



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



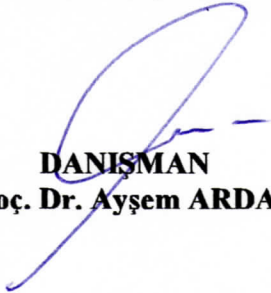
DOKTORA TEZİ

NANOYAPILI MADDELER YARDIMI ile ENERJETİK
MATERYALLERİN TAYİNİ

Ziya CAN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

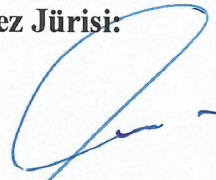

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayşem ARDA

Mayıs, 2017

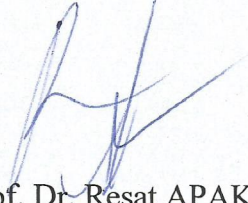
İSTANBUL

Bu çalışma 3.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

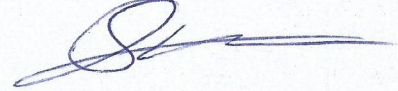
Tez Jürisi:



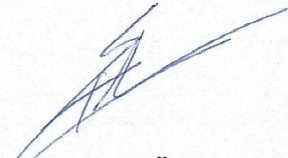
Doç. Dr. Ayşem ARDA(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi




Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman AKMAN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Esmâ TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Birsen D. ÖZTÜRK
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 çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 57182 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 114Z131 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim süresince ve tez çalışmalarında bilgi ve tecrübesiyle sağladığı her türlü destek ve yardımlarından dolayı danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya en içten şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilimsel kariyerimin her aşamasında birikimlerini benimle paylaşan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Erol ERÇAĞ'a, çalışmalarında engin bilgi ve tecrübesiyle destek olan, akademik kimliğiyle örnek aldığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürisinde yer alan Sayın Hocam Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a tez çalışmalarına verdikleri katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Bugüne kadar çalışmalarımı yürüttüğüm tüm grup arkadaşlarıma ve değerli arkadaşım Ar. Gör. Şener SAĞLAM'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 güne gelmiş olmamı sağlayan değerli aileme göstermiş oldukları destekten ve hoşgöründen dolayı yürekten teşekkür ederim.

Mayıs 2017

Ziya CAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	5
2.1. PATLAYICI MADDELER VE SINIFLANDIRILMASI.....	5
2.2. TEZ KAPSAMINDA ANALİZ METODU GELİŞTİRİLEN PATLAYICILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ	9
2.2.1. RDX'in Genel Özellikleri	9
2.2.2. HMX'in Genel Özellikleri	11
2.2.3. TATP'nin Genel Özellikleri.....	14
2.3. NANOTEKNOLOJİ NEDİR VE NEDEN NANOTEKNOLOJİYE İHTİYAÇ DUYARIZ?	15
2.3.1. Nanoyapıların Özellikleri.....	16
2.4. NANOPARÇACIKLARDA YÜZEY PLAZMON REZONANSI VE ALTIN NANOPARÇACIKLAR.....	18
2.4.1. Altın Nanoparçacıkların Sentezlenmesi.....	20
2.5 MAGNETİT NANOPARÇACIKLAR.....	21
2.5.1. Magnetit Nanoparçacıkların Sentezi	23
2.6. PATLAYICI MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ	24
3. MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	27
3.2. KİMYASAL MADDELER.....	27
3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	28
3.3.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin 4-Aminotiyofenol ile Modifiye Edilmiş Altın Nanoparçacıklar ile Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	28

3.3.2 Peroksit Temelli Enerjetik Materyallerin Magnetit Nanoparçacıklar Katalizörlüğü ile Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
3.4. UYGULANAN YÖNTEMLER	29
3.4.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin 4-Aminotiyofenol ile Modifiye Edilmiş Altın Nanoparçacıklar ile Tayininde Kullanılan Yöntem	29
3.4.1.1. Analiz Prosedürü.....	29
3.4.1.2. RDX ve HMX'in Kompleks Materyallerde Tayini.....	30
3.4.1.3. HPLC-UV ile Geliştirilen Metodun Karşılaştırılması	31
3.4.2. Peroksit Temelli Enerjetik Materyallerin Magnetit Nanoparçacıklar Katalizörlüğü ile Tayininde Kullanılan Yöntem.....	31
3.4.2.1. TATP Tayini için Önerilen Prosedür	31
3.4.2.2. TATP'nin Kompleks Materyallerde Analizi	32
3.4.2.3. GC –MS ile Geliştirilen Metodun Karşılaştırılması	33
4. BULGULAR	34
4.1 NİTRAMİN ENERJETİK MATERYALLERİN 4-AMİNOTİYOFENOL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ALTIN NANOPARÇACIKLAR İLE TAYİNİNDE YÖNTEMİN GELİŞTİRİLMESİ.....	34
4.1.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin Tayininde Hidroliz Koşullarının Belirlenmesi	34
4.1.2. AuNP'ların Modifikasyon Koşullarının Belirlenmesi	35
4.1.3. Optimum Deney Koşullarında RDX ve HMX'in Kalibrasyonları	35
4.1.4. Sentetik (RDX+HMX) Karışımlarına Yöntemin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar	37
4.1.5. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi.....	40
4.1.6. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi	40
4.1.7. RDX ve HMX için HPLC ile Geliştirilen Yöntemin Karşılaştırılması	40
4.2. PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK MATERYALLERİN MAGNETİT NANOPARÇACIKLAR KATALİZÖRLÜĞÜ İLE TAYİN YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ	42
4.2.1. Analit, Katalizör ve Metot	42
4.2.2. Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi	45
4.2.3. Analitik Verilerin Değerlendirilmesi	48
4.2.4. Geri Kazanım ve Girişim Etkisi.....	50
4.2.5. Membranın Tekrar Kullanabilirliği.....	53
4.2.6 Geliştirilen Metodun GC-MS ile Karşılaştırılması	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	55

5.1. NİTRAMİN ENERJETİK MATERYALLERİN 4-AMİNOTİYOFENOL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ALTIN NANOPARÇACIKLAR İLE TAYİNİ.....	55
5.2. PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK MATERYALLERİN MAGNETİT NANOPARÇACIKLAR KATALİZÖRLÜĞÜ İLE TAYİNİ.....	59
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ.....	71



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: RDX'in kimyasal yapısı.	9
Şekil 2.2: HMX'in kimyasal yapısı.	11
Şekil 2.3: TATP'nin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.4: Parçacık çapı ile yüzey/hacim oranı arasındaki ilişki [2].....	17
Şekil 2.5: Durum yoğunluğu (DOS (density of state)).....	18
Şekil 2.6: Elektromanyetik alanda AuNP'teki serbest elektronların kolektif osilasyonunun gösterimi.	19
Şekil 4.1: Modifiye edilmemiş AuNP, 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki RDX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar.....	36
Şekil 4.2: Modifiye edilmemiş AuNP, 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki HMX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar.....	37
Şekil 4.3: 20-30 nm çap aralığındaki küresel Fe ₃ O ₄ MNP'ların SEM görüntüsü. ...	42
Şekil 4.4: TATP'nin dolaylı tayini için reaksiyonların şematik gösterimi.....	44
Şekil 4.5: HAc – NaAc tamponu ile farklı pH değerlerinde absorbanların değişimi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L ⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L ⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L ⁻¹ NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL 125 mg L ⁻¹ Fe ₃ O ₄ MNP + 1 mL 1,25 x 10 ⁻² mol L ⁻¹ DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.	45
Şekil 4.6: DMPD konsantrasyonu ile absorbanların değişimi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L ⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L ⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L ⁻¹ NaOH + 2 mL pH 3,6 Tamponu + 2 mL 125 mg L ⁻¹ Fe ₃ O ₄ MNP + 1 mL DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.	46
Şekil 4.7: Fe ₃ O ₄ MNP konsantrasyonunun absorban etkisi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L ⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L ⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L ⁻¹ NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL Fe ₃ O ₄ MNPs + 1 mL 5x10 ⁻³ mol L ⁻¹ DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.	47

- Şekil 4.8:** Fe₃O₄ MNP'lerin farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen absorpsiyon grafiği. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L⁻¹ NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL 100 mg L⁻¹ Fe₃O₄ MNPs + 1 mL 5x10⁻³ mol L⁻¹ DMPD. Bekleme + 5 dakika santrifüj.48
- Şekil 4.9:** Farklı konsantrasyonlarda DMPD⁺ katyonun spektrumları (1) 1 mg L⁻¹, (2) 2 mg L⁻¹, (3) 4 mg L⁻¹, (4) 6 mg L⁻¹, (5) 8 mg L⁻¹, (6) 10 mg L⁻¹ son konsantrasyonlarındaki TATP çözeltileri için.49
- Şekil 4.10:** (a) Orjinal nasyon membran (b) Referans membran (TATP haricindeki bütün reaktifleri içermektedir), (c) 20 mg L⁻¹ TATP, (d) 60 mg L⁻¹ TATP, (e) 100 mg L⁻¹ TATP.50
- Şekil 4.11:** (1) 40 mg L⁻¹ TATP, (2) 5000 mg L⁻¹ Asetilsalisilik asit, (3) 5000 mg L⁻¹ Parasetamol- 300 mg L⁻¹ Kafein, (4) 5000 mg L⁻¹ Deterjan, (5) 5000 mg L⁻¹ Tatlandırıcı, (6) 5000 mg L⁻¹ şekere geliştirilen yöntem uygulandığında elde edilen sonuçlar.53
- Şekil 5.1:** NO₂'nin (RDX veya HMX'in alkali hidrolizinden oluşan) 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve NED ile tayininin şematik gösterimi.56
- Şekil 5.2:** 13,2-23,7 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında A₅₆₅'te AuNP içermeyen (4-ATP+NED) prosedürü ile çizilen çalışma eğrisi.57
- Şekil 5.3:** (1) DMPD-TATP ve (2) DMPD-TATP-Fe₃O₄ MNPs sistemlerinin çözelti fazı absorpsiyon spektrumları.61

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Tipik nanomateryaller.....	16
Tablo 4.1: Oda sıcaklığında yapılan hidroliz ile RDX/HMX karışım çözeltilerinin absorbanlarının toplamsallığı.	38
Tablo 4.2: 60°C’de yapılan hidroliz ile RDX/HMX karışım çözeltilerinin absorbanlarının toplamsallığı.	38
Tablo 4.3: RDX ve HMX’in girişim yapıcı iyonlar yanında geri kazanımları.	40
Tablo 4.4: RDX ve HMX için geliştirilen metot ile referans HPLC metodunun istatistiksel karşılaştırılması.	41
Tablo 4.5: TATP’nin nitro patlayıcı karışımlarından geri kazanımları.	51
Tablo 4.6: TATP’nin girişim yapıcı iyonlar yanında çözelti fazında ve nasyon membranda geri kazanımları.....	51
Tablo 4.7: TATP için geliştirilen metodun GC-MS ile istatistiksel kıyaslanması.....	54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ϵ	: Molar absorblama katsayısı
S	: Örneklenmiş standart sapma

Kisaltmalar	Açıklama
4-ATP	: 4-Aminotiyofenol
AgNP	: Gümüş nanoparçacık
AgNPR	: Gümüş nanoprizma
APCI	: Atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma
AuNP	: Altın nanoparçacık
DAD	: Diyot dizi dedektör
DMPD	: N,N-dimetil-p-fenilendiamin
ECD	: Elektron yakalama dedektörü
ESI	: Elektro spre yonlaştırma
Fe₃O₄ MNP	: Mangetit manyetik nanoparçacık
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HMX	: Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tatrazosin
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRP	: Horseradish Peroksidaz
IMS	: İyon hareketlilik spektrometre
LOD	: Tespit sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
MNP	: Manyetik nanoparçacık
MS	: Kütle Spektrometre
NED	: N-(1-Naftil)-etilendiamin diklorür
NPD	: Azot fosfor dedektörü
PETN	: Pentaeritritol tetranitrat
RDX	: Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin

RSD	: Rölatif standart sapma
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SIM	: Seçilmiş iyon görüntüleme
SP	: Yüzey plazmonları
SPB	: Yüzey plazmon bandı
SPP	: Yüzey plazmon polaritonları
SPR	: Yüzey plazmon rezonansı
TATP	: Triaseton triperoksit
TEA	: Termal enerji analizörü
TNT	: Trinitrotoluen
UV	: Ultraviyole



ÖZET

DOKTORA TEZİ

NANOYAPILI MADDELER YARDIMI ile ENERJETİK MATERYALLERİN TAYİNİ

Ziya CAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayşem ARDA

Patlayıcı, kendi enerjisiyle patlama yapabilen saf tek bir bileşen veya birkaç bileşenin karışımından oluşan maddedir. Nanoteknoloji ve nanoyapılı materyaller sadece bilimde değil, araştırma ve geliştirmede, günlük yaşamda giderek artan nanoyapılı materyal temelli ürünler ile piyasada artan bir önemde rol oynamamaktadır. Materyallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyüklükleri nanometre ölçülerinde oldukları zaman çok büyük değişikliklere uğramaktadır. Bu özelliklerinden faydalanarak yapılan tez kapsamında askeri ve sivil amaçlarla yaygın olarak kullanılan iki nitramin sınıfı patlayıcı ve genellikle teröristler tarafından kullanılan peroksit temelli bir patlayıcı için nanomateryaller yardımıyla spektrofotometrik analiz metotları geliştirilmiştir.

Heterosiklik nitramin bileşikler, heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) ve oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tatrazosin (HMX), askeri amaçlı kullanılan iki önemli yüksek patlayıcıdır. Benzer kimyasal yapılarından dolayı RDX ve HMX'in kolorimetrik metotlarla farklılaştırılması henüz yapılmamıştır. Tez çalışması kapsamında, RDX ve HMX'in tayini için hassas kolorimetrik bir metot iki bileşiğin hidrolizleri sırasındaki farklı bozunma kinetiklerinden faydalanarak (ürün olarak nitrit elde edilmektedir) geliştirilmiştir. Hidrolizin peşi sıra kolorimetrik tayin için 4-aminotiyofenol (4-ATP) ile modifiye edilmiş altın nanoparçacıklar (AuNP) ve azo boyar madde oluşumu için

kenetleme ajanı olarak naftiletülen diamin kullanılmıştır ve kolorimetrik metot kısaca “4-ATP-AuNP+NED” olarak adlandırılmıştır. Oda sıcaklığındaki 1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 0,04 mol L⁻¹ NaOH karışımı ile alkali hidrolizden sonra nötralize edilen çözeltilerde yeterli kolorimetrik sinyal verecek şekilde sadece RDX (fakat HMX değil) hidroliz olur. 565 nm’de molar absorplama katsayısı (ϵ) ile belirtme sınırı (LOD) sırasıyla (17,6±1,3)x10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ ve 0,55 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan sıcak su banyosunda (60°C’de) iki nitramin için de hidroliz gerçekleşmektedir. Bu koşullarda RDX ve HMX, önemli kolorimetrik sinyaller vermektedir, örneğin RDX için su banyosunda ϵ ve LOD (32,8±0,5)x10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ ve 0,20 mg L⁻¹ iken HMX için (37,1±2,8)x10³ L mol⁻¹ cm⁻¹ ve 0,24 mg L⁻¹’dir. Literatürde bulunan absorpsiyon azalmasına dayanan ve görece dar konsantrasyon aralığındaki diğer AuNP temelli nitrit sensörlerinin aksine, geliştirilen metot absorpsiyon artışına dayalı geniş bir konsantrasyon aralığında çalışmaktadır. RDX ve HMX’in sentetik karışımları toplamsal sonuçlar vermektedir ve geliştirilen metot nitramin karışımları için HPLC ile karşılaştırılmıştır.

Triaseton triperoksit (TATP) kolaylıkla ulaşılabilen maddelerden basitçe sentezlenebilir ve UV absorpsiyonu, floresans özelliği bulunmamasından veya kolay iyonlaşabilir olmamasından dolayı tayini oldukça zordur. Geliştirilen metot TATP’nin hidrojen peroksit (H₂O₂) asidik hidrolizi, pH’nın 3,6’ya ayarlanması ve peroksidaz benzeri özelliği bulunan magnetit nanoparçacıkların (Fe₃O₄ MNP) H₂O₂’ten hidroksil radikali üretmek üzere ortama ilave edilmesi temeline dayanmaktadır. Oluşan radikaller N,N-dimetil-p-fenilendiamin (DMPD) probunu optik absorpsiyonu 554 nm dalga boyunda ölçülen renkli DMPD⁺ radikal katyonuna dönüştürmektedir. TATP için ϵ 21,06 x 10³ L mol⁻¹ cm⁻¹’dir. Çözelti içindeki DMPD⁺ renkli ürünü katyon değiştirici Nafyon membran üzerinde alıkonarak TATP için kolorimetrik bir sensör oluşturulmuş ve analitik duyarlılık artırılmıştır. Önerilen yöntem, deterjan, tatlandırıcı, şeker, asetilsalisilik asit (aspirin) ve parasetamol-kafein esaslı analjezik ilaçlar gibi bir dizi el bagajı kamuflaj ürünlerine cevap vermemektedir. Diğer taraftan, TATP kamuflaj olarak kullanılacak ev deterjanından ve tatlandırıcıdan kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Geliştirilen yöntem 100 kat orandaki toprak ve yeraltı suyu iyonları (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ ve NO₃⁻ gibi) ve 10 kat orandaki trinitrotoluen (TNT), RDX ve pentaeritrol tetranitrat (PETN) gibi nitro patlayıcılar bozucu etki göstermemişlerdir. Geliştirilen metot GC/MS referans metoduna karşı istatistiksel olarak kıyaslanmıştır.

Mayıs 2017, 84 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nitramin patlayıcılar, Peroksit temelli patlayıcılar, Magnetit nanoparçacıklar, Altın nanoparçacıklar, Kolorimetrik Sensörler

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DETERMINATION of ENERGETIC MATERIALS with the AID of NANOSTRUCTURED SUBSTANCES

Ziya CAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşem ARDA

An explosive is a material, either a pure single substance or a mixture of substances, which is capable of producing an explosion by its own energy. Nanotechnology, and alongside nanostructured materials, play an ever increasing role not only in science, research and development but meanwhile also in everyday's life, as more and more products based on nanostructured materials are introduced to the market. If the dimensions of materials/structures approach the nanoscale, tremendous changes of the physical, but also of the chemical properties take place. In this thesis, spectrometric analysis methods have been developed with the aid of nanomaterials for two nitramine class explosives, which are widely used for military and civil purposes and for a peroxide based explosive which are usually used by terrorists.

The heterocyclic nitramine compounds, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), are two most important military-purpose high explosives. Differentiation of RDX and HMX with colorimetric methods of determination has not yet been made because of their similar chemical structures. In this study, a sensitive colorimetric method for the determination of RDX and HMX was proposed on the basis of differential kinetics in the hydrolysis of the two compounds (yielding nitrite as a product) followed by their colorimetric determination

using 4-aminothiophenol (4-ATP) modified gold nanoparticles (AuNPs) and naphthylethylene diamine (NED) as coupling agent for azo-dye formation, abbreviated as “4-ATP-AuNP+NED” colorimetric method. After alkaline hydrolysis in a 1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 0.04 mol L⁻¹ NaOH mixture solution at room temperature, only RDX (but not HMX) was hydrolyzed to give a sufficient colorimetric response in neutralized solution, the molar absorptivity (ϵ) at 565 nm and the limit of detection (LOD) for RDX being $(17.6 \pm 1.3) \times 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ and 0.55 mg L⁻¹, respectively. On the other hand, hot water bath (at 60 °C) hydrolysis enabled both nitramines, RDX and HMX, to give substantial colorimetric responses; i.e., ϵ and LOD for RDX were $(32.8 \pm 0.5) \times 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ and 0.20 mg L⁻¹ and for HMX were $(37.1 \pm 2.8) \times 10^3$ L mol⁻¹ cm⁻¹ and 0.24 g L⁻¹, respectively. Unlike other AuNP-based nitrite sensors in the literature showing absorbance quenching within a relatively narrow concentration range, the developed sensor operated with an absorbance increase over a wide range of nitrite. Synthetic mixtures of (RDX + HMX) gave additive responses, and the proposed method was statistically validated against HPLC using nitramine mixtures.

The explosive triacetone triperoxide (TATP) can be easily manufactured from readily accessible reagents and is extremely difficult to detect, owing to the lack of UV absorbance, fluorescence, or facile ionization. The developed method is based on the acidic hydrolysis of TATP into H₂O₂, pH adjustment to 3.6, and the addition of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄ MNPs) to the medium to produce hydroxyl radicals from H₂O₂, owing to the peroxidase-like activity of MNPs. The formed radicals converted the N,N-dimethyl-p-phenylenediamine (DMPD) probe to the colored DMPD⁺ radical cation, the optical absorbance of which was measured at a wavelength of 554 nm. The molar absorptivity (ϵ) of the method for TATP was 21.06×10^3 L mol⁻¹ cm⁻¹. The colored DMPD⁺ product in solution could be completely retained on a cation-exchanger Nafion membrane, constituting a colorimetric sensor for TATP and increasing the analytical sensitivity. The proposed method did not respond to a number of hand luggage items like detergent, sweetener, sugar, acetylsalicylic acid (aspirin), and paracetamol-caffeine-based analgesic drugs. On the other hand, TATP could be almost quantitatively recovered from a household detergent and sweetener that can be used as camouflage for the analyte. Neither common soil and groundwater ions (e.g., Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, and NO₃⁻) at 100-fold ratios nor nitro-explosives of trinitrotoluene (TNT), hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), and pentaerythritol tetranitrate (PETN) at 10-fold amounts interfered with the proposed assay. The method was statistically validated against the standard GC/MS reference method.

May 2017, 84 pages.

Keywords: Nitramine explosives, Peroxide based explosives, Magnetite nanoparticles, Gold nanoparticles, Colorimetric Sensors

1. GİRİŞ

Patlayıcı, kendi enerjisiyle patlama yapabilen saf tek bir bileşen veya birkaç bileşenin karışımından oluşan maddedir [1]. Nanoteknoloji ve yanı sıra nanoyapılı materyaller her geçen gün sadece bilimde artan bir önemde rol oynamamakta, araştırma ve geliştirmede, günlük yaşamda giderek artan nanoyapılı materyal temelli ürünler piyasada yerini almaktadır. Materyallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyüklükleri nanometre ölçülerinde oldukları zaman çok büyük değişikliklere uğramaktadır [2]. Bu tez kapsamında askeri ve sivil amaçlarla yaygın olarak kullanılan iki nitramin sınıfı patlayıcı ve genellikle teröristler tarafından kullanılan peroksit temelli bir patlayıcı için nanomatemeryaller yardımıyla spektrofotometrik analiz metotları geliştirilmiştir

Siklik nitramin patlayıcılar RDX ve HMX plastik patlayıcılarda yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı patlayıcılardır [3]. HMX, benzeri olan RDX yerine yerleşmiş ve son zamanlardaki patlayıcı sistemlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Antitanklarda bulunan silah sistemleri %70 HMX ve %30 TNT formülasyonuna sahiptirler ki bunların içinde HMX üretiminden safsızlık olarak kalan belirgin miktarda RDX vardır [4]. RDX üretiminde yaygın olarak kullanılan Bachman prosesinde de verim ağırlıkça %80-85 oranındadır ve son ürün %10-17 oranından HMX içerir [5]. Bu yüzden RDX ve HMX'in birbirinden ayrılarak, saha analizleri için ucuz ve duyarlı analiz metotlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Kriminoloji laboratuvarlarında hızlı karar verme süreçlerinde veya askeri alanların ıslahında sık sık kolorimetri ve spektrofotometri gibi basit ve seçici saha tekniklerine başvurulur. RDX'in saha analizi TNT'ye göre önemli ölçüde göz ardı edilmiştir, çünkü RDX TNT gibi kolorimetrik veya enzim immunoassay (EIA) temelli metotlara cevap vermemektedir [6]. Literatürde yer alan en güvenilir kolorimetrik metotlardan biri Jenkins ve Walsh [7] tarafından RDX kalıntılarının saha testleri için geliştirilmiştir. Bu metotta RDX içeren toprak örnekleri asetonla ekstrakte edildikten sonra çinko tozu ve asetik asitle hızlıca muamele edilerek RDX'in kantitatif olmayan indirgenmesi ile nitrit açığa çıkartılır (nitroz asit daha sonra Griess reaksiyonuyla tayin edilir) ve HNO₂'nin asidik ortamda kararlı olmayan karakteri yazarların raporunda, kolorimetrik ve HPLC metotlarının kıyaslanmasında da

görülmüştür. Araştırma grubumuz tarafından RDX kolorimetrik olarak ($Zn+HCl$) indirgemeden sonras basit Berhelot reaksiyonu ile tayin edilmiştir [8]. Literatürde RDX'in nanoparçacıklar ile tayini için oldukça az sayıda çalışma vardır, bunlardan birisi de RDX'in yüzey plazmon rezonans reflektans spektroskopisiyle çapraz bağlı bisanilin AuNP ile tayinidir [9]. Yüksek patlayıcıların alkali koşullar altında hidroliz oldukları bilinmektedir. Nitrat esterleri, nitroaromatikler ve nitraminler gibi enerjetik materyaller genellikle nitratlara, nitritlere, amonyağa, azota, hidrojene, organik asitlere ve formaldehite parçalanırlar. RDX ve HMX'in alkali hidrolizlerinin kinetiğini incelenmiş ve OH^- iyonları varlığında, RDX'in alkali hidrolizinin HMX'ten 10 kat daha hızlı olduğu belirlenmiştir [10]. Bu yüzden öncelikle RDX'i HMX'ten ayırmak için hidroliz koşulları belirlenmiştir. Daha sonra alkali bozunma ürünlerinden tayin edilebilir büyük kısmı oluşturan nitrit üzerine odaklanılmıştır. AuNP probolar ile kolorimetrik nitrit tayini için Daniel ve diğ. [12] karmaşık bir analitik prosedür ile AuNP'leri iki farklı tipte modifiye ederek hazırlamışlardır. Xiao ve Yu [13] tarafından geliştirilen diğer bir metotta ise 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoçubuklar (AuNRs) nitrit ile reaksiyona sokulup etanol çözeltisindeki diazonyum tuzu hali ısıtılmış ve ($95^{\circ}C$ 'ye) amin grubu uzaklaştırılmıştır. Bunun sonucunda AuNRs yüzeyindeki yüklerin indirgenmesiyle beraber çökme meydana gelir ve buradan da NO_2^- için kolorimetrik sinyal (absorbans azalması) elde edilir. Her iki AuNP temelli metotta kolorimetrik sensörler nitrit varlığında çapraz bağlanma veya koagülasyon temeline göre yürümektedir, bunun sonucunda da dar bir konsantrasyon aralığında absorbans azalması gözlenmektedir (örneğin 20 ile 30 $\mu mol L^{-1} NO_2^-$ aralığında değişmektedir) [12,13]. Literatürde var olan görece dar bir aralıktaki absorbans azalmasına dayanan AuNP temelli bu nitrit sensörlerinin aksine geniş bir aralıkta absorbans artışına dayanan AuNP sensör tasarlanması hedeflenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise TATP analizi için nanoparçacıklar yardımıyla sensör geliştirilmiştir. TATP ilk defa 19. yüzyılda Wolffenstein tarafından keşfedildi ve sentezlendi [14]. TATP hidrojen peroksit ve asetonun hidroklorik asit veya sülfürik asit katalizörlüğünde kolaylıkla üretilebilir [15]. TATP, trinitrotoluenin (TNT) %88 patlama gücünde olduğu tahmin edilmektedir ve birinci sınıf patlayıcı olarak sınıflandırılmaktadır [16]. Diğer taraftan, stabil olmamasından kaynaklanan sorunlar ve kolaylıkla süblime olmasından dolayı askeri ve mühendislik amaçlı olarak kullanılamamaktadır [17].

