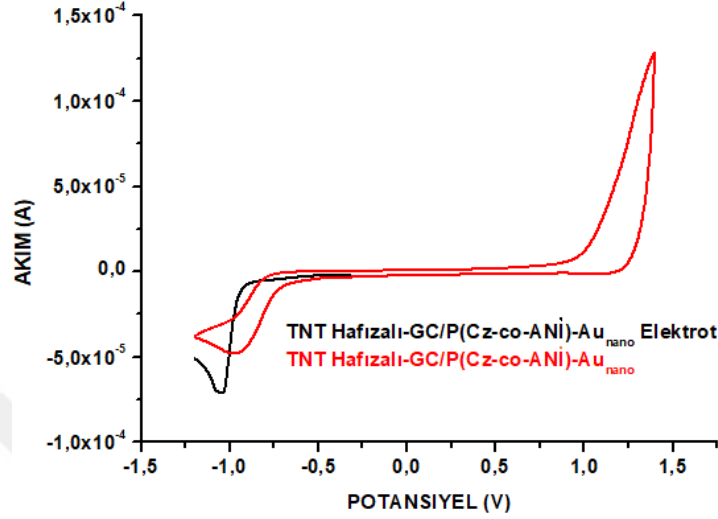


Şekil 5.5: Geliştirilen ikinci voltametrik yöntemin grafiksel özeti.

Moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak voltametrik ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığı, çalışmalarda kullanılacak destek elektrolit ve çözücü seçimleri yapılarak enerjetik maddelerin elektrokimyasal tayinine olanak veren SWV yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen SWV yönteminin optimizasyon çalışmaları sonucunda; çözücü olarak asetonitril, destek elektrolit olarak 0,04 M TBABr kullanımının ve ölçümlerin yapılacağı potansiyel aralığının (0,2 V)-(-1,6 V) arasında olmasının uygun olduğu belirlendi.

Geliştirilen TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) ve TNT-Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrodun karakterizasyonu için SEM görüntüleri alındı. 5000 kat yakınlaştırmayla alınan

görüntüler sonucunda modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinde 50-500 nm aralığında altın nanoparçacıklar tespit edildi (şekil 3.13,3.14).



**Şekil 5.6:** TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> ve TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının monomer içermeyen 0,1 M TEAP sulu çözelti ortamındaki 2. döngülerinin voltamogramları.

Şekil 5.6’da monomer içermeyen 0,1 M TEAP sulu çözelti ortamında TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> ve TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrotlarının -1,0 V’ta redüksiyon piki elde edilmiştir. İki elektrot birbiriyle kıyaslandığında TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI) modifiye çalışma elektrodunun yüzeyinin AuNP’ler ile modifiye edildikten sonra redüksiyon akım değerinde AuNP’süz elektroda kıyasla artış gerçekleşmiştir. Bu sebeple AuNP ile modifiye edilmiş TNT Hafızalı-GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> elektrot AuNP’süz elektroda kıyasla çok daha hassas enerjetik madde tayinine olanak vermektedir.

TNT ve DNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak TNT (Şekil 4.15) ve DNT (Şekil 4.17) için 100–1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında çalışıldı. RDX ve HMX hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanarak ise RDX (Şekil 4.18) ve HMX (Şekil 4.19) için 50–1000 µg L<sup>-1</sup> derişim aralığında çalışıldı. TNT için 25 µg L<sup>-1</sup>, DNT için 30 µg L<sup>-1</sup>, RDX ve HMX için 10 µg L<sup>-1</sup> LOD değerleri elde edildi.

TNT, DNT, RDX ve HMX için ikili ve çoklu sentetik enerjetik madde karışımları hazırlandı. Her bir enerjetik maddenin kendine özgü hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrotları kullanarak % geri kazanım değerleri elde edildi (tablo 4.11, 4.12, 4.13, 4.14).

