



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

***Pentaeritritol Tetranitrat (PETN) TAYİNİ için
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ***

Uğur YALÇIN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman


Doç. Dr. Ayşem ARDA


Haziran, 2015


İSTANBUL


Bu çalışma 17/06/ 2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans 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. Erol ERÇAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof Dr. Mustafa ÖZCAN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi


Doç. Dr. Kevser SÖZGEN BAŞKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 48894 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bana her türlü konuda destek olan, tez çalışmamda beni yönlendirip bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren tez danışmanım, kıymetli hocam Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya, bilimsel desteği ve teşviği için saygıdeğer hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Erol ERÇAĞ'a, yüksek lisans çalışmalarımda bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Araş. Gör. Ziya CAN'a ve Araş. Gör. Şener SAĞLAM'a, çalışmalarım ve tezimin yazım aşamasında yardımlarıyla bana destek olan çalışma arkadaşlarım Selen DURMAZEL, Yasemin TEKDEMİR, Kader TÜRKEKUL, Neşe ULAR, Bahar GÖKDERE ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma, tüm hayatım boyunca vermiş oldukları maddi ve manevi destekle bu aşamaya gelmemde büyük emekleri olan Babam Ahmet Turan YALÇIN ve Annem Filiz YALÇIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Uğur YALÇIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. PATLAYICI MADDELER	3
2.1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması	3
2.1.1.1. Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler)	4
2.1.1.2. Yüksek Patlayıcılar (Patlayanlar)	4
2.2. BAZI YAYGIN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ... 7	
2.2.1. Askeri Patlayıcılar	7
2.2.2. Askeri Amaçlı Olarak Sıklıkla Kullanılan Bazı Patlayıcı Maddelerin Genel Özellikleri	8
2.2.2.1. PETN'in Genel Özellikleri	8
2.2.2.2. TNT'nin Genel Özellikleri	9
2.2.2.3. Tetrit'in Genel Özellikleri	11
2.2.2.4. Pikrik Asit' in Genel Özellikleri	12
2.3. NANOTEKNOLOJİ	13
2.3.1. Nanoyapılar	13
2.3.2. Soy Metal Nanoparçacıklar	14
2.3.3. Soy Metal Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR)	14
2.3.4. Altın Nanoparçacıklar	16
2.3.4.1. Altın Nanoparçacıkların Optik Özellikleri	16
2.3.4.2. Sentezi	18
2.4. LİTERATÜRDE MEVCUT PETN TAYİN YÖNTEMLERİ	18

2.4.1. Spektroskopik Yöntemler	18
2.4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ile Tayinler	18
2.4.2. Kromatografik Yöntemler.....	19
2.4.2.1. Yüksek Performans İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC) ile Tayinler.....	19
2.4.2.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler.....	20
2.4.2.3. Sıvı kromatografisi ile tayinler.....	21
2.4.2.4. Gaz Kromatografisi ile Tayinler	25
3. MALZEME VE YÖNTEM	29
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	29
3.2. KİMYASAL MADDELER	29
3.2.1.Çözeltilerin Hazırlanması	29
3.2.1.1. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşumu ve bu iyonun Griess reaktifiyle tayininde kullanılan çözeltiler	29
3.2.1.2. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşumu ve bu iyonun AuNP-4-ATP+NED reaktifiyle tayininde kullanılan çözeltiler	30
3.3. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERİN UYGULANIŞI	31
3.3.1. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşumu ve bu iyonun Griess reaktifi ile tayin edilmesi	31
3.3.1.1. Yöntemin patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı.....	31
3.3.2. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşumu ve bu iyonun AuNP-4-ATP+NED reaktifi ile tayin edilmesi	32
3.3.2.1.Yöntemin patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı.....	32
3.3.2.2. İnterfere Edici (Girişim Yapıcı) İyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi	33
3.4. PETN'İN GC-MS YÖNTEMİYLE TAYİNİ	33
4. BULGULAR	35
4.1.GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİN OPTİMİZASYONU	35
4.1.1. Griess yönteminin optimizasyonu.....	35
4.1.2. Griess analiz prosedürünün uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar	36
4.1.3. Griess yönteminin patlayıcı karışımlarına uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar	38
4.1.4. AuNP-4-ATP yönteminin optimizasyonu.....	38
4.1.5. AuNP-4-ATP analiz prosedürünün uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar.....	38
4.1.6.AuNP-4-ATP yönteminin patlayıcı karışımlarına uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar.....	40

4.1.7. Toprakta Yaygın Bulunan Anyon ve Katyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi.....	41
4.2. PETN' IN GC-MS YÖNTEMİYLE TAYİNİ	41
4.3.PETN ANALİZİNDE SPEKTROFOTOMETRİK VE GC-MS YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ T- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI.....	44
4.3.1. t- ve F- testleri için 5 Aynı Konsantrasyondaki PETN Çözeltilerine Spektroskopik Analiz Prosedürünün Uygulanması.....	44
4.3.2. t- ve F- testleri için 5 Aynı Konsantrasyondaki PETN Çözeltilerine GC-MS Analiz Metodunun Uygulanması.....	44
4.3.3. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi	45
4.3.4. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi	46
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 2.1:** Küçük parçacıkların boyut olarak karşılaştırılması13
- Şekil 2.2:** İletim bandındaki elektronlar ile ışığın etkileşiminden kaynaklanan yüzey plazmon rezonansı15
- Şekil 2.3:** Bir elektromanyetik alan etkisi altında altın nanoparçacıktaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi.16
- Şekil 2.4:** PETN ve TNT' nin kromatogramları: (a) 215 nm' de19
- Şekil 2.5:** Bulutlanma noktası ekstraksiyonundan sonra HMX (1), RDX (2), TNT (3) ve PETN (4) içeren katkılandırılmış çözeltilerinin kromatogramı. Her bir analitin derişimi 60 µg L⁻¹; % 0.15 (v/v) Triton X-114; 1.0 x 10⁻⁴ M CTAB; 0.2 M Na₂SO₄.....21
- Şekil 2.6:** PGC kolon kullanıldığı zaman organik patlayıcıların pik şekilleri ve alıkonma mekanizmaları üzerine toluenin etkisi (UV dedeksiyon 290 nm'de). (A) Su-asetonitril-metanol sistemi kullanılarak yapılan gradient elüsyon: (1) RDX, (2) PETN [A'da enjekte edilmemiştir.], (3) HMX, (4) 1,2-DNB, (5) 2,4-diamino-6-NT, (6) CL 20, (7) Tetryl, (8) 2,6-DNT, (9) 3,4-DNT, (10) 2,3-DNT, (11) 2,6-diamino-4-NT, (12) 4-amino-2,6-DNT, (13) 1,3-DNB, (14) 1,4-DNB, (15) 2,5-DNT, (16) 2,4-DNT, (17) TNT, (18) 2-amino-4,6-DNT, (19) 3,5-DNT, (20) TNB, (21) HNS [(A)'da elüe edilememiştir.]. (B) Toluene içeren mobil faz kullanarak yapılan gradient elüsyon. Numaralandırma (A) ile aynı.....24
- Şekil 2.7:** Yaygın organik patlayıcıların PGC kolon kullanıldığı zaman elde edilen LC-MS kromatogramları. (1) RDX, (2) PETN (3) HMX, (4) 1,2-DNB, (5) 2,4-diamino-6-NT, (6) CL 20, (7) Tetryl, (8) 3,4-DNT, (9) 2,3-DNT, (10) 2,6-DNT, (11) 2,6-diamino-4-NT, (12) 4-amino- 2,6-DNT, (13) 1,3-DNB, (14) 1,4-DNB, (15) 2,5-DNT, (16) 2,4-DNT, (17) TNT, (18) 2-amino- 4,6-DNT, (19) 3,5-DNT, (20) TNB, (21) HNS.....25
- Şekil 2.8:** Enstrümental analiz için örneğe uygulanabilecek ön işlem şeması.....27
- Şekil 4.1:** Farklı konsantrasyonlardaki PETN örneklerine hidroliz, indirgeme ve Griess reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen spektrumlar.....37
- Şekil 4.2:** Farklı konsantrasyonlardaki PETN örneklerine hidroliz, indirgeme ve AuNP-4-ATP+NED reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen spektrumlar.....40
- Şekil 4.3:** 10 mg L⁻¹ standart PETN örneğinin GC kromatogramı ve MS spektrumu.....43
- Şekil 5.1:** Griess reaksiyonunun oluşumu. 1: Sülfanilamid 2: N-naftiletildiamonyumklorür 3: Diazonyum katyonu 4: Azo boyar madde.49
- Şekil 5.2:** Altın nanopartikülün modifikasyonu ve NED varlığında oluşturduğu azo boyar madde.....50

Şekil 5.3: AuNP-4-ATP ve NED ile nitrit tayininin şematik gösterimi.	51
Şekil 5.4: TNT'nin NaOH ile Meisenheimer anyon formuna dönüşmesi.	52

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri.	6
Tablo 2.2: PETN'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.	8
Tablo 2.3: PETN' in yaygın olarak bulunduğu bileşimler.	9
Tablo 2.4: TNT' nin kimyasal özellikleri.	11
Tablo 2.5: Tetril'in kimyasal özellikleri.	12
Tablo 2.6: PGC kolonda tüm izomerlerin ayrılmasında kullanılan gradient sistem.	23
Tablo 2.7: PGC kolonda hızlı analiz gradient koşulları.	23
Tablo 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki PETN'in hidroliz, indirgeme ve Griess yönteminin uygulanması sonucunda çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanslar.	36
Tablo 4.2: PETN' in TNT ve pikrik asit ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanslar ve % geri kazanımlar.	38
Tablo 4.3: AuNP-4-ATP yöntemiyle PETN çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanslar.	39
Tablo 4.4: PETN' in TNT, pikrik asit ve tetril ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanslar ve % geri kazanımlar.	40
Tablo 4.5: PETN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların(1 kat) etkilerinin incelenmesi.	41
Tablo 4.6: PETN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların(10 kat) etkilerinin incelenmesi.	41
Tablo 4.7: PETN'in GC-MS yöntemiyle tayininde elde edilen pik alanları.	42
Tablo 4.8: 30 mg L ⁻¹ konsantrasyondaki PETN çözeltilerinin absorbansları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar.	44
Tablo 4.9: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan GC-MS çalışma verileri.	45
Tablo 4.10: PETN tayininde kullanılan spektrofotometrik ve GC-MS yöntemlerinin istatistiksel olarak kıyaslanması.	46

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
ϵ	:Molar absorplama katsayısı
Kısaltmalar	Açıklama
Ac	:Aseton
ANFO	:Amonyum nitrat/fuel oil
APCI	:Atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma
ATP	:Aminotiyofenol
AuNP	:Altın nanoparçacık
AuNP-4-ATP	:Aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoparçacık
CTAB	:Setil trimetil amonyum bromür
DMSO	:Dimetil sülfoksit
EGDN	:Etilenglikol dinitrat
GC-MS	:Gaz kromatografisi- Kütle Spektrometresi
HMX	:1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan
HPLC	:Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPTLC	:Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi
LC	:Sıvı kromatografisi
LOD	:Dedeksiyon limiti(Limit of Dedection)
LOQ	:Tayin limiti (Limit Of Quantitation)
MS	:Kütle spektrometresi
NC	:Nitroselüloz
NED	:N-(1- Naftil) etilendiamin dihidroklorür
NG	:Nitrogliserin
NP	:Nanoparçacık
PETN	:Pentaeritritol tetranitrat
Pikrik Asit	:2,4,6-trinitrofenol
RDX	:1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (heksagen)
SEMTEX1-A	:% 83,5 PETN içeren patlayıcı karışımı
SP	:Yüzey plazmonu
SPR	:Yüzey plazmon rezonansı
TATP	:Triaseton triperoksit
Tetril	:2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin
TNT	:Trinitrotoluen
UV	:Ultraviolet (Morötesi)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pentaeritritol Tetranitrat (PETN) TAYİNİ için SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Uğur YALÇIN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşem ARDA

Son zamanlarda kullanılan patlayıcı malzemelerin sayısı ve biçimi, özellikleri üzerinde daha temel çalışmaları gerektirmiştir. PETN gibi uçucu olmayan patlayıcılardan eser miktarda içeren örneklerin ısıtılmasıyla bunların buhar basıncını artırarak tespit edilebilir hale getirme olasılığı ortaya çıkmıştır. Sabit laboratuvarlarda nitroaromatik ve nitramin tipi patlayıcıların tayininde kütle spektrometrik (MS) dedektörle donanmış gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve iyon mobilite spektrometrisi (IMS) gibi karmaşık aletli analiz teknikleri bulunmakla birlikte bunlar oldukça pahalı ve karmaşık olduğundan bunlara daha düşük maliyetli bir seçenek oluşturan spektrofotometrinin avantajları fazladır. Tez çalışmasında nitrat esteri sınıfı enerjetik madde pentaeritritol tetranitrat (PETN)'ın hızlı tayini için uygulanan spektrofotometrik yöntem PETN'in H₂O₂ ile hidrolizi, hidroliz ürünü olan nitratın nitrite indirgenmesi, nitritin hem Griess reaktifiyle hem de 4-aminotiyofenol (4-ATP) ile modifiye edilmiş altın nanopartikül (AuNP-4-ATP) ve azo boyar madde formu oluşumu için kenetlenme reaktifi olarak N-(1-naftiletilen) diaminin (NED) kullanılmasıyla renkli bir ürüne dönüştürülüp absorpsiyon ölçülmesine dayanmaktadır. PETN'in dolaylı yoldan Griess yöntemiyle tayininde 2-10 mg L⁻¹ aralığında, AuNP-4-ATP yöntemiyle tayininde ise 10-50 mg L⁻¹ aralığında çalışma grafikleri oluşturuldu. Geliştirilen yöntemlerin molar absorpsiyon katsayısı ve LOD (belirtme sınırı) ile LOQ (tayin sınırı) gibi analitik performans özellikleri şu şekildedir: Griess yöntemi için $\epsilon=1.06 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD=0,03 mg L⁻¹ ve LOQ=0,11 mg L⁻¹ dir. AuNP-4-ATP

yöntemi için $\epsilon=1,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\text{LOD}=0,12 \text{ mg L}^{-1}$ ve $\text{LOQ}=0,4 \text{ mg L}^{-1}$ dir. Her iki yöntem de ağırlıkça 1:1 oranda PETN ve TNT içeren karışıma (askeri olarak kullanılan patlayıcı karışımı pentolit ağırlıkça 1:1 oranda PETN ve TNT içermektedir) uygulanmıştır. Bu aşamada TNT'nin girişim etkisini gidermek üzere, karışım çözeltisinde kuvvetli bazik ortamda TNT'den Meisenheimer anyonu oluşturularak çözelti Lewatit Monoplus M 500 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinesinden geçirilmiştir. Bu koşullarda TNT'den oluşan anyon reçinede tutulmakta, PETN'dan ise bazik ortamda anyon oluşmadığından TNT'den ayrılmaktadır. Reçinede tutulmayan PETN'a geliştirilen yöntem uygulanarak miktar tayini yapılmıştır. Geliştirilen miktar tayin yöntemi literatürde mevcut GC-MS yöntemine karşı t- ve F- testleri kullanılarak istatistiksel olarak valide edilmiştir.

Haziran 2015, 70 sayfa.