Yüksek patlama gücü ve basit sentezinden dolayı bu ev yapımı patlayıcı sık sık terör olaylarında kullanılmaktadır [18].

Kamu alanlarında kontrol amaçlı kullanılan yaygın patlayıcı algılama cihazları ve köpeklerle TATP'nin belirlenmesi oldukça zordur. Çünkü patlayıcılarda bulunan nitro grupları ve metalik elementlerin aksine TATP yapısında bu grup ve yapıların hiç birini barındırmaz [19]. TATP kuşku uyandırmayan bir görünüme sahiptir ve UV-Vis absorpsiyonu ile floresan özelliği yoktur [20]. Peroksit temelli patlayıcıların belirlenmesinde spektroskopiyi de içeren birçok birleştirilmiş enstrümental teknik kullanılmıştır. MS temelli metotlar oldukça hassas ve eser miktardaki patlayıcıyı tayin edebilmektedir fakat bu cihazlar pahalı ve saha analizi tekniklerine uygun değildir. İyon hareketlilik spektrometresi (IMS), Fourier transform infrared spektrometre (FTIR) ve Raman spektrometre gibi analitik saha cihazları alanda patlayıcı tayininde kullanılabilirler fakat bu cihazlar genellikle uçucu bileşenlerin/aerosollerin tayininde kullanılmaktadır. Birçok durumda bu cihazlar masraflı ve hantal olabilmektedir, bu durum da cihazları saha analizleri için uygun kılmamaktadır. Bu taşınabilir cihazlar ayrıca pil gibi bir güç kaynağına ihtiyaç duymaktadırlar ki bu pilin sahada işlem tamamlanmadan önce bitmesi ihtimali vardır [21]. IMS'ten alınan sonuçlar sıcaklık ve nem gibi faktörlerden etkilenirken floresan luminofor safsızlıklarından ışık saçılmasına uğrar [18].

Peroksit patlayıcılardan elde edilen hidrojen peroksitin optik (kolorimetrik ve fluorometrik) tayini için bazı araştırmacılar peroksidaz temelli metotlara odaklanmışlardır fakat bu metotlar birçok bozucu etki ve yalancı substrattan dolayı enzim zehirlenmelerine oldukça açıktır [22]. Bu yüzden peroksit patlayıcılar için nanomateryal temelli bir bozundurma ve optik tayininin kombinasyonu ile saha analizine uygun basit, ucuz ve hassas bir metot geliştirilebileceği düşünülmüştür. İlk olarak Gao ve diğ. [23] magnetit nanoparçacıkların doğal peroksidazlarınkine benzer şekilde gerçek enzim taklidi aktivitelerinin bulunduğunu keşfetmişlerdir ki bu enzimler çevre uygulamalarında organik materyallerin yükseltgenmesinde veya tayin sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu keşiften sonra birçok kolorimetrik [22, 24, 25] ve florometrik [26] metot hidrojen peroksit tayini için geliştirilmiştir ve Fe_3O_4 MNP'lar organik kirliliklerin ortadan kaldırılmasında kullanılmıştır [27,28]. Fe_3O_4 MNP'ların peroksidaz benzer aktiviteleri

yapısal olarak Fenton reaktifine benzemesinden ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ çözeltisi) kaynaklanmaktadır [23]. Bu bakımdan TATP'nin asit hidrolizi, açığa çıkan hidrojen peroksidin Fe_3O_4 MNP katalizörlüğünde parçalanması ve son olarak *p*-fenilendiamin temelli (DMPD) reaktif ile renkli *p*-kinon-imin yükseltgenmiş ürününü (DMPD^+ radikali) oluşturmak amaçlanmıştır. Böylece spektrofotometrik tayin yapılabilmiş ve buna bağlı olarak TATP'nin saha analizi için hızlı, seçici ve hassas moleküler spektroskopik sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen metot nitro patlayıcıları (TNT, RDX ve PETN gibi) içeren karışım örneklerinde, sodyum perkarbonat ve perborat temelli ağartıcı bileşenleri içeren deterjanlarda, asetilsalisilik asit, parasetamol-kafein temelli ilaçlarda, şeker ve tatlandırıcının bulunduğu kompleks ortamlarda denenmiş ve bunların bozucu etki yapmadığı görülmüştür. Ayrıca killi toprağa uygulanan metotta toprak ekstraktlarının genel iyonlarından etkilenmediği görülmüştür.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PATLAYICI MADDELER VE SINIFLANDIRILMASI

Patlayıcı, kendi enerjisiyle patlama yapabilen saf tek bir bileşen veya birkaç bileşenin karışımından oluşan maddedir. Patlama ise basitçe yüksek sesle ve ani olarak bir şeylerin bulunduğu yerden uzaklaşmasıdır. Bu patlayıcı maddenin bulunduğu ortamdaki havadan veya patlamayla açığa çıkan gazdan kaynaklanabilir. Bu basit tanım tüm patlayıcıların sahip olduğu tek bir özellikten söz eder. Herhangi bir maddenin patlayıcı özelliklerini tanımlamak istersek, ona başka fikirler eklemek gerekecektir. Örneğin, patlayıcı, ısı ve gaz üretimi ile ani bir dönüşüme uğrayabilen bir madde veya bir karışım olarak tanımlamak uygun değildir. Maddenin doğal enerjisiyle yalnız başına ısı üretmesi, maddenin patlayıcı olması için yeterli olacaktır. Bakır asetilid, bakır, karbon ve ısıya dönüşerek patlar, ancak ne olursa olsun gaz olmaz. Ani ısı bölgedeki havanın aniden genişlemesine neden olur ve sonuç açıkça bir patlamadır. Tüm patlayıcı maddeler ısı üretir ve neredeyse hepsi gaz açığa çıkartır. Değişikliğe her zaman enerjinin boşalması eşlik eder. Patlamayla oluşan ürünler, patlamadan öncekine göre daha düşük bir enerji seviyesinde bulunurlar. Patlayıcılar, enerjilerini serbest bırakmaları için, “provoke etmek” için bir darbe veya kıvılcım gibi bazı uyarılara ihtiyaç duyarlar, yani patlamanın meydana getirdiği değişikliğe uğrarlar. Ancak patlamayı “başlatan” uyarı, patlamanın enerjisine katkıda bulunmaz. Patlayıcıların tepki verdikleri çeşitli uyarılar ve patlama üreten tepkimeler, bu malzemelerin sınıflandırılması için uygun bir temel oluşturmaktadır.

Mükemmel bir patlama üretebilen bir patlayıcı, enerjisini üretmeden patlar. Örneğin kara barut, açık havada yanabilir. Bir patlama olmadan, yani patlamanın üretilmesi için enerjiyi doğal olarak içeren herhangi bir materyal olmaksızın patlama meydana gelebilir. Bir buhar kazanı suya verilen ısı enerjisiyle patlayabilir. Ancak buradaki enerji su için özel değildir, su da patlayıcı bir madde değildir. Ayrıca kendi kendine patlamayan patlayıcılar da vardır. Çin fişeklerinde ateş fitil boyunca ilerlerken birçok kağıt katmanı arasına sıkıca sarılmış kara baruta –potasyum nitrat, sülfür ve kömür karışımı- ulaşır;

barut hızlıca yanarak gaz üretir. Çok hızlı yanar çünkü ilk bölümün yakılmasından kaynaklanan ısı uzaklaşamaz, bir sonraki toz sıcaklığını 10°C kadar yükseltir ve bu da kimyasal tepkimenin hızını neredeyse ikiye katlar. Sıcaklık hızla yükselir; gaz aniden üretilir; bir patlama meydana gelir. Toz yanar, fişek patlar. Ve diğer durumlarda kendiliğinden patlayan malzemeler vardır. Moleküller ısı, ya da ısı ve gazın açığa çıkmasıyla ani bir dönüşüme uğrarlar ve bu etki bir patlamadır [1].

Patlayıcılar hem kimyasal açıdan hem de kullanımına göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal açıdan kimyasal özgün maddeler ve karışımlar olarak ayırt edilebilirler.

Bunların birincisi:

(1) nitro bileşenler

(2) nitrik esterler

(3) nitraminler

(4) klorik ve perklorik asit türevleri

(5) azitler

(6) patlama üretebilen çeşitli bileşikler, örneğin fülminatlar, asetitler, tetrazen gibi azotça zengin bileşikler, peroksitler ve ozonitler gibi.

Moleküller kendilerine patlayıcı özellikler kazandıran gruplar içerdikleri takdirde, bu maddeler patlayıcıdır. Bir molekülün patlayıcı özelliği ile yapısı arasındaki ilişkiye sistematik bir yaklaşım getiren ilk girişim van't Hoff tarafından yapılmıştır. Patlayıcı bileşiklerin moleküllerinde aşağıdaki grupların mevcut olduğunu belirtmiştir:

Peroksit, ozon ve ozonitlerde O-O

Klorat ve perkloratlarda O-Cl

Azot klorürlerde N-Cl

Nitro bileşikler, nitrik asit esterleri ve tuzlarında N=O

Diazobileşikler, hidrazoik asit, bunların tuzları ve esterlerinde $N=N$

Fulminatlar ve siyanojende $N=C$

Asetilen ve asetitlerde CEC

Patlayıcı özellikler ve yapı arasında bir ilişki kurma çabası, Plets tarafından yapılmıştır. Boyalarda Witt'in önerdiği kromoforlar ve oksokromlara, Ehrlich'in kemoterapötiklerde önerdiği toksoforları ve ototokslar gibi Plets'te "eksplosoforlar" ve "oksoploslar" teorisini önermiştir.

Plets'e göre herhangi bir maddenin patlayıcı özelliği, eksplosoforlar olarak adlandırılan belirli yapısal grupların varlığına bağlıdır. Oksoploslar, eksplosoforların sahip oldukları patlayıcı özellikleri güçlendirir veya değiştirirler. Plets patlayıcıları, eksplosoforlar olarak aşağıdaki grupları içeren sekiz sınıfa bölmüştür:

- (1) Anorganik ve organik bileşenlerde $-NO_2$ ve $-ONO_2$
- (2) Anorganik ve organik azitlerde $-N=N-$ ve $-N=N=N-$
- (3) $-NX_2$, örneğin NCl_3 (X- halojen)
- (4) Fulminatlarda $-N=C$
- (5) Anorganik ve organik klorat ve perkloratlarda sırasıyla $-OCIO_2$ ve $-OCIO_3$
- (6) Anorganik ve organik peroksitler ve ozonitlerde sırasıyla $-O-O-$ ve $-O-O-O-$
- (7) Asetilen ve metal asetitlerde $-CEC-$
- (8) Bazı organometalik bileşiklerdeki metal bağlı karbonlarda M-C

Bu sınıflandırma ilke olarak doğru olsa da "eksplosoforlar" ve "oksoploslar" terimleri arasındaki ayırım çok belirsizdir ve pratik değeri azdır.

Patlayıcı maddelerin sınıflandırılmasında bir diğer adım Lathrop ve Handrick tarafından yapılmıştır. Patlayıcı maddelerin performansı ile ilgili mevcut tüm bilgileri toplayarak ve bunları dört faktörle ilişkilendirmişlerdir: oksijen dengesi, "plosoforik" gruplar, "oksoplosiv" gruplar, patlama sıcaklığı.

Plosofor, bir hidrokarbona bağlanarak patlayıcı bileşik oluşturabilen atom grubu olarak tanımlanmıştır. Bu yazarlara göre, gücün üretilmesinde etkinlik ve kararlılık açısından

keskin olarak iki farklı plosfor grup bulunmaktadır. Dolayısıyla bunlara “birincil” ve “ikincil” plosforlar denmesini önermişlerdir.

Birincil plosforlara nitrat esterleri, aromatik ve alifatik nitro grupları ile nitramin grupları dahildir.

Geri kalan kısmı oluşturan ikincil plosforlar azo, azid, nitrozo, peroksit, ozonid, perklorat vb. yapı gruplarını içerirler.

Bu gruplardan birden fazla tür mevcutsa, böyle bir molekül Lothrop ve Handrick’e göre melez (hibrid) olarak adlandırılır.

Yazarlara göre kendileri patlayıcı özellik üretmeyen gruplar, oksokromik grupların renk yoğunluğunu ve tonunu değiştirme etkilerine benzer şekilde, oksoplosivler olarak adlandırılır. Bu gibi grupların örnekleri olarak karboksil, klor, sülfür, eter, oksijen, amin vb. verilebilir.

Lothrop ve Handrick tarafından önerilen patlayıcı moleküllerde mevcut grupların sınıflandırılması kabul edilebilir olsa da, oksijen dengesiyle patlayıcı performansı arasında yakın bir ilişki olduğuna dair görüşleri kendilerine karşı eleştirilerin oluşmasına sebep olmuştur. Örneğin karbonil veya hidroksil gruplarında bulunan oksijenin patlayıcı performansı üzerinde çok az etkisi olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni C-O ve C-O-H bağlarının oluşumunda yüksek ısının olmasıdır. Aksine, N--O ve CEC bağlarının oluşumundaki düşük (negatif) ısınmalar, patlayıcıların performansı ile bağlantılı olarak büyük önem taşımaktadır. Neden pikrik asitin (trinitrofenol) performansının trinitrobenzenden yalnızca biraz daha yüksek olduğunun ve trinitroanizolün performansının neden trinitrotolueninkine aynı olduğunun nedeni budur.

COOH gibi bir grupta karbon ve hidrojen atomlarıyla bağlı oksijen atomlarının patlayıcı gücünün düşük değeri, Stettbahter tarafından vurgulanmıştır ki ayrıca patlayıcı performansını önemli derecede arttıran ekzotermik bağlar oluşturan peroksitler ve ozonitler tarafından istisna görüldüğüne dikkat çekmiştir.

L. Wöhler ve Wenzelberg’in klasik çalışmasından da, aromatik nitro bileşiklerin darbe duyarlılığının, belirli bir nitro grubu üyesi için süstitüent sayısındaki artış ile arttığını göstermektedir.

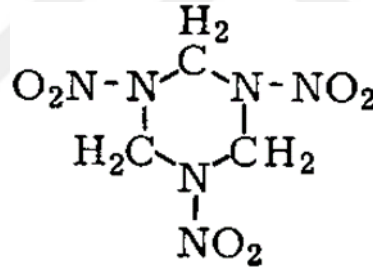
Kullanımlarına göre patlayıcılar yüksek patlayıcı maddeler, itici gazlar (“düşük patlayıcı maddeler”) ve birincil patlayıcılar veya başlatıcılar olarak da sınıflandırılabilirler.

Yüksek patlayıcılar fiziksel özelliklerine göre toz, eriyebilir, yarı eriyebilir ve plastik gibi sınıflandırılabilirler. İtici maddeler, kimyasal bileşim temeline göre silah tozu ve benzeri karışımlar, nitroselüloz (tek bazlı) ve nitrogliserin (çift bazlı) tozlar halinde gruplanabilir. Kullanımları ve bazı özellikleri açısından kara barut, dumansız ve alevli barutlar ve roket itici maddeleri şeklinde de ayrılabilirler.

Birincil patlayıcılar ve karışımları, ateşleme başlıklarını doldurmak için kullanılanlar ve patlatıcılarda kullanılanlar olarak da sınıflandırılmıştır [29].

2.2. TEZ KAPSAMINDA ANALİZ METODU GELİŞTİRİLEN PATLAYICILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.2.1. RDX'in Genel Özellikleri



Şekil 2.1: RDX'in kimyasal yapısı.

Görünüş: Renksiz kristaller

Ampirik Formül: $C_3H_6N_6O_6$

Moleküler Ağırlık: $222,1 \text{ g mol}^{-1}$

Oluşum Enerjisi: $+96,0 \text{ kcal kg}^{-1} = +401,8 \text{ kJ kg}^{-1}$

Oluşum Entalpisi: $+72,0 \text{ kcal kg}^{-1} = +301,4 \text{ kJ kg}^{-1}$

Oksijen Dengesi: %-21,6

Azot İçeriği: %37,84

Patlama Gazlarının Hacmi: 903 L kg^{-1}

Patlama Isısı (hesaplanan) : (H_2O sıvı) $1350 \text{ kcal kg}^{-1} = 5647 \text{ kJ kg}^{-1}$

(H_2O gaz) $1266 \text{ kcal kg}^{-1} = 5297 \text{ kJ kg}^{-1}$

Özgül Enerji: $140 \text{ m kg}^{-1} = 1375 \text{ kJ kg}^{-1}$

Yoğunluk: $1,82 \text{ g cm}^{-3}$

Erime Sıcaklığı: $204^\circ\text{C} = 399^\circ\text{F}$

Füzyon Isısı: $38,4 \text{ kcal kg}^{-1} = 161 \text{ kJ kg}^{-1}$

Kurşun Blok Testi: $480 \text{ cm}^3 10\text{g}^{-1}$

Patlama Hızı, Sınırlanmış: $8750 \text{ m s}^{-1} = 28700 \text{ ft s}^{-1}$ ($\rho = 1,76 \text{ g cm}^{-3}$)

Darbe Hassasiyeti: $0,75 \text{ kp m} = 7,5 \text{ N m}$

Sürtünme Hassasiyeti: $12 \text{ kp} = 120 \text{ N}$ piston yükü

Çelik Kovan Testinin Kritik Çapı: 8 mm

RDX asetonda çözünebilir, suda çözünmez ve eter ile etil alkolde az çözünür. Sikloheksanon, nitrobenzen ve glikol yüksek sıcaklıktaki çözücüleridir.

RDX, yüksek yoğunluğu ve patlama hızı nedeniyle sahip olduğu gücünden dolayı şu anda ki en önemli yüksek tahrip gücündeki patlayıcılardandır. Benzer güçteki PETN'a göre kıyasla görece daha duyarsız ve çok daha karardır. Performans özelliği homoloğu HMX'e göre biraz daha düşüktür.

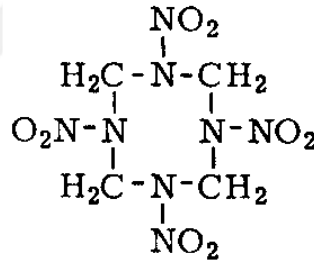
Henning tarafından 1898 yılında geliştirilen klasik üretim metodunda, heksametilen tetraminin ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) RDX'e (hekzogen) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$) nitratlanması derişik nitrat asidi kullanılarak gerçekleştirilir; konsantre karışım buzlu su içine dökülür ve ürün çöktürülür. Yapısal fomül göstermektedir ki üç tane metilen grubu parçalanmalı veya yükseltgenerek ayrılmalıdır. Bu problemlerin ve tehlikelerin üstesinden gelinir gelinmez endüstriyel ölçekte üretim mümkün hale gelmiştir ve birbirinden bağımsız farklı kimyasal yöntemler

kullanılarak İkinci Dünya Savaşı süresince yüksek miktarlarda üretilmiştir. S-H yöntemi (geliştiren: Schnurr), K yöntemi (geliştiren: Knöffler), KA yöntemi (geliştiren: Knöfflerve Apek; Amerikada: Bachmann), E yöntemi (geliştiren: Eble), W yöntemi (geliştiren: Wolfram) bu yöntemlere örnektir.

Soğuk ve baskılanmış RDX çeşitli mühimmatların içeriğinde itici ya da başlatıcı olarak kullanılırlar. Soğuk olmayan RDX ise, TNT ile birlikte (Kompozit B gibi) bazı mühimmatlarda dökülebilir karışım olarak kullanılabilir. RDX'in alüminyum tozu ile karışımları torpidolarda kullanılır (Hekzotonal, Torpeks, Trialen). Ayrıca dumansız barutun üretiminde de RDX katkı maddesi olarak kullanılır.

Belli bir mekanik mukavemete veya kauçuk elastik tokluğa sahip olması gereken patlayıcılar üretilirken, RDX, poliüretan, polibütadien veya polisülfür gibi plastik malzemelerle karıştırılarak kalıplara dökülür (plastik patlayıcılar).

2.2.2. HMX'in Genel Özellikleri



Şekil 2.2: HMX'in kimyasal yapısı.

Görünüş: Renksiz kristaller

Ampirik Formülü: $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$

Moleküler Ağırlık: $296,2 \text{ g mol}^{-1}$

Oluşum Enerjisi: $+84,5 \text{ kcal kg}^{-1} = +353,6 \text{ kJ kg}^{-1}$

Oluşum Entalpisi: $+60,5 \text{ kcal kg}^{-1} = +253,3 \text{ kJ kg}^{-1}$

Oksijen Dengesi: %-21,6

Azot İçeriği: %37,83

Patlama Gazlarının Hacmi: 902 L kg⁻¹

Patlama Isısı (hesaplanan) : (H₂O sıvı) 1338 kcal kg⁻¹ = 5599 kJ kg⁻¹

(H₂O gaz) 1255 kcal kg⁻¹ = 5249kJ kg⁻¹

Özgül Enerji: 139 m kg⁻¹ = 1367 kJ kg⁻¹

Yoğunluk: α türevi için 1,87 g cm⁻³

β türevi için 1,96 g cm⁻³

γ türevi için 1,82 g cm⁻³

δ türevi için 1,78 g cm⁻³

Erime Noktası: 275°C = 527°F

Türlerin Geçiş Sıcaklıkları: $\alpha \rightarrow \delta$: 193-201°C = 379-394°F

$\beta \rightarrow \delta$: 167-183°C = 333-361°F

$\gamma \rightarrow \delta$: 167-182°C = 333-359°F

$\alpha \rightarrow \beta$: 166°C = 241°F

$\beta \rightarrow \gamma$: 154°C = 309°F

Geçiş Entalpileri: $\alpha \rightarrow \delta$: 5,98 kcal kg⁻¹ = 25,0 kJ kg⁻¹

$\beta \rightarrow \delta$: 7,90 kcal kg⁻¹ = 33,1 kJ kg⁻¹

$\gamma \rightarrow \delta$: 2,26 kcal kg⁻¹ = 9,46 kJ kg⁻¹

$\alpha \rightarrow \beta$: 1,92 kcal kg⁻¹ = 8,04 kJ kg⁻¹

$\beta \rightarrow \gamma$: 5,64 kcal kg⁻¹ = 23,6 kJ kg⁻¹

$\alpha \rightarrow \gamma$: 3,71 kcal kg⁻¹ = 15,5 kJ kg⁻¹

Özgül Isı (β türevi için): 0,3 kcal kg⁻¹ (80°C) = 176°F

Kurşun Blok Testi: $480 \text{ cm}^3 10^{-1}$

Patlama Hızı, Sınırlanmış (β türevi için): $9100 \text{ m s}^{-1} = 29800 \text{ ft s}^{-1}$ ($\rho = 1,9 \text{ g cm}^{-3}$)

Havaya Uçma Noktası: $287^\circ\text{C} = 549^\circ\text{F}$

Darbe Hassasiyeti: $0,75 \text{ kp m} = 7,4 \text{ N m}$

Sürtünme Hassasiyeti: $12 \text{ kp} = 120 \text{ N}$ piston yükü

Çelik Kovan Testinin Kritik Çapı: 8 mm

HMX'in dört farklı türevi bulunmaktadır, fakat bunlardan özellikle sadece β türevi yüksek yoğunluk dolayısıyla da hızlı bir patlama oranı göstermektedir.