Askeri patlayıcılardan kompozit B, oktol ve kompozit A5 gerçek örnekleri içerisindeki TNT, RDX ve HMX'in tayini geliştirilen SWV tayin yöntemiyle yapıldı. Bu tayinler için kompozit B, oktol ve kompozit A5 gerçek örneklerinden  $1 \text{ mg L}^{-1}$  kullanıldı. Bu çalışmada da her bir enerjetik maddenin kendine özgü hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrotları kullanarak % geri kazanım değerleri elde edildi. Kompozit B içerisinde TNT'nin % geri kazanım değerleri % 98,3 - % 102,1 aralığında, RDX'in % geri kazanım değerleri % 97,1- % 99,2 aralığında bulundu. Oktol içerisindeki TNT'nin % geri kazanım değerleri % 98,5 - % 99,8 aralığında, HMX'in % geri kazanım değerleri % 98,8 - % 101,3 aralığında bulundu. Kompozit A5 içerisindeki RDX'in % geri kazanım değeri % 98,5 - % 99,5 aralığında bulundu (N=5 için).

Geliştirilen SWV yöntemi, TNT ve RDX ile kirletilmiş killi toprak örneğine uygulandı. TNT ölçümleri TNT hafızalı ve RDX ölçümleri RDX hafızalı sensör elektrotlarla yapıldı. TNT ve RDX ile kirletilmiş killi toprak örneklerinin SWV yöntemiyle yapılan ölçümleri sonucunda TNT için ortalama derişim  $396,10 \pm 7,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) ve RDX için ortalama derişim  $593,88 \pm 11,16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) olarak tespit edildi. Aynı stok çözeltide miktar tayinleri literatürde mevcut MS/MS tayin yöntemi kullanılarak yapıldı. Asetonitril ile ekstrakte edilen TNT ve RDX içeren killi toprak örnekleri 2 kat seyreltilerek MS/MS cihazına verildi. Kirletilmiş killi toprak örneklerinde MS/MS yöntemi kullanılarak TNT için ortalama derişim  $397,60 \pm 8,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) ve RDX için ortalama derişim  $597,35 \pm 7,06 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (N=5 için) olarak bulundu. Ardından geliştirilen SWV yöntemi ve MS/MS yöntemi t- ve F- testleri ile istatistiksel olarak kıyaslandı. TNT ve RDX miktar tayinlerinde kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görüldü (tablo 4.18).

Geliştirilen SWV yöntemi ve TNT hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu kullanılarak TNT enerjetik maddesi yanında parasetamol, kafein, asetilsalisilik asit, aspartam ve D-glukoz gibi elektroaktif bileşiklerin girişim etkileri incelendi. Bu elektroaktif bileşiklerden TNT'nin 1000 katı olacak şekilde örnekler hazırlandı. Adı geçen kamuflaj malzemelerinin yanında TNT tayininde % 96,25 - % 106,37 aralığında geri kazanım değerleri elde edildi (tablo 4.15).

Literatürde enerjetik maddeler için hazırlanan moleküler hafızalı polimerik sensörler genellikle sadece tek bir enerjetik madde için kullanılabilir. Ayrıca sentez yoluyla moleküler hafızalı polimerik sensörlerin hazırlanması literatürdeki bazı çalışmalarda 6 güne kadar

sürmektedir [91-96]. Moleküler hafızalı polimerik sensörlerin hazırlanması sırasındaki sentez kısmı oldukça hassas çalışılması gereken bir kısımdır. Çünkü her sentezde elde edilen verim aynı değildir. Sentezlerde oldukça fazla miktarda kimyasal madde kullanılmaktadır ve bu kimyasallar oldukça pahalıdır. Fakat geliştirilen moleküler hafızalı GC/P(Cz-co-ANI)-Au<sub>nano</sub> modifiye çalışma elektrodu enerjetik madde ve monomer çözeltisi içeren bir karışım içerisinde elektrokimyasal polimerizasyon işlemiyle 1 saatte hazırlanmakta ve 15 gün boyunca sensör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca geliştirilen moleküler hafızalı sensör elektrotlar ve geliştirilen SWV yöntemi ile TNT, DNT, RDX ve HMX enerjetik maddeleri tek başlarına veya karışım halinde kolaylıkla duyarlı ve seçimli analiz edilebilmektedir. Bu durum çalışmanın ar-ge niteliğini ortaya koymakta ve literatürdeki çalışmalara yenilik katmaktadır.