Anahtar kelimeler: Pentaeritritol tetranitrat, PETN, Patlayıcı madde, Altın nanoparçacık, AuNP

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT of a SPECTROPHOTOMETRIC METHOD for *Pentaerythritol Tetranitrate* (PETN) DETERMINATION

Uğur YALÇIN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşem ARDA

Recent increase in shape and variety of the explosives used requires more fundamental studies about their properties. There are new detection possibilities, increasing the vapor pressure of a sample (containing trace amounts of nonvolatile explosive like PETN) by heating creates the possibility of making them traceable. While stationary laboratories accommodate sophisticated instrumental techniques such as gas chromatography (GC), high performance liquid chromatography (HPLC), and ion mobility spectrometry (IMS) equipped with mass spectrometric (MS) detectors, spectrophotometry is a low-cost and advantageous alternative to these expensive and complex methods. In this thesis work, nitrate based energetic material, pentaerythritol tetranitrate (PETN) was determined with a spectroscopic method for rapid determination of nitrate ester. The method is based on the spectrophotometric determination of nitrite, obtained by reduction of nitrate, a hydrolysis product of PETN with H₂O₂. The resulting nitrite is used for forming colored products using Griess reagent and AuNP-4-ATP (gold nanoparticle modified with 4-aminothiophenol (4-ATP)) individually along with a coupling reagent N-(1-naphthyl) ethylene diamine (NED) for forming azo dye. Finally the absorbance of the colored product is measured. Indirect determination ranges of PETN are established as 2-10 mg L⁻¹ at 542 nm wavelength with Griess method and 10-50 mg L⁻¹ at 562 wavelength with AuNP-4-ATP method. After that calibration curves are established between these ranges. The analytical performance characteristics of the developed methods for the analytes as molar absorptivity (ϵ); limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) are as follows: Griess method, $\epsilon=1.06 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD=0,03 mg L⁻¹ ve LOQ=0,11 mg L⁻¹. AuNP-4-ATP method $\epsilon=1,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD=0,12 mg L⁻¹ ve LOQ=0,4 mg L⁻¹. Both methods were applied to an 1:1 ratio

mixture (by weight) of PETN and TNT (Pentolite is a military explosive consisting of PETN and TNT with a mixture ratio of 1:1 (by weight)). In order to eliminate the interference effect of TNT in pentolite, the Meisenheimer anion of TNT is formed in the binary mixture in alkaline medium, followed by passing the solution through a strongly basic anion exchange resin, Lewatit Monoplus M 500, column. Under these conditions, the TNT anion is retained by the resin and separated from PETN which does not form an anion. The developed method is applied to the separated PETN. The developed method is statistically validated against GC-MS method existing in the literature using t- and F- tests.

June 2015, 70 page.

Keywords: Pentaerythritol tetranitrate, PETN, Explosive material, Gold nanoparticle, AuNP

1. GİRİŞ

Patlayıcı maddeler ısı, sarsıntı, sürtünme, tutuşturma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde ayrıışan kimyasal bileşikler veya karışımlardır. Kimyasal reaksiyon yüksek miktardaki enerjinin gaz ve ısı olarak açığa çıkmasıyla son bulur. Patlayıcılar katı, sıvı ve gaz halde bulunabilirler ve bunlardan en etkili patlama gücüne sahip olanlar katı ve sıvı halde bulunanlardır. Son on yılda, terörist hareketlerin dünya çapında yaygınlaşması ve önceden askeri alan olarak kullanılmış ve kirletilmiş bölgelerin ıslahı gibi olaylar nedeni ile eser patlayıcı maddelerin tayin metotlarının geliştirilmesi çalışmalarında ciddi bir artış meydana gelmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmanın amacı; pentaeritritol tetranitrat (IUPAC ismi: 2,2-bis(nitroksimetil)-1,3-propandiol-1,3-dinitrat) (PETN) tayinine olanak sağlayacak seçimli ve kolay uygulanabilir spektrofotometrik bir yöntem geliştirmektir. Bu bağlamda geliştirilen spektroskopik yöntemde, PETN hidrojen peroksit ile muamele edilerek NO_3^- (nitrat) iyonu açığa çıkartılır ve bu iyon bakırsülfat pentahidrat katalizörlüğünde bazik ortamda hidrazin ile NO_2^- (nitrit) iyonuna indirgenir. Daha sonra bu NO_2^- iyonunun tayini için Griess reaktifi ve 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanopartikül temelli kolorimetrik sensör kullanılmıştır. Nitrit, 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoparçacıklar üzerinde ve azo boya formu oluşumu için kenetlenme reaktifi olarak naftiletlen diamin'in kullanılmasıyla tayin edilmiştir.

Polinitroaromatikler alkali hidroksitler ile reaksiyona girdiğinde, başlangıçtaki aromatik bileşikten, rengi menekşeden kırmızıya kadar değişebilen bir "Meisenheimer anyonu" meydana gelir [1]. PETN için geliştirilen analiz yöntemi; ağırlıkça 1:1 oranda PETN ve TNT içeren karışıma (pentolit ağırlıkça 1:1 oranda PETN ve TNT içermektedir) uygulanması aşamasında TNT' nin girişim etkisini gidermek üzere, karışım çözeltisinde kuvvetli bazik ortamda TNT' den Meisenheimer anyonu oluşturularak çözelti Lewatit Monoplus M 500 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinesinden geçirilmiştir. Bu koşullarda TNT' den oluşan anyon reçinede tutulmakta, PETN' dan ise bazik ortamda

anyon oluşmadığından TNT'den ayrılmaktadır. Reçinede tutulmayan PETN'a geliştirilen yöntem uygulanarak miktar tayini yapılmıştır.

Geliştirilen spektroskopik tayin yöntemleri literatürde var olan standart referans GC-MS yöntemi ile istatistiksel olarak kıyaslanmaktadır. Literatürde PETN analizi için pahalı cihazların kullanıldığı çeşitli yöntemler bulunmasına karşın kullanışlı bir spektrofotometrik tayin yöntemi oldukça azdır. Bu nedenle PETN analizi için hızlı, kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli bir yöntem geliştirilmiştir. Tez çalışmasının temelini oluşturan bilimsel yaklaşımların ülke savunması ve toplum güvenliğine olduğu kadar dünya bilimine de katkı sağlayacağı umulmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PATLAYICI MADDELER

Patlayıcı maddeler ısı, sürtünme, sarsıntı ve tutuşturma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde ayrışan kimyasal bileşikler veya karışımlardır. Patlayıcı madde kapalı bir sistemde bulunduğu takdirde, oluşan sıcak gazlar, fazla bir basınç meydana getirirler. Fazla enerji içeren ancak kontrol edilebilen ve nispeten çok hassas olmayan patlayıcı maddeler, askeri ve teknik amaçlar için kullanılabilir. Bir maddenin patlayıcı olabilmesi için, yalnız oksidasyon esnasında fazla ısı açığa çıkarması yetmez, reaksiyonun da ani olması gerekir. Patlayıcı maddeler, kendi kendine sürebilen ekzotermik bir reaksiyonla çok hızlı bir bozunmaya uğrayabilen, açığa çıkan ısı ve reaksiyon ürünü gazlar nedeniyle çok yüksek bir basınç meydana getirebilen maddelerdir [2].

Patlama, bir patlayıcı maddenin çok hızlı kendinden ilerlemeli reaksiyonu sayesinde daha kararlı maddelere dönüşmesi ile oluşan bir olaydır. Büyük bir basınca eşlik eden şiddetli bir patlama veya genişleme etkisi yaratır.

Patlayıcıların karakteristik özelliği; bir sıvı veya katı aniden çok daha büyük bir hacme sahip olan bir gaza dönüştürüldüğünde ideal gaz denklemine ($PV = nRT$) uygun olarak oluşan büyük basıncın sonucu olup bu gazın etkin hacmi patlama anında salınan ısının patlama üzerine etkisi nedeniyle büyük ölçüde artmaktadır.

İtici, kurşun veya roket gibi bir katı cismin kontrollü tahrikini gerçekleştirmek için uygun olan patlayıcılardır. Basıncın yakından kontrol edilip sürdürülmesi gerektiği için, bu amaçla genellikle düşük patlayıcılar kullanılmaktadır. İticilerin bileşiminde yüksek oranda patlayıcı bulunmakta olduğundan, belli koşullar altında bunlar da patlayıcılar gibi davranabilmektedir. Bu türden maddelere en önemli örnek baruttur [3].

2.1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar katı, sıvı ve gaz halde bulunabilirler ve bunlardan en etkili patlama gücüne sahip olanlar katı ve sıvı halde bulunanlardır.

Patlayıcıların sınıflandırılması patlama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre yapılabilir. Patlama özelliklerine göre sınıflandırma şu şekildedir.

2.1.1.1. Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler)

Düşük patlayıcılar kolay tutuşan ve hızlıca alevlenen, büyük miktarda gaz ve yüksek ısı oluşturan, fakat normal koşullarda patlamayan ve yüksek patlayıcılarla beraber kullanılabilen maddelerdir. Patlamanın sıcaklığı ve oluşan gaz ürünlerin, çevreleyen ortamın aniden yer değiştirmesine sebep olduğu bilinmektedir. Düşük patlayıcıların itici veya basınç etkisi bulunmaktadır. Düşük patlayıcılar normalde itici güç olarak (örneğin, uzay gemisi yakıtı) kullanılırlar. Alevlenme hızları birkaç cm s^{-1} ile 400 m s^{-1} arasında olabilir. Havai fişek ve dumansız barut bu sınıfta yer alan patlayıcılardır.

2.1.1.2. Yüksek Patlayıcılar (Patlayanlar)

Yüksek patlayıcı, patlayıcı madde boyunca şiddetli kimyasal bozunma olayına sebep olan hızlı bir kimyasal reaksiyon ile karakterize edilen maddelerdir. Yüksek hızlı bir basınç dalgası dışarıya doğru hareket ederken parçalama ve dağıtma olaylarına sebep olur. Yüksek patlayıcılar genellikle madencilik, yıkım, askeri amaçlar ve terörist eylemlerde kullanılırlar. Patlama hızları $1000-9000 \text{ m s}^{-1}$ aralığında gerçekleşir. Yüksek patlayıcılar da kendi içlerinde hassasiyetlerine göre iki sınıfa ayrılırlar.

I. Birincil Patlayıcılar: Bu sınıftaki patlayıcılar sarsıntı, sürtünme ve ısıya karşı çok hassastırlar. Tutuşturulduklarında çok hızlı bir şekilde yanabilir veya patlayabilirler. Civa fulminat, kurşun azotür, gümüş azotür, tetrasen bu guruptaki patlayıcılardır.

II. İkincil Patlayıcılar: İkincil patlayıcılar temel patlayıcılar olarak nitelendirilirler ve sarsıntı, sürtünme, ısı gibi etkilere karşı hassasiyetleri görece daha azdır. RDX, HMX, TNT, PETN, nitrogliserin, nitroselüloz, nitroguanidin, pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol), tetril (2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin) bu sınıfta yer alırlar. PETN, birincil ve ikincil patlayıcı sınıflandırmasında ölçüt olarak belirlenmiştir. PETN'dan daha hassas patlayıcılar birincil patlayıcılardır.

Son 20 yıl içinde analitik kimyada meydana gelen gelişmelerle çok düşük miktardaki patlayıcı miktarlarını tespit edebilmek kriminoloji bilimi için giderek artan bir öneme sahiptir. Rutin analizlerde çok düşük madde miktarlarının tayini şüpheli olduğu

düşünülen patlayıcı üreticilerinin belirlenmesini sağlar. İkincil patlayıcıların geniş kullanımından dolayı bunların kalitatif ve kantitatif analizleri önemlidir.

Bazen de bu sınıflandırmaya şok hassasiyetleri çok düşük olan, ikincil patlayıcıların destekleyici etkisine gerek duymayan amonyum nitrat/fuel oil (ANFO) karışımı gibi üçüncül patlayıcılar sınıfı da eklenebilir.

Patlayıcı madde nitrogliserin gibi kimyasal bir bileşik olabileceği gibi, TNT ve RDX içeren Comp B gibi karışımlar da olabilmektedir. TNT ve RDX'in farklı oranlarda karıştırılması ve destek maddesi olarak kalsiyum klorür, balmumu veya plastik gibi cisimlerin kullanılmasıyla *askeri patlayıcılar* elde edilmektedir.

Kimyasal sınıflandırmada patlayıcılar içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ayrılırsa;

1.Nitro bileşikleri

2.Nitrat esterleri

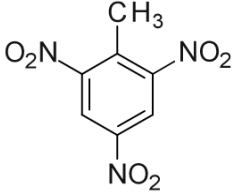
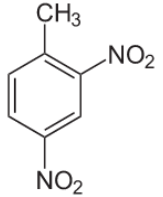
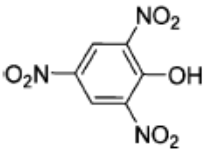
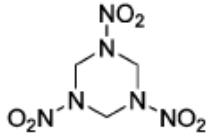
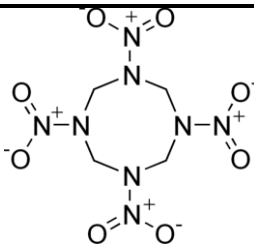
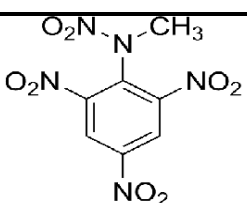
3.Nitraminler

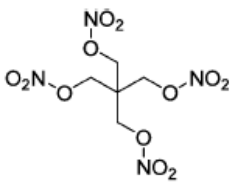
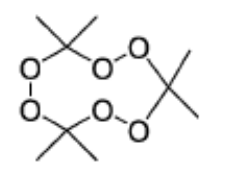
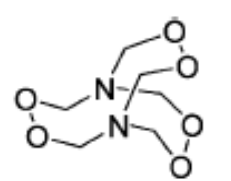
4.Klorat ve perklorat asidi

5.Azotürler

6.Patlama yatkınlığı yüksek maddeler; fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler olmak üzere bir sınıflandırma yapmak mümkündür [4,5].

Tablo 2.1: Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri.

Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,4,6-Trinitrotoluen	TNT	Nitroaromatik
	2,4- Dinitrotoluen	DNT	Nitroaromatik
	2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	PA	Nitroaromatik
	1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5- triazin (Hekzagen)	RDX	Nitramin
	oktahidro-1,3,5,7 tetranitro- 1,3,5,7 tetrazosin (Oktagen)	HMX	Nitramin
	2,4,6- trinitrofenilmetilnitramin	Tetrit	Nitroaromatik

	2,2-bis(nitrosimetyl)-1,3-propandiol-1,3-dinitrat (pentaeritritoltetra nitrat)	PETN	Nitrat esteri
	3,3,6,6,9,9-heksametil-1,2,4,5,7,8-hekzaoksasiklononan (Triaseton triperoksit)	TATP	Peroksit
	3,4,8,9,12,13-Hekzaoksa-1,6-diazabisiklo[4.4.4]tetradekan (Hekzametilen triperoksitdiamin)	HMTD	Peroksit

[6,7].

2.2. BAZI YAYGIN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Bazı yaygın askeri patlayıcılar arasında nitroselüloz (NC), nitrogliserin (NG), etilenglikol dinitrat (EGDN) ve Pentaeritritol tetranitrat (PETN) gibi nitrat esterleri, TNT, DNT, pikrik asit ve tetril gibi nitroaromatikler ve RDX, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazasiklooktan: Her Majesty's eXplosive (HMX oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin), CL-20 gibi nitraminler bulunmaktadır. Bunlar arasında yalnızca CL-20 "yeni" olup 50 yaşından küçüktür [8]. Amonyum nitrat ve fuel-oil gibi yakıt karışımları (söz konusu karışım ANFO: Amonyum Nitrat-Fuel Oil olarak bilinir) ikincil patlayıcılar arasındadır.

2.2.1. Askeri Patlayıcılar

Askeri patlayıcıların bazı kesin kriterleri karşılaması gerekir çünkü yüksek performansa duyulan gereksinim dışında, askeriye bunları yıllarca güvenle saklayabilmesi, Kutuplar'dan Ekvator'a kadar her yere taşıyabilmesi, savaş koşulları altında kullanabilmesi ve tam kapasite ile çalışmaya hazır durumda tutması gerekir. Bunlara ek olarak, hammaddelerin mevcudiyeti, üretim kolaylığı ve maliyet önemli faktörlerdir. Pek çok patlayıcı madde bu gereksinimlerin tümünü birden karşılayamamaktadır.

Askeri patlayıcılarda temelde yalnızca karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomları bulunur. Bunun sebebi, bu maddelerin performansında saklıdır. Askeri patlayıcılarda, bu özelliğe NO₂ tarafından taşınan oksijene sahip olmakla erişilir. Bu işlevsel grup, NC, NG veya PETN türü nitrat esterlerinde olduğu gibi oksijene bağlı da olabilir; TNT, pikrik asit veya tetril gibi nitroaromatiklerde olduğu gibi karbona, ya da RDX, HMX veya CL-20'de olduğu gibi nitramin biçiminde azota bağlı olabilir. Bu patlayıcılar pek çok yolla ısıl bozunmaya uğramakta ise de, analizlerinde kemilüminesans yöntemiyle tespit edilmeye yeterli miktarda NO ve NO₂ oluşturur.