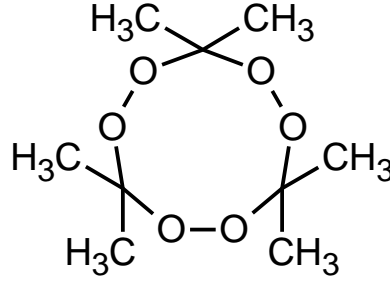
Suda hemen hemen çözünmez. Diğer çözücülerdeki çözünürlükleri RDX'inkine benzerdir.

HMX, Bachmann prosesi (heksametilentetramin, amonyum nitrat, nitrik asit ve asetik anhidritten) ile RDX üretiminden bir yan ürün olarak oluşturulur. 1,5-metilen-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazasiklooktan, asetik anhidrid, amonyum nitrat ve nitrik asit ile işlendiğinde, tek ürün olarak elde edilir.

Yukarıdaki başlangıç maddesi, asetik anhidrid heksametilentetramin dinitrat üzerinde reaksiyona girdiğinde oluşur.

HMX, birçok mühimmatta kullanılan RDX'ten performans açısından daha iyi sonuçlar vermektedir [30].

2.2.3. TATP'nin Genel Özellikleri



Şekil 2.3: TATP'nin kimyasal yapısı.

Görünüş: Keskin kokulu renksiz kristaller

Ampirik Formül: $C_9H_{18}O_6$

Moleküler Ağırlık: $222,24 \text{ g mol}^{-1}$

Yoğunluk: $1,2 \text{ g cm}^{-3}$

Erime Sıcaklığı: $96^\circ\text{C} = 204,8^\circ\text{F}$

Buhar Basıncı: $7,87 \text{ Pa}$

Süblimasyon Entalpisi: $72,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Patlama Hızı: $5,3 \text{ km s}^{-1}$

TNT Eşdeğeri: %88 (patlama basıncı, itme gücü gibi özellikler için) [19]

Çözünürlük: Soğuk suda az çözünür

Sıcak suda az çözünür

Kloroformda $111 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$

Toluende $35 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$

Asetonda $17 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$

Hekzanda $11 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$

Dietil eterde $4 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$

Etanolde 4 g 100 mL⁻¹ [31]

Triaseton triperoksit (TATP) ilk defa 19. yüzyılda Wolffenstein tarafından keşfedildi ve sentezlendi [14]. TATP hidrojen peroksit ve aseton dan hidroklorik asit veya sülfürik asit katalizörlüğünde kolaylıkla üretilebilmektedir [15].

TATP, trinitrotoluenin (TNT) %88 patlama gücünde olduğu tahmin edilmektedir ve birinci sınıf patlayıcı olarak sınıflandırılmaktadır [16]. Diğer taraftan, stabil olmamasından kaynaklanan sorunlar ve kolaylıkla süblime olmasından dolayı askeri ve mühendislik amaçlı olarak kullanılamamaktadır [17].

Yüksek patlama gücü ve basit sentezinden dolayı bu ev yapımı patlayıcı sık sık terörist olaylarda kullanılmaktadır [18].

2.3. NANOTEKNOLOJİ NEDİR VE NEDEN NANOTEKNOLOJİYE İHTİYAÇ DUYARIZ?

Nanoteknoloji nanoparçacıkların sentezi, işlenmesi ve bunların uygulamalarıyla ilgili ileri bir teknolojidir. Normalde eğer parçacık büyüklüğü 1-100 nm aralığındaysa, bunlara genellikle nanoparçacıklar ve materyaller denir. Büyüklük aralığıyla ilgili fikir vermesi açısından bazı ölçülere bakacak olursak: 1 nm = 10 Å = 10⁻⁹ metre ve 1 µm = 10⁻⁴ cm = 1000 nm'dir. Oksit materyaller için, bir oksijen iyonunun çapı ortalama 1,4 Å'dur. Yani yedi oksijen iyonu ortalama 10 Å veya 1 nm yapar ki bu da nano aralığın alt sınırınıdır. Diğer taraftan, ortalama 700 oksijen iyonu üç boyutlu ölçülerde nano aralıktaki materyaller için limit olarak adlandırılır [32].

Nanoteknoloji ve yanı sıra nanoyapılı materyaller her geçen gün sadece bilimde artan bir önemde rol oynamamakta, araştırma ve geliştirmede, günlük yaşamda giderek artan nanoyapılı materyal temelli ürünler piyasada yerini almaktadır. Materyallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyüklükleri nanometre ölçülerinde oldukları zaman çok büyük değişikliklere uğramaktadır.

Nanoteknolojiye bizi zorlayan iki önemli güç vardır. Birincisi biyolojik moleküllerin ve birimlerin çoğunluğu nanometre ölçeklidirler; bu yüzden nano ölçek, biyolojik birimler ve onların diğer materyallerle etkileşimlerini çalışmak için en iyi seçeneği sunmaktadır.

Diğer güç yarı iletken endüstrisidir ki küçültme işlemleri için sonsuz bir talep söz konusudur ve giderek nano alanın derinliklerine ilerlemektedir.

Yukarıdan da anlaşılacağı gibi nanoteknoloji tek bir disiplin ile kısıtlı değildir; daha çok disiplinler arası yaklaşımları tercih eder, yani fizik, kimya, biyoloji, tıp ve mühendislik alanındaki bilgilerin birleştirilmesini gerektirir [2].

2.3.1. Nanoyapıların Özellikleri

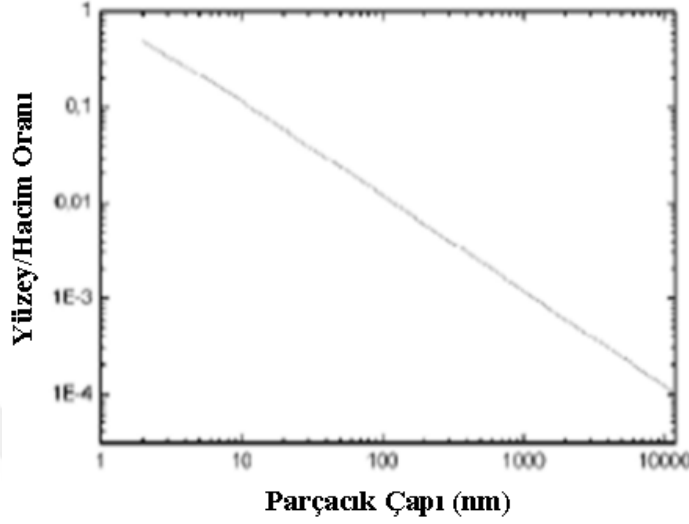
Çeşitli nanoyapılar özelliklerinin belirlenmesi, sensör ve biyosensör olarak muhtemel kullanımları için araştırılmıştır. Bu yapılar nanotüpler, nanofiberler, nanoçubuklar, nanoparçacıklar, ince polimerik filmler, nanokompozitler ve metalik nanotellerdir (Tablo 1) [33].

Tablo 2.1: Tipik nanomateryaller.

Nanomateryal	Boyut (yaklaşık olarak)	Materyal
Nanokristaller ve kümeler (kuantum noktaları)	1-10 nm çaplı	Metaller, yarı-iletkenler, magnetik materyaller
Diğer nanopartiküller	1-100 nm çaplı	Seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm çaplı	Metaller, yarı iletkenler, oksitler, sülfidler, nitrürler
Nanotüpler	1-100 nm çaplı	Karbon
Polimerik nanotübüller	20-200 nm çaplı	Polipirol, polianilin, 1,2- Diaminobenzen
Nanokompozitler	20-200 nm çaplı	Polipirol, polianilin, 1,2- Diaminobenzen /nanotüpler, nanopartiküller
Nanopartiküllerin 2 boyutlu dizileri	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarı-iletkenler, magnetik materyaller
Yüzeyler ve ince filmler	1-1000 nm kalınlıkta	Çeşitli materyaller
3 boyutlu yapılar (süperörgüler)	Bütün üç boyutta birkaç nm	Metaller, yarı-iletkenler, magnetik materyaller

Nanomateryaller doğasına ve üretim işlemlerine bakılmaksızın ilginç, bazen şaşırtıcı özelliklerini basit bazı ilkelere borçludurlar: Eğer materyallerin boyutları nano ölçeğe yaklaşırsa, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok büyük değişiklikler olur. Bu boyutta

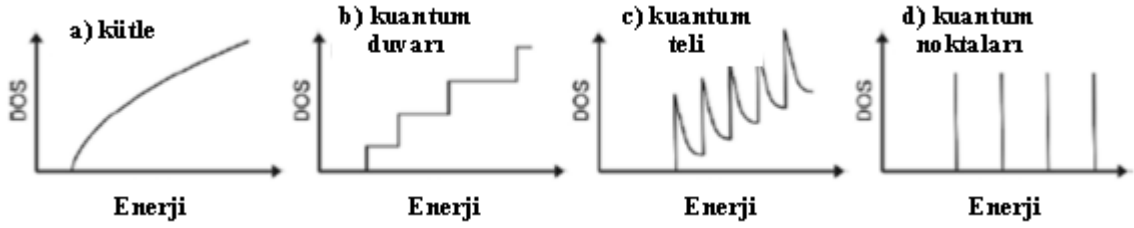
atomların çoğu yüzeyde ya da yüzeyden bir tabaka uzakta yer alır. Ara yüzeyden dolayı gözlemlenen yeni özellikler, yığın halindeki veya bireysel atomlarda gözlemlenmez. İkinci temel ilke ise yüzey/hacim oranının keskin artışıdır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Parçacık çapı ile yüzey/hacim oranı arasındaki ilişki [2].

Fizik alanında da benzer şekilde nanometre ölçeğinde çok büyük değişiklikler beklenmektedir. Bunun sebebi de şu şekilde açıklanabilir: katının özellikleri, eğer ölçüleri (ya da bileşen fazın ölçüleri), bazı kritik uzunluklardan daha kısa hale gelirse bununla ilgili özellikler önemli ölçüde değişir. Bu ilkeyi açıklamada bazı elektronik, optik, mekanik örneklerden faydalanılabilir.

Örneğin nanopartiküllerin büyüklükleri Broglie dalga boyundan daha küçük olursa şaşırtıcı etkiler rol oynamaya başlar. Bant boşlukları artar ve yığın materyalde olduğu gibi devamlı yoğunluğun yerine atomal haldekine benzer kesikli enerji seviyeleri vardır. Bunun da nanoparçacıkların optik özelliklerinde bir hayli etkisi vardır ki absorpsiyonu kızılötesinden görünür alana kaydırır.



Şekil 2.5: Durum yoğunluğu (DOS (density of state)).

Kuantum kaynaklarında kuantum tutulması (tek boyutlu), kuantum telleri (iki boyutlu) ve kuantum noktaları (üç boyutlu) ve Şekil 2.5’de gösterilen enerji spektrumlarındaki değişimler nanoyapılı yarıiletkenlerin optoelektronik özellikleri için ciddi kullanım alanları bulmuş ve şu anda da optoelektronik araçlarda değerlendirilmiştir [2].

2.4. NANOPARÇACIKLARDA YÜZEY PLAZMON REZONANSI VE ALTIN NANOPARÇACIKLAR

Plazmonik davranış, bir metaldeki (ya da katkılanmış yarı iletkendeki) iletim elektronlarının kolektif osilasyonu olarak tanımlanan fiziksel bir kavramdır [34]. Metallerin çoğu (alkali metaller, Mg, Al ve Au ve Ag gibi soy metaller), elektronik ve optik özellikleri sadece iletim elektronlarıyla belirlenen serbest elektron sistemleri olarak görülebilir. Drude-Lorentz modelinde böyle bir metal, eşit sayıda pozitif iyon (sabit pozisyonda) ve iletim elektronu (serbest halde ve oldukça hareketli) içerdiğinden plazma olarak ifade edilir.

Elektromanyetik dalga ışıması altında serbest elektronlar, bir plazma frekansında tutarlı bir şekilde salınım yapmak üzere elektrik alan tarafından harekete geçirilirler. Kuantize plazma osilasyonları plazmon olarak adlandırılır.

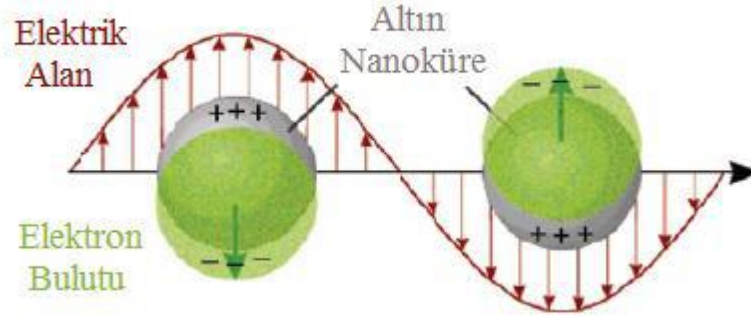
Metal yüzeyini etkileyen bir elektromanyetik dalga belli bir nüfuz etme derinliğine sahip olduğundan (Au için 50 nm’nin altında), sadece yüzeydeki elektronlar önem teşkil eder. Bu elektronların kolektif osilasyonları yüzey plazmon polaritonları (SPPs) olarak isimlendirilir fakat çoğunlukla yüzey plazmonları (SPs) olarak ifade edilir [35].

Nanoparçacık boyutundan daha büyük bir dalgaboyunda ışımaya geldiğinde rezonans olayı meydana gelir. Yüzey plazmon osilasyonu ile birlikte rezonanstaki ışık metaldeki serbest elektronların osilasyonuna neden olur.

Rezonans olayı, absorpsiyon ve saçılma spektroskopisiyle belirlenir ve şekil, boyut ve hem metal hem de etrafındaki malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bulunur. Bu olay yüzeyde meydana geldiği için yüzey plazmon rezonansı olarak (SPR) ifade edilir [36].

Bu olayın bir örneği olan ışıkla altın nanoparçacığın elektronları arasında meydana gelen etkileşim Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Meydana gelen bu olayda, parçacık gelen ışığın dalga boyundan çok daha küçük olmalıdır.

Gelen ışığın elektrik alanı, delokalize elektronların metal nanoparçacıktan uzakta bir doğrultuda yer değiştirmesiyle metal nanoparçacıkta bir elektrik dipole neden olur ve böylece bir kenarda net negatif bir yük oluşur. Negatif yükün karşısındaki kenar net pozitif bir yüke sahiptir [35].



Şekil 2.6: Elektromanyetik alanda AuNP'teki serbest elektronların kolektif osilasyonunun gösterimi.

Elektromanyetik alan frekansı, elektron hareketiyle rezonans haline geldiğinde 520 nm'deki kuvvetli absorpsiyon bandı ortaya çıkar. Nanopartikül çevresindeki ortamın dielektrik sabitinin değişmesi yüzeydeki elektronların küresel nanotaneçiklerin iyonik merkezine göre polarizasyonunu etkileyeceğinden SPR band frekansında kaymaya yol açar.

Çözücünün değişmesi dielektrik sabitini değiştirecektir, fakat kaplama malzemesi plazmon rezonansındaki kaymanın belirlenmesinde en önemli etkidir. Kimyasal olarak bağlı moleküller, yüzey plazmon absorpsiyon maksimumunda bir kaymaya neden

olmaları dolayısıyla tayin edilebilir. Bu ise altın nanoparçacıkların hassas sensörler olarak kullanılmasında esastır [36].

Işığın küresel metal parçacıklarla etkileşimleri Mie teorisiyle tanımlanabilir. Bu teori aynı zamanda kolloidal metal parçacıklar üzerine uygulanan ışığın bir kısmının absorbe edileceğini ve bir kısmının da saçılacağını öngörür. Absorpsiyon ve saçılmanın toplamı, yüzey plazmon bandı (SPB) veya plazmon absorbansı olarak bilinen ışığın absorpsiyonudur.

Yüzey plazmon absorbansının şiddeti, parçacık boyutuna bağlı band genişliğine ve bandın pozisyonuna bağlıdır. Altın nanoparçacıklar, yüzey plazmon absorpsiyonları nedeniyle belirli hedef moleküllerin tayininde kolorimetrik sensör olarak kullanılmaktadır [37]. Altın nanoparçacıkların lokalize yüzey plazmon rezonansı, iletim bandındaki elektronlar ile elektromanyetik ışığa arasındaki etkileşimle elektronların kolektif osilasyonuna neden olur ve bu şekilde nanoparçacıkların optik özelliklerindeki değişimden sorumludur [38].

Metalik doğasından dolayı altın nanoparçacıklar, kolaylıkla polarize olabilen çok sayıda elektrona sahiptir. Bu elektronlarla ışığın etkileşimi sonucu yüzey plazmon absorpsiyonu meydana gelir. Altın nanoparçacıkların (kırmızı renkli) yüzey plazmon absorpsiyonu 520 nm dalgaboyu civarındadır [39]. Yüzey plazmon absorbansının şiddeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, eş büyüklüklü dağılımına, nanoparçacığı çevreleyen ortamın bileşimine ve nanoparçacıklar ile stabilize edici ligandlar arasındaki etkileşime bağlıdır [40].

Parçacık boyutu, nanoparçacıkların optik özelliklerini değiştiren önemli faktörlerdendir. Parçacık boyutu arttığında plazmon band frekansı azalır veya bu band daha uzun dalga boylarına kayar [41]. Metal nanoparçacıkların etrafını saran ortamın kırılma indisi yüzey plazmon bandlarının frekansını etkiler. Genellikle ortamın yüksek kırılma indisi düşük plazmon frekansı meydana getirir [40].

2.4.1. Altın Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

Metal nanoparçacıkların hazırlanmasında kimyasal ve fiziksel birçok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında bir indirgeyici ajan kullanarak kimyasal indirgeme,

elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme ve ısıtarak buharlaştırma gibi teknikler vardır.

Altın (III) türevlerinin indirgenmesiyle altın nanoparçacıkların hazırlanmasında en çok bilinen ve kullanılan klasik sentez yöntemlerinden biri, 1951'de Turkevitch tarafından ortaya konan HAuCl_4 'ün sudaki çözeltisinin sitrat ile indirgenmesiyle oluşan küresel altın nanoparçacık sentez yöntemidir [42]. Bu yöntemle çapı 20 nm civarında altın nanoparçacıklar hazırlanır. Bu yöntemde kullanılan sitrat molekülleri, hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak rol oynar.

Frens, bu yöntemi geliştirerek 1973 yılında kontrollü oluşum aracılığıyla istenilen boyutta (16-147 nm aralığında) altın nanoparçacıklar hazırlamak amacıyla indirgeyici/stabilize edici ajanların oranlarının (trisodyum sitratin altın türevlerine oranının) değiştirildiği bir yöntem önermiştir [43]. 1994 yılında geliştirilen Brust-Schiffrin yöntemine göre; dar bir boyut dağılımında çok küçük nanoparçacıklar (1-5 nm) sentezlenmiştir [44].

Bu yöntemle altın nanoparçacıkların sentezinde, altın tuzu öncelikle uygun bir yüzey aktif madde kullanılarak organik faza alınır. Sonra sulu faza sodyum borhidrür ilave edilir. Sodyum borhidrür indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Altının yüzey aktif maddeye oranı ve reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutunu ve dağılımını kontrol eder [45].

2.5 MAGNETİT NANOPARÇACIKLAR

Nanoparçacıkların geniş bir biyomedikal ve teknolojik uygulamalar yelpazesinde kullanılmasına yoğun ilgi vardır. Bilinen nanomalzemeler arasında manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler), biyolojik görüntüleme veya ayırma tekniklerindeki gücü nedeniyle özellikle ilgi çekmektedir. Örneğin MNP'ler, örneklerden proteinlerin, DNA ve hücrelerin ayrılması için [46,47] ilaç ve gen hedeflemesi için, doku mühendisliğinde [49], manyetik rezonans görüntüleme [50], manyetik biyosensörler olarak [51] ve kanser tedavisinde ısı araçları (hipertermi) olarak [52] kullanılmışlardır. Nanoparçacıklar genellikle biyolojik ve kimyasal açıdan inerttir. Manyetik nanoparçacıklar (Fe_3O_4 gibi), manyetik özelliklerin ayırma gücünü, metal yüzeyinin veya enzim konjugatının katalitik aktivitesiyle birleştirmek için, metal katalizör ile veya enzimlerle konjuge edilmiştir [53,54]. Örneğin, horseradish peroksidaz (HRP) tutturulmuş manyetik nanoparçacıklar

biyokatalizör ve biyoayırma işlemlerinde kullanılmıştır [55] ve platin kaplı kobalt manyetik çekirdek manyetik ayırmaya ve hidrojenasyon katalizine izin verir [56]. Bu çift işlevli nanoparçacıklar iki kısımdan oluşur: çekirdekleri manyetik bir işlev sağlarken kabukları katalizör görevi görür.

Gao ve diğ. [30] yaptıkları bir çalışmada şaşırtıcı bir şekilde F_3O_4 nanoparçacıkların özgün peroksidaz benzeri aktiviteye sahip olduklarını keşfetmişlerdir. Peroksidaz aktivitesi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Örneğin organik bileşiklerin zararlarını azaltmak ve /veya bir renk değişikliği üretmek için oksitlenmesini katalizleme yeteneği, atık su arıtımında veya algılama aracı olarak sıklıkla kullanılır. Bu keşiften sonra birçok kolorimetrik [22, 24, 25] ve florometrik [26] metot hidrojen peroksit tayini için geliştirilmiştir ve Fe_3O_4 MNPs organik kirliliklerin ortadan kaldırılmasında kullanılmıştır [27, 28]. Kimyasal bakış açısından, elde ilen bulgular beklenmedik değildir. Çünkü çözelti içindeki Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarının (Fenton reaktifi) hidrojen peroksidin parçalanmasını katalizlediği bilinmektedir. Dahası bazı peroksidaz enzimleri (hem içeren HRP enzimi de dahil) ve enzim benzerleri reaksiyon merkezlerinde Fe^{2+} ve Fe^{3+} içermektedirler [57, 58]. Bununla birlikte, ticari olarak bulunan manyetik enzim bağlantılı immunosorbent deneme (ELISA) kitleri de dahil olmak üzere, biri dizi uygulamada Fe_3O_4 nanoparçacıkların peroksidaz aktivitesini başlatmak için HRP'ye konjuge edildiği gerçeği, bu aktivitenin varlığının şu ana kadar göz ardı edildiğini göstermektedir.

Genel olarak, proteinlerin enzim aktivitesi, aşırı pH değerlerine ve yüksek sıcaklığa maruz bırakıldıktan sonra kaybolur ve ayrıca proteinler ortamda bulunabilecek proteazlar tarafından sindirime duyarlıdır. Enzimlerin üretilmesi ve saflaştırılmasının zaman ve maliyetini azaltmak için proteinlerden daha sağlam, üretimi kolay ve ekonomik olan enzim benzerlerine olan ilgi artmaktadır. Örneğin, hemin, hematin, porfirin, hemoglobin ve siklodestrin de dahil olmak üzere peroksidaz benzerleri incelenmiş ve atık sulardaki fenollerini uzaklaştırmak için çevre kimyasında uygulanmıştır. Ayrıca metalik nanoparçacıklar HRP ile konjuge edilmiş ve H_2O_2 için bir sensör [23] veya biyokatalist olarak uygulanmıştır [55].

Fe_3O_4 MNP'ların peroksidaz aktiviteleri keşfedildikten sonra HRP ile tetrametilbenzidin (TMB) substratı için yapılan karşılaştırılmalı çalışmada Fe_3O_4 MNP'ların aynı molar konsantrasyondaki HRP'ye göre katalizör aktivitesinin 40 kat daha yüksek olduğu

bulunmuştur. Daha da önemlisi, Fe_3O_4 'ler, geri dönüşüm için kazanımlarda veya uygun şekilde modifiye edildiğinde bir yakalama maddesi olarak kullanılmalarına olanak sağlayan, manyetik olma özelliğine sahiptirler.

Sonuç olarak yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, Fe_3O_4 MNP'lerin sağlam ve etkili bir peroksidaz benzeri olmalarının yanı sıra çok yönlü bir yakalama ve tespit aracı olarak hareket ettiklerini göstermektedir [23].

2.5.1. Magnetit Nanoparçacıkların Sentezi

Magnetit nanoparçacıkların en yaygın olarak kullanılan sentez yolları, çözeltiden çökelmeye dayalıdır. Bu işlemlerde bir çekirdeklenme fazının ardından bir büyüme fazı uygulanır ve buda parçacık boyutu ile polidispersite üzerinde oldukça iyi bir kontrol sağlar. Bugüne kadar mevcut olan nanoparçacıkların çoğu, sulu birlikte çöktürme tekniğinin çeşitliliği kullanılarak hazırlanmıştır. Tipik olarak magnetit, Fe^{2+} ve Fe^{3+} tuzlarının bazik sulu çözeltide çöktürülmeleriyle gerçekleştirilir. Parçacıkların boyutu ve bileşimi, Fe^{2+}/Fe^{3+} tuzlarının (örneğin klorürlerinin) niteliklerini ve oranını değiştirmek suretiyle sağlanırken bunun yanı sıra reaksiyon koşullarının (pH, sıcaklık gibi) değiştirilmesiyle de gerçekleştirilebilir. Birlikte çökeltme işlemi genellikle önemli miktardaki toplanmadan dolayı polidispers nanoparçacıklar süspansiyonu şeklinde sonuçlanır.

Termal parçalanma işlemleri son zamanlarda yüksek kaliteli monodispers ve monokristalin demir oksit nanoparçacıkları üretmek üzere geliştirilmiştir. Bu prosedürlerde, demir öncülleri, oleilamin, oleik asit ve sterik asit gibi stabilize edici yüzeyaktif maddeler varlığında sıcak organik çözücüler içerisinde ayrışır. Demir ön maddeleri demir asetilasetonat, demir kupferronatlar ve demir karbonilleri içerir. Örneğin, demir (III) asetilasetonatın fenil/benzil eter ve 2-pirolidondaki termal bozunması, 3 ila 20 nm arasında değişen boyutta sentezlenmiş yüksek kaliteli magnetit nanoparçacıklar için kullanılmıştır.