**KAYNAKLAR**

- [1]. Moore, D.S., 2007, Recent advances in trace explosives detection instrumentation, *Sens Imaging*, 8, 9-38.
- [2]. Senesac, L., and Thundat, T. G., 2008, Nanosensors for trace explosive detection, *Materials today*, 11 (3), 28-36.
- [3]. Bai, H., Li, C., Shi, G., 2008, Rapid nitroaromatic compounds sensing based on oligopyrene, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130 (2), 777-782.
- [4]. Lewin, U., Efer, J., Engewald, W., 1996, High-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant. *J. Chromatogr. A*, 730, 161-167.
- [5]. Caygill, J. S., Davis, F., Seamus, P., Higson J., 2012, Current trends in explosive detection techniques, *Talanta*, 88 (15), 14,29.
- [6]. Galik, M., O'Mahoney, A., Wang, J., 2011, Cyclic and square-wave voltametric signatures of nitro-containing explosives, *Electroanalysis*, 23 (5), 1193-1204.
- [7]. Ceto, X., O'Mahoney, A., Wang, J., Valle, M., 2013, Simultaneous identification and quantification of nitro-containing explosives by advanced chemometric data treatment of cyclic voltammetry at screen-printed electrodes, *Talanta*, 107, 270-276.
- [8]. Chua, C. K., Pumera, M., Rulisek, L., 2012, Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: an electrochemical and theoretical study, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (6), 4243-4251.
- [9]. Bratin, K., Kissinger, P.T., Briner, R. C., Bruntlett, C. S., 1981, Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection, *Analytica Chimica Acta*, 130 (2), 295-311.
- [10]. Ly, S. Y., Kim, D. H., Kim, M. H., 2002, Square-wave cathodic stripping voltammetric analysis of RDX using mercury-film plated glassy carbon electrode, *Talanta*, 58 (5), 919-926.
- [11]. Wang, J., Pumera, M., 2006, Microchip flow-injection analysis of trace 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector, *Talanta*, 69 (4), 984-987.
- [12]. O'Mahony, A., Ramirez, G., Windmiller, J.R., Samek, A., Wang J., 2012, *Electroanalysis*, 24, 1811-1816.
- [13]. Saravanan, N. P., Venugopalan, S., Senthilkumar, N., Santhosh, P., Kavita, B., Gurumallesh, P., 2006, Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil, *Talanta*, 69 (3), 656-662.



- [14]. Wang, J. and Thongngamdee, S., 2003, On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 485 (2), 139-144.
- [15]. Wang, J., Thongngamdee, S., Lu, D., 2006, Sensitive voltammetric sensing of the 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) explosive taggant, *Electroanalysis*, 18 (10), 971-975.
- [16]. Fu, X., Benson, R. F., Wang, J., Fries, D., 2005, Remote underwater electrochemical sensing system for detecting explosive residues in the field, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106 (1), 296-301.
- [17]. Honeychurch, K. C., Hart, J.P., Pritchard, P. R. J., Hawkins, S. J., Ratcliffe, N. M., 2003, Development of an electrochemical assay for 2,6-dinitrotoluene, based on a screen-printed carbon electrode, and its potential application in bioanalysis, occupational and public health, *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (4) 305-312.
- [18]. Chen, J. C., Shih, J. L., Liu, C. H., Kuo, M. Y., Zen, J. M., 2006, Disposable electrochemical sensor for determination of nitroaromatic compounds by a single-run approach, *Analytical Chemistry*, 78 (11) 3752-3757.
- [19]. Wanga, J., Lua, F., MacDonalda, D., Lua, J., Ozsoza, M. E. S., Rogersb, K. R., 1998, Screen-printed voltammetric sensor for TNT, *Talanta*, 46 (6), 1405-1412.
- [20]. Cizek, K., Prior, C., Thammakhet, C., Galik, M., Linker, K., Tsui, R., Cagan, A., Wake, J., Belle, J. L., Wang, J., 2010, Integrated explosive preconcentrator and electrochemical detection system for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) vapor, *Analytica Chimica Acta*, 661 (1), 117-121.
- [21]. Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X., Rotello, C. M., 2012, Gold nanoparticles in chemical and biological sensing, *Chem. Rev.*, 112 (5), 2739-2779.
- [22]. Riskin, M., Vered, R. T., Bourenko, T., Granot, E., Willner, I., 2008, imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: development of an electrochemical TNT sensor based on  $\pi$ -donor-acceptor interactions, *Journal of American Chemical Society*, 130, 9726-9733.
- [23]. Oxley, J. C. and Smith, J., 2006. Peroxide explosives. In H. Schubert & A. Kuznetsov (ed.), Proceedings of the NATO advanced workshop on detection and disposal of improvised explosives, NATO security through science series – B., *Physics and Biophysics.*, 113–121.
- [24]. Cook, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
- [25]. Davis, T., 1941, *The Chemistry of Powder and Explosives*, John Wiley and Sons, New York.
- [26]. Singh, S., 2007, Sensors-An effective approach for the detection of explosives, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 15-28.