Günümüzde en yaygın askeri patlayıcılar HMX, PETN, RDX ve TNT'dir. Performans açısından bakıldığında sıralama HMX>RDX>PETN>TNT şeklindedir [9].

2.2.2. Askeri Amaçlı Olarak Sıklıkla Kullanılan Bazı Patlayıcı Maddelerin Genel Özellikleri

2.2.2.1. PETN'in Genel Özellikleri

Pentaeritritol tetranitrat (IUPAC ismi: 2,2-bis(nitroksimetil)-1,3-propandiol-1,3-dinitrat) (PETN) plastik patlayıcılarda temel patlayıcı madde, patlayıcı başlıklarında temel dolgu olarak kullanılır. PETN'in kimyasal stabilitesi oldukça yüksektir. Su ya da seyreltik nitrik asit çözeltisi içerisinde 90-125 °C aralığında oldukça hızlı bir biçimde hidroliz olur. Bazı kimyasal özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: PETN'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

Renk	renksiz
Kristal yapısı	tetragonal
20°C'de sudaki çözünürlüğü	1,5 µg/ml
Molekül ağırlığı	316,15 g/mol
Yoğunluğu	1.76 g/cm ³
Erime noktası	141.3 °C
97° C de buhar basıncı	0,0011 mbar
100° C de ağırlık kaybı	% 1
5. s de patlama sıcaklığı	225 °C
Patlama sıcaklığı	3400 K
Aktivasyon enerjisi	47.08 kcal/mol
Oluşum ısısı	0.41 kcal/g
Yanma ısısı	1.96 kcal/g
Patlama ısısı	1.50 kcal/g

Çarpmaya karşı olan yüksek hassasiyeti nedeni ile karışımların içerisinde ya da duyarsızlaştırıcı katkı maddeleri ile birlikte kullanılır. PETN SEMTEX-1A plastik patlayıcı karışımında önemli bir bileşendir. Teröristler tarafından sıklıkla kullanıldığı için SEMTEX kalıntı analizi giderek daha önemli hale gelmiştir. Semtex-1A formülasyonu, %83.5 PETN, %12.4 yağ, % 4.1 stiren-bütadien kauçuk bağlayıcı madde ve % 0.002 boyadan oluşur. Bununla birlikte SEMTEX karışımlarının kalite kontrolü zordur. Diğer birçok patlayıcılar, boyalar, plastikleştiriciler ve organik bileşiklerle kontamine olduğu tespit edilmiştir. PETN’ın yaygın olarak bulunduğu bileşimler Tablo 2.3’te verilmiştir.

Tablo 2.3: PETN’ in yaygın olarak bulunduğu bileşimler.

İSİM	PETN ORANI	BAĞLAYICI MADDE
Datasheet	%63	%8 nitroselüloz
SEMTEX-1A	%83,50	%4,1stren-bütadien kauçuğu, %12,4 yağ
LX-16	%96	%4 klorofloropolimer (Oxy461)
XTX8003	%80	%20 polisiloksan (Sylgard182)
Pentolite	%50	-

Sürtünmeye karşı fazla hassas değildir, ancak bir patlama ile ateşlenmeye karşı oldukça hassastır. Nem çekici değildir [10].

2.2.2.2. TNT’nin Genel Özellikleri

Gerek askeri amaçlı gerekse de terörist aktivitelerde sıklıkla kullanılan polinitro aromatik patlayıcılardan biri TNT’ dir ve patlayıcı tekniğinde kullanılan tüm nitro bileşiklerinden çok daha büyük bir öneme sahiptir. TNT patlayıcı madde olarak hem tek

başına hem de karışım içinde başka maddelerle birlikte kullanılmaktadır. TNT'nin patlayıcı etkisi, megaton TNT eşdeğeri birimiyle atom bombasının yıkıcı etkisini ölçmek için kullanılan bir birimin temelini oluşturur. Trinitrotoluen, ilk olarak 1863' te J. Wilbrand tarafından elde edilmiştir. TNT' nin büyük miktarlarda üretimi 1891' de Almanya'da başlamıştır. 1902 yılında Alman ordusunda ilk defa Granat dolgusu adıyla kullanılmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında mevcut miktar, gaz fabrikasının toluen üretimiyle sınırlandırılmıştır. II. Dünya savaşında toluenden elde edilmesine ilave olarak petrolden (Amerika), benzen ve metanol' den (Almanya) ve n-heptan' dan nitrolama ve dehidrasyonla elde edildiği bilinmektedir.

Trinitrotoluen pratikçe suda çözünmez. Saf (%100'lük) sülfat asidi, 80°C' de 36,5 kısım TNT çözerken, sülfat asidindeki su oranı arttıkça çözünürlük düşmektedir. TNT organik çözücülerde iyi çözünür. TNT' yi en iyi çözen organik çözücüler sırasıyla aseton, benzen ve toluen olup sıcak alkol, sıcak karbon tetraklorür ve diğer klorlu hidrokarbonlar da kullanılmaktadır. Trinitrotoluen asitlere karşı dayanıklıdır. Örneğin derişik HNO₃ ile 110°C' nin üzerinde trinitrobenzoik aside yükseltgenir. Buna karşılık metal iyonlarıyla çözeltide kırmızı-kahve renkli ürünler verir; alkalilere karşı hassastır. Çeşitli maddelerle karıştırılması (Fe₂O₃ veya kükürt), ısıtma başlangıcından patlama başlangıcına kadar olan süreyi kısaltmaktadır. Trinitrotoluen, ısıtmaya karşı oldukça dayanıklıdır. 160°C' de gaz formundaki ayrışma ürünleri oluşmaktadır. 240°C' de 30 dakika sonunda alevlenme (tutuşma) başlamaktadır. TNT' yi doğrudan alevle tutuşturmak zordur. İlk olarak eritilmesi gerekir ve yaklaşık 300°C' ye ısıtmadan sonra tutuşma başlar. Erimiş TNT, katı TNT' ye göre darbeye karşı daha hassastır.

Işığa maruz kalması ile birlikte TNT, azotunun bir kısmını kaybeder ve koyu renkli, asitle reaksiyon veren yüksek darbe hassasiyetine sahip bir maddeye dönüşür. Bu yüzden TNT uzun bir süre ve şiddetli bir ışık etkisinden korunmalıdır. TNT, aromatik hidrokarbonlar ve aminlerle kolaylıkla çoğu zehirli olan ürünler meydana getirmektedir [11]. TNT' nin kimyasal özellikleri Tablo 2.4' de görülmektedir [4].

Tablo 2.4: TNT' nin kimyasal özellikleri.

Molekül Ağırlığı	227,13
Molekül formülü	$C_7H_5N_3O_6$
Çözünürlük özelliği (g/100g)	
Su	0,01 (25 °C) 0,02 (42 °C) 0,14 (100 °C)
Karbon disülfür	0,63 (25 °C)
Karbon tetraklorür	0,82 (25 °C)
Etanol	1,5 (25 °C)
Dietil eter	3,8 (25 °C)
Kloroform	25 (25 °C)
Toluen	67 (25 °C)
Benzen	88 (25 °C)
Aseton	132 (25 °C)
Erime noktası (°C)	80,65
Kaynama noktası (°C)	210
Tutuşma noktası (°C)	295

2.2.2.3. Tetril'in Genel Özellikleri

2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin' in yaygın olarak kullanılan diğer isimleri, tetralite ve tetril'dir. Tetril genellikle TNT ile birlikte karışım halinde bulunmaktadır. Karışım halinde itici güç özelliğini artırıcı işleve sahiptir. Özellikle M14 anti-personel kara mayınlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tetril (2,4,6,N-tetranitro-N-metanilin, 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin) patlayıcı gücü artırıcı bir madde ve patlayıcı başlıklarda temel patlayıcı dolgu olarak kullanılır. TNT'ye göre sürtünme ve çarpmaya karşı çok daha hassastır. TNT' ye göre daha yüksek bir patlayıcı gücü vardır. Çok az miktarda higroskopiktir ve çok stabildir. Tetril saf olarak hazırlanmasının hemen ardından renksiz ve kristalize bir görüntüye sahiptir, ancak ışığa maruz kaldığında hızla sarı bir renk alır [4]. Tetril' in kimyasal özellikleri Tablo 2.5' te verilmiştir.

Tablo 2.5: Tetril'in kimyasal özellikleri.

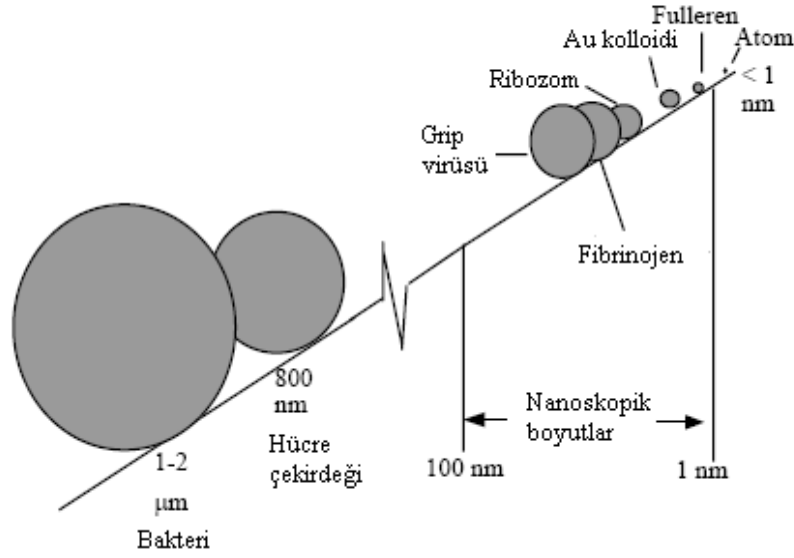
Molekül Ağırlığı	287,15
Molekül formülü	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈
Çözünürlük özelliği (g/100g)	
Su	0,008 (25 °C)
Karbon tetraklorür	0,031 (25 °C)
Dietil eter	0,46 (25 °C)
Etanol	0,65 (25 °C)
Toluen	0,25 (19,5 °C)
Benzen	3 (20 °C)
Etil asetat	12,2 (18 °C)
Aseton	68 (25 °C)
Dimetil formamid	114 (25 °C)
Erime noktası (°C)	129,5

2.2.2.4. Pikrik Asit' in Genel Özellikleri

Pikrik asit bilinen en eski nitrofenol bileşiğidir. Alman-Hollandalı kimyacı Johann Rudolf Glauber'in 1742'de kaleme aldığı alchemical adlı öğretisinde pikrik asitten bahsedilmiştir. 1778 yılında Haussmann 2,4,6-trinitrofenol olarak bilinen pikrik asidi izole etmeyi başarmıştır. 1871 yılında Designolle ve Brugkere adlı kimyagerler pikrat tuzunun propellant olarak kullanılabileceğini öngörmüşler, bu yıllarda Abel adlı araştırmacı da amonyum pikratın patlayıcı olarak kullanılabilmesini öne sürmüştür. 1873'e gelindiğinde Sprengel adlı araştırmacı pikrik asitin bir patlayıcı olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Rusya'da, Panpushko adlı araştırmacı 1894'te pikrik asiti hazırladı ve patlayıcı olarak pikrik asitin potansiyelini fark etti. Sonunda, pikrik asit temel askeri kullanımlar için patlayıcı olarak tüm dünyada kabul edildi. Pikrik asit günümüzde fenolün saflaştırılıp daha sonra nitrolanması ile elde edilir ancak pikrik asitin kullanımında bazı problemler vardır; Pikrik asit tuzları oldukça hassas bir yapıya sahip ve tesadüfi patlama eğilimliydi, pikrik asitin eritilmesi için yüksek sıcaklıklarda uzun ısıtma işlemi gerektiriyordu. Pikrik asit TNT ile benzer özelliktedir. Pikrik asit orta kuvvetli bir asittir ve çok zehirlidir. Sıcak su, alkol, eter, aseton ve benzende çözünebilir. Patlayıcı özelliğinin yanı sıra 19.yy'da sıkça yün, ipek boyamasında kullanılmıştır [5].

2.3.NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Maddeler boyutlarına göre geniş bir kategoride yer alırlar. Makroskopik maddeler çıplak gözle görülebilir. Bakteri ve hücreler gibi mezoskopik parçacıklar ise yaklaşık olarak mikronlarla ifade edilebilecek boyuttadır [12]. 1 atom yaklaşık olarak 1 angstrom veya 10^{-10} metre olarak ölçülür. 1 nanometre (1 nm) veya 10^{-9} metre, birkaç atom veya molekülün bir araya gelmesiyle oluşan ölçü olarak ifade edilebilir [13]. Şekil 2.1'de nanoparçacıkların diğer küçük parçacıklara göre boyutları kıyaslanmıştır [12].



Şekil 2.1: Küçük parçacıkların boyut olarak karşılaştırılması.

2.3.1. Nanoyapılar

Nanoyapılar – en az 1-100 nm arasında bir boyuta sahip yapılar – belirli amaçlar için yığın halindeki malzemelerden daha üstün ve olağanüstü özelliklere sahip olduğundan dolayı artan şekilde ilgi çekici hale gelmiştir [14]. Nanoyapılı malzemelerle ilgili günümüzde birçok terim kullanılmaktadır.

Nanoparçacık: Bir nanoparçacık (NP), 0.5-100 nm aralığında boyutlara sahiptir.

Nanokristal: Nanometre boyut aralığında tek bir kristal katı parçacıktır.

Nanoyapılı ya da nano boyutlu malzemeler: Bir nano boyutlu malzeme, nanometre boyut aralığında herhangi katı bir malzemedir; üç boyutlu olanlar (parçacıklar), iki boyutlu olanlar (ince filmler) ve tek boyutlu olanlar (ince teller) [15].

Geliştirilen yöntemlerle boyut ve şekillerinin kontrol edilebildiği farklı özelliklere sahip nano yapılar sentezlenebilmektedir [16].

2.3.2. Soy Metal Nanoparçacıklar

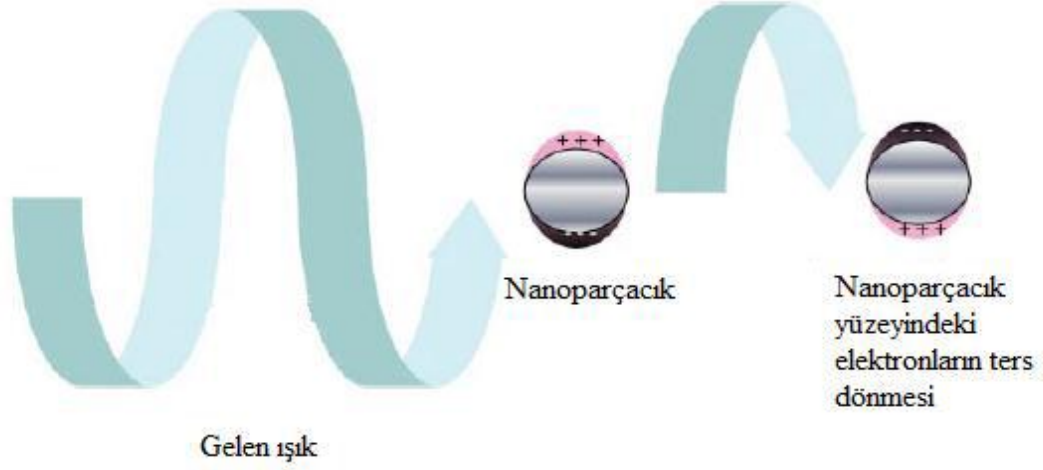
Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanoparçacıklar, hacimsel yapı malzemelerden daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Nano yapı parçacıklar gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik, elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler. Sıkça belirtilen nanoparçacık özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyuta bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [17].

Soy metal nanoparçacıklar ve bunların yüzey plazmon rezonans absorpsiyonundan kaynaklanan parlak renkleri geniş bir araştırma alanı oluşturur. Nanoparçacığın rengi, nanoparçacığın boyutuna, şekline ve bunların etrafını çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Nanoparçacığın boyutu veya şekli değiştiğinde gözlenen renk değişir. Altın küreler karakteristik bir kırmızı renge sahiptir. Son çalışmalar göstermiştir ki renk, yüzey plazmon titreşimi olarak bilinen iletim bandındaki elektronların kolektif osilasyonundan kaynaklanmaktadır [13].