Ayrıca magnetit nanoparçacıklar, fonksiyonel hibrid ve potansiyel olarak çok işlevli yapılara entegre edilmiştir [59].

2.6. PATLAYICI MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ

Günümüze kadar RDX, HMX ve TATP analizi için farklı temellerdeki kromatografik yöntemler değişik detektörlerle birleştirilerek yüksek hassasiyetteki analizleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. RDX ve HMX'in gaz kromatografisi ile analizlerinde elektron yakalama dedektörü (ECD), azot fosfor dedektörü (NP), kütle spektrometresi (MS), termal enerji analizörü (TEA) [60] gibi, TATP için ise genellikle MS dedektör [61] gibi çeşitli birleştirilmiş yöntemler literatürde yer almaktadır.

Patlayıcılar ısı olarak kararsız olduklarından veya bazılarının buhar basınçları çok düşük olduğundan sıvı kromatografisinin gaz kromatografisine üstünlükleri vardır. RDX ve HMX'in sıvı kromatografisi ile analizlerinde ise başta UV dedektörün kullanıldığı EPA 8330 metodu bulunmaktadır [62]. Zamanla bu metoda çeşitli ilaveler yapılarak geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra MS dedektörde yaygın olarak elektron sprey iyonlaştırma (ESI) ve atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma (APCI) teknikleriyle kullanılmaktadır. Ayrıca her iki dedektöründe birleştirilerek kullanıldığı ve analiz gücünün artırıldığı LC/UV/MS teknikleri de mevcuttur [60]. TATP'de ise yapısında UV-Vis absorpsiyonu ve floresan özelliği gösteren gruplar bulunmadığından dolayı elüat asitle veya UV ışıkla bozundurulur ve elde edilen hidrojen peroksit çeşitli dedektörler için kullanılır. Bunun sonucunda hidrojen peroksitin reaksiyona sokulduğu maddeye göre absorpsiyon yapan veya floresans özellik gösteren ürünler elde edilir. Buradan yola çıkarak yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle UV [17], dizi diyot (DAD), ve floresans dedektörlerin kullanıldığı görülmüştür. TATP'nin bozundurma işlemi uygulanmaksızın analizlendiği FTIR ve MS [61] dedektörlü sistemlerde mevcuttur. Bunların dışından son yıllarda peroksit temelli patlayıcıların analizi ile ilgili üç tane derleme yayınlanmıştır [19,63,64].

Birleştirilmiş yöntemlerle yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar hassas ve yüksek kesinlikte olsa da bu cihazların temel dezavantajı yüksek maliyetleri ve saha analizleri için uygun olmayışlarıdır.

Diğer taraftan saha analizleri için temel oluşturan renk reaksiyonlarının analizlenmesinde kullanılan UV-Vis spektrofotometreler, reflektans veya renk ölçümü yapan muadil cihazlar ile yüksek hassasiyette başarılı çalışmalar literatürde yer almaktadır.

RDX ve HMX için renk reaksiyonları asidik veya bazik hidroliz ile edilen ürünlerin analizi temeline dayanır. Nitraminlerin bazik hidrolizi ile edilen nitrit iyonları Griess reaktifiyle tayin edilir [65]. Ayrıca nitrit iyonu oluşturmak için asetik asit [66] veya fosfat asidi [67] ile karıştırılmış çinko tozundan da faydalanılır. Elde edilen nitrit Griess reaktifiyle tayin edilir. RDX ve HMX'in asidik hidroliz ile tayini için sülfirik asit içinde hazırlanmış difenilamin (DPA) (RDX ve HMX'ten açığa çıkan nitrat üzerinden analiz gerçekleşir), 1,8-dihidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit (kromotropik asit) (RDX ve HMX'ten açığa çıkan formaldehit üzerinden reaksiyon gerçekleşir) ve timol [60] çözeltilerinden faydalanılır. TATP için geliştirilen renk reaksiyonlarının temelinde ise genellikle TATP'nin bozundurulmasından açığa çıkan H_2O_2 'in analizi yer almaktadır. Itzhaky ve Keinan tarafından geliştirilen patentli saha analiz kitinin temelinde H_2SO_4 - CH_3COOH karışımı ile TATP'nin hidrolizi ve ardından HRP-ABTS karışımı ile oluşturulan mavi-yeşil rengin analizi üzerine dayanır. Temelleri enzime dayanmayan başka bir çalışmada ise Apbett ve diğ. tarafından metalik içeriği ile asidik özelliği bulunan hidrojen molibden bronz ($HxMoO_3$) kullanılarak geliştirilmiştir [61]. Literatürdeki bu yapılanlara ek olarak çalışma grubu tarafından hem nitramin sınıfı patlayıcıların analizi için spektrofotometrik [68] ve reflektans temelli [69] hem de TATP için moleküler spektroskopik sensör [70] temelli analiz metotları geliştirilmiştir.

Günümüzde giderek yaygın hale gelen ve otomasyon sistemlerine yatkın olan nanoparçacık temelli analiz yöntemleri patlayıcılar içinde yeni analiz metotlarının geliştirilmesine kapı açmıştır. Fakat literatürde nanoparçacık temelli patlayıcı analiz metotları oldukça sınırlıdır. Riskin ve diğ. [9] RDX'in yüksek hassasiyeti ki analizi için bisanilin ile çapraz bağlanmış AuNP baskılı kompozit malzeme geliştirmişlerdir. Bu çalışmanın en önemli avantajı, Kemp asidi RDX için katı, düzlemsel olmayan, baskı alt tabakası olarak tanımlanmaktadır. p-verici-alıcı kompleksinin oluşumunun bir sonucu olarak AuNP kompozitinin dielektrik özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin, NP'lerin lokalize plazmonu ile yüzey plazmon dalgası arasındaki bağlantıyı bozmak için yeterli olduğunu ortaya koyulmuş, SPR spektrumunda ölçülebilir reflektans değişimi gözlenmiştir. Buda yığın konsantrasyonda RDX'in 12 fmol L^{-1} konsantrasyondaki analizini mümkün kılmıştır.

Yeni yapılan bir çalışmada ise Yi ve Wang [71] RDX'in tayininde gümüş nanoprizmalardan (AgNPR) faydalanmışlardır. AgNPR'ların yüzey plazmonları gün ışığı varlığında uyarılmıştır ki O_2^- 'nin anti bağ orbitallerini negatif iyon hali (O_2^-) üretmek için doldururlar. Elde edilen kuvvetli yükseltgen aktiviteye sahip O_2^- NaOH çözeltisinin de yardımıyla AgNPS'ları daha küçük nanodisklere aşındırır. Sonuçta absorpsiyon pikinde maviye kayma ve renkte maviden pembeye dönme gerçekleşir. Fakat ortamda RDX bulunduğu zaman elde edilen O_2^- AgNPR'ları değilde RDX'in bazik hidrolizinden oluşan nitrit ve formaldehiti yükseltger. Böyle bir durumda AgNPR'lar bozulmadığı için mavi renkte kalırlar. Çalışmanın lineer aralığı $0,003-3,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ iken $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ konsantrasyondan oluşan renk çıplak gözle algılanabilmektedir. Tayin limiti ise 1 nmol L^{-1} 'dir.

Li ve diğ. [72] luminol-hidrojen peroksit (H_2O_2) sisteminin kemilüminesansının krom oksit (Cr_2O_3) nanoparçacıklar varlığında büyük ölçüde geliştiğini bulmuşlardır. Böylelikle TATP analizi için yeni bir mikrodizi kemilüminesans metodu geliştirilmiştir. Geliştirilen metodunun temeli Cr_2O_3 nanoparçacıklarının TATP buharının hidrolizinden oluşan düşük konsantrasyondaki H_2O_2 ile luminol arasındaki kemilüminesans reaksiyonu üzerindeki yüksek katalitik etkisine dayanıyor. H_2O_2 için kalibrasyon aralığı $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} - 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ arasında tayin limiti $1,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 'dir ($R^2 = 0,9992$, $n = 12$)

Çalışma grubumuz tarafından geliştirilen yeni gümüş nanoparçacık (AgNP) esaslı absorbans artışına dayalı sistemde "sıfır" değerlikli AgNP'lar uygun koşullar altında H_2O_2 ile Ag^+ yükseltgenirler. H_2O_2 'in dolaylı tayininde mavi renkli 3,3',5,5'-tetrametil benzidin 655 nm 'de Ag^+ 'lar tarafından yükseltgenerek tayin edilir. TATP tayini için ise TATP'nin H_2O_2 'e hidrolizi asidik kayton değiştirici Amberlit-15 ile gerçekleştirilir. Hidrojen peroksit için tayin limiti 20 nmol L^{-1} iken TATP için ise $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. TATP birçok matriks ortamda başarıyla tayin edilmiş ve metot GC-MS'e karşı valide edilmiştir [73].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Kimyasal maddelerin tartılmasında Shimadzu AUX-320 hassas terazi, çözelti pH'sının ayarlanmasında ve belirlenmesinde Mettler-Toleda pH-metre, altın nanoparçacıkların sentezlenmesinde IKA ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, altın nanoparçacıkların modifiye edilmesinde ve RDX/HMX çözeltilerinin hidroliz kinetikleri çalışması için Daihan Scientific WiseBath su banyosu kullanılmıştır. Spektrumlar ve absorpsiyon ölçümleri Hellma kuartz küvetlerde Varian CARY Bio 100 UV-Vis spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Çözelti fazı ölçümleri için 1 cm ve Nafyon membran için 1 mm ışın yollu küvetler kullanılmıştır. Geliştirilen metotların validasyonları Thermo Scientific marka GC-MS ve UV detektörlü (254 nm) Perkin-Elmer Series 200 HPLC ile yapılmış ve Fe₃O₄ MNPs'in SEM fotoğrafları için FEI model Quanta 450 FEG taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır.

3.2. KİMYASAL MADDELER

TATP analizi için geliştirilen metotta kullanılan kimyasallar maddeler; DMPD (peroksidaz testi için uygundur) ve Nafyon 115 perflorin membran Sigma-Aldrich'ten, TATP ile kirletme işlemlerinde kullanılan standart killi toprak (%51,9 kum, %28,2 kil ve %19,9 toprak) İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesinden sağlanmıştır. Perkarbonattan hidrojen peroksit ve sodyum karbonat açığa çıktığı bilinmektedir, sodyum perkarbonat içeren ev tipi deterjan interferan testlerinde kullanılmıştır. Ek olarak aspartam temelli tatlandırıcı (CANDEREL), asetilsalisilik asit, parasetamol-kafein temelli analjezik ilaçlar ve şeker gibi el bagajı maddeleri TATP'ye renk ve görünüş benzerliklerinden dolayı muhtemel bozucu etkileri için çalışılmıştır. Bunların dışında hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum asetat (NaCH₃COO), asetik asit (CH₃COOH) kullanılmıştır.

Nitramin enerjetik materyallerin tayini için geliştirilen metotta kullanılan kimyasallar; N-(1-Naftil)-etilendiamin diklorür (NED) Fluka'dan, 4-aminotiyofenol (4-ATP) (sentez saflığında) Merck'ten, sülfanilik asit Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Bunların dışından sodyum karbonat (Na₂CO₃), NaOH, HCl, fosfat asidi (H₃PO₄) kullanılmıştır.

Tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan sağlanmıştır.

TNT, RDX, HMX ve PETN Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumun'dan (MKEK) temin edilmiştir.

3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin 4-Aminotiyofenol ile Modifiye Edilmiş Altın Nanoparçacıklar ile Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

i) Analiz çözeltilerinin hazırlanması: 10-50 mg L⁻¹ RDX ve 2,5-25 mg L⁻¹ HMX konsantrasyon aralığındaki çalışma çözeltileri 500 mg L⁻¹ 1:1 (v/v) aseton-suda hazırlanmış stok çözeltilerden seyreltilmiştir. Hidroliz çözeltisi (1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ ve 0,04 mol L⁻¹ NaOH), HCl çözeltileri (1 ve 5 mol L⁻¹), H₃PO₄ çözeltisi (1 mol L⁻¹), NED (20 mmol L⁻¹) ve %1'lik trisodyum sitrat çözeltisi (w/v) saf suda ve 4-ATP (10 mmol L⁻¹) çözeltisi etanolde hazırlanmıştır.

ii) Griess reaktifinin hazırlanması: Griess reaktifi eşit miktardaki % 0,1 'lik NED çözeltisi (saf suda hazırlanmış) ile %1'lik sülfanilik asit (%5'lik orto-fosforik asit çözeltisinde hazırlanmış) çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır [65].

iii) 4-ATP ile Modifiye Edilmiş AuNP'lerin Hazırlanması: AuNP'lar daha önceden yayınlanan sitrat indirgemesi metoduna göre sentezlenmiştir [42,43]. 50 mL %0,002 HAuCl₄ kaynayıncaya kadar ısıtılır. Bu çözeltiliye 0,5 mL %1'lik trisodyum sitrat ilave edilir. Renk şarap kırmızısı olana kadar kaynatmaya devam edilir ve sonra ısıtıcıdan alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulur. AuNP'ler daha sonra 4-ATP ile modifiye edilmiştir. İlk önce AuNP'lerin pH'ı, 4-ATP'de bulunan tiyol gruplarının AuNP yüzeyine maksimum ilgi gösterdiği üçe ayarlanmıştır. Bu asidik koşullarda AuNP çözeltisi 10 mmol L⁻¹'lık 4-ATP çözeltisi ile 8:1 (v/v) oranında karıştırılmış ve 60°C'de 3 saat bekletilmiştir. Çözelti daha sonra oda koşullarında dengelenmesi için 48 saat tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra, 4-ATP-AuNP kantitatif analizler için iki gün boyunca kullanılabilir.

3.3.2 Peroksit Temelli Enerjetik Materyallerin Magnetit Nanoparçacıklar Katalizörlüğü ile Tayininde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

i) *Analiz Çözeltilerinin Hazırlanması:* 10-100 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki TATP çalışma çözeltileri 500 mg L⁻¹ konsantrasyondaki asetonlu stoktan, HCl çözeltisi (4 mol L⁻¹), NaOH çözeltileri (2 mol L⁻¹ ve 4 mol L⁻¹), pH 3,6 asetik asit tamponu (2 mol L⁻¹'lık CH₃COOH ve CH₃COONa'tan hazırlanmıştır), F₃O₄ MNP (100 mg L⁻¹) ve DMPD (5 x 10⁻³ mol L⁻¹) saf suda hazırlanmıştır.

ii) *TATP sentezi:* TATP sentezi için aseton (5,6 g, 0,1 mol) hidrojen peroksit (%30, 0,1 mol) ile karıştırılmıştır. Derişik sülfürik asit (5 damla) 0°C'de eklenmiştir ve karışım oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Elde edilen çökelti süzölmüş ve beyaz kristaller halindeki TATP hava ile kurutulmuştur [15].

iii) *Magnetit Nanoparçacıkların Sentezi:* Fe₃O₄ MNP daha önce yayınlanan birlikte çöktürme tekniğine göre hazırlanmıştır [22]. İlk olarak 50 mL 1 mol L⁻¹ FeCl₃ (suda) çözeltisi ve 10 mL 2 mol L⁻¹ FeCl₂ (2 mol L⁻¹ HCl çözeltisi içinde) çözeltisi karıştırılır ve en az 10 dakika azot geçirilerek ortamdaki oksijen giderilir. İkinci olarak karışım halindeki Fe³⁺ ve Fe²⁺ tuzları çözeltisine 500 mL 0,5 mol L⁻¹ oksijensiz NH₃ çözeltisi damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında azot atmosferinde 30 dakika karıştırılır. Koyu renkli koloidal Fe₃O₄ parçacıkları süzölmüş ve üç kez suyla yıkanır.

3.4. UYGULANAN YÖNTEMLER

3.4.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin 4-Aminotiyofenol ile Modifiye Edilmiş Altın Nanoparçacıklar ile Tayininde Kullanılan Yöntem

3.4.1.1. Analiz Prosedürü

Önerilen yöntem iki kısımdan oluşmaktadır, RDX/HMX hidrolizi ve RDX/HMX hidrolizatının spektrofotometrik tayini. RDX/HMX hidrolizi, alkali hidrolizle NO₂⁻te dönüşmeyi içerirken, oluşan nitritin spektrofotometrik ölçümleri Griess metodu veya 4-ATP-AuNP+NED metoduyla yapılmıştır.

i) *RDX ve HMX'in Hidrolizi:* 2 mL hidroliz çözeltisi (1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ ve 0,04 mol L⁻¹ NaOH'in son konsantrasyondaki karışım çözeltileri) 2 mL 10-50 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki RDX veya 2,5-25 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki HMX çözeltisine ilave

edilir ve 30 dakika NO_2^- oluşumu için beklenir. RDX çözeltilerinin hidrolizi için oda sıcaklığı yeterli iken HMX çözeltilerinden 60°C 'lik su banyosundaki hidroliz sonrası tayin edilebilir sinyaller alınmaktadır. Bu yüzden RDX içeren çözeltiler hem oda sıcaklığında hem de 60°C 'de çalışılırken HMX sadece 60°C 'de hidroliz edilmiştir.

ii) *Griess Metodu*: RDX ve HMX'in bozunma etkinlikleri Griess metodu ile test edilmiştir. Hidroliz süreci sonunda alkali örnek $0,5 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,5 \text{ mL } 5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ($0,1 \text{ mL}$ 'lik parçalar halinde) ilave edilerek Griess metodu öncesi nötralleştirilir. Bu çözeltide alınan 1 mL 'ye 3 mL Griess reaktifi ilave edilir ve son çözelti 540 nm 'de referansa karşı okunur.

iii) *4-ATP-AuNP+NED Metodu*: RDX veya HMX hidrolizinden sonra alkali örnek $0,5 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,6 \text{ mL } 5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ($0,1 \text{ mL}$ 'lik parçalar halinde) ilave edilerek nötralleştirilir. 1 mL 4-ATP-AuNP eklenir, $1 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ ile ortam pH'ı 2'ye ayarlanır ve sonra $0,5 \text{ mL } 20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NED}$ ilave edilir. 30 dakika sonunda referansa karşı 565 nm 'de okumalar yapılır. Yöntem özetlenecek olursa: RDX/HMX hidrolizatı + $0,5 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,6 \text{ mL}$ ($0,1 \text{ mL}$ 'lik parçalar halinde) $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 1 \text{ mL}$ 4-ATP-AuNP + $1 \text{ mL } 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (son pH ≈ 2) + $0,5 \text{ mL } 20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NED}$ sırasıyla eklenir, 30 dakika beklendikten sonra 565 nm 'de referansa karşı okumalar yapılır.

3.4.1.2. RDX ve HMX'in Kompleks Materyallerde Tayini

i) *Sentetik RDX+HMX Karışımları için Yöntem*: Oda koşullarındaki hidroliz yöntemi 20 mg L^{-1} RDX konsantrasyonu sabit tutularak 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 (w/w) oranlarında değişen HMX miktarlarını içeren RDX+HMX karışımlarına uygulanmıştır. Ayrıca 60°C su banyosundaki hidroliz yöntemi $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ RDX konsantrasyonu sabit tutularak 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 (w/w) oranlarında değişen HMX miktarlarını içeren RDX+HMX karışımlarına ve sabit $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ HMX konsantrasyonu sabit tutularak karşı 1:1, 1:2, 1:5 ve 1:10 (w/w) oranlarında değişen RDX miktarlarını içeren sentetik karışımlara uygulanmıştır. Ayrıca killi toprak $250 \mu\text{g g}^{-1}$ RDX ve HMX içerecek şekilde karışım çözeltisi ile kirletilmiş ve aseton ile geri alma işleminin ardından geliştirilen metot ve HPLC uygulanarak sonuçlar kıyaslanmıştır.

ii) *Genel Toprak İyonlarının Varlığında Yöntem*: RDX (30 mg L^{-1}) ve HMX (15 mg L^{-1}) ayrı ayrı olarak 10 kat (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ve 50 kat (K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) konsantrasyonlardaki

iyonlar için denenmiştir. Bütün monovalent iyonlar (K^+ , Cl^- , NO_3^-) ve Ca^{2+} 1:1 (v/v) aseton-su, Mg^{2+} ve SO_4^{2-} 1:4 (v/v) aseton-su karışımında denenmiştir. Mg^{2+} iyonunun bozucu etkisini RDX geri kazanımında gidermek için, killi toprak sadece 30 mg L^{-1} RDX ve (30 mg L^{-1} RDX+ 300 mg L^{-1} Mg^{2+}) karşımı ile kirletilerek aseton ekstraksiyonuyla [7] geri kazanımlar yapılmış ve sonuçlar geliştirilen metot uygulanarak değerlendirilmiştir.

3.4.1.3. HPLC-UV ile Geliştirilen Metodun Karşılaştırılması

RDX ve HMX örnekleri için sırasıyla 10-50 ve 5-25 mg L^{-1} değişen konsantrasyon aralığında 1:1 aseton:sulu çözeltiler hazırlanarak HPLC cihazına enjekte edildi. Elde edilen pik alanlarından RDX ve HMX tayinleri için kalibrasyon doğruları oluşturuldu [74].

Kolon: C-18 kolon (250 mm x 4,6 mm (kolon boyu x çap))

Partikül boyutu: 5 μm

Mobil Faz: % 40 metanol ve % 60 bidistile sudan oluşan mobil fazın izokratik elüsyonu uygulanmıştır.

Akış hızı: 1 mL dk^{-1}

Dalgaboyu: 254 nm

Enjeksiyon hacmi: 25 μL

3.4.2. Peroksit Temelli Enerjetik Materyallerin Magnetit Nanoparçacıklar Katalizörlüğü ile Tayininde Kullanılan Yöntem

3.4.2.1. TATP Tayini için Önerilen Prosedür

TATP tayini 3 kısmı içermektedir, TATP'nin hidrojen perokside asidik hidrolizi, Fe_3O_4 MNPs ile H_2O_2 'in oksidatif parçalanması ve yükseltgenmiş $DMPD^+$ kationunun spektrofotometrik tayini.

i) *TATP'nin asidik hidrolizi:* 1 mL 10-100 mg L^{-1} konsantrasyon aralığındaki TATP çözeltileri üzerine 2 mL 4 mol L^{-1} HCl ilave edilerek 5 dakika H_2O_2 oluşumu için bekletildi. Örnek 2 mL 4 mol L^{-1} NaOH ile nötralleştirilerek 2 mL asetik asit tampon çözeltisi ile pH 3,6'ya ayarlandı.

ii) *H_2O_2 'nin bozundurulması ve $DMPD$ 'nin renkli kationik ürüne yükseltgenmesi:* pH ayarlaması yapıldıktan sonra 2 mL 100 mg L^{-1} Fe_3O_4 MNPs açığa çıkan H_2O_2 'in reaktif oksijen türlerine parçalanması için ilave edildi (özellikle hidroksil ve perhidroksil

radikalleri oluşur). Son olarak 5×10^{-3} mol L^{-1} DMPD eklendi ve DMPD renkli DMPD⁺ katyonik radikaline yükseltgenmektedir. 30 dakika bekledikten sonra tüpler 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi ve çözeltinin 554 nm de referansa karşı absorbanası okundu.

Nafyon membranda okumalar yapmak için membran 4,5 x 0,5 cm olacak şekilde kesilerek DMPD eklenmesinden sonra tüpün içine yerleştirilmektedir. Tüp ratatora yerleştirilir ve membran yüzeyinde renk oluşması için 30 dakika bekletilir. 30 dakika sonra renklenmiş membran içine su doldurulmuş (membranın küvet duvarlarına yapışmasını engellemek için) 1 mm ışın yollu küvete yerleştirilerek aynı koşullarda hazırlanmış referansa karşı 550 nm'de okunmaktadır.

Geliştirilen metot şu şekilde özetlenebilir: 1 mL TATP çözeltisi + 2 mL 4 mol L^{-1} HCl (H_2O_2 'e hidroliz için 5 dakika beklenir) + 2 mL 4 mol L^{-1} NaOH + 2 mL pH 3,6 tamponu + 2 mL 100 mg L^{-1} Fe_3O_4 MNPs + 1 mL 5×10^{-3} mol L^{-1} DMPD. Çözelti ve membranda yapılan çalışmalarda DMPD eklendikten 30 dakika sonra sırasıyla 554 nm ve 550 nm'de okumalar referansa karşı yapılır.