- [27]. Furton, K.G., and Meyers, L.J., 2001, The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives, *Talanta*, 54, 487.
- [28]. Mathieu, J., and Stucki, H., 2004, Military High Explosives, *Chimica*, 58, 383-389.
- [29]. Marshall, M., and Oxley, J., 2009, *Aspects of Explosives Detection*, Elsevier, Oxford, UK, ISBN: 978-0-12-374533-0.
- [30]. Yinon, J., 1999, *Forensic and environmental detection of explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713.
- [31]. Akhavan, J., 2004, *The chemistry of explosives*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, ISBN: 0-85404-640-2, 23.
- [32]. Gaurav, D., Malik, A. K., Rai, P. K., 2007, High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 37, 227-268.
- [33]. Germain, M. E., Knapp, M. J., 2009, Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2543-2555.
- [34]. Wilbrand, J., 1863, Notiz über Trinitrotoluol, *European Journal of Organic Chemistry*, 128 (2), 178-179.
- [35]. Urbanski, T., 1964, *Chemistry and Technology of Explosives*, Volume I, Warszawa, 290.
- [36]. Agrawal, J. P. and Hodgson, R. D., 2007, *Organic Chemistry of Explosives*, Wiley, İngiltere, ISBN: 978-0-470-02967-1.
- [37]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2005, Selective spectrophotometric determination of TNT in soil and water with dicyclohexylamine extraction, *Analytica Chimica Acta*, 534, 307-317.
- [38]. Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., 2002, *Explosives*, Fifth Ed., Wiley, Weinheim, ISBN: 3-527-30267-0.
- [39]. Henning, G. F., 1899, *German Patent*, 104, 280.
- [40]. Herz, E. V., 1920, *British Patent*, 145, 791; 1922, *US Patent*, 402, 693.
- [41]. Hale, G. C., 1925, *Journal American Chemical Society*, 47, 2754.
- [42]. Bachmann, W. E. and Sheehan, J. C., 1949, *Journal American Chemical Society*, 71, 1842.
- [43]. Bachmann, W. E., 1981, *OSRD Report No.*

- [44]. Spegel, P., Schweitz, L., Nilsson, S., 2002, Molecularly imprinted polymers, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 37-38.
- [45]. Haupt, K., Linares, A. V., Bompart, M., Bui, B. T. S., 2012, Molecularly Imprinted Polymers, *Top Current Chemistry*, 325, 1-28.
- [46]. Vasapollo, G., Sole, R. D., Mergola, L., Lazoi, M. R., Scardino, A., Scorrano, S., Mele, G., 2011, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 5908-5945.
- [47]. Yan, H., and Row, K. H., 2006, Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer, *International Journal of Molecular Sciences*, 7, 155-178.
- [48]. O'Mahony, J., Molinelli, A., Nolan, K., Smyth, M.R Mizaikoff, B., 2006, Anatomy of a successful imprint: Analysing the recognition mechanisms of a molecularly imprinted polymer for quercetin, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1383-1392.
- [49]. Ramström, O., and Ansell, R.J., 1998, Molecular imprinting technology: challenges and prospects for the future, *Chirality*, 10-195-209.
- [50]. Wei, S., and Mizaikoff, B., 2007, Recent advances on noncovalent molecular imprints for affinity separations, *Journal of Separation Science*, 30, 1794-1805.
- [51]. Cheong, W. J., Yang, S. H., Ali, F., 2013, Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews, *Journal of Separation Science*, 36, 609-628.
- [52]. Theodoridis, G., Lasáková, M., Škeříková, V., Tegou, A., Giantsiou, N., Jandera P., 2006, Molecular imprinting of natural flavonoid antioxidants: application in solid-phase extraction for the sample pretreatment of natural products prior to HPLC analysis, *Journal of Separation Science*, 29, 2310 – 2321.
- [53]. Cormack, P.A.G., and Elorza, A. Z., 2004, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal of Chromatography B*, 804,173-182.
- [54]. Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Asanuma, H., 2003, *Molecular imprinting from fundamentals to applications*, Willey-VCH Verlag GmbH&Co., Germany,147 p.
- [55]. Bergmann, N. M., and Peppas, N. A., 2008, Molecularly imprinted polymers with specific recognition for macromolecules and proteins, *Progress in Polymer Science*, 33 -271-288.
- [56]. Aşçı, İ, G., 2008, *Çift baskılı polimerlerle Cd(II) iyonlarının sulu ortamdan Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 19-25.
- [57]. Ersöz, A., Denizli, A., Özcan, A., Say, R. 2005. Molecularly imprinted ligand exchange recognition assay of glucose by quartz crystal microbalance. *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 2197-2202.
- [58]. Spivak, D. A., 2005, Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57, 1779 – 1794.