2.3.3. Soy Metal Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR)

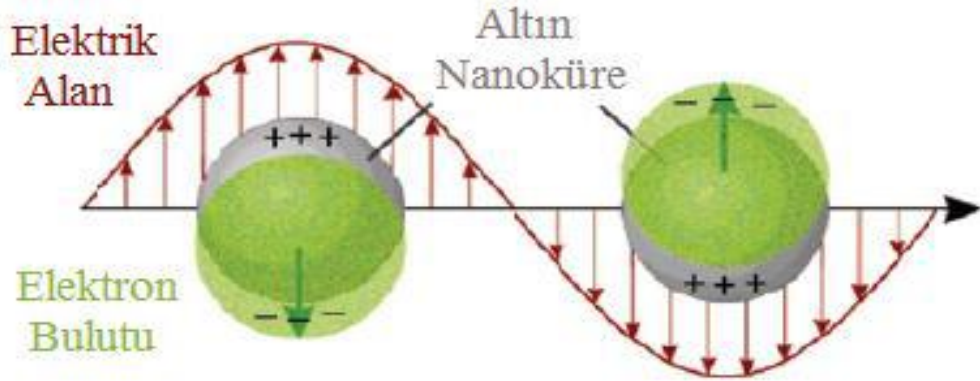
Plazmonik davranış, bir metaldeki (ya da katkılanmış yarı iletkendeki) iletim elektronlarının kolektif osilasyonu olarak tanımlanan fiziksel bir kavramdır [18]. Metallerin çoğu (alkali metaller, Mg, Al ve Au ve Ag gibi soy metaller), elektronik ve optik özellikleri sadece iletim elektronlarıyla belirlenen 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 ışınması 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 (Ag ve 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 [16].



Şekil 2.2: İletim bandındaki elektronlar ile ışığın etkileşiminden kaynaklanan yüzey plazmon rezonansı.

Nanoparçacık boyutundan daha büyük bir dalgaboyunda ışığa geldiğinde rezonans olayı meydana gelir (Şekil 2.2) [13]. 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 [13]. Bu olayın bir örneği olan ışıkla altın nanoparçacığının elektronları arasında meydana gelen etkileşim Şekil 2.3’ te 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 [16].



Şekil 2.3: Bir elektromanyetik alan etkisi altında altın nanoparçacıktaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi.

Nanoparçacığın çevresindeki malzemenin dielektrik sabitinin değişmesi, nanoparçacıklardan yük yoğunluğunu sağlayarak yüzeyin değişebilmesi nedeniyle osilasyon frekansını etkileyecektir. 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 olan yüzeydeki elektron yoğunluğunda meydana gelen değişimin gözlenmesiyle tayin edilebilir. Bu ise soy metal nanoparçacıkların hassas sensörler olarak kullanılmasında esastır [13].

2.3.4. Altın Nanoparçacıklar

2.3.4.1. Altın Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

Metal 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 [19,20].

Bir fiziksel parçacık olan elektronun belirli çerçevedeki uygulama/kullanım alanına elektronik denildiği gibi, yine elektromanyetik radyasyonun partiküler karakter sergilediği için bir parçacık olarak ele alınan kuantumu yani fotonunun belirli

çerçevedeki kullanım/uygulama alanları fotonik olarak adlandırılabilir. Fotonik bilimi, ışığı oluşturan fotonların üretilmesi, yönlendirilmesi, madde ile olan etkileşimi, taşınması ve algılanması ile uğraşan bir bilim dalıdır. Fotoniklerin nanoteknolojiyle birleşmesi nanofotonikleri oluşturur. Nano boyutlu malzemeler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler ve yüzey plazmon eksitasyonları gibi ışığı enerjinin diğer formlarına dönüştürebilen özelliklerinden dolayı fotoniklere yeni özellikler kazandırır. Bu nedenlerle altın ve gümüş nanoparçacıklar nanofotoniklerde anahtar rol oynayan malzemelerdir. Metalik doğasından dolayı altın ve gümüş nanoparçacıklar, kolaylıkla polarize olabilen çok sayıda elektrona sahiptir. Bu elektronlarla ışığın etkileşimi sonucu yüzey plazmon absorpsiyonu meydana gelir. Altın nanoparçacıkların yüzey plazmon absorpsiyonu 520 nm dalgaboyu civarındadır. [21].

Yüzey plazmon absorbansının şiddeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, eş büyüklüklü dağılımına, nanoparçacığı çevreleyen ortamın bileşimine ve nanoparçacıklar ile stabilize edici ligandlar arasındaki etkileşime bağlıdır [22].

i-) Parçacıkların boyutu: parçacık boyutu arttığında plazmon band frekansı azalır veya daha uzun dalga boylarına kayar. 20 nm' den daha küçük çaplı altın nanoparçacıklar gibi küçük parçacıklar için ışığın şiddetindeki azalma daha çok absorpsiyondan kaynaklanır. Daha büyük parçacıklar ise daha güçlü saçılma meydana getirmeye eğilimlidir [23].

ii-) Parçacıkların şekli: Farklı şekillerdeki nanoparçacıklar farklı plazmon özelliklerine sahiptir.

iii-) Parçacıkların agregasyonu: Metal nanoparçacıkların agregasyonu, daha düşük plazmon frekanslarına ve plazmon absorpsiyonunda daha uzun dalgaboylarına kaymaya neden olur [24].

Altın nanoparçacıkların agregasyonu, hedef moleküllerin tayininde kullanılabilen altın nanoparçacıkların optik özelliklerinde değişime neden olur (yüzey plazmonlarında kırmızıya kayma veya gözle görülebilecek kırmızı-mavi renk değişimi). SPB gelen ışığın elektromanyetik alanıyla ilişkili olarak nanoparçacıkların yüzeyindeki

elektronların oluşturduğu titreşimden kaynaklanır. SPB çalışmaları hem bilimsel hem de teknolojik alanda cazip araştırma alanları oluşturmaktadır. AuNP' lerin fonksiyonel organik moleküllerle yüzey etkileşimi yüzey plazmon band frekansında (veya dalgaboyunda) kaymalara neden olmaktadır [25]. Altın nanoparçacıklara bağlanan moleküllerin analit molekülleriyle kısmen veya tamamen yer değiştirmesi sonucu yüzey potansiyeli düşer ve agregasyona sebep olur. AuNP' lerin optik özelliklerindeki değişimden yararlanılarak kolorimetrik sensör uygulamaları gerçekleştirilmektedir.

iv-) Metal Nanoparçacıkları Çevreleyen Ortam: Metal nanoparçacıkların etrafını saran ortamın kırılma indisi yüzey plazmon bandlarının frekansını etkiler. Genellikle ortamın yüksek kırılma indisi düşük plazmon frekansı meydana getirir [22].

2.3.4.2. Sentezi

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 [26]. Bu yöntemle 20 nm civarında altın nanoparçacıklar hazırlanır. Bu yöntemde kullanılan trisodyum sitrat, 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 sitratın altın türevlerine oranının) değiştirildiği bir yöntem önermiştir [27].

2.4. LİTERATÜRDE MEVCUT PETN TAYİN YÖNTEMLERİ

2.4.1. Spektroskopik Yöntemler

2.4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ile Tayinler

Herman Gordon ve arkadaşları [28] atık sularda spektroskopik PETN tayini yapmışlardır. Atık su gooch kroze ile süzölmüş ve kalıntıda PETN tayin edilmiştir. Süzüntüden PETN tayin işleminde, sodyum hidroksit ilave edilerek PETN metilen klorür ile ekstrakte edilmiştir.(Alkali ortamda stifenat ve TNT ekstrakte olmamaktadır.) Metilen klörür çözeltisi kuruluğa kadar buharlaştırılmış, kalıntı ise sülfat asidi ve fenoldisülfonik asit ile muamele edilmiş, daha sonra su ve amonyak eklenerek oluşan

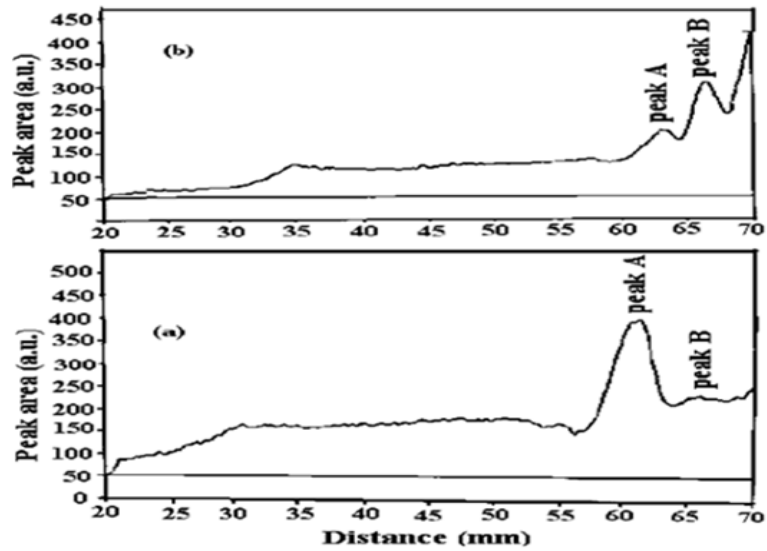
sarı renk ölçülmüştür. Kalıntıdaki PETN tayininde, PETN aseton(Ac) çözülmüştür. Çalışmada PETN' in sudaki çözünürlüğü araştırılmıştır.

2.4.2. Kromatografik Yöntemler

2.4.2.1. Yüksek Performans İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC) ile Tayinler

Marzieh Chaloosi ve arkadaşları [29] PETN ve TNT' nin ayırımı ve tayini için yüksek performans ince tabaka kromatografisini (HPTLC) kullanmışlardır. Bileşikler silikajel 60 F₂₅₄ ile trikloroetilen-aseton (4:1) ve petrol eteri-aseton (5,7:1) sistemi ile ayrılmıştır. PETN ve TNT' den elde edilen UV dedektörde sırasıyla 215 ve 250 nm de gözlenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı PETN için 0,835-83,50 µg, TNT için 0,045-1,44 µg dır.

PETN, TNT ve PETN+TNT içeren karışım örnekleri yaklaşık 2 mm genişliğinde lekeler oluşturmak üzere 10 µl Hamilton enjektörler kullanılarak ince tabaka üzerine uygulanmıştır. Lekeler tamamen kurutulmuş ve iki farklı çözücü sistemi kullanılarak lekeler yürütülmüştür. Daha sonra bu lekelerin densitometrik ölçümlerinin kromatogramları TLC- Scanner 3 kullanılarak alınmıştır. Absorbsiyon-yansıma modu 20 nm monokromatör bandında 50 nm s⁻¹ tarama hızında kullanılmıştır. PETN ve TNT' nin kromatogramları Şekil 2.4' te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.4: PETN ve TNT' nin kromatogramları: (a) 215 nm' de ve (b) 250 nm' de. Pik A PETN Pik B TNT.

2.4.2.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler

Babae ve diğerleri [30] HMX, RDX, TNT ve PETN olmak üzere dört patlayıcı maddenin ekstraksiyonu, ayrılması ve tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ile birleştirilmiş sislenme noktası ekstraksiyonuna (Cloud Point Extraction, CPE) dayanan bir analitik yöntem kullanılmıştır. Bu bileşikler Triton X-114 ve CTAB (Setil trimetil amonyum bromür) kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası örnekler HPLC-UV sistemi ile analiz edilmiştir. Parametrelerin (değişkenlerin) (Triton X-114 ve CTAB derişimleri, Na₂SO₄ miktarı, sıcaklık, inkübasyon ve santrifüj süresi gibi) ekstraksiyon verimine etkisi hesaplanmış ve uygun koşullar sağlanmıştır. Uygun koşullar altında zenginleştirme faktörü 40 ve HMX, RDX, TNT ve PETN için belirtme sınırları sırasıyla 0.09, 0.14, 0.08 ve 0.40 ($\mu\text{g L}^{-1}$) olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, su örneklerinde bulunan bu bileşiklerin tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır ve % 2.13-4.92 relatif standart sapma (Relative Standard Deviation, RSD) değerleri ile % 97-102 geri kazanım yüzdeleri elde edilmiştir.

% 0.15 (v/v) Triton X-114, 1.0×10^{-4} M CTAB ve 0.2 M Na₂SO₄ ile analitleri içeren 10 mL çözelti termostatik banyoda 40 °C sıcaklıkta 10 dakika tutulur. Faz ayrımı, 3500 rpm hızda 10 dakika santrifüjleme ile hızlandırılır. Soğutma sonrası buz banyosunda yüzey aktif maddece zengin faz viskoz hale gelir ve tüp çevrilerek sulu faz kolayca ayrılır. Yüzey aktif maddece zengin fazın viskozitesi önce 0.1 mL metanol eklenerek düşürülür ve daha sonra bu çözeltinin 10 μL 'si kromatografik sisteme enjekte edilir.

Patlayıcı bileşiklerinin ayrılması ve tayini için kromatografik koşullar şu şekildedir:

Mobil faz ve akış hızı:

Metanol:su (75:25), akış hızı: 1.2 mL dk⁻¹ (0-7.5 dakika arası)

Saf metanol, akış hızı: 3 mL dk⁻¹ (7.5-12 dakika arası)

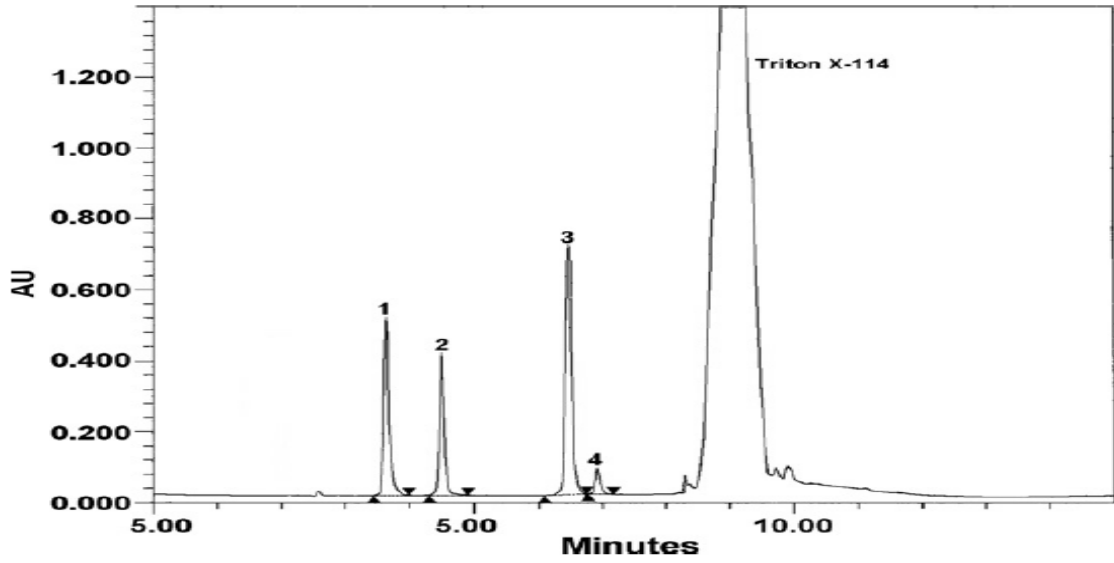
Metanol:su (75:25), akış hızı: 1.5 mL dk⁻¹ (12-15 dakika arası)

Dedektör: UV dedektörü

Dalga boyu: 230 nm

Patlayıcıların kromatografik analiz süresi içerisinde yeterli kromatografik ayrımını sağlamak için uygun mobil faz bileşiminin seçimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle

metanol:su (75:25) karışımı, 1.2 mL dk⁻¹ akış hızında 7.5 dakika boyunca verilmiş, ardından 12. dakikaya kadar saf metanol 3 mL dk⁻¹ akış hızında verilmiş ve son olarak 3 dakika boyunca da metanol:su (75:25) karışımı 1.5 mL dk⁻¹ akış hızıyla kolona verilmiştir. Yukarıda geçen kromatografik koşullar kullanılarak Şekil 2.5 'te CPE sonrası karakteristik kromatogram gözlenebilmektedir. İlk 7.5 dakika içerisinde analitler ayrılmakta ve yüzey aktif maddeler daha sonra 4.5 dakika içerisinde elüe edilmektedir. Alıkonma zamanı HMX, RDX, TNT ve PETN için sırasıyla 3.73, 4.52, 6.52 ve 6.94 olarak bulunmuştur.