3.4.2.2. TATP'nin Kompleks Materyallerde Analizi

i) Nitro patlayıcı karışımlarında yöntem: 400 mg L^{-1} (analit yanında 10 kat kütle oranında olacak şekilde) konsantrasyondaki RDX, TNT ve PETN'dan oluşan ikili ve üçlü nitro patlayıcı karışımlarına 40 mg L^{-1} konsantrasyondaki TATP eklendi. Asidik muameleden sonra daha öncede TATP tayininde belirtilen NaOH 2 mol L^{-1} ve 3,9 mL olacak şekilde yavaş yavaş ilave edildi. Burada eğer baz damla damla katılmazsa TNT alkali ortamda geri dönüşümsüz olarak renkli Meisenheimer anyonuna [75] dönüşmektedir ve bu da daha sonra reaktiften oluşacak rengi etkilemektedir. Analit ve nitro bileşenlerin belirtilen konsantrasyonları hem çözelti fazında hem de membran ile tayinde kullanılmıştır.

ii) Yaygın toprak iyonlarının varlığında yöntem: 40 mg L^{-1} konsantrasyondaki TATP yanında 100 kat konsantrasyonda genellikle toprakta ve suda bulunan iyonların etkisi hem çözelti fazında hem de Nafyon membranda denenmiştir. Bütün monovalent iyonlar (K^+ , Cl^- , NO_3^-) ve Ca^{2+} 1:1 (v/v) aseton-su ortamında, Mg^{2+} ve SO_4^{2-} 1:4 (v/v) aseton-su ortamında çalışılmıştır.

iii) Sentetik olarak kirletilmiş topraktan geri kazanım: Erlene alınan 2 g killi toprağa 2,5 mL 500 mg L^{-1} konsantrasyondaki TATP çözeltisi ilave edilir, karıştırarak homojenize

edilir ve kirletilmiş topraktan TATP aseton ile ekstrakte edilir [70]. Geliştirilen ve referans (GC-MS) metotlara göre elde edilen bulgular istatistiksel olarak doğruluk ve kesinlik açısından kıyaslanmıştır.

iv) Kirletilmiş ev tipi deterjan ve tatlandırıcıda TATP yöntemi: TATP (0,01g) ile ev tipi deterjan veya tatlandırıcı (0,1 g her birinden) karıştırılarak 10 mL asetonla çözündü. Deterjan ve tatlandırıcının asetonla çözünürlükleri yoktur, aseton süzüntüsü hızlıca PET filtreden (0,45 µm gözenekli, 0,25 mm çaplı) geçirildi ve şırıngada kalan parçacıklar deterjan ve tatlandırıcı örneklerin her ikisi içinde asetonla yıkanarak 20 mL'ye tamamlandı. Filtreleme ve yıkamadan sonra 50 mg L⁻¹'e seyreltildi ve geliştirilen yöntem her iki örnek içinde uygulandı. Ek olarak 5000 mg L⁻¹ ev tipi deterjan, tatlandırıcı, şeker, asetilsalisilik asit ve parasetamol-kafein (5000 mg L⁻¹ parasetamol ve 300 mg L⁻¹ kafein içerikli) asetonla hazırlandı, daha sonra PET filtreden süzüldü ve son olarak geliştirilen metot uygulandı.

3.4.2.3. GC –MS ile Geliştirilen Metodun Karşılaştırılması

GC-MS ile elektron iyonizasyonu modunda ve dört kutuplu kütle analizörü kullanılarak asetonla hazırlanmış TATP örnekleri çalışıldı. Thermo polar olmayan % 5 fenilmetilpolisiloksan 5 MS, 30m×320µm×0,25µm boyutlarındaki kolon kullanılan çalışmada bölünmesiz (splitless) enjeksiyon ile 1 µL hacimde yapıldı. Enjeksiyon sıcaklığı 110 °C dir. Fırın programının başlangıç sıcaklığı 50 °C, 3 dakika bekleme zamanı sonrası 8 °C dk⁻¹ arttırılarak 100 °C sıcaklığa getirildi ve 6 dakika bu sıcaklıkta bekletildi. GC-MS arayüzey sıcaklığı 150 °C ve MS kaynak sıcaklığı 200 °C'dir [70]. SIM (selected ion monitoring) modunda m/z 43 ile kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Taşıyıcı gaz helyum ve akış hızı 1,5 mL dk⁻¹ dir. 500 mg L⁻¹ asetonlu TATP stok çözeltisinden 1, 3, 5, 7, 10 mg L⁻¹'ye seyreltilen örneklere yöntem uygulanarak çalışma doğrusu elde edildi.

4. BULGULAR

4.1 NİTRAMİN ENERJETİK MATERYALLERİN 4-AMİNOTİYOFENOL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ALTIN NANOPARÇACIKLAR İLE TAYİNİNDE YÖNTEMİN GELİŞTİRİLMESİ

4.1.1. Nitramin Enerjetik Materyallerin Tayininde Hidroliz Koşullarının Belirlenmesi

Nitramin enerjetik materyaller, RDX ve HMX, tek tek ve aynı anda farklı hidroliz koşullarıyla belirlenebilir ve miktarsal tayinleri yapılabilir. Çünkü Heilmann ve arkadaşları RDX'in alkali hidrolizinin HMX'ten 10 kat daha hızlı olduğunu ve muhtemel reaksiyon ürünlerinin NO_2^- yanı sıra (nitraminlerin dolaylı tayini için en uygun üründür) N_2O , NH_3 , N_2 , HCOOH olduğunu bildirmişlerdir [10,11]. Hidroliz koşullarının optimizasyonu için, değişen baz bileşimi ve konsantrasyonları (NaOH ve Na_2CO_3 veya bunların karışımları), sıcaklık (25, 50 60 ve 70°C de su banyosunda) ve zaman (30 dakika, 1, 2, 3 saat) denenmiştir. Kolorimetrik analiz, hidroliz ürünlerinden NO_2^- te cevap veren Griess yöntemi kullanılarak örnekler bekletilmeden uygulanmıştır [65]. Kısa süre hidroliz edilen örnekler çok düşük absorbanlar verirken, 30 dakika bekletilerek elde edilen hidroliz ürünlerinin verdikleri absorbanlar çok daha yüksektir. Bu yüzden 30 dakika uygun hidroliz süresi olarak belirlenmiştir. NaOH 'in yüksek konsantrasyonlarında RDX ve HMX ayırımını sağlayacak alkali ortam elde edilemezken, sadece Na_2CO_3 kolorimetrik analiz için yeterince nitrit oluşturamamaktadır. Bu yüzden iki baz karışımının gerekliliği ortaya çıkmıştır. 1 mol L^{-1} 'lik sabit Na_2CO_3 konsantrasyonuna karşılık değişen konsantrasyonlarda NaOH (0,01 – 1,25 mol L^{-1}) denenmiş ve en uygun bileşimin 1 mol L^{-1} Na_2CO_3 + 0,04 mol L^{-1} NaOH olduğu bulunmuştur. Oda sıcaklığında RDX hidroliz olup analizine imkan sağlarken HMX hidroliz olmamaktadır. Diğer taraftan su banyosunda 60°C 'de her iki nitraminde düşük konsantrasyonlar için yüksek sinyaller oluşturmaktadır ve burada karışım halinde absorbanların toplamsallığı görülmektedir. Bu yüzden ayırımı sağlamak için karışımlarda hidrolizler sadece oda sıcaklığında ve 60°C 'lik su banyosunda 30 dakika boyunca gerçekleştirildi.

4.1.2. AuNP'lerin Modifikasyon Koşullarının Belirlenmesi

Sentezlenen AuNP'lerin 4-ATP ile modifikasyon koşullarının belirlenmesi için farklı 4-ATP konsantrasyonları (5, 10, 20 mmol L⁻¹) ve sıcaklıklar (40, 60, 80°C) denemiştir. Denenen koşullarda 100 mg L⁻¹ konsantrasyondaki RDX için elde edilen verilerin tutarsız oluşlarından dolayı modifiye edilen AuNP'lerin kararlı hale gelmesi için geçmesi gereken süre ve bu modifiye AuNP'lerin ne kadar zaman kullanılabilecekleri ayrıca incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda AuNP'lerin 10 mmol L⁻¹ 4-ATP konsantrasyonunda 60°C'de yapılan modifiye sonrası kararlı hale gelmesi için 2 gün geçmesi gerektiği belirlenmiş ve bu modifiye AuNP'lerin 2 gün süreyle yüksek ve tekrarlanabilir absorbanslar verdiği bulunmuştur.

4.1.3. Optimum Deney Koşullarında RDX ve HMX'in Kalibrasyonları

2,63-13,16 mg L⁻¹ son konsantrasyon aralığındaki RDX'in oda sıcaklığındaki kalibrasyon doğrusu:

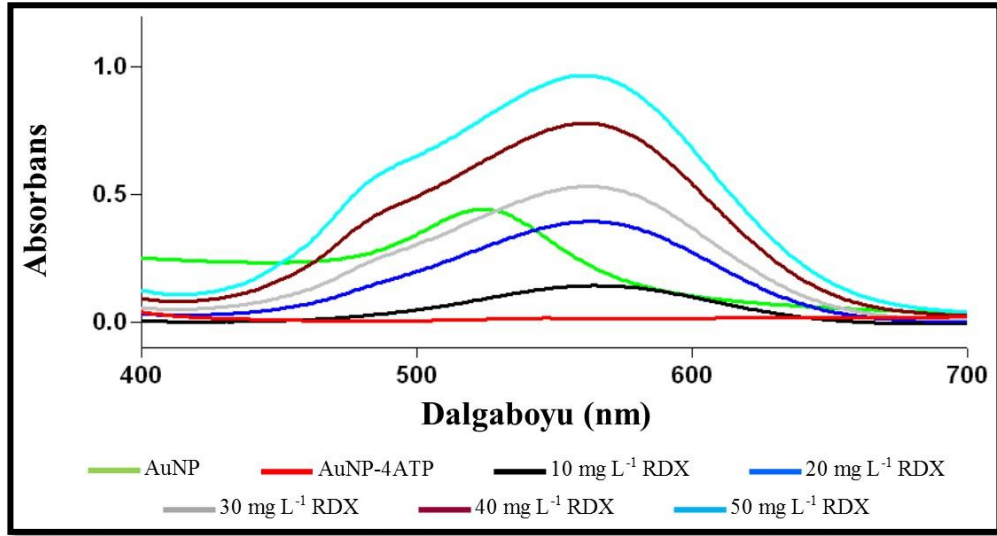
$$A_{565} = (7,94 \pm 0,57) \times 10^{-2} C_{\text{RDX}} - (7,22 \pm 5,10) \times 10^{-2} \quad (r = 0,9992)$$

iken molar absorplama katsayısı $\epsilon = (17,6 \pm 1,3) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. Tayin limiti (LOD) ve kantitatif tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,55 ve 1,83 mg L⁻¹'dir (LOD = $3\sigma_{bl}/m$ ve LOQ = $10\sigma_{bl}/m$, σ_{bl} boş çözeltilerin standart sapmasını, m ise kalibrasyon doğrusunun eğimini göstermektedir). Her bir konsantrasyon için yapılan üç okumanın RSD'si ise %0,6-1,4 arasında değişmektedir.

Diğer taraftan 0,66-6,68 mg L⁻¹ son konsantrasyon aralığındaki RDX'in 60°C'lik su banyosundaki kalibrasyon doğrusu:

$$A_{565} = (1,48 \pm 0,03) \times 10^{-1} C_{\text{RDX}} - (5,05 \pm 1,30) \times 10^{-2} \quad (r = 0,9999)$$

iken molar absorplama katsayısı $\epsilon = (32,8 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,2 ve 0,67 mg L⁻¹'dir. Her bir konsantrasyon için yapılan üç okumanın RSD'si ise %2,6-6,2 arasında değişmektedir. Buradaki ϵ değeri RDX'in yüksek sıcaklıktaki hidrolizinde daha fazla miktarda nitrit açığa çıkmasından dolayı neredeyse oda sıcaklığının iki katıdır. Modifiye edilmemiş, modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki RDX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar Şekil 4.1'dedir.

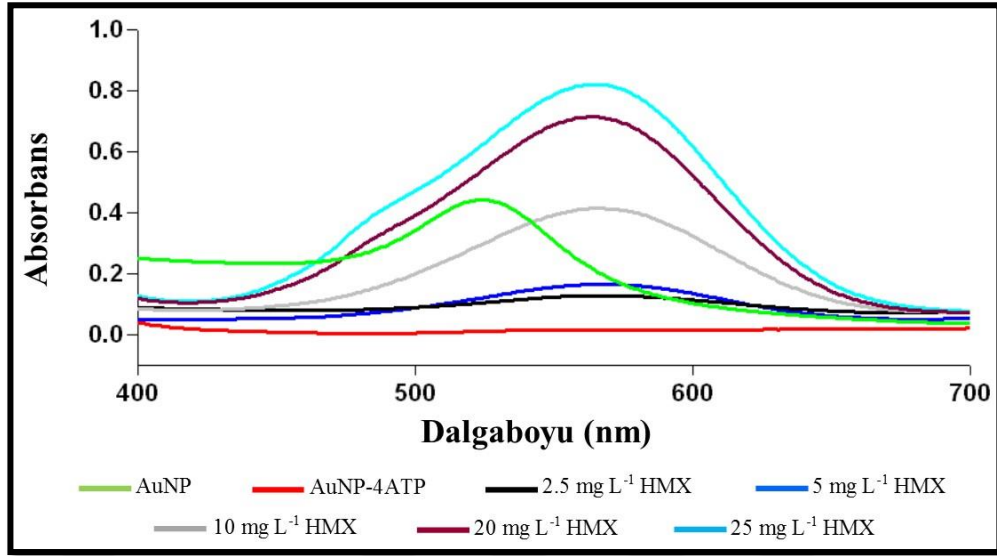


Şekil 4.1: Modifiye edilmemiş AuNP, 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki RDX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar.

0,66-6,58 mg L⁻¹ son konsantrasyon aralığındaki HMX'in 60°C'lik su banyosundaki kalibrasyon doğrusu:

$$A_{565} = (1,25 \pm 0,10) \times 10^{-1} C_{\text{HMX}} - (4,95 \pm 4,00) \times 10^{-2} \quad (r = 0,9991)$$

iken molar absorplama katsayısı $\epsilon = (37,1 \pm 2,8) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,24 ve 0,80 mg L⁻¹'dir. Her bir konsantrasyon için yapılan üç okumanın RSD'si ise %3,7-7,7 arasında değişmektedir. Modifiye edilmemiş, modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki HMX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar Şekil 4.2'tedir.



Şekil 4.2: Modifiye edilmemiş AuNP, 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve farklı konsantrasyonlardaki HMX'e analiz yönteminin uygulanmasıyla elde edilmiş spektrumlar.

Başlangıç konsantrasyonları 30 mg L^{-1} RDX ve 15 mg L^{-1} HMX için gün içi değişim katsayısı sırasıyla %1,9 ve 2,4 iken günler arası %3,6 ve 3,1'dir (N=5).

4.1.4. Sentetik (RDX+HMX) Karışımlarına Yöntemin Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar

1:10 ve 10:1 (w/w) değişen aralıktaki RDX/HMX karışımları analizlenmiştir ve A_{565} 'te elde edilen değerler ile her bir bileşen için beklenen değerler Tablo 4.1 ve 4.2'de toplanmıştır. Tablo 4.1'deki veriler göstermektedir ki RDX'in yanındaki yüksek konsantrasyon oranları (10:1) hariç, HMX oda sıcaklığındaki hidroliz sonrası göz ardı edilebilir absorbanlar vermektedir ve RDX bu koşullarda tek başına HMX katkısı olmadan tayin edilebilir. Diğer taraftan 60°C 'deki hidroliz sonrası RDX ve HMX'ten oluşan absorbanlar toplamsaldır ve geri kazanımlar 97,6-109,3 aralığında değişmektedir (Tablo 4.2).

Tablo 4.1: Oda sıcaklığında yapılan hidroliz ile RDX/HMX karışım çözeltilerinin absorbanlarının toplamsallığı.

Karışım Çözeltilerinin Son Konsantrasyonu	Karışım Oranı (w/w)	Absorbans (% Geri Kazanım)
5,26 mg L ⁻¹ RDX + 5,26 mg L ⁻¹ HMX		0,334 ((99,1 ± 3,0))
5,3 mg L ⁻¹ RDX	1:1 RDX/HMX	0,325
5,3 mg L ⁻¹ HMX		0,012
5,26 mg L ⁻¹ RDX + 10,53 mg L ⁻¹ HMX		0,343 ((102,4 ± 3,0))
5,26 mg L ⁻¹ RDX	1:2 RDX/HMX	0,325
10,53 mg L ⁻¹ HMX		0,010
5,26 mg L ⁻¹ RDX + 26,32 mg L ⁻¹ HMX		0,354 ((102,2 ± 3,0))
5,26 mg L ⁻¹ RDX	1:5 RDX/HMX	0,325
26,5 mg L ⁻¹ HMX		0,021
5,26 mg L ⁻¹ RDX + 52,63 mg L ⁻¹ HMX		0,404 ((105,3 ± 5,0))
5,26 mg L ⁻¹ RDX	1:10 RDX/HMX	0,325
52,63 mg L ⁻¹ HMX		0,058

Tablo 4.2: 60°C'de yapılan hidroliz ile RDX/HMX karışım çözeltilerinin absorbanlarının toplamsallığı.

Karışım Çözeltilerinin Son Konsantrasyonu	Karışım Oranı (w/w)	Absorbans (% Geri Kazanım)
0,66 mg L ⁻¹ RDX + 0,66 mg L ⁻¹ HMX		0,208 ((102,5 ± 2,6))
0,66 mg L ⁻¹ RDX	1:1 RDX/HMX	0,132
0,66 mg L ⁻¹ HMX		0,076
0,66 mg L ⁻¹ RDX + 1,32 mg L ⁻¹ HMX		0,306 ((109,3 ± 0,3))
0,66 mg L ⁻¹ RDX	1:2 RDX/HMX	0,132
1,32 mg L ⁻¹ HMX		0,148
0,66 mg L ⁻¹ RDX + 3,29 mg L ⁻¹ HMX		0,494 ((97,0 ± 0,6))
0,66 mg L ⁻¹ RDX	1:5 RDX/HMX	0,132
3,29 mg L ⁻¹ HMX		0,378

0,66 mg L ⁻¹ RDX + 6,58 mg L ⁻¹ HMX		0,921 ((107,8 ± 0,6))
0,66 mg L ⁻¹ RDX	1:10 RDX/HMX	0,132
6,58 mg L ⁻¹ HMX		0,723
0,66 mg L ⁻¹ HMX + 1,32 mg L ⁻¹ RDX		0,336 ((97,6 ± 2,2))
0,66 mg L ⁻¹ HMX	1:2 HMX/RDX	0,128
1,32 mg L ⁻¹ RDX		0,216
0,66 mg L ⁻¹ HMX + 3,29 mg L ⁻¹ RDX		0,697 ((97,9 ± 1,0))
0,66 mg L ⁻¹ HMX	1:5 HMX/RDX	0,128
3,29 mg L ⁻¹ RDX		0,569
0,66 mg L ⁻¹ HMX + 6,58 mg L ⁻¹ RDX		1,212 ((100,2 ± 0,9))
0,66 mg L ⁻¹ HMX	1:10 HMX/RDX	0,128
6,58 mg L ⁻¹ RDX		1,082

Nitramin enerjetik malzemeler ile kirletilmiş topraktan aseton ile ekstrakte edilen karışımlardaki RDX geliştirilen metot ile %97±5 ve HMX %92±4 bulunurken, HPLC ile RDX %96±4 ve HMX %93±3 bulunmuştur.

Toprak ve yersularında bulunan genel iyonlar 10 kat (Ca²⁺, Mg²⁺) ve 50 (K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻) kat olacak şekilde 30 mg L⁻¹ konsantrasyondaki RDX yanında incelendiğinde yöntem (%(-4)-(-1)) Mg²⁺ haricinde (%(-32)) etkilenmemektedir. 15 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki HMX için aynı oranlardaki iyonlar incelendiğinde yöntemin yine etkilenmediği (%(-4)-(+2)) görülmüştür. 10 kat Mg²⁺ konsantrasyonunda RDX'in topraktan aseton ekstraksiyonuyla alımı ve oda sıcaklığında hidrolizi ile hata %(-6)±5'tir (60°C'deki hidrolizde de geri kazanımlar kantitatifdir). Böylelikle asetondaki düşük çözünürlüğünden dolayı Mg²⁺ bozucu etkisi aseton ekstraksiyonuyla tamamen giderilmiştir.

Tablo 4.3: RDX ve HMX'in girişim yapıcı iyonlar yanında geri kazanımları.

Girişim Yapıcı İyon	Kütle Oranı	RDX için % Hata	HMX için % Hata
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + K ⁺	1:50	-2	+2
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + Ca ²⁺	1:10	-2	-1
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + NO ₃ ⁻	1:50	-4	-2
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + Cl ⁻	1:50	-1	-3
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + Mg ²⁺	1:10	-38	-4
30 mg L ⁻¹ RDX/15 mg L ⁻¹ HMX + SO ₄ ²⁻	1:50	-1	-3

4.1.5. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

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, s₁, s₂= kıyaslanan iki deney grubunun kendi standart sapmaları, n₁, n₂ = kıyaslanan iki deney grubunun örnek sayısı, n₁ + n₂ - 2 = serbestlik derecesi, \bar{X}_1 , \bar{X}_2 = kıyaslanan 1. ve 2. deney grubunun aritmetik ortalamaları).

4.1.6. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

F- testi:

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

(s²=varyans)

4.1.7. RDX ve HMX için HPLC ile Geliştirilen Yöntemin Karşılaştırılması

1:1 aseton-suda hazırlanmış 10-50 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki RDX ve 5-25 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki HMX çözeltileri ayrı ayrı HPLC ile analizlendi ve 3 enjeksiyonun ortalaması alınarak hesaplamalar yapıldı. Pik alanıyla konsantrasyon arasındaki kalibrasyon doğruları aşağıdaki gibidir.

$$\text{Pik Alanı} = 3,79 \times 10^4 C_{\text{RDX}} + 4,69 \times 10^4 \quad (r=0,9994)$$

$$\text{Pik Alanı} = 2,50 \times 10^4 C_{\text{HMX}} + 2,00 \times 10^4 \quad (r=0,9993)$$

RDX ve HMX için geliştirilen spektrofotometrik metot referans HPLC metoduna [74] karşı aseton-su ortamındaki 30 mg L⁻¹ RDX ve 15 mg L⁻¹ HMX için ayrı ayrı ve 10 mg L⁻¹ konsantrasyondaki RDX+HMX karışımları için valide edilmiştir (N=5). Tablo 4.4'teki sonuçlar göstermektedirki doğruluk ve kesinlik için uygulanan t- ve F- testlerinde farklılık yoktur. t- ve F- testleri için sonuçlar sırasıyla sadece RDX için %95 ve %99, sadece HMX için her iki test %95, karışımlardaki RDX ve HMX'in her iki içinde %95 bulunmuştur.

Tablo 4.4: RDX ve HMX için geliştirilen metot ile referans HPLC metodunun istatistiksel karşılaştırılması.

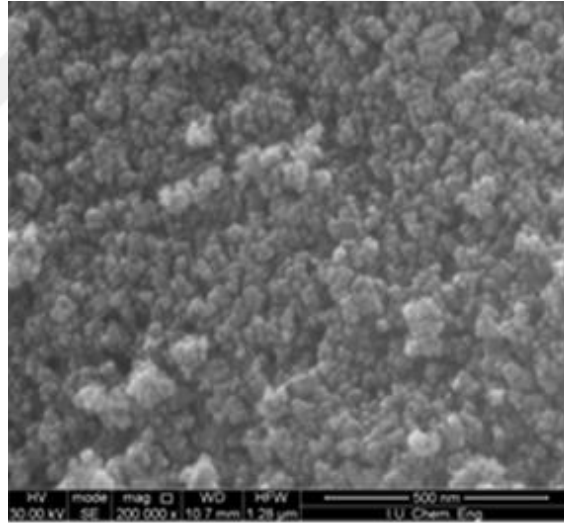
Metot	Ortalama Konsantrasyon	SD (σ)	S	t	t _{tablo}	F	F _{tablo}
Geliştirilen Metot (<i>Sadece RDX için</i>)	32,45	0,63	0,46	0,47	2,31	10,84	15,98
HPLC-UV	32,31	0,19					
Geliştirilen Metot (<i>Sadece HMX için</i>)	14,61	0,35	0,29	1,29	2,31	2,92	6,39
HPLC-UV	14,85	0,21					
Geliştirilen Metot (<i>Karışım da RDX için</i>)	9,62	0,17	0,13	0,53	2,31	5,44	6,39
HPLC-UV	9,59	0,07					
Geliştirilen Metot (<i>Karışım da HMX için</i>)	10,37	0,47	0,29	0,40	2,31	2,43	6,39
HPLC-UV	10,35	0,31					

4.2. PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK MATERYALLERİN MAGNETİK NANOPARÇACIKLAR KATALİZÖRLÜĞÜ İLE TAYİN YÖNTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

4.2.1. Analit, Katalizör ve Metot

Sentezlenen TATP'nin kütle spektrumu GC-MS yardımıyla kontrol edildi ve analit tarafından üretilen karakteristik iyonlar (43, 58, 75, 101 ve 117 m/z değerlerine sahip iyonlar) gözlemlendi. Sentezlenen TATP için hem GC-MS kütüphanesiyle hem de literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [70].

Diğer taraftan Fe_3O_4 MNP'ların büyüklükleri ve şekilleri SEM ile belirlenmiştir. Parçacıkların küresel ve 20-30 nm çap aralığında olduğu görülmüştür (Şekil 4.3) buda iyi bir katalitik aktivitelerinin olduğunu göstermektedir çünkü daha küçük ölçülerdeki Fe_3O_4 MNP'ların daha yüksek katalitik aktivitelerinin olduğu literatürden bilinmektedir [23].