- [59]. Malitesta, C., Mazotta, E., Picca, R. A., Poma, A., Chianella, I., Piletsky, S. A., 2012, MIP sensors-the electrochemical approach, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 1827-1846.
- [60]. Zeng, S., Yong, K. T., Roy, I., Dinh, X. Q., Yu, X., Luan, F., 2011, a review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications, *Plasmonics*, 6, 491-506.
- [61]. Zamborini, F. P., Bao, L., Dasari, R., 2011, Nanoparticles in measurement science, *Analytical Chemistry*, 84, 541-576.
- [62]. Senesac, L., and Thundat, T. G., 2008, Nanosensors for trace explosives detection, *Materials Today*, 11, 28-36.
- [63]. Pumera, M., 2010, Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry, *Chemical Society Reviews*, 39, 4146-4157.
- [64]. Brownson D. A. C., 2010, Graphene electrochemistry: an overview of potential applications, *Analyt*, 135, 2768-2778.
- [65]. Pumera, M., 2011, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy and Environmental Science*, 4, 668-974.
- [66]. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I.A., Lin, Y., 2010, Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review, *Electroanalysis*, 22, 1027,1036.
- [67]. Zhang, H. X., Cao, A. M., Hu, J. S., Wan, J., Lee, S. T., 2006, Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO<sub>2</sub>-modified electrode, *Analytical Chemistry*, 78, 1967-1971.
- [68]. Guo, C. X., Wen, D., Zhai, Y., Dong, S., Wang, E., 2010, Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing, *ACS Nano*, 4, 3959-3968.
- [69]. Filanovsky, B., Markovsky, B., Bourenko, T., Perka, N., Persky, R., Gedanken, A., Aurbach, D., 2007, Carbon electrodes modified with TiO<sub>2</sub>/metal nanoparticles and their application for the detection of trinitrotoluene, *Advanced Functional Materials*, 17, 1487-1492.
- [70]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2004, Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, 505, 83-93.
- [71]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2008, Selective colorimetric determination of TNT partitioned between an alkaline solution and a strongly basic Dowex 1-X8 anion exchanger, *Forensic Science International*, 174, 239-243.
- [72]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2008, Spectrophotometric determination of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in explosive mixtures and residues with Berthelot reaction, *Analytica Chimica Acta*, 612, 53-64.