Şekil 2.5: Bulutlanma noktası ekstraksiyonundan sonra HMX (1), RDX (2), TNT (3) ve PETN (4) içeren katkılandırılmış çözeltilerinin kromatogramı. Her bir analitin derişimi 60 µg L⁻¹; % 0.15 (v/v) Triton X-114; 1.0 x 10⁻⁴ M CTAB; 0.2 M Na₂SO₄.

2.4.2.3. Sıvı kromatografisi ile tayinler

Erik Holmgren ve diğerleri [31] yaygın olarak kullanılan 3 tür organik patlayıcıların (niroaromatik bileşikler, nitraminler ve nitrat esterleri) belirlenmesi ve tanımlanması için gözenekli grafit karbon (PGC, Porous Graphitic Carbon) kolon kullanılarak yeni bir LC-MS yöntemi geliştirilmiştir. 2,4,6-dinitrotoluen içeren 21 farklı patlayıcı hedef bileşikler, bunların yan ürünleri ve yükseltgenme ürünleri, basit bir analiz ile kromatografik olarak ayrılmıştır. Analitlerin son ve tam olarak tanımlanması, APCI arayüzeyi ile birleştirilmiş LC-MS ile sağlanmıştır. Kromatografik davranışlarda çözücü karışımları ve hareketli faz katkıları olmak üzere çözücü etkileri incelenmiştir. Analit

moleküllerinde bulunan nitro gruplarının sayısı ve pozisyonları elüsyon sıralarını etkiler; bu etkiler incelenmiştir. Buradan elde edilen veriler, PGC kullanıldığında nitro içeren bileşiklerin alıkonma mekanizmasıyla ilgili bir hipotezi desteklemek için yorumlanabilir. Belirtme sınırları 0.5-41.2 ng aralığındadır. Burada açıklanan yeni yöntem, patlayıcı tayininin hassaslığını ve seçiciliğini artırmaktadır. İsveç ve Afganistan'daki test alanlarından alınan patlayıcı içeren toprak örneklerinin analizi, yöntemin ne kadar etkili olduğunu göstermektedir.

Araştırma bileşikleri olarak 3 patlayıcı grubu seçilmiştir:

(I) *Nitroaromatik bileşikler*; 1,3,5-trinitrobenzen (TNB), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), tetril 2,4,6,*N*-tetranitro-*N*-metilanilin (TNMA), 1,3,5-trinitro-2-[2(2,4,6-trinitrofenil)-vinil] benzen (HNS), 1,2-dinitrobenzen (1,2-DNB), 1,3-dinitrobenzen (1,3-DNB), 1,4-dinitrobenzen (1,4-DNB), 4-amino-2,6-DNT, 2-amino-4,6-DNT, 2,4-diamino-6-NT, 2,6-diamino-4-NT, 2,3-DNT, 2,4-DNT, 2,5-DNT, 2,6-DNT, 3,4-DNT, 3,5-DNT;

(II) *Siklik nitraminler*; Oktogen veya 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrasiklooktan (HMX), 2,4,6,8,10,12-hekzanitro-2,4,6,8,10,12-hekzaazetatetrasiklododekan ve hekzagen veya 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (RDX);

(III) *Nitrat esterleri*; pentaeritritol tetranitrat (PETN)

HPLC-MS ve UV sistemi

DNT izomerleri içeren tüm analitlerin tam ayrımı, gradient hareketli faz kullanılarak PGC kolununda (250 mm x 4.6 mm I.D., 5 µm) gerçekleştirilmiştir. Gradient elüsyon boyunca kullanılan hareketli fazların bileşimleri ve akış hızları Tablo 2.6' da gösterilmiştir;

(A) % 49.5 su, % 9.9 metanol, % 39.6 asetonitril ve % 1.0 diklorometan

(B) % 73 metanol, % 25 asetonitril ve % 2 toluen

(C) % 25 asetonitril ve % 75 toluen

Tablo 2.6: PGC kolonda tüm izomerlerin ayrılmasında kullanılan gradient sistem.

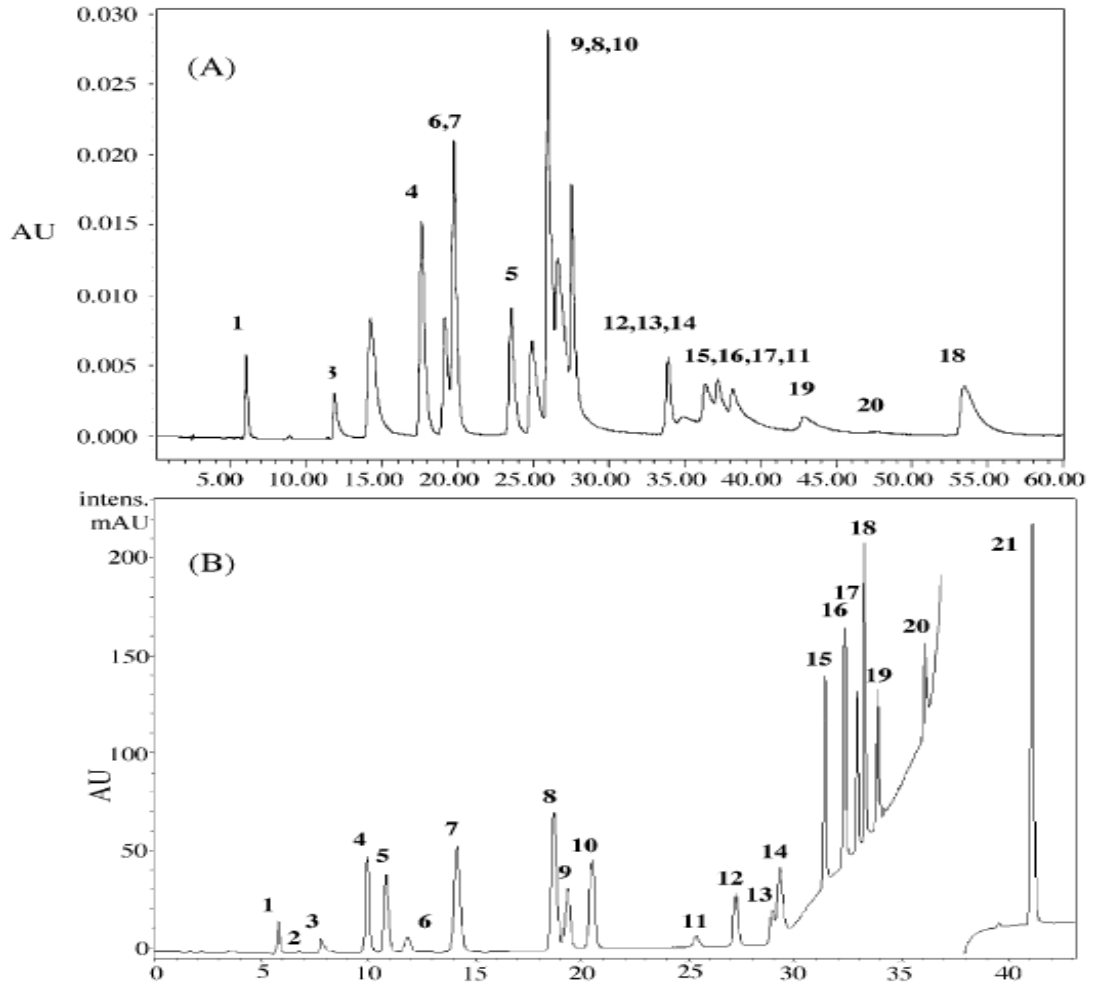
Zaman	Akış hızı (mL/dk.)	Hareketli	Hareketli	Hareketli
		Faz A%	Faz B%	Faz C%
0	0,9	37	63	0
5	0,9	37	63	0
10	0,9	28	72	0
25	0,9	0	98	2
30	1,1	0	50	50
31	1,1	0	0	100
24	1,4	0	0	100
42	1,4	0	0	100
42,5	1,4	0	100	0
43,5	1,4	37	63	0
43,5	0,9	37	63	0
50	0,9	37	63	0

Tablo 2.7’de tanımlanan koşullar kullanılarak hızlı analiz gerçekleştirilmiştir. Bunun için daha kısa kolon (100 mm x 3 mm I.D., 5 µm) kullanılmıştır. Bu koşullar altında 3,4-DNT, 2,3-DNT 1,3-DNB ve 1,4-DNB haricinde tüm analitler için iyi ayırım sağlanmıştır.

Tablo 2.7: PGC kolonda hızlı analiz gradient koşulları.

Zaman	Akış hızı (mL/dk.)	Hareketli	Hareketli	Hareketli
		Faz A%	Faz B%	Faz C%
0	0,65	32	68	0
3,2	0,65	32	68	0
5,2	0,8	22	78	0
6	0,8	22	78	0
8	0,8	0	40	60
8,4	0,9	0	0	100
12	0,9	0	0	100
12,2	0,65	32	68	0
17	0,65	32	68	0

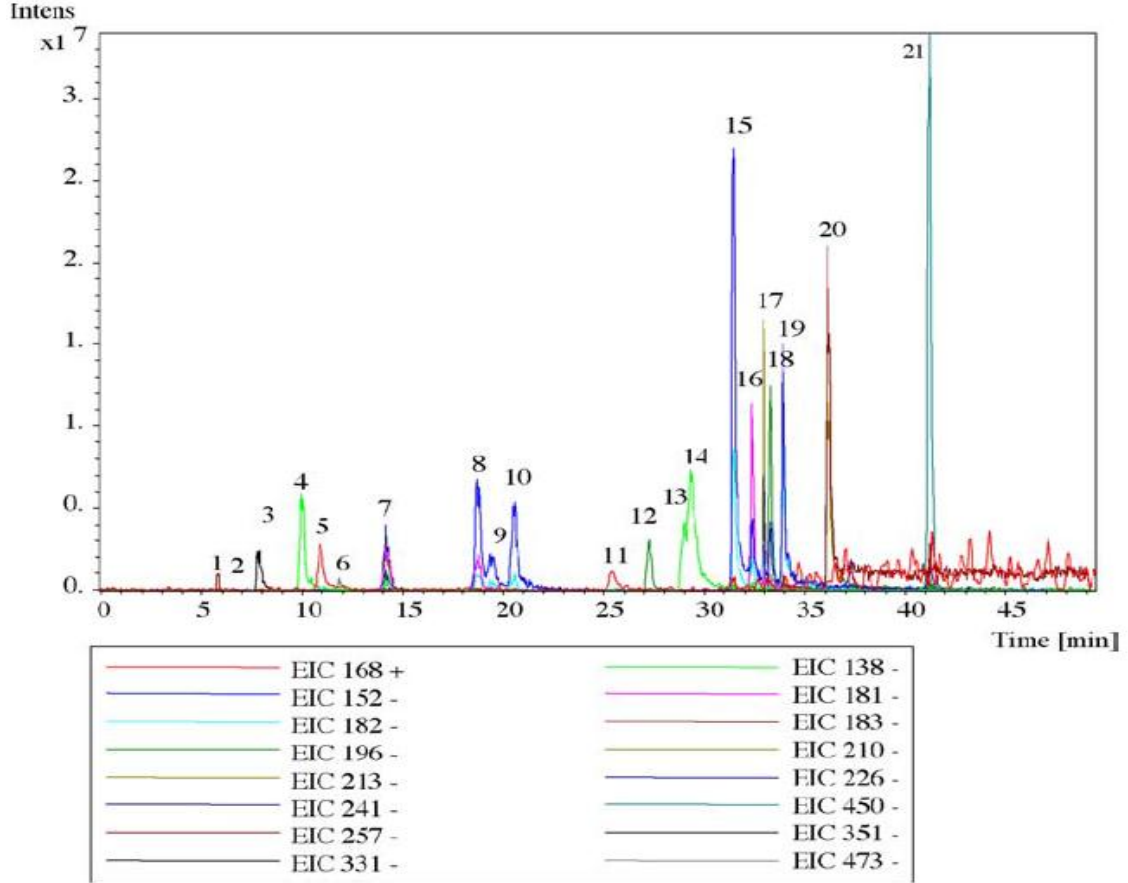
Her iki durumda kolon sıcaklığı 30 °C’ de tutulmuştur. UV dedeksiyon ile elde edilen kromatogramlar Şekil 2.6’ da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.6: PGC kolon kullanıldığı zaman organik patlayıcıların pik şekilleri ve alıkonma mekanizmaları üzerine toluenin etkisi (UV dedeksiyon 290 nm'de). (A) Su-asetonitril-metanol sistemi kullanılarak yapılan gradient elüsyon: (1) RDX, (2) PETN [A'da enjekte edilmemiştir.], (3) HMX, (4) 1,2-DNB, (5) 2,4-diamino-6-NT, (6) CL 20, (7) Tetrit, (8) 2,6-DNT, (9) 3,4-DNT, (10) 2,3-DNT, (11) 2,6-diamino-4-NT, (12) 4-amino-2,6-DNT, (13) 1,3-DNB, (14) 1,4-DNB, (15) 2,5-DNT, (16) 2,4-DNT, (17) TNT, (18) 2-amino-4,6-DNT, (19) 3,5-DNT, (20) TNB, (21) HNS [(A)'da elüe edilememiştir.]. (B) Toluene içeren mobil faz kullanarak yapılan gradient elüsyon. Numaralandırma (A) ile aynı.

APCI arayüzey koşulları; kurutma sıcaklığı: 225 °C, buharlaştırma sıcaklığı: 300 °C. Sisleştirici gaz basıncı ve kurutma gazı akış hızı gradient elüsyon boyunca şu şekilde değişmektedir: 0. dakikadan 29.41 dakikaya kadar sisleştirici gaz 70 psi, kurutma gazı 3.0 L/dk; 29.41 dakikadan 45 dakikaya kadar sisleştirici gaz 70 psi, kurutma gazı 1.0 L/dk; 45 dakikadan 50 dakikaya kadar sisleştirici gaz 70 psi, kurutma gazı 3.0 L/dk. Hızlı analiz için gradient: 0 dakikadan 8.74 dakikaya kadar sisleştirici gaz 60 psi, kurutma gazı 1.0 L/dk; 8.74 dakikadan 15.69 dakikaya kadar sisleştirici gaz 25 psi,

kurutma gazı 1.0 L/dk;15.69 dakikadan 17 dakikaya kadar sisleştirici gaz 60 psi, kurutma gazı 1.0 L/dk.



Şekil 2.7: Yaygın organik patlayıcıların PGC kolon kullanıldığı zaman elde edilen LC-MS kromatogramları. (1) RDX, (2) PETN (3) HMX, (4) 1,2-DNB, (5) 2,4-diamino-6-NT, (6) CL 20, (7) Tetril, (8) 3,4-DNT, (9) 2,3-DNT, (10) 2,6-DNT, (11) 2,6-diamino-4-NT, (12) 4-amino- 2,6-DNT, (13) 1,3-DNB, (14) 1,4-DNB, (15) 2,5-DNT, (16) 2,4-DNT, (17) TNT, (18) 2-amino- 4,6-DNT, (19) 3,5-DNT, (20) TNB, (21) HNS.

2.4.2.4. Gaz Kromatografisi ile Tayinler

Patlayıcı maddeleri tayin etmek üzere elektron yakalama dedektörü (ECD), azot içeren türlere seçimli olan kemilüminesans (ya da termal enerji analizörü-TEA) dedektörü, kütle spektrokopisi dedektörü gibi çok çeşitli tipte dedektörler kullanılmaktadır. ECD kullanarak yapılan tayinlerde tayin limiti Walsh tarafından, di- ve tri- nitroaromatikler için 1 mg kg^{-1} olarak, mono-nitroaromatikler için 10 mg kg^{-1} , RDX için 3 mg kg^{-1} , HMX için 25 mg kg^{-1} ve nitrat esterleri (NG ve PETN) için de 10 ile 40 mg kg^{-1} olarak rapor edilmiştir [32]. Buhar fazında patlayıcıların tayini için GC-temelli bir metod

Battle ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır ve metod ön derişiklendirme ve numune alımı için katı faz mikroekstraksiyon (SPME) kartuşu, süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE) ve azot/fosfor (NP) dedeksiyonlu bir yüksek hacim enjeksiyonlu GC ayrımı kullanmaktadır [33]. Yazarlar, TNT tayini için 6-36 pg L⁻¹ tayin aralığında analizlerini gerçekleştirmiştir.