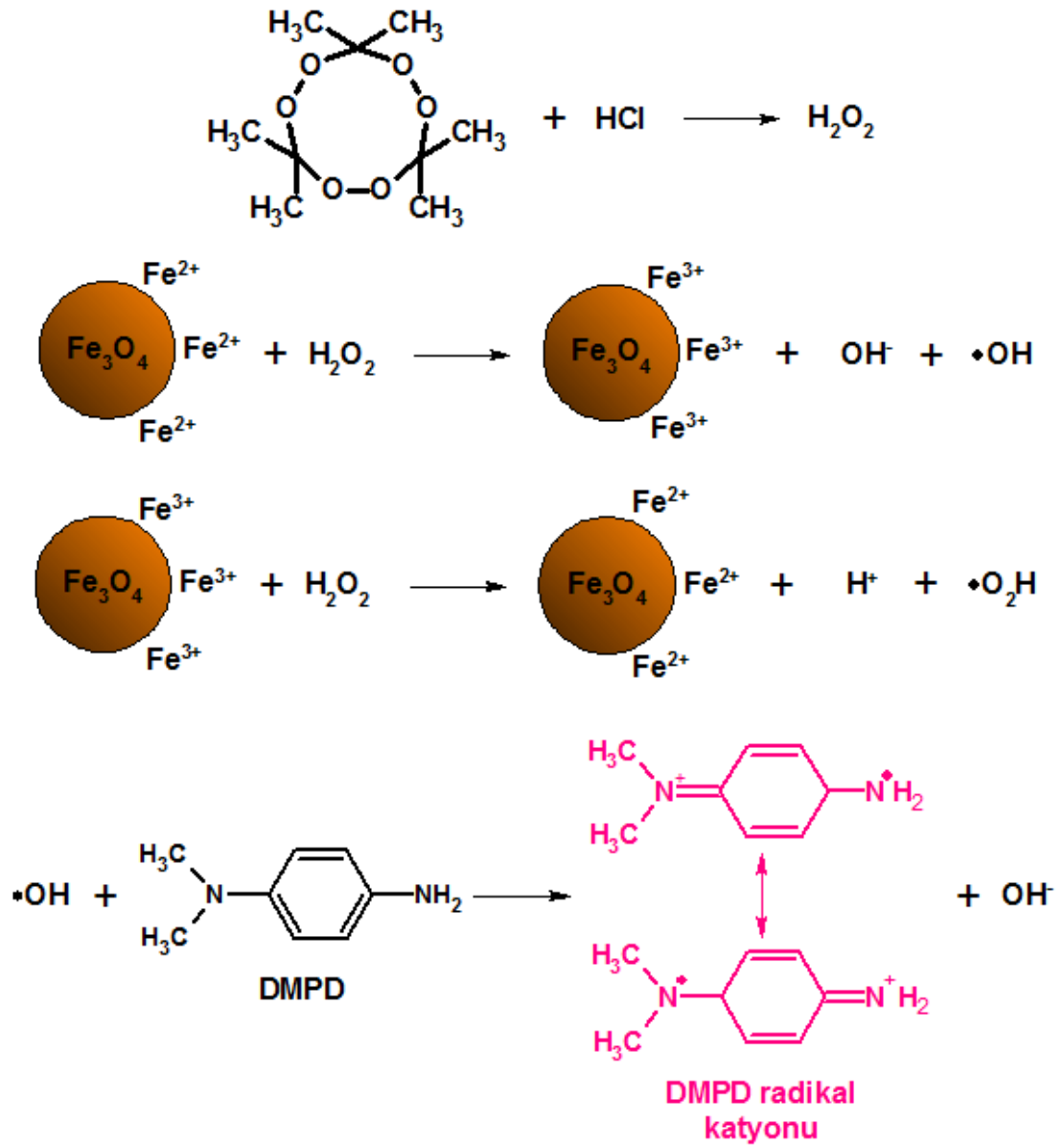


Şekil 4.3: 20-30 nm çap aralığındaki küresel Fe_3O_4 MNP'ların SEM görüntüsü.

Nanoparçacıkların var olan manyetik özelliklerini belirlemek için manyetik alan uygulandı, Fe_3O_4 MNP'lar suyun içinde koyu renkli bir çözelti oluşturacak şekilde dispers edildi. Daha sonra mıknatıs nanoparçacıkları ayırmak için tüpün yanına yaklaştırıldı ve nanoparçacıkların tüpün duvarına doğru yavaş yavaş toplandığı gözlemlendi.

Geliştirilen metot TATP'nin asidik hidrolizi ile H_2O_2 'e dönüşmesi, arkasından pH'ın 3,6'ya ayarlanması ve H_2O_2 'ten reaktif oksijen türlerinin üretilmesi için (hidroksil ve perhidroksil radikalleri gibi) bu ortama F_3O_4 MNP'ların (peroksidaz benzeri aktiviteleri vardır) katılmasını temel almaktadır [28]. Son olarak üretilen reaktif oksijen türleri DMPD'yi renkli $DMPD^+$ radikal katyonuna yükseltir, bu renkli üründe çözelti fazında veya Nafyon membranda spektrofotometrik ölçümlerin yapılmasına imkan sağlar (Şekil 4.4).

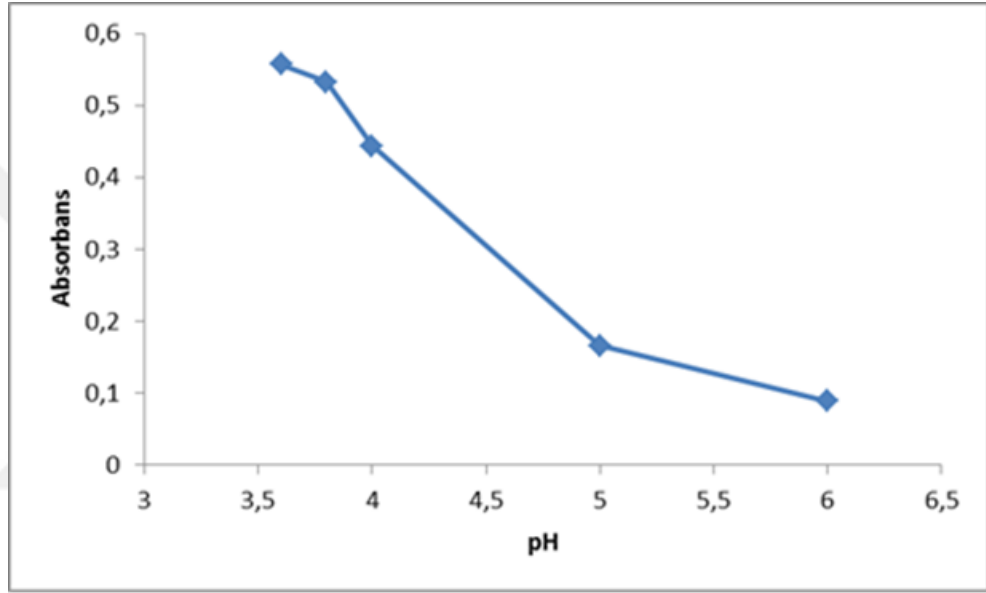




Şekil 4.4: TATP'nin dolaylı tayini için reaksiyonların şematik gösterimi.

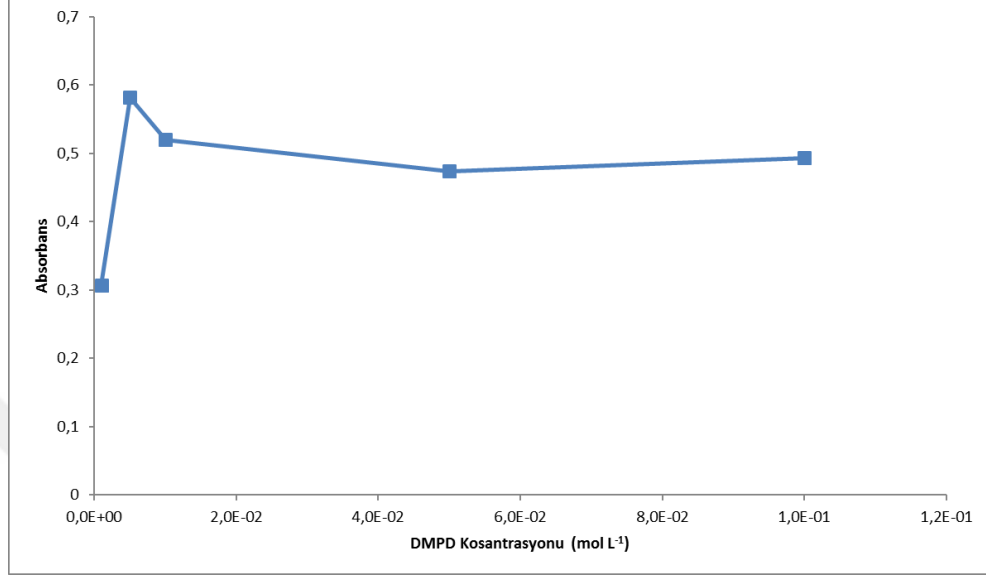
4.2.2. Optimum Deneş Koşullarının Belirlenmesi

Ön denemelerde asidik koşullarda reaksiyonların gerçekleştiği gözlemlendikten sonra pH optimizasyonu için HAc - NaAc, sitrik asit - sodyum sitrat ve glisin - HCl tampon sistemleri denenmiştir. Sitrik asit - sodyum sitrat ve glisin - HCl tampon sistemlerinde elde edilen absorbans değeri düşük ve tekrarlanabilirliğinin zayıf olmasından dolayı HAc - NaAc tamponuna karar verilmiştir. pH 3,6-6 aralığında hazırlanan tamponlarla çalışıldığında en yüksek absorbansın pH 3,6'da alındığı görülmüştür (Şekil 4.5).



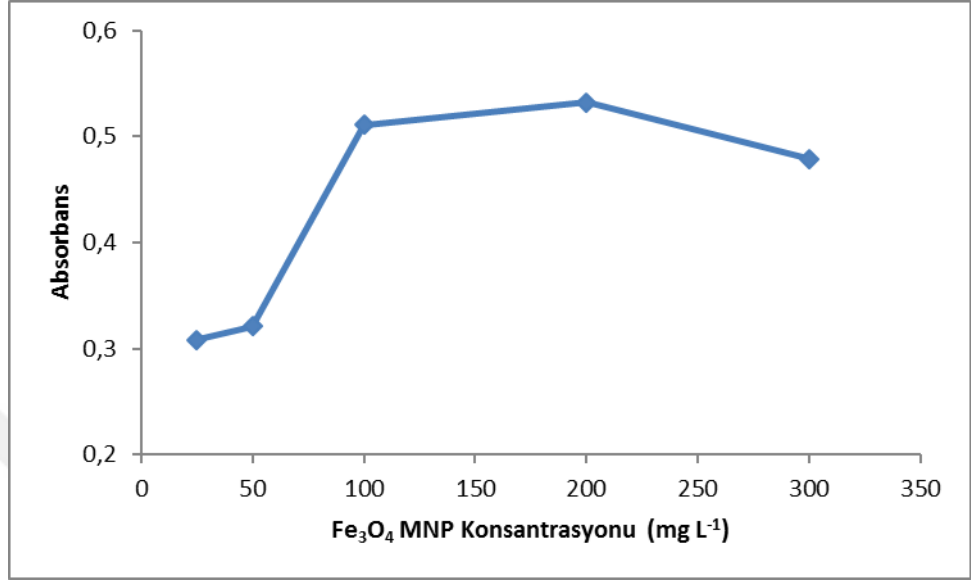
Şekil 4.5: HAc - NaAc tamponu ile farklı pH değerlerinde absorbansların değışimi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L⁻¹ NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL 125 mg L⁻¹ Fe₃O₄ MNP + 1 mL 1,25 x 10⁻² mol L⁻¹ DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.

DMPD konsantrasyonunun optimizasyonu için ise $10^{-3} - 10^{-1}$ mol L⁻¹ konsantrasyon aralığında 5 farklı konsantrasyonda denemeler yapıldı ve en uygun konsantrasyonun 5×10^{-3} mol L⁻¹ olduğu gözlemlendi (Şekil 4.6).



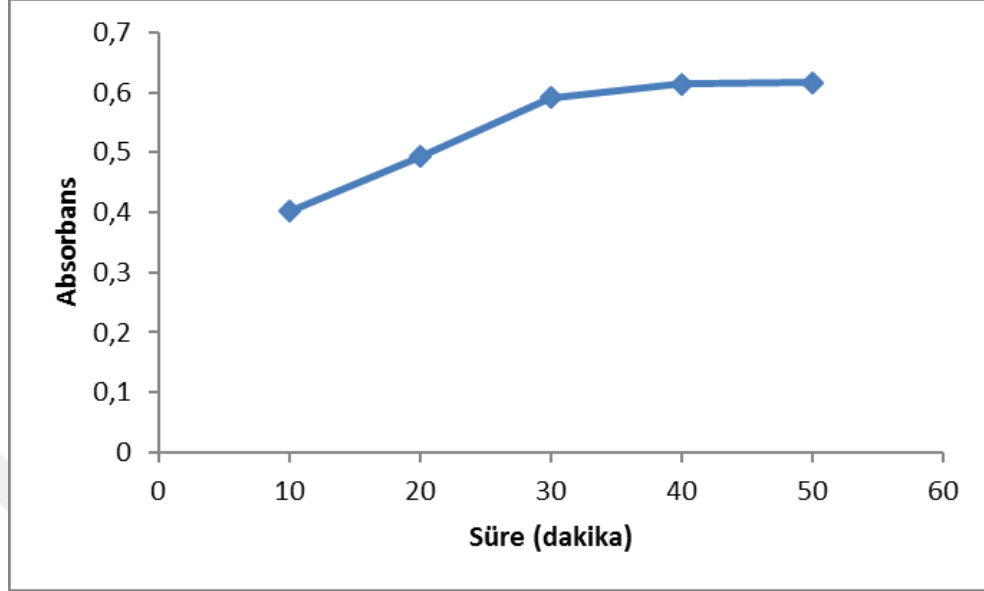
Şekil 4.6: DMPD konsantrasyonu ile absorbansların değişimi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L⁻¹ NaOH + 2 mL pH 3,6 Tamponu + 2 mL 125 mg L⁻¹ Fe₃O₄ MNP + 1 mL DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.

Fe_3O_4 MNP'lerin konsantrasyonunun optimizasyonu için ise 25-300 mg L^{-1} konsantrasyon aralığında 5 farklı konsantrasyonda çalışılmış ve en uygun konsantrasyonun 100 mg L^{-1} olduğu bulunmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Fe_3O_4 MNP konsantrasyonunun absorbansa etkisi. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L^{-1} TATP + 2 mL 4 mol L^{-1} HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L^{-1} NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL Fe_3O_4 MNPs + 1 mL 5×10^{-3} mol L^{-1} DMPD. 20 dakika bekleme + 5 dakika santrifüj.

Son olarak Fe₃O₄ MNP'lerin reaksiyon süresi optimizasyonu çalışılmıştır ve ideal sürenin 30 dakika olduğu bulunmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Fe₃O₄ MNP'lerin farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen absorbans grafiği. Çalışma koşulları: 1 mL 50 mg L⁻¹ TATP + 2 mL 4 mol L⁻¹ HCl (5 dakika bekleme) + 2 mL 4 mol L⁻¹ NaOH + 2 mL Tampon + 2 mL 100 mg L⁻¹ Fe₃O₄ MNPs + 1 mL 5x10⁻³ mol L⁻¹ DMPD. Bekleme + 5 dakika santrifüj.

4.2.3. Analitik Verilerin Değerlendirilmesi

Geliştirilen metot ile hiçbir asidik bozundurma ve nötrleştirme işlemi uygulamadan (önerilen prosedürdeki bu işlemler yerine 4 mL su konulmuştur) doğrudan H₂O₂ tayini yapıldığı zaman aşağıdaki gibi bir doğru denklemi elde edilmektedir:

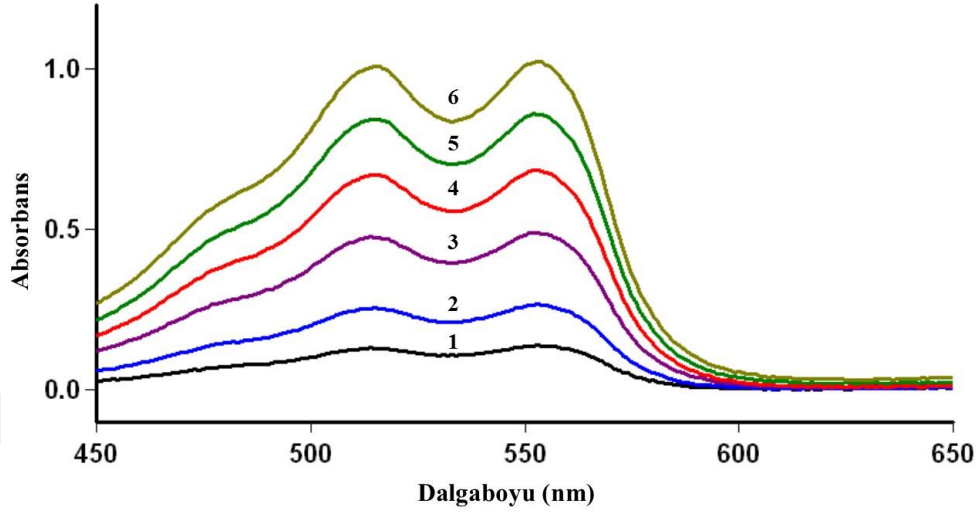
$$A_{554 \text{ nm}} = 5426 C_{\text{H}_2\text{O}_2} + 0,0334 \quad (r = 0,9990)$$

Burada H₂O₂'in (mol L⁻¹) son konsantrasyon cinsinden ve molar absorplama katsayısı $\epsilon = 5,43 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

1-10 mg L⁻¹ son konsantrasyon aralığındaki TATP çözeltileri aşağıdaki kalibrasyon doğrusunu vermektedir:

$$A_{554 \text{ nm}} = (9,48 \pm 0,48) \times 10^{-2} C_{\text{TATP}} + (7,40 \pm 2,93) \times 10^{-2} \quad (r = 0,9993)$$

TATP'nin molar absorplama katsayısı $\varepsilon = (2,11 \pm 1,07) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (çözelti fazında yapılan okumalar için küvet ışına yolu 1 cm'dir), LOD = 0,47 mg L⁻¹ ve LOQ = 1,57 mg L⁻¹'dir. DMPD⁺ kationunun spektrumları Şekil 4.9'daki gibidir.



Şekil 4.9: Farklı konsantrasyonlarda DMPD⁺ kationunun spektrumları (1) 1 mg L⁻¹, (2) 2 mg L⁻¹, (3) 4 mg L⁻¹, (4) 6 mg L⁻¹, (5) 8 mg L⁻¹, (6) 10 mg L⁻¹ son konsantrasyonlarındaki TATP çözeltileri için.

Her bir konsantrasyon için üç okuma yapılmıştır ve rölatif standart sapmalar (RSD) TATP konsantrasyonuna bağlı olarak %2,53-6,67 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan okumalar Nafyon membran ile yapıldığı zaman aşağıdaki şekilde doğru denklemi elde edilmiştir:

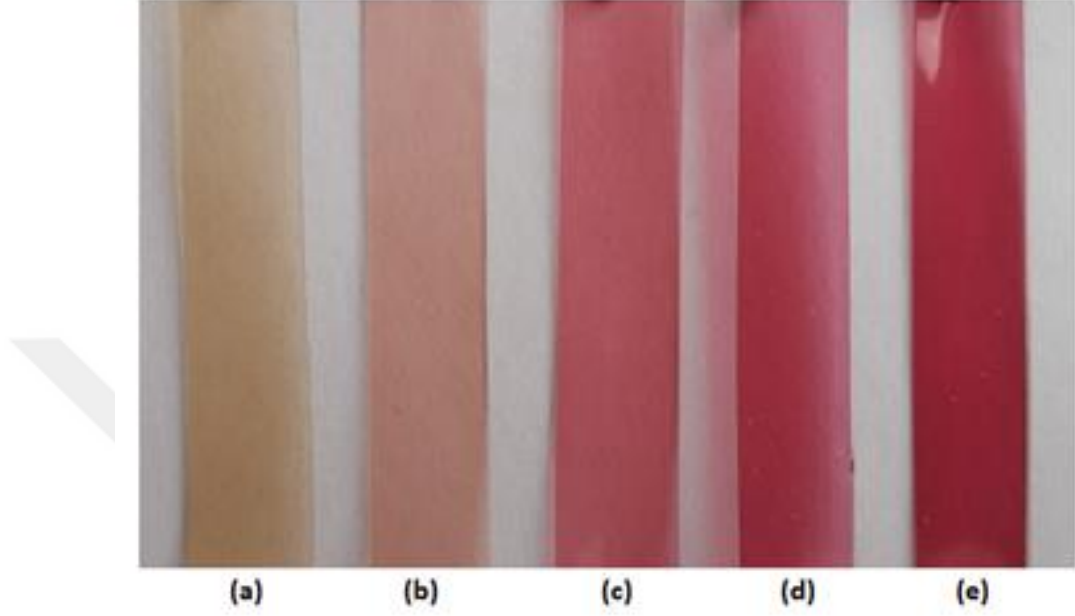
$$A_{550 \text{ nm}} = (6,82 \pm 0,42) \times 10^{-2} C_{\text{TATP}^+} + (1,08 \pm 2,56) \times 10^{-2} \quad (C_{\text{TATP}^+} : \text{mg L}^{-1} \text{ konsantrasyon.}; r=0.9990)$$

TATP için Nafyon membranda molar absorplama katsayısı $\varepsilon = (15,15 \pm 0,09) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Nafyon membranda yapılan okumalarda kullanılan küvetin kalınlığı 0,1 cm'dir), LOD= 0,1 mg L⁻¹, LOQ = 0,33 mg L⁻¹ ve konsantrasyona bağlı olarak RSD %2,61-8,39 aralığındadır.

5 mg L⁻¹ son konsantrasyondaki TATP'nin çözelti ve membranda gün içi RSD sırasıyla % 1,75 ve % 5,07 iken günler arası RSD % 2,31 ve % 5,84'tür (N=5 için).

Nafyon membranın fiziksel görünüşü (Farklı konsantrasyonlardaki TATP örnekleri için uygulama yapılmış ve yapılmamış) Şekil 4.10'te görülmektedir. Orijinal membran

yüklemeye yapıldıktan sonra pembe-turuncu renkli olmaktadır ve membranın rengi TATP'nin farklı konsantrasyonları için açık pembeden koyu pembeye doğru değişmektedir.



Şekil 4.10: (a) Orjinal nafyon membran (b) Referans membran (TATP hariçindeki bütün reaktifleri içermektedir), (c) 20 mg L⁻¹ TATP, (d) 60 mg L⁻¹ TATP, (e) 100 mg L⁻¹ TATP.

4.2.4. Geri Kazanım ve Girişim Etkisi

TATP'nin nitro patlayıcılardan geri kazanımları Tablo 4.5'te verilmiştir. Geri kazanımlar hem çözelti fazı için (% 94-105) hem de Nafyon membran için (% 96-101) yeterlidir. Sonuçlar göstermektedir ki TNT, RDX ve PETN gibi nitro patlayıcılar geliştirilen metodu etkilememektedir.

Tablo 4.5: TATP'nin nitro patlayıcı karışımlarından geri kazanımları.

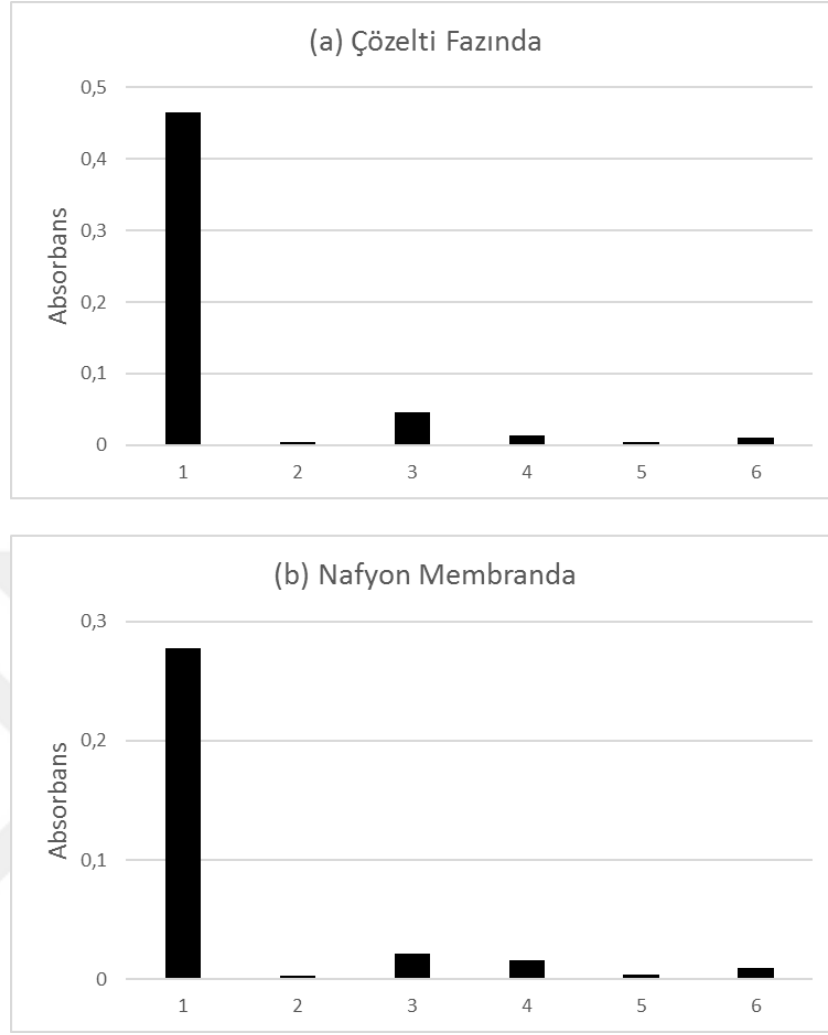
Patlayıcı Karışımları (bileşenlerin son konsantrasyonları, mg L ⁻¹)	Kütle Oranı	Çözeltide Geri Kazanım(%)	Nafyon Membranda Geri Kazanım (%)
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ RDX	1:10	98±4	101±4
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ PETN	1:10	105±3	100±2
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ TNT	1:10	105±5	101±4
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ RDX + 33,6 mg L ⁻¹ PETN	1:10:10	96±1	101±5
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ RDX + 33,6 mg L ⁻¹ TNT	1:10:10	101±1	96±5
3,36 mg L ⁻¹ TATP + 33,6 mg L ⁻¹ PETN + 33,6 mg L ⁻¹ TNT	1:10:10	94±1	98±5

Genellikle toprak ve yeraltı sularında bulunan iyonlar (K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) TATP'nin yanında 100 kat konsantrasyonda bulunsalar dahi çözelti fazında (%(-4)-(+4)) ve nafyon membranda (%(-3)-(+8)) yöntem etkilememektedir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6: TATP'nin girişim yapıcı iyonlar yanında çözelti fazında ve nafyon membranda geri kazanımları.