- [73]. Üzer, A., Can, Z., Akın, İ, Erçağ, E., Apak, R., 2014, 4-aminothiophenol functionalized gold nanoparticle-based colorimetric sensor for the determination of nitramine energetic materials, *Analytical Chemistry*, 86, 351-356.
- [74]. Güven, B., Eryılmaz, M., Üzer, A., Boyacı, I. H., Tamer, U., Apak, R., 2017, surface-enhanced raman spectroscopy combined with gold nanorods for the simultaneous quantification of nitramine energetic materials, *RSC Advances*, 7, 37039-37047.
- [75]. Dorozhkin, L. M., Nefedov, V. A., Sabelnikov, A. G., Sevastjanov, V. G., 2004, Detection of trace amounts of explosives and/or explosive related compounds on various surfaces by a new sensing technique/material, *Sensors and Actuators B*, 99, 568-570.
- [76]. Erçağ, E., Üzer, A., Eren, Ş., Sağlam, Ş., Filik, H., Apak, R., 2011, Rapid detection of nitroaromatic and nitramine explosives on chromatographic paper and their reflectometric sensing on PVC tablets, *Talanta*, 4, 2226-2232.
- [77]. Rodriguez, I. C., Takats, Z., Talaty, N., Chen, H., Cooks, R. G., 2005, Desorption Electrospray Ionization of Explosives on surfaces: Sensitivity and Selectivity Enhancement by Reactive Desorption Electrospray Ionization, *Analytical Chemistry*, 77 (21), 6755-6764.
- [78]. Tam, H., and Hill, H. H., 2004, Secondary electrospray ionization-ion mobility spectrometry for explosive vapor detection, *Analytical Chemistry*, 76 (10), 2741-2747.
- [79]. Batlle, R., Carlsson, H., Holmgren, E., Colmsjö, A., Crescenzi, C., 2002, On-line coupling of supercritical fluid extraction with high-performance liquid chromatography for the determination of explosives in vapour phases, *Journal of Chromatography A*, 963, 73-82.
- [80]. Babae, S., and Beiraghi, A., 2009, Micellar extraction and high performance liquid chromatography-ultra violet determination of some explosives in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 662, 9-13.
- [81]. Halasz, A., Groom, C., Zhou, E., Paquet, L., Beaulieu, C., Deshamps, S., Corriveau, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., Dubois, C., Hawari, J., 2002, Detection of explosives and their degradation products in soil environments, *Journal of Chromatography A*, 963, 411-418.
- [82]. Rivera, F. M., Beaulieu, C., Deschamps, S., Paquet, L., Hawari, J., 2004, Determination of explosives in environmental water samples by solid-phase microextraction-liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1048, 213-221.
- [83]. Waddell, R., Dale, D. E., Monagle, M., Smith, S. A., 2005, Determination of nitroaromatic and nitramine explosives from a PTFE wipe using thermal desorption-gas chromatography with electron-capture detection, *Journal of Chromatography A*, 1062, 125-131.
- [84]. Holmgren, E., Carlsson, H., Goede, P., Crescenzi, C., 2005, Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid

- chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1099, 127-135.
- [85]. Holmgren, E., Ek, S., Colmsjö, A., 2012, Extraction of explosives from soil followed by gas chromatography–mass spectrometry analysis with negative chemical ionization, *Journal of Chromatography A*, 1222, 109-115.
- [86]. Fayazi, M., Motlagh, M. G., Taher, M. A., 2013, Combination of carbon nanotube reinforced hollow fiber membrane microextraction with gas chromatography-mass spectrometry for extraction and determination of some nitroaromatic explosives in environmental water, *RSC Publishing*, 5, 1474-1480.
- [87]. Hewitt, A. D., Jenkins, T. F., Ranney, T. A., 2001, Field Gas Chromatography/Thermionic Detector System for On-Site Determination of Explosives in Soils, *Cold Regions Research and Engineering Laboratory*, 1-22.
- [88]. Agüi, L., Montenegro, D. V., Sedenó, P. Y., Pingarrón, J. M., 2005, Rapid voltammetric determination of nitroaromatic explosives at electrochemically activated carbon-fibre electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, 381-387.
- [89]. Hrapovic, S., Majid, E., Liu, Y., Male, K., Luong, J. H. T., 2006, metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds, *Analytical Chemistry*, 78, 5504-5512.
- [90]. Guo, C. X., Lei, Y., Li, C. M., 2010, Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives, *Electroanalysis*, 23 (4), 885-893.
- [91]. Shi, L., Hou, A. G., Chen, L. Y., Wnag, Z. F., 2015, electrochemical sensor prepared from molecularly imprinted polymer for recognition of TNT, *Polymer Composites*, 1280-1285.
- [92]. Alizadeh, T., Zare, M., Ganjali, M. R., Norouzi, P., Tavana B., 2010, A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1166-1172.
- [93]. Alizadeh, T., 2014, Preparation of magnetic TNT-imprinted polymer nanoparticles and their accumulation onto magnetic carbon paste electrode for TNT determination, *Biosensors and Bioelectronics*, 61, 532-540.
- [94]. Trammel, S. A., Melde, B. J., Zabetakis, D., Deshamps, J. R., Dinderman, M. A., Johnson, B. J., Kusterbeck, A. W., 2011, Electrochemical detection of TNT with in-line pre-concentration using imprinted diethylbenzene-bridged periodic mesoporous organosilicas, *Sensors and Actuators B*, 155, 737-744.
- [95]. Guo, Z. Z., Florea, A., Cristea, C., Bessueille, F., Vocanson, F., Goutaland, F., Zhang, A., Sandulescu, R., Lagarde, F., Renault, N. J., 2015, 1,3,5-Trinitrotoluene detection by a molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metal-organic framework, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 960-966.