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile Tayinler:

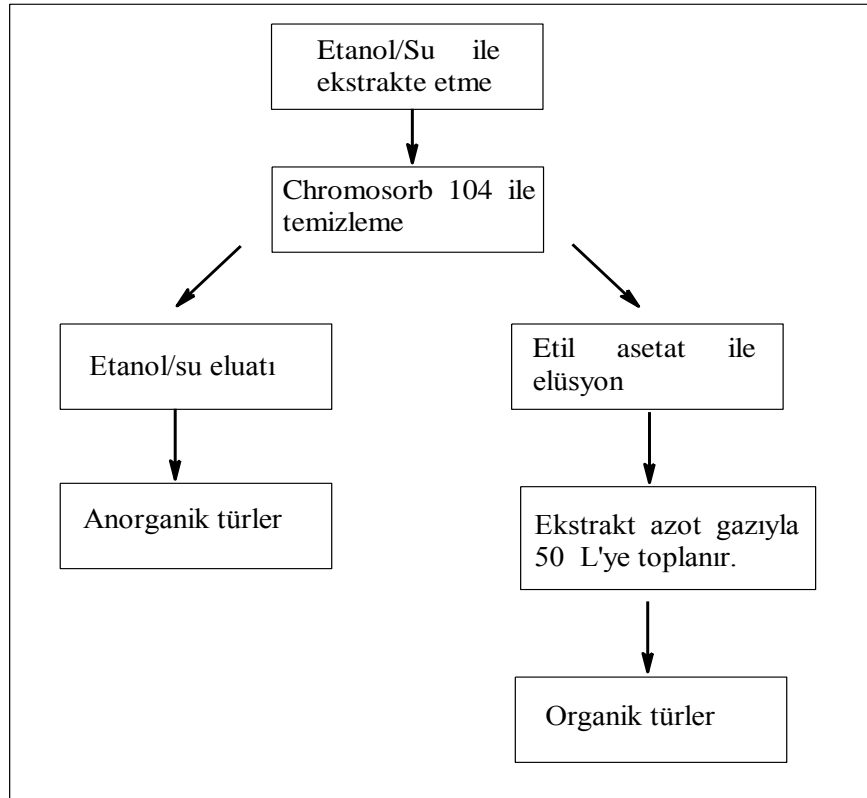
Organik bileşiklerin analizi için en iyi tekniklerden biri olarak genel kabul görmüş ise de, pratikte bu yöntem patlayıcı eser maddelerin analizinde bazı sınırlamalar içermektedir. Özellikle, patlayıcıların kararsız bileşikler olmaları sebebiyle kütle spektrometresinde nispeten çok hızlı parçalanmaya eğilimli olmaları bir dezavantajdır. Ancak koşulların optimize edilmesi sonucunda pek çok bileşik için faydalı sonuç almak mümkündür. Yöntemin hassasiyeti GC-TEA'dan bir derece daha kötüdür. Negatif iyon kimyasal iyonlaştırma ve MS-MS gibi daha karmaşık teknikler, bazı hallerde özellikle matriksin bozucu girişim etkisi bir sorun yaratıyor ise daha faydalı olmaktadır [34].

Patlayıcıların analizi için GC-MS' in kullanımına ilişkin pek çok örnek mevcuttur. Patlayıcıların suda GC-MS ile eser analizi sıcaklığı programlanabilir soğutulmuş bir enjektör ve 15 m x 0,255 µm iç çaplı ve 0,25 µm film kalınlığına sahip bir DB-1 kolonu ile gerçekleştirilmiştir [35]. İncelenen patlayıcılar arasında TNT, tetril, RDX, HMX ve PETN bulunmaktadır. Enjektörün sıcaklık programı, sıvı CO₂ ile soğutulmak suretiyle -5 C'de 0,3 dakika tutma, -5 ile 250 °C arasında 200 °C/dakika hızla çıkma ve sonunda 8,4 dakika tutma şeklindedir. Kolon sıcaklığı 2 dakika boyunca 80 °C'de tutulmuş, 25 °C/dakika hızla 250 °C'ye çıkılmış ve 2 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Pozitif iyon kipinde elektron iyonlaştırması (EI) kullanılmıştır.

2,4-DNT, TNT, RDX ve PETN bileşiklerinin GC-MS analizlerinde EI (elektron iyonizasyon), kimyasal iyonizasyon (CI) ve negatif iyon kimyasal iyonizasyon (NICI) yöntemlerini karşılaştıran bir çalışmaya göre, NICI yöntemi 0,18 ve 1,11 ng arasında olan en düşük tayin sınırlarını sağlamıştır [36].

Gaz Kromatografisi-Termal Enerji Analizörü(GC-TEA) ile Patlayıcı Maddelerin Tayini:

Azot içeren organik patlayıcıların birçok çeşidinin tayinine uygulanabilecek mükemmel bir enstrümental yöntem seçimli bir kemilüminesans dedektörüne bağlanmış kapiler gaz kromatografisidir ve bu dedeksiyon yöntemi, termal enerji analizörü olarak bilinir (GC-TEA). TEA kısmında, gaz kromatografından gelen atıklar öncelikle bir piroliz odasına girer ve nitrat esterleri veya nitro gruplarına sahip organik patlayıcılar bozunmaya uğrayarak azot monoksit oluşturur. Gaz akımı tepkime odasına devam eder ve ozon ile karışır. Ozon ve azot oksit tepkimeye girerek uyarılmış halde azot dioksit verir. Bu madde temel hale geçerken yakın kızılötesinde karakteristik dalgaboyuna sahip fotonlar yayımlar. Yayılan fotonlar 0,6-0,8 μm aralığında ışığı seçmek için bir filtre ile birleştirilen bir fotoçoğaltıcı ile tespit edilir. Karbon monoksit de ozonla kemilüminesans verir; toplam analitik sistemin seçimliliği; (i) yüksek çözünürlüklü kılcal kolon kullanımı ve (ii) dedektördeki optik filtrenin ve tepkime koşullarının dikkatlice seçilmesi ile ayarlanır.



Şekil 2.8: Enstrümental analiz için örneğe uygulanabilecek ön işlem şeması.

Şekil 2.8’de gösterilen ön işlem adımından [5] gelen organik türlerin etil asetat çözeltisi, bu yöntemle analiz için uygundur. Analizde farklı sabit faz içeren kolonlar, farklı polarite ve uçuculuğa sahip bileşikler için gerekir. Dimetilsiloksan, fenil grubuyla modifiye edilmiş dimetilsiloksan, siyanopropil, fenil, vinil gruplarıyla modifiye edilmiş dimetilsiloksan ve polietilen glikolün faydalı sabit fazları temsil ettiği bulunmuştur. Dikkatlice en uygun hale getirilmiş sıcaklık programlamasının da gerekli çözünürlüğü elde etmek ve bozucu etkilerden korunmak için gerekli olduğu tespit edilmiştir [36]. Rounbehler ve arkadaşları NG, EDGN, DNT, TNT, PETN ve RDX’i bir karışım içerisinde pikomolar seviyesinin altında GC-TEA kullanarak tayin etmiştir [37].

Patlayıcılar ısı olarak kararsız bileşikler olduğundan, sıvı kromatografisi (LC)-MS yöntemi, oda sıcaklığında uygulandığı için GC-MS’e göre daha etkilidir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada, çözeltilerin hazırlanması aşamasında Radwag AS 220/C/2 terazi, 10-100 ve 100-1000 µL'lik Axypet Marka mikropipet, Wisd ultrasonik banyo, absorbans ölçümleri ve spektrum ölçümleri için Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometre, GC-MS çalışmaları için Thermo Fisher marka GC-MS cihazı, Thermo TR-HT5(15m×0,25mm ID 0,1 µm %5 fenilpolikarboransiloksan) kolonları kullanılmıştır.

3.2. KİMYASAL MADDELER

Çalışmalarda kullanılan PETN Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'ndan temin edilmiştir. PETN çözeltilerinin hazırlanması aşamasında kullanılan HPLC saflıkta aseton ve GC-MS çalışmalarında kullanılan asetonitril Sigma-Aldrich markadır. PETN hidrolizinde kullanılan hidrojenperoksit Merck markadır. PETN tayininde kullanılan N-(1-Naftil)etilendiamin dihidroklorür Fluka markadır. GC-MS çalışmaları için kullanılan PETN örneği Chem Service marka sertifikalı maddedir. Patlayıcı karışımlarında TNT, tetrit ve pikrik asit' in girişim etkisini gidermek için kullanılan kullanılan iyon değiştirici reçine Lewatit Monoplus M 500 markadır.

3.2.1.Çözeltilerin Hazırlanması

Spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler için kullanılan PETN çözeltisi, HPLC saflıktaki asetonda 1000 mg L⁻¹ konsantrasyondaki taze stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış ve +4 °C'de saklanmıştır.

3.2.1.1. *PETN'dan NO₂ iyonu oluşumu ve bu iyonun Griess reaktifiyle tayininde kullanılan çözeltiler*

PETN analizinde kullanılan bakırsülfat pentahidrat (CuSO₄. 5H₂O) 0,25 g tartılıp 100 mL distile suda çözülerek % 0,25'lik (ağırlık/hacim w/v) olacak şekilde hazırlanmıştır. Hidrojen peroksit çözeltisi % 20'lik olacak şekilde % 30'luk hidrojen peroksitten (v/v) destile su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Sodyum hidroksit çözeltisi 0,5 M olacak şekilde destile su ile hazırlanmıştır. Hidrazin sülfat (N₂H₄.H₂SO₄) çözeltisi 0,2082 g

tartım alınıp 100 mL destile suda çözülerek % 0,2082 (w/v) konsantrasyonda hazırlanmıştır.

Griess reaktifinin hazırlanması: Griess reaktifi için farklı yöntemler mevcut olmakla birlikte literatürde belirtilen yöntem [38] kullanılmıştır. Sülfanilamit çözeltisi % 4 (w/v) derişimde olacak şekilde 4 gram hassas tartılarak % 10 (w/v) derişimde fosforik asidin 100 mL'lik çözeltisinde çözünerek hazırlanmıştır. N-(1-Naftil)etilendiamin dihidroklorür çözeltisi % 0,2 (w/v) derişimde olacak şekilde destile suda hazırlanmıştır. Sülfanilamit çözeltisi ve N-(1-Naftil)etilendiamin dihidroklorür çözeltisi 1:1 oranında karıştırılarak Griess reaktifi hazırlanmıştır.

3.2.1.2. PETN'dan NO₂⁻ iyonu oluşumu ve bu iyonun AuNP-4-ATP+NED reaktifıyla tayininde kullanılan çözeltiler

Altın nanoparçacık AuNP sentezinde kullanılan HAuCl₄ çözeltisi % 0,002 (v/v) konsantrasyonda olacak şekilde % 17'lik HAuCl₄ çözeltisinden ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

PETN'dan H₂O₂ varlığında NO₃⁻ oluşturma aşamasında kullanılan H₂O₂ çözeltisi % 6'lık (v/v) olacak şekilde % 30'luk hidrojen peroksitten (v/v) destile su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Hidroklorik asit çözeltisi 0,1 M olacak şekilde destile su ile hazırlanmıştır. Naftiletilediamin dihidroklorür çözeltisi 20 mM olacak şekilde destile suda hazırlanmıştır.

AuNP sentezi ve 4-ATP ile modifikasyonu:

50 ml %0,002'lik pH=4'e ayarlanmış HAuCl₄ 15 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. 15 dakika sonunda % 1'lik (w/v) trisodyumsitrat çözeltisinden 0,5 ml eklenir. Çözelti 6 dakika boyunca kaynatılır. Renk şarap kırmızısına dönünce oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Soğuyan AuNP çözeltisinin pH' ı 4-ATP deki tiyol gruplarının maksimum afinite gösterdiği pH 3'e ayarlanır. Asidik AuNP çözeltisi 10 mM 4-ATP çözeltisi ile (8:1) oranında karıştırılıp 60°C su banyosunda 3 saat 150 rpm'de çalkalanarak modifiye edilir. Oda sıcaklığında 48 saat bekletilen AuNP-4-ATP 48 saat kullanılabilir [39].

3.3. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERİN UYGULANIŞI

Bu tez kapsamında PETN tayini için yapılan deneysel çalışmaları iki ayrı kısımda sunmak mümkündür:

1. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşturma ve Griess reaktifi ile tayin etme

- Yöntemin uygulanışı
- Yöntemin patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı

2. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşturma ve AuNP-4-ATP+NED reaktifi ile tayin etme

- Yöntemin uygulanışı
- Patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı
- İnterfere Edici (Girişim Yapıcı) İyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi

3.3.1. PETN'dan NO_2^- iyonu oluşumu ve bu iyonun Griess reaktifi ile tayin edilmesi

2-10 mg L^{-1} aralığında hacimce 4:1 oranında aseton:suda hazırlanmış PETN örneklerinin her birinden 5'er ml alındı ve üzerlerine 1 ml % 20'lik H_2O_2 çözeltisinden eklenerek 20 dakika hidroliz için beklendi. Hidroliz sonunda oluşan NO_3^- çözeltilerinden 2'şer ml alınarak üzerine 0,1 ml Cu^{2+} çözeltisi, 0,1 ml NaOH ve 0,1 ml hidrazinsülfat eklendi ve 15 dakika 65 °C su banyosunda tutularak NO_3^- iyonu NO_2^- iyonuna indirgendi. Oluşan NO_2^- üzerine 2,7 ml Griess reaktifi eklenerek spektrofotometrede 542 nm'de absorbans ölçümü yapıldı.

3.3.1.1. Yöntemin patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı

PETN ve TNT oranı 1:1 olan Pentolite adı verilen askeri patlayıcı karışımı ile PETN ve pikrik asidin 1:1 (w/w) karışımları 1:1 aseton-su (v/v) ortamında sentetik olarak hazırlandı. PETN için geliştirilen tayin yöntemine TNT ve pikrik asidin girişim yaptığı belirlenince TNT ve pikrik asidin karışımlardan giderilmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla TNT ve pikrik asitten kuvvetli bazik ortamda Meisenheimer anyonları oluşturularak anyonlar Lewatit Monoplus M-500 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinede tutulmuştur.

Lewatit Monoplus M-500 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin hazırlanışı: Öncelikle reçineyi kullanıma hazır hale getirmek üzere reçineden 1'er gramlık tartımlar

alınmış her bir tartım su ile muamele edilerek büretlere doldurulmuştur. Her bir reçineden önce 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH geçirilmiş büretten geçen suyun pH'ı 7 olacak şekilde destile su ile yıkamalar yapılmıştır. Reçinelerden en son 1:1 aseton-su geçirelerek reçine kullanıma uygun hale getirilmiştir. PETN+TNT ve PETN+pikrik asit çözeltilerine (1:1 aseton-su) % 5'lik NaOH katılarak Meisenheimer anyonu (TNT'den oluşan renk kırmızı ve pikrik asitten oluşan renk turuncudur) oluşturulup çözeltiler reçinelerden geçirilmiş ve anyonların reçinelerde tutulması sağlanmıştır. Karışımlardaki PETN ise kuvvetli bazik ortamda Meisenheimer anyonu oluşturmadığından reçineden direkt geçmiştir. Reçineden tutulmadan geçen PETN örneklerine kısım 3.3.1.'de tanımlanan tayin prosedürü uygulanmış ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Çalışmada reçinelerin rejenerasyonu için 1 M HCl'de çözülmüş 0,2 g Na₂SO₃'in 15 mL'lik çözeltisi kullanılmıştır.