Girişim Yapıcı İyon	Kütle Oranı	Çözelti Fazı % Hata	Nafyon Membranda % Hata
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ K ⁺	1:100	-4	+1
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ Ca ²⁺	1:100	-2	-3
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻	1:100	+1	-3
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ Cl ⁻	1:100	-4	+2
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ Mg ²⁺	1:100	+4	-1
4 mg L ⁻¹ TATP + 400 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	1:100	-1	+8

Ev tipi deterjan ve tatlandırıcı TATP'ye renk ve görünüş benzerliğinden dolayı TATP için kamuflaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden muhtemel girişim etkilerinden dolayı analize etkileri incelenmelidir. Deterjan suda çözüldüğü zaman hidrojen peroksit (sonunda su ve oksijene dönüşür) ve sodyum karbonat verir [70]. Sonuçta oluşan hidrojen peroksit geliştirilen metot için potansiyel bozucu etki kaynağıdır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için analit ve deterjan arasındaki çözünürlük farkından faydalanılmıştır TATP'nin deterjan ve tatlandırıcı karışımındaki seçici aseton ekstraksiyonundan sonra geliştirilen metot uygulanmıştır. Deterjanlı örnekte TATP'nin % hataları çözelti ve nasyon membran için sırasıyla %(-7) ve %(+9), tatlandırıcı örnekte ise %(-10) ve %(+3)'dir. Bunlara ek olarak geliştirilen metot deterjana, tatlandırıcıya, şekere, asetilsalisilik asite ve parasetamol-kafeine doğrudan uygulandı. Elde edilen çubuk diyagramı (Şekil 4.11) göstermektedir ki yolcu yanında el bagajında bulunabilecek bu kamuflaj materyalleri geliştirilen metoda cevap vermemektedir.



Şekil 4.11: (1) 40 mg L⁻¹ TATP, (2) 5000 mg L⁻¹ Asetilsalisilik asit, (3) 5000 mg L⁻¹ Parasetamol- 300 mg L⁻¹ Kafein, (4) 5000 mg L⁻¹ Deterjan, (5) 5000 mg L⁻¹ Tatlandırıcı, (6) 5000 mg L⁻¹ şekere geliştirilen yöntem uygulandığında elde edilen sonuçlar.

4.2.5. Membranın Tekrar Kullanabilirliği

TATP tayini aynı membranla beş kez tekrarlanarak Nafyonun tekrar kullanılabilirliği denendi. Her denemeden sonra Nafyon membran 1 mol L⁻¹'lık HNO₃ asidine 2 dakika süreyle daldırıldı, daha sonra destile suyla yıkanarak tekrar kullanıldı. Yapılan okumaların rölatif standart sapması % 7,07 olarak bulundu.

4.2.6 Geliştirilen Metodun GC-MS ile Karşılaştırılması

1-10 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki TATP çalışma çözeltileri GC-MS'te analizlendi ve üç kere yapılan enjeksiyonların ortalaması hesaplamalarda kullanıldı. Konsantrasyon ve pik alanı arasındaki doğru denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Pik Alanı} = 4,17 \times 10^4 C_{\text{TATP}} - 1,10 \times 10^4 \quad (r = 0,9998)$$

TATP ile kirletilmiş toprak örnekleri kullanılarak çözelti fazında ve Nafyon membranda yapılan okumaların sonuçları referans GC-MS metoduna [70] göre valide edildi. TATP'nin 5 mg L^{-1} konsantrasyondaki çözeltilerinin N=5 tekrarlarla tayininde geri kazanımlar için, geliştirilen ve referans metodun doğruluk ve kesinlik sonuçları açısından belirgin farkları yoktur (Tablo 4.7). Popülasyonun ortalamaları ve varyansların kıyaslanması için sırasıyla t- ve F- testleri kullanılmıştır [80]. Güvenilirlik düzeyi çözelti fazında hem t- hem de F- testi için %95 iken Nafyon membran ise sırasıyla % 95 ve % 99'dur.

Tablo 4.7: TATP için geliştirilen metodun GC-MS ile istatistiksel kıyaslanması.

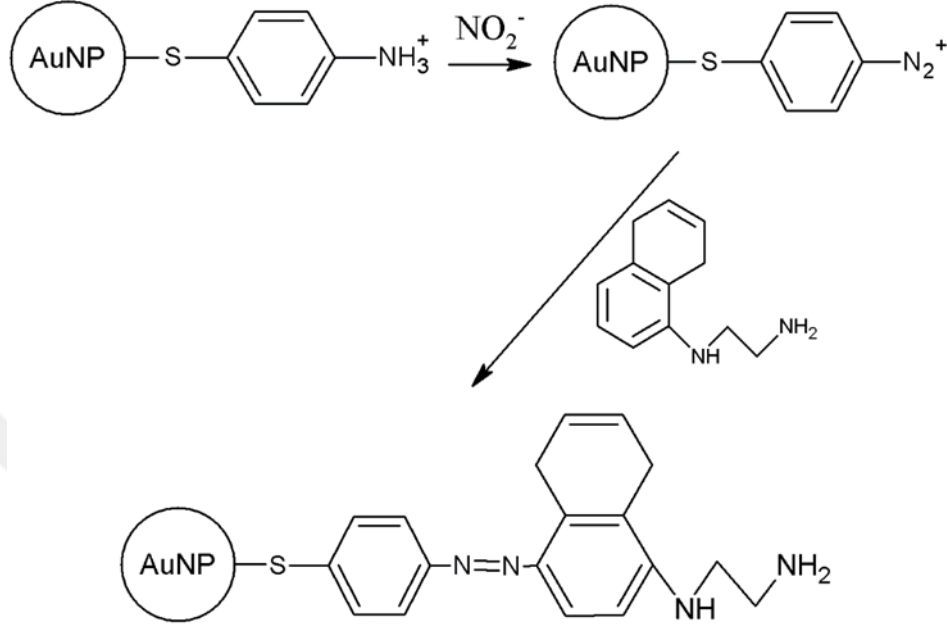
Metot	Ortalama Konsantrasyon	SD (σ)	S	t	t _{tablo}	F	F _{tablo}
Geliştirilen Metot (Çözelti fazında)	5,01	0,31	0,24	1,63	2,31	4,54	6,39
GC-MS	5,26	0,15					
Geliştirilen Metot (Nafyon Membranda)	5,07	0,56	0,41	0,74	2,31	14,83	15,98
GC-MS	5,26	0,15					

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. NİTRAMİN ENERJETİK MATERYALLERİN 4-AMİNOTİYOFENOL İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ALTIN NANOPARÇACIKLAR İLE TAYİNİ

Bu tez çalışmasında nitramin enerjetik materyallerden RDX ve HMX'in yan yana tayini için 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanoparçacık esaslı yeni bir yöntem geliştirilmiştir ve geliştirilen yöntem "4-ATP-AuNP+NED" olarak adlandırılmıştır. Nitramin enerjetik materyaller, RDX ve HMX, tek tek ve aynı anda farklı hidroliz koşullarıyla belirlenebilir ve miktarsal tayinleri yapılabilir. Çünkü Heilmann ve diğ. RDX'in alkali hidrolizinin HMX'ten 10 kat daha hızlı olduğunu ve muhtemel reaksiyon ürünlerinin NO_2^- yanı sıra (nitraminlerin dolaylı tayini için en uygun üründür) N_2O , NH_3 , N_2 , HCOOH olduğunu bildirmişlerdir [10, 11]. Bu yüzden, hidroliz koşulları RDX'i HMX'den ayırmak için optimize edilmelidir. Alkali parçalanma ürünleri arasında önemli analiz bileşeni olarak nitrite odaklanan bu çalışmanın hedefleri öncelikle nitritin tayini için AuNP tabanlı kolorimetrik analiz yöntemi geliştirmek ve ikinci olarak da alkali hidroliz kinetiğine göre RDX ve HMX'yi ayırmaktır. Yapılan literatür araştırmalarına göre nitraminlerin AuNP temelli kolorimetrik analizi henüz yapılmamıştır ve karmaşık matrikslerde RDX ve HMX'i tek tek tayin etmek için hiçbir çalışma rapor edilmemiştir. Nitritin AuNP ile kolorimetrik tayini için Daniel ve diğ. iki farklı tipte özel olarak modifiye edilmiş AuNP hazırlamışlardır (anilin ve naftilamin türevlendirilmiş nanoparçacıkların tiyollü ön maddelerini içeren) ki karmaşık analitik prosedürleri içermektedir [12]. Diğer bir çalışmada ise 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoçubuklar (AuNRs) nitrit ile reaksiyona girdiği zaman, başlangıçta etil alkol çözeltisinde oluşan diazonyum tuzu 95°C 'e ısıtılarak deaminasyona uğrar. AuNRs yüzey yüklerinde meydana gelen indirgemeye beraber kümelenme olur ki bu da NO_2^- için absorbans azalmasıyla kolorimetrik cevap oluşumuna sebep olur [13]. Her iki altın nanoparçacık esaslı kolorimetrik sensör nitrit varlığında çapraz bağlanma veya koagülasyon temeline dayanmaktadır, bu da dar bir konsantrasyon aralığındaki ($20\text{-}30 \mu\text{mol L}^{-1}$ aralığında) absorbans azalmasıyla sonuçlanmaktadır [12, 13]. Bu nedenle, analitin nispeten dar bir konsantrasyon aralığında absorbans azalmasını gösteren literatürde mevcut olan bu AuNP esaslı nitrit sensörlerinin aksine, bu çalışmanın amacı geniş bir konsantrasyon aralığında absorbans artışı sağlayan AuNP temelli bir sensör geliştirmektir. Nitrit (nitramin enerjetik

materyallerin alkali hidrolizinden oluşan) 4-ATP-AuNP ile reaksiyona girerek diazonyum tuzu oluşturur ki buda NED ile birleşerek renkli ürünü meydana getirir (Şekil 5.1).



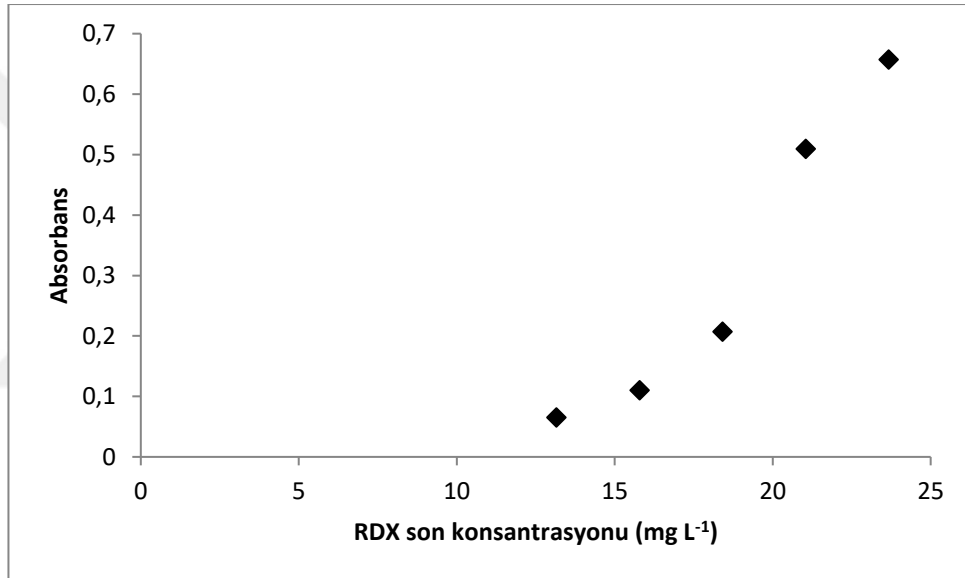
Şekil 5.1: NO_2^- 'nin (RDX veya HMX'in alkali hidrolizinden oluşan) 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve NED ile tayininin şematik gösterimi.

Asidik koşullar altında, 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş AuNP'ların amin grupları konjuge asit formlarına dönüşürler (amonyum) ki buda nanoparçacıkları itme kuvvetiyle kararlı hale getirir. Nitrit (nitramin enerjetik materyallerin hidroliziyle ortaya çıkan) ve mineral asitler varlığında, bu birincil aromatik amin diazonyum tuzuna dönüşür. Diazonyum tuzları diazonyum gruplarını kaybetme eğiliminde olduklarından dolayı kararlı bir halde değildirler [13]. Ortama NED ilavesiyle azoboya formuna dönüşerek kararlı hale gelir. Nanoparçacığın yüzeyindeki yük transfer etkileşimlerinin sonucu olarak AuNP yüzey plazmon rezonans (SPR) bandında maviye kayma gerçekleşir [76]. Nanoparçacıkların stabilizasyonunda ve yeni kromofor formlarında, aktif bir gruba sahip organik molekül ve AuNP yüzey kompleksleşmelerinin önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [77]. Geliştirilen (4-ATP-AuNP+NED) metodu AuNP'ın dahil olmadığı (4-ATP+NED) kombinasyonuna göre hassaslıkta ve doğrusallıkta daha iyi sonuçların alınmasına sebep olmuştur. RDX'in oda sıcaklığında hidroliz ürünleri, önerilen nitramin analiz prosedüründe AuNP öneminin derecesini görmek için 4-ATP ve NED ile

reaksiyona sokuldu. Bu amaçla, 10 mmol L⁻¹ 4-ATP çözeltisi 1:8 oranında pH 3 te suyla karıştırılmıştır. Yöntem kısaca şöyle özetlenebilir:

2 mL farklı konsantrasyonlarda RDX çözeltisi + 2 mL hidroliz çözeltisi (Son konsantrasyonda 1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ ve 0,04 mol L⁻¹ NaOH) (oda sıcaklığında 30 dakika bekletilir) + 0,5 mL 1 mol L⁻¹ HCl + 0,6 mL (0,1 mL'lik parçalar halinde) 5 mol L⁻¹ HCl + 1 mL 4-ATP + 1 mL H₃PO₄ + 0,5 mL NED

Yukarıdaki prosedür uygulanarak aşağıdaki şekilde absorbansa karşı RDX konsantrasyonları grafiği elde edilmiştir.



Şekil 5.2: 13,2-23,7 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında A₅₆₅'te AuNP içermeyen (4-ATP+NED) prosedürü ile çizilen çalışma eğrisi.

Şekil 5.2 göstermektedir ki, 565 nm'deki absorbans artışları nitramin konsantrasyonlarıyla lineer değildir ve AuNP varlığındaki hassasiyet çok daha düşüktür. Diğer taraftan, geliştirilen (Au-4-ATP+NED) prosedürü 2,6-13,2 mg L⁻¹ RDX konsantrasyon aralığında lineer cevaplar vermektedir ve AuNP yüzey plazmon rezonansları ile üretilen azo-boya arasındaki ekstra yük transfer etkileşimleri hassasiyetin artmasına sebep olmuştur. Bu yüzden, geliştirilen metodun (AuNP-4-ATP+NED), AuNP içermeyen ikili (4-ATP+NED) kombinasyonundan daha iyi görülmektedir, çünkü nitramin konsantrasyonuna bağlı olarak hassasiyette ve doğrusalılıkta artışlara sebep olmuştur.

Hidroliz koşullarının belirlenmesi için çeşitli konsantrasyonlardaki NaOH-Na₂CO₃ baz karışımları, sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiştir. RDX için yapılan denemeler sonucunda 1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ + 0,04 mol L⁻¹ NaOH baz karışımının 30 dakika için ideal olduğu belirlenirken bu koşullarda HMX için yeterli sinyal alınmadığı görülmüştür. Bundan dolayı HMX için hidroliz, aynı baz karışımı ve sürede 60°C’de gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber RDX 60°C’de de çalışılmış, olası RDX/HMX karışımları için kullanılmıştır. AuNP’ların modifikasyon koşulları için farklı 4-ATP konsantrasyonları değişen sıcaklıklarla denenmiştir. Aynı zamanda modifikasyon sonrasında nanoparçacıkların kararlı hale gelmesi için 2 günlük bir süre geçmesi gerektiği belirlenmiştir. Sonuç olarak 10 mmol L⁻¹ 4-ATP ile 60°C’de modifiye edilen nanoparçacıkların oda şartlarında 2 günde kararlı hale gelmesinden sonra 2 gün süreyle kullanılabilirlerine karar verilmiştir.

Optimum deney şartlarında RDX ve HMX’in oda koşullarında ve 60°C’de yapılan kalibrasyon çalışmalarında oldukça lineer sonuçlar elde edilmiştir (r=0,999). LOD değerleri RDX için oda koşulları ve 60°C’de sırasıyla 0,55 ve 0,2 mg L⁻¹ iken HMX için ise 0,24 mg L⁻¹’dir. LOQ değerleri ise aynı sırayla 1,83, 0,67 ve 0,8 mg L⁻¹’dir. Hoffsommer ve diğ. [78], bazik ortamda RDX bozunmasının, ilk olarak pentahidro-3,5-dinitro-1,3,5-triazasikloheks-1-en oluşturmak için tek bir denitrasyon basamağıyla başladığını ve daha sonra hidroliz olarak hızla halka bölünmesi ve ayrışmasıyla devam ettiğini bildirmişlerdir. HMX ile birkaç çalışma yapıldığı halde, HMX’in, RDX’den bazik koşullarda daha yavaş hidroliz olarak [10,79] RDX’inkine benzer ürünlerin (NO₂⁻, N₂O, NH₃, N₂ ve HCOOH’dan oluşan) oluştuğu görülmüştür.

Alkali hidroliz koşullarında, RDX oda sıcaklığında ve 60°C’de hidroliz olurken, HMX oda sıcaklığında göz ardı edilebilir hidroliz gösterir ve sadece 60°C deki hidrolizinde kayda değer sinyaller oluşturur. Bu yüzden RDX ve HMX karışımları analizlenirken geliştirilen metot şu şekilde uygulanır; öncelikle oda sıcaklığında hidroliz gerçekleştirilir ve RDX bileşeninin konsantrasyonu ilgili kalibrasyon doğrusundan bulunur ve daha sonra absorbansların toplamsallığından faydalanarak 60°C’deki hidrolizde 565 nm’deki toplam absorbanstan RDX’in absorbanası çıkarılır ve ilgili kalibrasyon denkleminde HMX’in konsantrasyonu bulunur.

RDX ve HMX patlayıcı karışımlarının ayırımları için bu maddelerin farklı bozunma kinetiklerinden ve 60°C de verdikleri absorbanların toplamsallığından faydalanılmıştır. 1:10 ve 10:1 (w/w) değişen aralıktaki RDX/HMX karışımları analizlenmiştir ve A₅₆₅'te elde edilen değerler ile her bir bileşen için beklenen değerler Tablo 4.1 ve 4.2'de gösterilmiştir. Tablo 4.1'deki sonuçlar göstermektedir ki RDX'in yanındaki yüksek konsantrasyon oranları (10:1) hariç, HMX oda sıcaklığındaki hidroliz sonrası göz ardı edilebilir absorbanlar vermektedir ve RDX bu koşullarda tek başına HMX katkısı olmadan tayin edilebilir. Diğer taraftan 60°C'deki hidroliz sonrası RDX ve HMX'ten oluşan absorbanlar toplamsaldır ve geri kazanımlar 97,6-109,3 aralığında değişmektedir (Tablo 4.2). Toprak ve yersularında bulunan genel iyonlar 10 kat (Ca²⁺, Mg²⁺) ve 50 (K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻) kat olacak şekilde 30 mg L⁻¹ konsantrasyondaki RDX yanında incelendiğinde geri kazanımlar (%96-99) Mg²⁺ haricinde (%62) etkilenmemektedir. 15 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki HMX için aynı oranlardaki iyonlar incelendiğinde geri kazanımların gene etkilenmediği (%96-102) görülmüştür. Mg²⁺'nin bozucu etkisi RDX'in topraktan aseton ekstraksiyonuyla giderilmiştir. Nitramin enerjetik malzemeler ile kirletilmiş topraktan aseton ile ekstrakte edilen karışımlardaki RDX geliştirilen metot ile % 97±5 ve HMX % 92±4 bulunurken, HPLC ile RDX % 96±4 ve HMX % 93±3 bulunmuştur. Tablo 4.4'teki sonuçlar göstermektedirki doğruluk ve kesinlik için uygulanan t- ve F- testlerinde farklılık yoktur. t- ve F- testleri için sonuçlar sırasıyla sadece RDX için % 95 ve %99, sadece HMX için her iki test % 95, karışımlardaki RDX ve HMX'in her ikisi için de %95 bulunmuştur.

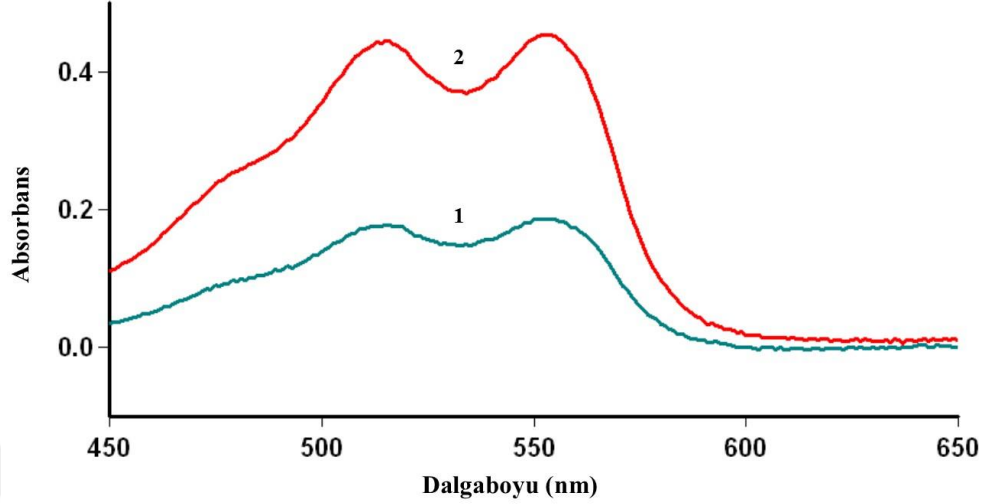
5.2. PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK MATERYALLERİN MAGNETİT NANOPARÇACIKLAR KATALİZÖRLÜĞÜ İLE TAYİNİ

Teröristler tarafından kolaylıkla tedarik edilen maddelerden basitçe sentezlenebilen ve yaygın olarak kullanılan peroksit temelli patlayıcı triaseton triperoksit (TATP) hidroliz edilerek bozundulmuş, nanoparçacık esaslı bir yöntemle parçalanmış, tayini gerçekleştirilmiş ve buna bağlı bir sensör geliştirilmiştir. Gerek peroksit temelli patlayıcılardan açığa çıkan H₂O₂'in Fe₃O₄ nanoparçacıklar katalizörlüğünde Fenton tipi bir reaksiyonla bozundurulması, gerekse ortaya çıkan reaktif türlerin p-fenilendiamin türü reaktiften p-kinon-imin türü katyonik bir yükseltgeme ürünü oluşturarak bunun bir katyon değiştirici membranda tutulması suretiyle kolorimetrik bir sensör geliştirilmesi,

çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar ve geliştirilen yöntem TÜBİTAK tarafından 114Z131 numaralı proje ile desteklenmiştir. Literatürde TATP analizi için pek çok karmaşık teknik vardır, fakat saha analizleri için metotlar sınırlıdır. Bu metotlardan bazıları patentli ve bazıları da yüksek maliyetli ve kolayca inhibe olabilen peroksidaz enzimlerini gerektirmektedirler. Peroksit patlayıcılardan elde edilen hidrojen peroksitin optik (kolorimetrik ve fluorometrik) tayini için bazı araştırmacılar peroksidaz temelli metotlara odaklanmışlardır fakat bu metotlar birçok bozucu etkiye ve yalancı substrattan dolayı enzim zehirlenmelerine oldukça açıktır [22]. Bu yüzden peroksit patlayıcılar için nanomateryal temelli bir bozundurma ve optik tayininin kombinasyonu ile saha analizine uygun basit, ucuz ve hassas bir metot geliştirilebileceği düşünülmüştür. İlk olarak Gao ve diğ. [23] magnetit nanoparçacıkların doğal peroksidazlarınkine benzer şekilde gerçek enzim taklidi aktivitelerinin bulunduğunu keşfetmişlerdir ki bu enzimler çevre uygulamalarında organik materyallerin yükseltgenmesinde veya tayin sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu keşiften sonra birçok kolorimetrik [22, 24, 25] ve fluorometrik [26] metot hidrojen peroksit tayini için geliştirilmiştir ve Fe₃O₄ MNPs organik kirliliklerin ortadan kaldırılmasında kullanılmıştır [27, 28]. Fe₃O₄ MNPs'in peroksidaz benzer aktiviteleri yapısal olarak Fenton reaktifine benzemesinden (Fe²⁺/Fe³⁺ çözeltisi) kaynaklanmaktadır [23]. Bu bakımdan TATP'nin asit hidrolizi, açığa çıkan hidrojen peroksidin Fe₃O₄ MNPs katalizörlüğünde parçalanması ve son olarak p-fenilendiamin temelli (DMPD) reaktif ile renkli p-kinon-imin yükseltgenmiş ürününü (DMPD⁺ radikali) üretmek amaçlanmıştır. Böylece spektrofotometrik tayin yapılabilmiş ve buna bağlı olarak TATP'nin saha analizi için hızlı, seçici ve hassas moleküler spektroskopik sensör geliştirilmiştir.