- [96]. Nie, D., Han, Z., Yu, Y., Shi, G., 2016, Composites of multiwalled carbon nanotubes/polyethyleneimine(MWCNTs/PEI) and molecularly imprinted polymers for dinitrotoluene recognition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 224, 584-591.
- [97]. Sağlam, Ş., Üzer, A., Tekdemir, Y., Erçağ, E., Apak, R., 2015, Electrochemical sensor for nitro aromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine–aniline) film modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 139, 181-188.
- [98]. Kumar, S. A., Lo, P. H., Chen, S. M., 2009, Electrochemical Analysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and nitrite using copper nanoparticles/poly(o-phenylenediamine) film modified glassy carbon electrode, *Journal of The Electrochemical Society.*, 156, 118-123.
- [99]. Üzer, A., Sağlam, S., Tekdemir, Y., Ustamehmetoğlu, B., Sezer, E., Erçağ, E., Apak, R., 2013, Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry, *Talanta*, 115, 768-778.
- [100]. Eren, Ş., Üzer, A., Can, Z., Kapudan, T., Erçağ, E., Apak, R., 2010, Determination of peroxide-based explosives with copper(II)–neocuproine assay combined with a molecular spectroscopic sensor, *Analyst*, 135, 2085-2091.
- [101]. Sigman, M. E., and Ma, C. Y., 2001, Detection limits for GC/MS analysis of organic explosives, *Journal of Forensic Sciences*, 46 (1), 6-11.
- [102]. Şen, N., Üzek, U., Aksoy, Ç., Bora, T., Atakol, O., 2015, Farklı yapıdaki organik patlayıcı maddelerin LC-MS-MS ile belirlenmesi, *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 10 (1), 95-106.
- [103]. Nie H., Sun G., Zhang M., 2012, Baumgarten M., Müllen K., Fluorescent conjugated polycarbazoles for explosives detection: Side chain effects on TNT sensor sensitivity, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2129.
- [104]. Zhang C., Che Y., Yang X., Bunes B. R., Zang L., 2010, Organic fibrils based on linear carbazole trimer for explosive sensing, *Chem. Commun.*, 46, 5560-5562.

## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Şener SAĞLAM
Doğum Yeri	Bakırköy / İstanbul
Doğum Tarihi	31.08.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	02124400000-17971
E-Posta Adresi	sener.saglam@istanbul.edu.tr
Web Adresi	http://aves.istanbul.edu.tr/sener.saglam/



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Sakarya Üniversitesi
Fakülte	Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya-Fizik
Mezuniyet Yılı	01.02.2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya
Mezuniyet Tarihi	05.01.2012

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	21.11.2017

Makale ve Bildiriler	
<b>Makaleler</b>	
Arda A., Sağlam Ş., Can Z., Erçağ E., Apak M.R., "Electrochemical Determination of Food Preservative Nitrite with Gold Nanoparticles/p-Aminothiophenol-Modified Gold Electrode", INTERNATIONAL JOURNAL OF MOLECULAR SCIENCES, vol.17, pp.1-17, 2016.	
Sağlam Ş., "Electrochemical Sensor For Nitroaromatic Type Energetic Materials Using Gold Nanoparticles/Poly(O-Phenylenediamine–Aniline) Film Modified Glassy Carbon Electrode", TALANTA, pp.181-188, 2015.	



Arda A., Sağlam Ş., Tekdemir Y., Ustamehmetoglu B., Sezer E., Erçağ E., Apak R., "Determination Of Nitroaromatic And Nitramine Type Energetic Materials In Synthetic And Real Mixtures By Cyclic Voltammetry", TALANTA, vol.115, pp.768-778, 2013.

#### **Bildiriler**

Sağlam Ş., Arda A., Tekdemir Y., Erçağ E., Apak M.R., "Determination of Nitroaromatic Type Energetic Materials with GC/P(o-PDA-co-ANI)-Aunano Electrode", 10th Aegean Analytical Chemistry Days, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 29 Eylül - 2 Ekim 2016, pp.P4-12-384.

Sağlam Ş., Arda A., Erçağ E., Apak M.R., "Electrochemical Determination Of Nitrite With Gold Nanoparticles-Based Modified Au Electrode", 9. EGE ANALİTİK KİMYA GÜNLERİ, SAKIZ ADASI, YUNANISTAN, 29 Eylül - 3 Ekim 2014, pp.20-20.