3.3.2. PETN'dan NO₂⁻ iyonu oluşumu ve bu iyonun AuNP-4-ATP+NED reaktifi ile tayin edilmesi

10-50 mg L⁻¹ aralığında 1:1 (v:v) oranında aseton:suda hazırlanmış PETN örneklerinin her birinden 5'er ml alındı ve üzerlerine 1 ml % 6'lık H₂O₂ çözeltisinden eklenerek 20 dakika hidroliz için beklendi. Hidroliz sonunda oluşan nitrat çözeltilerinden 2'şer ml alınarak üzerine 0,1 ml Cu²⁺ çözeltisi, 0,1 ml NaOH ve 0,1 ml hidrazinsülfat eklendi ve 15 dakika 65 °C su banyosunda tutularak NO₃⁻ iyonunun NO₂⁻ iyonuna indirgenmesi sağlandı. Oluşan nitrit üzerine 1 ml AuNP-4-ATP, 1 ml 0,1 M HCl ve 0,5 ml 20 mM N-(1- Naftil) etilendiamin dihidroklorür eklendi. Renk oluşumu için 30 dakika beklendi ve spektrofotometrede 562 nm dalga boyunda okuma yapıldı.

3.3.2.1. Yöntemin patlayıcı madde karışımlarına uygulanışı

PETN ve TNT oranı 1:1 (w:w) olan Pentolite gerçek patlayıcı karışımı ve 1:1 oranda PETN-pikrik asit ve 1:1 oranda PETN-tetrit (1:1 oranında aseton:su içeren ortamda) içeren karışım çözeltileri hazırlandı. Karışımların her birine %5'lik NaOH çözeltisi eklenerek TNT, pikrik asit ve tetrit'den renkli Meisenheimer anyonları oluşturuldu. Çözeltilerin her biri ayrı ayrı Lewatit Monoplus M-500 iyon değiştirici reçineden geçirilerek TNT, pikrik asit ve tetrit' den oluşan Meisenheimer anyonu kolonda tutuldu. Daha sonra bu karışıma AuNP-4-ATP+NED yöntemi uygulandı.

3.3.2.2. *İnterfere Edici (Girişim Yapıcı) İyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi*

20 mg L⁻¹ PETN'in yanında 1 ve 10 kat konsantrasyonlarda K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ anyon ve kationlarını içerecek şekilde ikili karışım çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan çözeltilerin her birine geliştirilen yöntem uygulanarak PETN tayinleri yapılmıştır. Elde edilen absorpsanlar tek başına PETN'in tayininden elde edilen absorpsanla kıyaslanarak % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm çözeltiler 1:1 Ac-su ortamında hazırlanmıştır.

3.4. PETN'İN GC-MS YÖNTEMİYLE TAYİNİ

Çalışmada kullanılan sertifikalı standart madde 1000 µg mL⁻¹ derişimde PETN'in 1 mL asetonitrildeki çözeltilisidir. Standart madde içeriğinin tamamı 10 mL asetonitril ile tamamlanarak 100 mg L⁻¹ derişimde stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 5 mg L⁻¹-15 mg L⁻¹ derişim aralığında hazırlanan PETN örnekleri GC-MS yöntemiyle analiz edilmiş ve çalışma grafiği oluşturulmuştur. PETN'in GC-MS yöntemiyle tayininde literatürde var olan metottaki [36] koşullar kullanılmıştır. Yöntem uygulanırken elektron iyonizasyon modunda çalışılmıştır.

GC uygulama parametreleri:

Kolon: Thermo TR-HT5 (15mx0,25 mm ID 0,1µm %5 fenilpolikarboransiloksan)

Kolon sıcaklık değerleri: Başlangıçta 70 °C sıcaklıkta 3 dakika tutulur. Daha sonra dakikada 8 °C artarak 185 °C'ye ve dakikada 25 °C artarak 250 °C'ye çıkmaktadır. Son sıcaklıkta 5 dakika tutulmaktadır.

Enjeksiyon sıcaklığı: 170 °C

Enjeksiyon modu: Splitless (Bölünmesiz)

Split akışı: 50 mL/dakika

Splitless zamanı: 2 dakika

MS parametreleri;

İyon kaynağı sıcaklığı: 200 °C

Kütle spektrum aralığı: 29-400

MS Ara yüzey sıcaklığı: 260 °C

Yukarıda belirtilen koşullarda çalışılan PETN örneklerinden elde edilen pik alanları ile çalışma konsantrasyonları arasında çalışma grafiği hazırlanmıştır. Geliştirilen yöntem (kısım 3.3.2'de tanımlanan yöntem) ile GC-MS yönteminin kıyaslanması için aynı konsantrasyonda (30 mg L⁻¹) farklı stok PETN çözeltileri hazırlanıp geliştirilen yöntemle ve aynı stoklardan 3 kat seyreltme yapılarak 10 mg L⁻¹ konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmış 5 ayrı PETN örneği GC-MS yöntemle analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar t- ve F- testlerinin uygulanması için kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1.GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİN OPTİMİZASYONU

4.1.1. Griess yönteminin optimizasyonu

Literatürde nitrat esterleri dimetilsülfoksit ortamında hazırlanıp örneklerin hidrolizi için % 20 H₂O₂ (v/v) + % 30 NaOH (w/v) karışımı kullanılarak NO₃⁻ iyonu açığa çıkarılmaktadır [40]. Bu tarz bir yaklaşımla dimetilsülfoksit çözücüsü varlığında PETN'dan NO₃⁻ açığa çıkarmak üzere % 20'lik H₂O₂ yanında % 30, % 20 ve % 10'luk NaOH ortamında çalışmalar yapılmış PETN'in çöktüğü gözlenmiştir. Çalışmalarda uygun çözücünün 4:1 aseton-su olduğuna karar verilerek denemeler bu koşulda tekrarlanmış PETN'in hidrolizi için en uygun % 20'lik H₂O₂ (v/v) ile çalışmaya devam edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Hidroliz süresinin absorbanslar üzerine etkisini incelemek için 30 dakikalık kinetik çalışma yapılmıştır. Yirminci dakikadan sonra renk şiddetinin artışında değişiklik olmadığı için hidroliz süresinin 20 dakika olması gerektiğine karar verilmiştir.

Literatürde var olan yöntemde NO₃⁻ iyonunun hidrazin sülfatla nitrite indirgenmesi çalışması yapılmıştır [41]. Bu noktadan hareketle modifikasyonlar yapılarak PETN'dan oluşan NO₃⁻ iyonunun NO₂⁻ iyonuna indirgenmesi sağlanmıştır. Katalizör olarak kullanılan bakırsülfat pentahidratın miktarının optimizasyonu için 10⁻⁵-10⁻¹M konsantrasyon aralığında denemeler yapılmış en yüksek absorbansın elde edildiği 10⁻² M' da çalışılmıştır.

Sonuçta PETN'in analiz prosedürü şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

5 ml örnek çözeltisi + 1 ml %20 H₂O₂ (örnek hidrolizi için 20 dk bekleme)+ 2 ml hidroliz çözeltisi + 0,1 ml bakırsülfat pentahidrat + 0,1 ml 0,1 M sodyum hidroksit + 0,1 ml hidrazinsülfat (bu aşamadan sonra 15 dk 65°C su banyosunda bekletilir.)+ 2,7 ml Griess reaktifi

4.1.2. Griess analiz prosedürünün uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar

2-10 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında (4:1 Ac-su) da hazırlanmış PETN çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan absorbans değerleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki PETN'in hidroliz, indirgeme ve Griess yönteminin uygulanması sonucunda çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanslar.

PETN başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Absorbans (542 nm)
2	0,67	0,208
4	1,34	0,435
6	2,01	0,649
8	2,68	0,895
10	3,35	1,107

Elde edilen absorbans değerleriyle konsantrasyonlar arasında oluşturulan çalışma doğrusunun denklemi şu şekilde ifade edilmiştir.

$$A=0,337 C_{\text{PETN}}-0,0186 \quad (r: 0,9998)$$

C_{PETN} : PETN örneğinin yöntem uygulandıktan sonraki mg L⁻¹ cinsinden son konsantrasyonu

Verilen doğru denklemi son konsantrasyonları 0,67-3,35 mg L⁻¹ aralığındadır.

Molar absorplama katsayısı ise $\epsilon = 1,06 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dir. ($\lambda=542 \text{ nm}$)

LOD=0,033 mg L⁻¹ ve

LOQ=0,110 mg L⁻¹, dir.

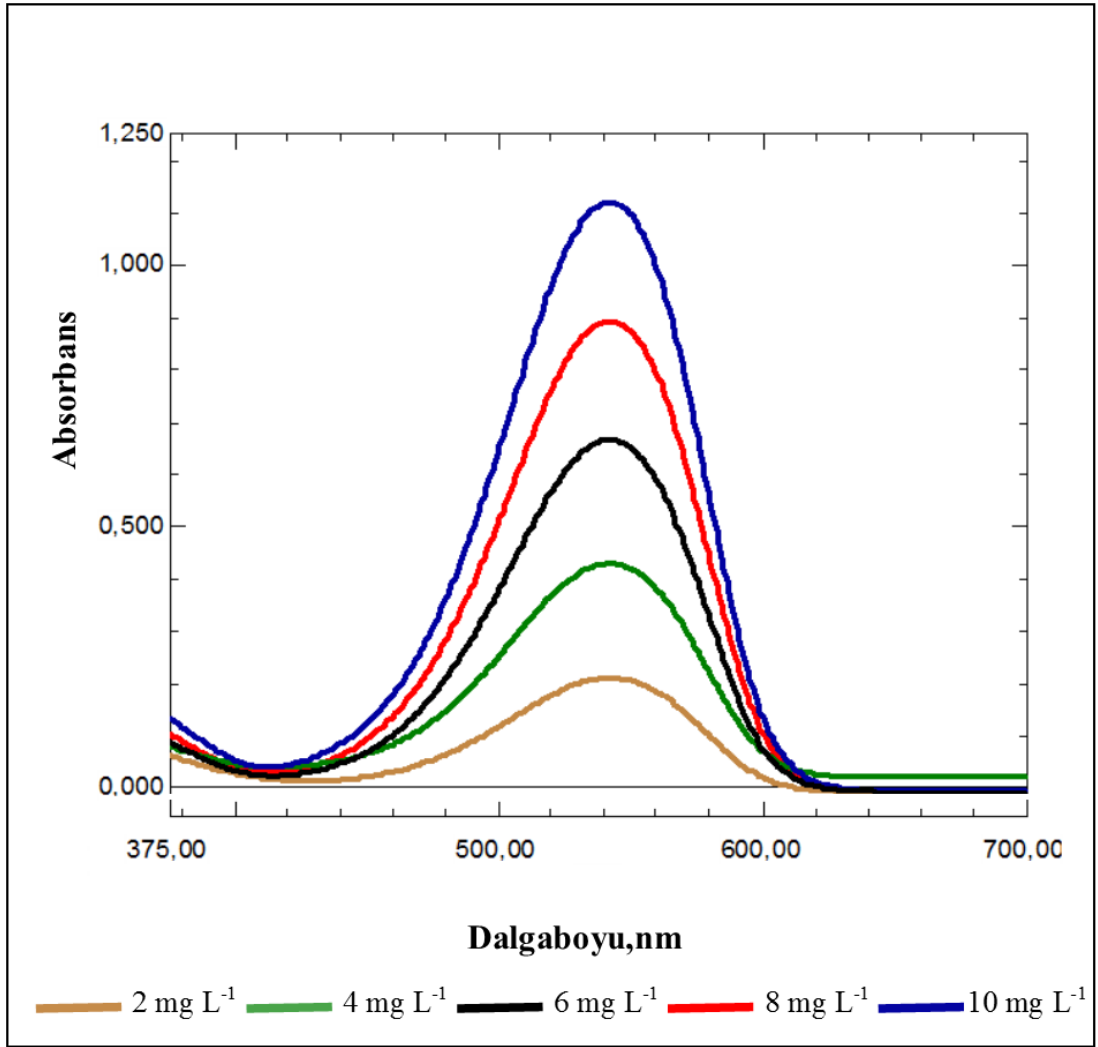
Doğru denklemi $A = mC + n$ A= absorbans, m= eğim, n= kayım ve σ_{bl} = boş çözeltinin standart sapması olmak üzere;

Belirtme sınırı (LOD) = $3 \sigma_{bl} / m$

Tayin sınırı (LOQ) = $10 \sigma_{bl} / m$ 'dir.

Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için gün içi beş farklı örneğin ve beş ayrı günde yöntem uygulanıp absorbans ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi %RSD = 2,61, günler arası (% RSD) = 3,21'dir.

Griess yöntemiyle elde edilen spektrumlar şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki PETN örneklerine hidroliz, indirgeme ve Griess reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen spektrumlar.

4.1.3. Griess yönteminin patlayıcı karışımlarına uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar

PETN' in TNT ve pikrik asit ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanlar ve % geri kazanımlar tablo 4.2' de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: PETN' in TNT ve pikrik asit ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanlar ve % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı	Kütle Oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
10 mg L PETN	-	0,531	-
10 mg L ⁻¹ PETN + 10 mg L ⁻¹ TNT	1:1	0,523	98,5
10 mg L ⁻¹ PETN + 10 mg L ⁻¹ pikrik asit	1:1	0,490	92,3

4.1.4. AuNP-4-ATP yönteminin optimizasyonu

PETN' hidrolizi için kullanılan H₂O₂ miktarını optimize etmek için %2-10 aralığında yapılan denemelerde H₂O₂ nin % 6' da maksimum absorbanı verdiği görülmüştür.

Nitratin, nitrite indirgenmesi aşamasında Griess yönteminde kullanılan metod uygulanmıştır.

Nitrit tayini için literatürde var olan metod [41] üzerinde bazı değişiklikler yapılmıştır. AuNP-4-ATP'yi katyonik forma dönüştürmek için H₃PO₄ yerine HCl kullanılmıştır. HCl çözeltisinin 0,05-0,5 M konsantrasyon aralığında optimizasyonu yapıldığında 0,1 M da maksimum absorban verdiği görülmüştür ve çalışmalar bu konsantrasyonda yapılmıştır.

4.1.5. AuNP-4-ATP analiz prosedürünün uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar

10-50 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında (1:1;Ac:su) da hazırlanmış PETN çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan absorban değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: AuNP-4-ATP yöntemiyle PETN çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorpsanlar.

PETN başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Absorbans (542 nm)
10	3,7	0,213
20	7,4	0,448
30	11,1	0,625
40	14,8	0,888
50	18,5	1,112

verilen absorpsan değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$A = 6,19 \times 10^{-2} C_{\text{PETN}} + 8,3 \times 10^{-3} \quad (r=0,9998)$$

C_{PETN} : PETN örneğinin mg L⁻¹ cinsinden son konsantrasyonu

Verilen doğru denklemi son konsantrasyonları 3,7-18,5 mg L⁻¹ aralığındadır.

Molar absorpsiyon katsayısı ise $\epsilon = 1,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir. ($\lambda=562 \text{ nm}$)

LOD = 0,15 mg L⁻¹ ve

LOQ = 0,4 mg L⁻¹ dir.