Şekil 5.3, DMPD-TATP-Fe₃O₄ MNPs ve DMPD-TATP (40 mg L⁻¹ TATP için) sistemlerini kıyaslamaktadır. Görülmektedir ki TATP'den üretilen H₂O₂ aslında DMPD'yi yükseltgemektedir (Şekil 5.3, spektrum 1) ki buda TATP kalıntılarının doğrudan sahada kriminolojik tayini için bir avantajdır, fakat bu yükseltgenme Fe₃O₄ MNPs'ler varlığında bu nanoparçacıkların peroksidaz benzeri aktivite göstermelerinden dolayı oldukça kuvvetlenmektedir (Şekil 5.3, spektrum 2). Şekil 5.3'deki iki spektrumda benzer karakterdedir. Her iki durumda da kromofor benzerliğin DMPD⁺ kationundan kaynaklığını göstermektedir, fakat nanoparçacıklar güçlü bir şekilde sinyalin artışı sağlamışlardır. DMPD⁺ radikalinin 554 nm ve 515 nm de iki absorpsiyon maksimumu

olmasına rağmen daha yüksek dalga boyunda 554 nm deki maksimum tüm ölçümlerde kullanılmıştır [24].



Şekil 5.3: (1) DMPD-TATP ve (2) DMPD-TATP-Fe₃O₄ MNPs sistemlerinin çözelti fazı absorpsiyon spektrumları.

Optimum deney koşullarının belirlenmesi için pH, DMPD ve Fe₃O₄ MNPs derişimleri ve reaksiyon süresi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarla en uygun pH'ın 3,6 (Şekil 4.5), DMPD ve Fe₃O₄ MNPs derişimlerinin sırasıyla 5×10^{-3} mol L⁻¹ (Şekil 4.6) ve 100 mg L⁻¹ (Şekil 4.7) ve reaksiyon süresinin 30 dakika (Şekil 4.8) olduğu bulunmuştur. Literatürde reaktif oksijen türlerinin DMPD ile tayininde genellikle pH 5-6 aralığı kullanılmıştır. Fakat Fe₃O₄ nanoparçacıkları, DMPD ile birlikte bu çalışmada katalizör olarak kullanıldığından, katalizörü deaktif etmeden Fe(III) hidrolizini bastırmak için pH 3-4 aralığında (pH 3,6 ya optimize edilmiştir) seçilmiştir. Çalışma pH'ı optimize edilirken Fe₃O₄ nanoparçacıkların kararlılığına ve çözünürlüğüne, ayrıca DMPD sensörünün kolorimetrik cevabına dikkat edilmiştir. Tombacz ve arkadaşları tarafından 1 mmol L⁻¹ HCl çözeltisinde hazırlanan magnetit nanoparçacıkların pH 3'te yavaş yavaş Fe (III) açığa çıkartarak çözündüğünü, pozitif yüklü parçacıkların klorür iyonlarıyla etkileşime girdiğini göstermişlerdir. Oluşan polimerik türler, magnetitten farklı morfolojiye sahip akagenit tabakaları oluşturan daha büyük parçacıklara adsorbe olabilir veya magnetit, pH 4'te demirli iyonlar salmak suretiyle maghema haline dönüşebilir [81,82]. Ayrıca, Fe₃O₄'ün çözünürlüğünün, pH'ın 4'ün altına düşmesi ile hızla arttığı ve pH ile çözülme oranının 3-4 arasında maksimum olduğu rapor edilmiştir [82]. Dahası, magnetitin ortalama parçacık boyutu, pH 3,2'nin altına büyük ölçüde azalır [83]. DMPD-kinondan

kaynaklanan absorpsiyon (yani DMPD ile tayindeki kromofor tür) pH 4'ün altında hızla azalır. Bu bilgiler ve sonuçlar neticesinde çalışma pH'sı 3,6 olarak optimize edilmiştir.

Optimum deney koşullarında hem çözelti fazı için hem de nafyon membranda oldukça lineer sonuçlar elde edilmiştir ($r = 0,999$). Çözelti fazı için molar absorpsiyon katsayısı, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $\epsilon = (2,11 \pm 1,07) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (çözelti fazında yapılan okumalar için küvet ışın yolu 1 cm'dir), $\text{LOD} = 0,47 \text{ mg L}^{-1}$ ve $\text{LOQ} = 1,57 \text{ mg L}^{-1}$ ve nafyon membran için katsayısı $\epsilon = (15,15 \pm 0,09) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Nafyon membranda yapılan okumalarda kullanılan küvetin kalınlığı 0,1 cm'dir), $\text{LOD} = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{LOQ} = 0,33 \text{ mg L}^{-1}$ 'dir. Sensör temelli metotta hassasiyetteki artış (buda çözelti temelli metoda kıyasla daha düşük LOD ve LOQ değerleri olarak yansımaktadır) nafyon membranla oluşturulan doğru denklemi kayıplarının çözelti fazında oluşturulana göre daha düşük olmasındandır, çünkü çözelti fazındaki renkli ürünler homojen olarak Nafyon membran üzerine toplanmaktadır (Şekil 4.10). Buda molar absorpsiyon katsayısının artışı sağlamıştır.

TATP'nin yanında 10 kat orandaki TNT, RDX ve PETN gibi nitro patlayıcılar geliştirilen metotta ikili ve üçlü karışımlar halinde iken bozucu etki göstermemektedir. Geri kazanımlar çözelti fazı için % 94-105, Nafyon membran için % 96-101 aralığındadır (Tablo 4.5). Yüz kat oranında toprak ve yeraltı suları iyonları (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi) TATP'nin yanında bulunsalar dahi çözelti fazında (% 96-104) ve nafyon membranda (% 97-108) geri kazanımları etkilememektedirler (Tablo 4.6). Geliştirilen metot el bagajında bulunabilecek sodyum perkarbonat ve perborat temelli ağartıcı bileşenleri içeren ev tipi deterjan, tatlandırıcı, şeker, asetilsalisilik asit (aspirin) ve parasetamol-kafein temelli analjezik ilaçlar gibi çeşitli maddelere yanıt vermemektedir. Diğer taraftan, TATP kamuflaj olarak kullanılabilen ev tipi deterjan (çözelti ve nafyon membran için sırasıyla %93 ve %109) ve tatlandırıcıdan (çözelti ve nafyon membran için sırasıyla %90 ve %97'dir) kantitatif olarak geri kazanılabilmektedir. Geliştirilen metot, TATP ile kirletilmiş toprak örnekleri kullanılarak çözelti fazında ve Nafyon membranda yapılan okumaların sonuçları referans GC-MS metoduna [70] göre valide edilmiştir. Güvenilirlik düzeyi çözelti fazında hem t- hem de F- testi için %95 iken Nafyon membran ise sırasıyla %95 ve %99'dur. Hem nafyon membran hem de Fe_3O_4 MNPs'ler tekrar kullanılabilir; ek olarak, peroksidazın tersine, MNPs reaksiyonlarının

istendiği zaman durdurulabilmesi için manyetik olarak ortamdan toplanabilir. Bu avantajları yüzünden, geliştirilen metodun analiz başına maliyeti oldukça düşüktür ve sahada yüksek miktarlarda analiz yapılmasına olanak sağlar. Bunlara ek olarak, geliştirilen metotta elde edilen LOD değerleri saha analizleri için oldukça uygundur ve sonuçlar GC-MS'e karşı valide edilmiştir. Magnetit nanoparçacıkların ve DMPD membran sensor kombinasyonu kesinlik, hassaslık ve seçicilik açısından TATP'nin analizi için uygun bir metod geliştirilmesini sağlamıştır ki buda otomatik ve saha analizleri için uygundur. Bu membran, zelti temelli ölçümlere göre hassasiyeti ve kesinliği arttırmıştır ve toplum güvenliği için antiterr aktivitelere potansiyel kullanımı bulacağına inanılmaktadır. Bundan dolayı geliştirilen metod saha analizleri için daha uygun hale getirilerek peroksit temelli patlayıcıların analizi için çanta tipi kit haline dönüştürülebilir ve patent alınarak ticari getiri sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Davis, T., 1941, *The Chemistry of Powder and Explosives*, John Wiley and Sons, New York.
- [2]. Kulisch, W., Freudenstein, R., Ruiz, A., Valsesia, A., Sirghi, L., Ponti, J., Colpo, P., Rossi, F., 2009, *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications: A Brief Introduction*, Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, In: Reithmaier, J. (ed.), Chapter 1, Springer, Hollanda, ISBN: 978-1-4020-9916-8, 3-34.
- [3]. Dobratz, B. M., 1981, *LLNL Explosives Handbook; Technical Report UCRL-52997*, Lawrence Livermore National Laboratory, USA.
- [4]. Groom, C. A., Beaudet, S., Halasz, A., Paquet, L., Hawari, J. J., 2001, Detection of the cyclic nitramine explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazine (HMX) and their degradation products in soil environments, *Journal of Chromatography A*, 909 (1), 53–60.
- [5]. Bachmann, W. E., Horton, W. J., Jenner, E. L., MacNaughton, N. W., Scot, L. B., 1951, Cyclic and linear nitramines formed by nitrolysis of hexamine, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 2769–2773.
- [6]. Walsh, M.E., Jenkins, T.F., Schnitker, P.S., Elwell, J.W., Stutz, M.H., 1993, *U.S. Army Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 93-5*, CRREL: Hanover, NH.
- [7]. Jenkins, T. F., Walsh, M. E., 1992, Development of field screening methods for TNT, 2,4-DNT and RDX in soil, *Talanta*, 39 (4), 419-428.
- [8]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2008, Spectrophotometric determination of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in explosive mixtures and residues with the Berthelot reaction, *Analytica Chimica Acta*, 612 (1), 53–64.
- [9]. Riskin, M., Tel-Vered, R., Willner, I., 2010, Imprinted Au-nanoparticle composites for the ultrasensitive surface plasmon resonance detection of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), *Advanced Materials*, 22 (12), 1387– 1391.
- [10]. Heilmann, H. M., Wiesmann, U., Stenstrom, M. K., 1996, Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of High Explosives RDX and HMX in Aqueous Solution and Adsorbed to Activated Carbon, *Environmental Science and Technology*, 30 (5), 1485–1492.
- [11]. Heilmann, H. M., Stenstrom, M. K., Hesselmann, R. P. X., Wiesmann, U., 1994, Kinetics of the aqueous alkaline homogeneous hydrolysis of high explosive 1,3,5,7-

- tetraaza-1,3,5,7-tetranitrocyclooctane (HMX), *Water Science and Technology*, 30 (3), 53–61.
- [12]. Daniel, W. L., Han, M. S., Lee, J.-S., Mirkin, C. A., 2009, Colorimetric Nitrite and Nitrate Detection with Gold Nanoparticle Probes and Kinetic End Points, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (18), 6362–6363.
- [13]. Xiao, N., Yu, C., 2010, Rapid-Response and Highly Sensitive Noncross-Linking Colorimetric Nitrite Sensor Using 4-Aminothiophenol Modified Gold Nanorods, *Analytical Chemistry*, 82 (9), 3659–3663.
- [14]. Wolffenstein, R., 1895, Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aceton und Mesityloxyd, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 28, 2265-2269.
- [15]. Dubnikova, F., Kosloff, R., Almog, J., Zeiri, Y., Boese, R., Itzhaky, H., Alt, A., Keinan, E. J., 2005, Decomposition of triacetone triperoxide is an entropic explosion, *Journal of the American Chemical*, 127 (4), 1146-1159.
- [16]. Marshall, M., Oxley, J. C., 2009, *Explosives: The Threats and the Materials*, Aspects of Explosives Detection, In: Marshall, M., Oxley J. C., Chapter 2, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 9780080923147, 11-26 .
- [17]. Schulte-Ladbeck, R., Karst, U., 2003, Determination of triacetone triperoxide in ambient air, *Analytica Chimica Acta*, 482 (2), 183-188.
- [18]. Parajuli, S., Miao, W. J., 2013, Sensitive Determination of Triacetone Triperoxide Explosives Using Electrogenerated Chemiluminescence, *Analytical Chemistry*, 85 (16), 8008-8015.
- [19]. Burks, R. M., Hage, D. S., 2009, Current trends in the detection of peroxide-based explosives, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395 (2), 301-313.
- [20]. Kende, A., Lebics, F., Eke, Z., Torkos, K., 2008, Trace level triacetone-triperoxide identification with SPME–GC-MS in model systems, *Microchimica Acta*, 163 (3), 335-338.
- [21]. Peters, K. L., Corbin, I., Kaufman, L. M., Zreibe, K., Blanes, L., McCord, B. R., 2015, Simultaneous colorimetric detection of improvised explosive compounds using microfluidic paper-based analytical devices (μ PADS), *Analytical Methods*, 7, 63-70.
- [22]. Wei, H., Wang, E., 2008, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H₂O₂ and glucose detection, *Analytical Chemistry*, 80 (6), 2250-2254.
- [23]. Gao, L., Zhuang, J., Nie, L., Zhang, J., Zhang, Y., Gu, N., Wang, T., Feng, J., Yang, D., Perrett, S., Yan, X., 2007, Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, *Nature Nanotechnology*, 2, 577-583.

- [24]. Chang, Q., Deng, K. J., Zhu, L. H., Jiang, G. D., Yu, C., Tang, H. Q., 2009, Determination of hydrogen peroxide with the aid of peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as the catalyst, *Microchimica Acta*, 165, 299-305.
- [25]. Zhuang, J., Zhang, J. B., Gao, L. Z., Zhang, Y., Gu, N., Feng, J., Yang, D. L., Yan, X. Y., 2008, A novel application of iron oxide nanoparticles for detection of hydrogen peroxide in acid rain, *Materials Letters*, 62 (24), 3972-3974.
- [26]. Gao, Y., Wang, G., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X., 2011, Fluorometric method for the determination of hydrogen peroxide and glucose with Fe₃O₄ as catalyst, *Talanta*, 85 (2), 1075-1080.
- [27]. Wang, N., Zhu, L., Wang, D., Wang, M., Lin, Z., Tang, H., 2010, Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17 (3), 526-533.
- [28]. Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi, Y., Cai, Y., Jiang, G. 2009, Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 560-566.
- [29]. Urbanski, T., 1964, *Chemistry and Tecnology of Explosives – Volume I*, PWN-Polish Scientific Publishers, Warszawa.
- [30]. Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., 2002, *Explosives*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-60051-5
- [31]. Oxley, J., Smith, J., 2006, Detection and disposal of improvised explosives, NATO Security Through Science Series, Springer, Netherlands, ISBN: 978-1-4020-4885-2, 113-121.
- [32]. Bandyopadhyay, A.K., 2008, *Nano Materials*, New Age International (P) Limited, Publishers, New Delhi, ISBN: 81-224-2321-3
- [33]. Valentini F., Palleschi G., 2008, Nanomaterials and Analytical Chemistry, *Analytical Letters*, 41 (4), 479–520.
- [34]. Katz, E., Willner, I., 2004, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6042–6108.
- [35]. Xia, Y., Halas, N. J., 2005, Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures, *MRS Bulletin*, 30 (5), 338-347.
- [36]. Eustis, S., El-Sayed, M. A., 2006, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, 35, 209–217.

- [37]. Mie, G., 1908, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Annalen der Physik*, 25 (3), 377-445.
- [38]. Kreibig, U., Volmer, M., 1995, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin.
- [39]. Siegel, J., Kvitek, O., Ulbrich, P., Kolska, Z., Slepicka, P., Svorcik, V., 2012, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials Letters*, 89, 47–50.
- [40]. Kelly, L. K., Coronado, E., Zhao, L., Schatz, G. C., 2003, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (3), 668-677.
- [41]. El-Sayed, M., Link, S., 2000, Shape and size dependence of radiative, nonradiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (3), 409-453.
- [42]. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951, Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55–74.
- [43]. Frens, G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature*, 241, 20–22.
- [44]. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R. J., 1994, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a twophase liquid-liquidsystem, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 801-802.
- [45]. Daniel, M.C., Astruc, D., 2004, Gold Nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104 (1), 293–346.
- [46]. Bergemann, C., Müller-Schulte, D., Oster J., Brassard L. à, Lübbe A.S., 1999, Magnetic ion-exchange nano- and microparticles for medical, biochemical and molecular biological applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 194, 45–52 ().
- [47]. Safarik, I., Safarikova M., 2004, Magnetic techniques for the isolation and purification of proteins and peptides. *Biomagnetic Research and Technology*, 2, 7.
- [48]. Morishita, N., Nakagami, H., Morishita, R., Takeda, S., Mishima, F., Terazono, B., Nishijima, S., Kaneda, Y., Tanaka, N., 2005, MNPs with surface modification enhanced gene delivery of HVJ-E vector, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 334 (4), 1121–1126.
- [49]. Ito, A., Hibino, E., Kobayashi, C., Terasaki, H., Kagami, H., Ueda, M., Kobayashi, T., Honda, H., 2005, Construction and delivery of tissue-engineered human retinal pigment epithelial cell sheets using magnetite nanoparticles and magnetic force, *Tissue Engineering*, 11 (3-4), 489–496.

- [50]. Brähler, M., Georgieva, R., Buske, N., Müller, A., Müller, S., Pinkernelle, J., Teichgräber, U., Voigt, A., Bäuml, H., 2006, Magnetite-loaded carrier erythrocytes as contrast agents for magnetic resonance imaging, *Nano Letters*, 6 (11), 2505–2509.
- [51]. Chemla, Y. R., Grossman, H. L., Poon, Y., McDermott, R., Stevens, R., Alper, M. D., Clarke, J., 2000, Ultrasensitive magnetic biosensor for homogeneous immunoassay, *PNAS*, 97 (26), 14268–14272.
- [52]. Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A., Sershen, S. R., Rivera, B., Price, R. E., Hazle, J. D., Halas, N. J., West, J.L., 2003, Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *PNAS*, 100 (23), 13549–13554.
- [53]. Yoon, T. J., Lee, W., Oh, Y.-S., Lee, J.-K., 2003, MNPs as a catalyst vehicle for simple and easy recycling, *New Journal of Chemistry*, 27, 227–22.
- [54]. Tsang, S. C., Caps, V., Paraskevas, I., Chadwick, D., Thompsett, D., 2004, Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (42), 5645–5649.
- [55]. Yang, H. H., Zhang, S. Q., Chen, X. L., Zhuang, Z. X., Xu, J. G., Wang X. R., 2004, Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations, *Analytical Chemistry*, 76 (5), 1316–1321.
- [56]. Jun, C. H., Park, Y. J., Yeon, Y. R., Choi, J., Lee, W., Ko, S., Cheon J., 2006, Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom, *Chemical Communications*, 1619–1621.
- [57]. Henriksen, A., Smith, A. T., Gajhede, M., 1999, The structures of the horseradish peroxidase C-ferulic acid complex and the ternary complex with cyanide suggest how peroxidases oxidize small phenolic substrates, *Journal of Biological Chemistry*, 274 (49), 35005–35011.
- [58]. Mathy-Hartert, M., Bourgeois, E., Grulke S., Deby-Dupont, G., Caudron, I., Deby C., Lamy, M., Sertheyn, D., 1998, Purification of myeloperoxidase from equine polymorphonuclear leucocytes, *Canadian Journal of Veterinary Research*, 62 (2), 127–132.
- [59]. Majewski, P., Thierry, B., 2007, Functionalized Magnetite Nanoparticles-Synthesis, Properties, and Bio-Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32 (3-4), 203-215.
- [60] Arda, A., 2009, *Aromatik Nitro ve Amin Bileşikleri için Moleküler Spektroskopik Tayin Yöntemlerinin Geliştirilmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi
- [61] Eren, Ş., 2010, *Aseton Peroksit Tipi Patlayıcıların Tayininde Yeni Bir Spektrofotometrik Yöntem Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.

- [62]. EPA Method 8330B, 2006, *Nitroaromatics, Nitramines, and Nitrate Esters by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8330b.pdf>, [Ziyaret tarihi: 26.03.2017]
- [63]. Krawczyk, T., Baj, S., 2014, Review: Advances in the Determination of Peroxides by Optical and Spectroscopic Methods, *Analytical Letters*, 47 (13), 2129-2147.
- [64]. Schulte-Ladbeck, R., Vogel, M., Karst, U., 2006, Recent methods for the determination of peroxide-based explosives, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 559-565.
- [65]. Griess, J.P., 1864, On a new series of bodies in which nitrogen is substituted for hydrogen, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 154, 667–731.
- [66]. Yasuda, S. K., 1970, Identification and determination of impurities in pentaerythritol tetranitrate, *Journal of Chromatography A*, 51, 253-260.
- [67]. Basch, A., Margalit, Y., Abramovich-Bar S., Bamberger, Y. Daphna, D., Tamiri, T., Zitrin S., 1986, Decomposition products of PETN in post-explosion analysis, *Journal of Energetic Materials*, 4 (1-4), 77-91.
- [68]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2008, Spectrophotometric determination of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) in explosive mixtures and residues with the Berthelot reaction, *Analytica Chimica Acta*, 612 (1), 53-64.
- [69]. 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*, 85 (4), 2226-2232
- [70]. 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.
- [71]. He, Y., Wang, L., 2017, Base-driven sunlight oxidation of silver nanoprisms for label-free visual colorimetric detection of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine explosive, *Journal of Hazardous Materials*, 329, 249-254.
- [72]. Li, X., Zhang, Z., Tao, L., 2013, A novel microarray chemiluminescence method based on chromium oxide nanoparticles catalysis for indirect determination of the explosive triacetone triperoxide at the scene, *Analyst*, 138, 1596-1600.
- [73]. Üzer, A., Durmazel, S., Erçağ, E., Apak, R., 2017, Determination of hydrogen peroxide and triacetone triperoxide (TATP) with a silver nanoparticles—based turn-on colorimetric sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 247, 98-107.
- [74]. Bongiovanni, R., Podolak G. E., Clark L. D., Scarborough D. T., 1984, Analysis of Trace Amounts of Six Selected Poly-Nitro Compounds in Soils, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45 (4), 222-226.

- [75]. Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2004, Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, 505 (1), 83-93.
- [76]. Haes, A. J., Van Duyne, R. P., 2002, A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles, *Journal of The American Chemical Society*, 125 (35), 10596-10604.
- [77]. George, T. K., Zajicek, J., Kamat, P. V., 2002, Surface Binding Properties of Tetraoctylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 18 (9), 3722-3727.
- [78]. Hoffsommer, J. C., Kubose, D. A., Glover, D. J., 1977, Kinetic isotope effects and intermediate formation for the aqueous alkaline homogeneous hydrolysis of 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane (RDX), *The Journal of Physical Chemistry*, 81 (5), 380-385.
- [79]. Croce, M., Okamoto, Y., 1979, Cationic micellar catalysis of the aqueous alkaline hydrolyses of 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane and 1,3,5,7-tetraaza-1,3,5,7-tetranitrocyclooctane, *The Journal of Organic Chemistry*, 44 (13), 2100-2103.
- [80]. Miller, J. C., Miller, J. N., 1993, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, New York.
- [81]. Tombacz, E., Illes, E., Majzik A., Hajdu, A., Rideg, N., Szekeres, M., 2007, Ageing in the inorganic nanoworld: Example of magnetite nanoparticles in aqueous Medium, *Croatica Chimica Acta*, 80 (3-4), 503-515.
- [82]. Sun, Z.-X., Su, F.-W., Forsling, W., Samskog, P.-O. J., 1998, Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 197 (1), 151-159.
- [83]. Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P., Philip J., Raj, B., 2007, Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 103 (1), 168-175.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ziya Can
Doğum Yeri	Bakırköy
Doğum Tarihi	07.10.1986
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0530 112 34 96
E-Posta Adresi	ziya.can@istanbul.edu.tr
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	07.07.2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	05.06.2011

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.

Makale ve Bildiriler	
Makaleler	
[1]. Can, Z., Arda, A., Türkekul, K., Erçağ, E., Apak, R., 2015, Determination of triacetone triperoxide with a N,N-Dimethyl-p-phenylenediamine sensor on nafion using Fe ₃ O ₄ Magnetic Nanoparticles, <i>Analytical Chemistry</i> , 87, 9589-9594.	

- [2]. Arda, 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.

Bildiriler

- [1]. Erçağ, E., Can, Z., Arda, A., Türkekul, K., Apak, R., 2015, Triaseton triperoksit (TATP)'in Fe_3O_4 nanopartiküller katalizörlüğünde polimerik optik sensör ile tayini, 14. USK, Elazığ, 29-31 Mayıs 2015, 146.
- [2]. Can, Z., Türkekul, K., Arda, A., Erçağ, E., Apak, R., 2015, Aseton peroksit temelli enerjistik maddenin hidroliz, magnetit nano-partiküller ile bozundurulma ve p-fenilendiamin ile kolorimetrik tayini, 14. USK, Elazığ, 29-31 Mayıs 2015, 131.
- [3]. Can, Z., Arda, A., Erçağ, E., Apak, R., 2014, Nitramin enerjistik materyallerin belirlenmesi için 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanopartikül temelli kolorimetrik sensör, III. Eser Analiz Çalıştayı, Tokat, 15-18 Mayıs 2014, 21.