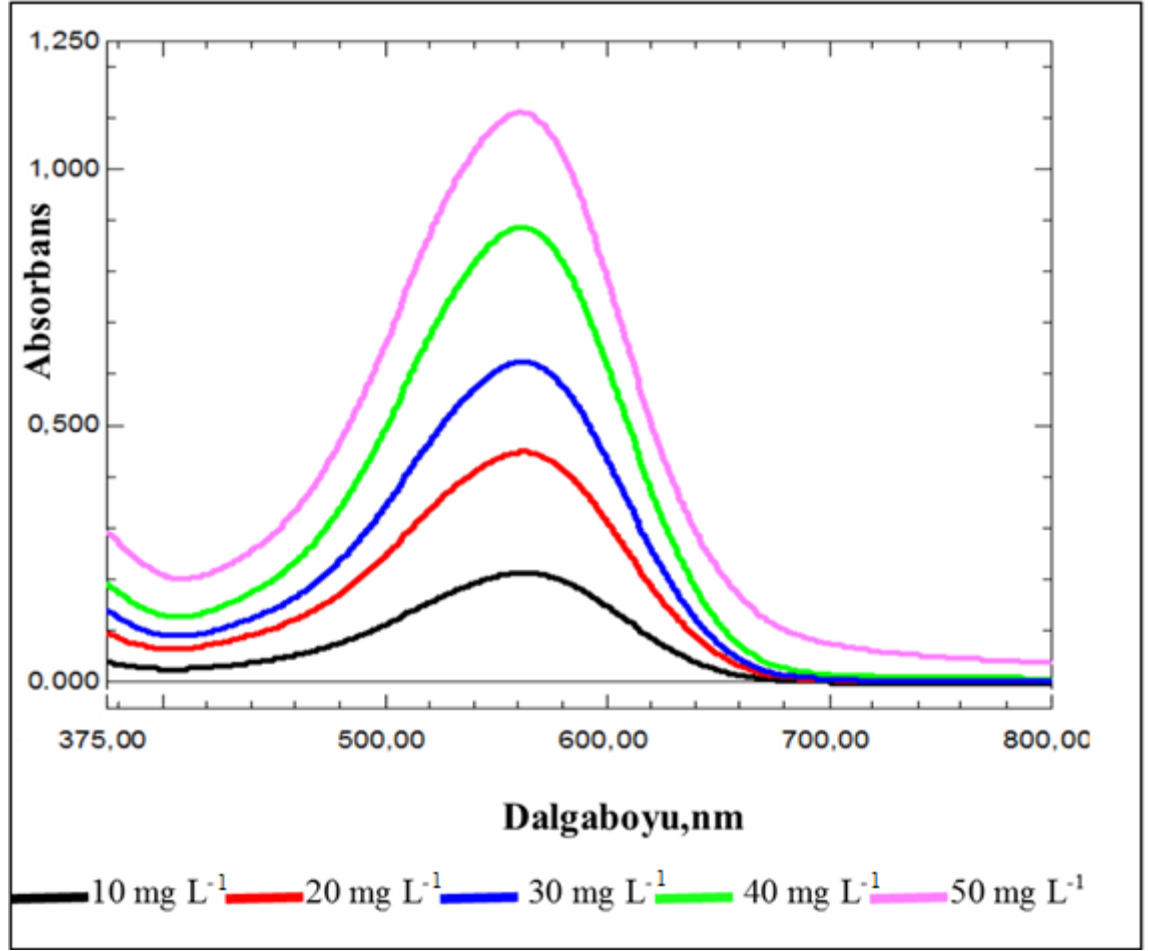
Doğru denklemi $A = mC + n$ A= analitik veri, m= eğim, n= kayım ve σ_{bl} = boş çözeltinin standart sapması olmak üzere;

Belirtme sınırı (LOD) = $3 \sigma_{bl} / m$

Tayin sınırı (LOQ) = $10 \sigma_{bl} / m$ dir.

Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için gün içi beş farklı örneğin ve beş ayrı günde yöntem uygulanıp absorpsan ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi %RSD = 1,88, günler arası % RSD = 3,38' dir.

AuNP-4-ATP yöntemiyle elde edilen spektrumlar şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Farklı konsantrasyonlardaki PETN örneklerine hidroliz, indirgeme ve AuNP-4-ATP+NED reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen spektrumlar.

4.1.6. AuNP-4-ATP yönteminin patlayıcı karışımlarına uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar

PETN' in TNT, pikrik asit ve tetril ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanslar ve % geri kazanımlar Tablo 4.4' de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: PETN' in TNT, pikrik asit ve tetril ile 2' li karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanslar ve % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı	Kütle Oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
50 mg L PETN	-	1,002	-
50 mg L ⁻¹ PETN + 50 mg L ⁻¹ TNT	1:1	0,976	97,4
50 mg L ⁻¹ PETN + 50 mg L ⁻¹ pikrik asit	1:1	1,038	103,6
50 mg L ⁻¹ PETN + 50 mg L ⁻¹ tetril	1:1	0,999	99,7

4.1.7. Toprakta Yaygın Bulunan Anyon ve Katyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi

20 mg L⁻¹ PETN; K⁺, Ca²⁺, Cl⁻ ve SO₄²⁻ iyonlarının 1 ve 10 kat bulunduğu çözeltilere geliştirilen yöntem uygulandığında elde edilen % geri kazanım oranları sırasıyla Tablo 4.5' te ve Tablo 4.6' da görüldüğü gibidir.

Tablo 4.5: PETN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların(1 kat) etkilerinin incelenmesi.

Girişim Yapıcı İyon	Girişim Yapıcı İyon Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	(Girişim Yapıcı İyon/Analit) Kütle Oranı	% Hata
K ⁺	20	1	-1,5
Ca ²⁺	20	1	-6,4
Cl ⁻	20	1	-3,6
SO ₄ ²⁻	20	1	-1,8

Tablo 4.6: PETN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların(10 kat) etkilerinin incelenmesi.

Girişim Yapıcı İyon	Girişim Yapıcı İyon Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	(Girişim Yapıcı İyon/Analit) Kütle Oranı	% Hata
K ⁺	200	10	1
Ca ²⁺	200	10	renk yok
Cl ⁻	200	10	8,2
SO ₄ ²⁻	200	10	15,6

4.2. PETN' IN GC-MS YÖNTEMİYLE TAYİNİ

Literatürde varolan GC-MS yöntemi [36] kullanılarak 100 mg L⁻¹ asetonitrilli PETN stok çözeltisinden 5, 7, 10, 12, 15 mg L⁻¹ ye seyreltilen örneklere GC-MS yöntemi uygulanarak çalışma doğrusu elde edildi. Çalışma doğrusu için bulunan pik alanları Tablo 4.7' de görüldüğü gibidir.

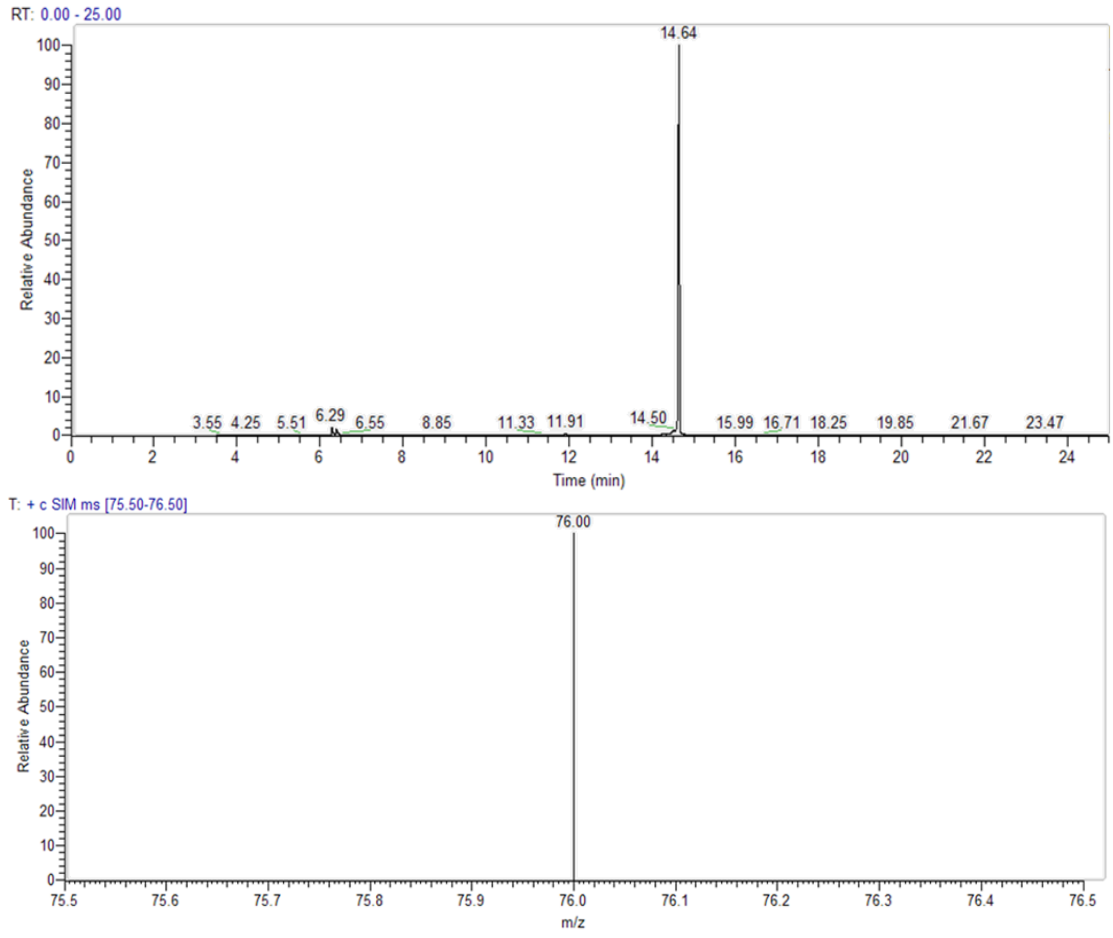
Tablo 4.7: PETN'in GC-MS yöntemiyle tayininde elde edilen pik alanları.

PETN konsantrasyonu (mg L⁻¹)	Pik Alanı
5	85736
7	178290
10	290805
12	383592
15	510297

Tablo 4.8' deki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$\text{Pik alanı} = 4,2 \times 10^4 C_{\text{PETN}} - 1,22 \times 10^5 \quad (r=0,9995)$$

Şekil 4.3' te 10 mg L⁻¹ standart PETN örneğinin GC kromatogramı ve MS spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.3: 10 mg L⁻¹ standart PETN örneğinin GC kromatogramı ve MS spektrumu.

4.3.PETN ANALİZİNDE SPEKTROFOTOMETRİK VE GC-MS YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ t- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI

4.3.1. t- ve F- testleri için 5 Aynı Konsantrasyondaki PETN Çözeltilerine Spektroskopik Analiz Prosedürünün Uygulanması

t- ve F- testleri için hazırlanan 5 farklı 30 mg L^{-1} PETN örneklerine AuNP-4-ATP analiz prosedürü uygulandı. Absorbanslar ile doğru denklemden yararlanarak hesaplanan son konsantrasyonlar Tablo 4.7’ de görülmektedir. Elde edilen bu konsantrasyon değerleri ile t- ve F- testleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.8’ de görülmektedir.

Tablo 4.8: 30 mg L^{-1} konsantrasyondaki PETN çözeltilerinin absorbansları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar.

	Absorbans	PETN konsantrasyonu (beklenen 30 mg L^{-1})
1	0,648	29,348
2	0,649	29,392
3	0,620	28,098
4	0,625	28,321
5	0,630	28,544

4.3.2. t- ve F- testleri için 5 Aynı Konsantrasyondaki PETN Çözeltilerine GC-MS Analiz Metodunun Uygulanması

10 mg L^{-1} konsantrasyonda hazırlanan 5 farklı PETN örneğinin GC-MS yöntemiyle analizinden elde edilen pik alanları ile doğru denklemden yararlanarak PETN konsantrasyonları hesaplanmıştır (Tablo 4.9).

Elde edilen PETN konsantrasyonları spektroskopik seyrelme faktörü=3 ile çarpılarak PETN analiz prosedüründe (3.3.1) kullanılan PETN konsantrasyonuna yaklaştırılmıştır. GC-MS metodu uygulaması sonucu ile elde edilen PETN konsantrasyonları ve yaklaştırılmış PETN konsantrasyonları Tablo: 4.10'da verilmiştir.

Elde edilen konsantrasyon değerleri ile t- ve F- testleri yapıldı.

Tablo 4.9: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan GC-MS çalışma verileri

	Pik alanı	PETN konsantrasyonu (beklenen 10 mg L ⁻¹)	Yaklaştırılmış PETN konsantrasyonu (beklenen 30mg L ⁻¹)
1	284858	9,684	29,052
2	282197	9,621	28,863
3	296919	9,970	29,91
4	282397	9,625	28,875
5	283568	9,653	28,959

4.3.3. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

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

$$S^2 = \{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2\} / (n_1 + n_2 - 2) \quad (4.1)$$

t- testi:

$$|t| = (X_1 - X_2) / \{ S (1/n_1 + 1/n_2)^{1/2} \} \quad (4.2)$$

(S = örneklenmiş standart sapma, s_1, s_2 = kıyaslanan iki deney grubunun kendi standart sapmaları, n_1, n_2 = kıyaslanan iki deney grubunun örnek sayısı, $n_1 + n_2 - 2$ = serbestlik derecesi, X_1, X_2 = kıyaslanan 1. ve 2. deney grubunun aritmetik ortalamaları).

4.3.4. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

F- testi:

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (s_1^2 > s_2^2 \text{ olmalıdır}). \quad (4.3)$$

(s^2 =varyans)

Tablo 4.10: PETN tayininde kullanılan spektrofotometrik ve GC-MS yöntemlerinin istatistiksel olarak kıyaslanması.

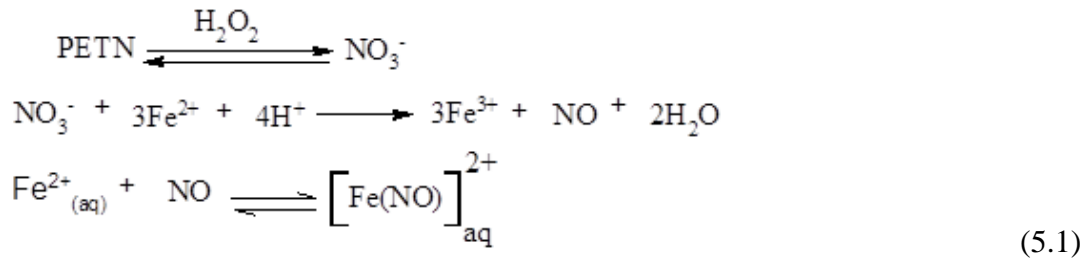
Örnek	Yöntem	Ort. Kons.	Std. Sapma	Örneklenmiş Std. Sapma	t	t _{tablo}	F	F _{tablo}
PETN	Spektrofotometrik	28,74	0,596	0,255	1,221	2.306	0,548	6,39
	GC-MS	29,13	0,394					

PETN için kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür, yani bu yöntemler doğruluk ve kesinlik bakımından farklı değildir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

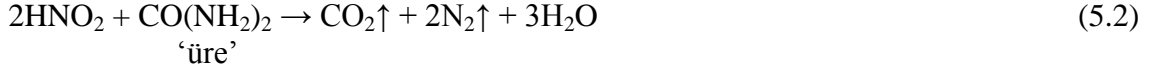
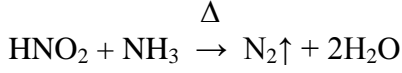
Literatürde, nitrat esteri sınıfında yer alan patlayıcı maddelerden PETN'in tayini için çeşitli pahalı cihazların kullanıldığı yöntemler bulunmasına karşın spektrofotometrik tayin yöntemi bulunmamaktadır. Bu nedenle PETN tayini için hızlı, kolay uygulanabilir ve düşük maliyetli yöntem geliştirme hedeflenmiştir. Tez çalışmalarında geliştirilen yöntemde PETN'in % 20'lik hidrojen peroksit ile hidrolizi sonucu elde edilen NO_3^- iyonlarının hidrazin sülfat ve NaOH varlığında ve CuSO_4 katalizörlüğünde NO_2^- iyonuna indirgenmesi sağlanmış, NO_2^- iyonunun kolorimetrik yöntemle tayini için Griess reaktifi kullanılarak renkli azo boyar madde oluşturulmuş ve kantitatif PETN tayini bu şekilde dolaylı yoldan spektrofotometrik olarak 542 nm dalgaboyunda absorbansın ölçülmesiyle yapılmıştır.

PETN'in H_2O_2 ile degradasyon ve hidrolizi sonucu NO_3^- oluşumunun gerçekleştiğini kalitatif olarak göstermek üzere 1-2 ml hidroliz edilmiş PETN çözeltisi üzerine derişik sülfat asidiyle asitlendirilmiş doymuş demir(II)sülfat çözeltisi katılmıştır. Tüpü hafifçe eğmekle derişik sülfat asidi yavaş yavaş iki tabaka oluşturacak şekilde aktarılmıştır. Fazların değme yüzeyinde kestane renkli halka meydana gelmiştir. Oluşan halkanın NO_3^- ya da NO_2^- iyonundan kaynaklanma olasılığı vardır. Belirlemek üzere PETN'in hidroliz olmuş örneğine üre katılarak ısıtılmış ve olası nitrit bozundurulmuş halka denemesi tekrar yapıldığında yine kestane renkli halka elde edilmiştir. Bu durum kestane renkli halkanın NO_3^- iyonundan kaynaklandığını göstermektedir. PETN'dan NO_3^- iyonu oluşumu ve halka denemesi reaksiyonu (5.1) ile halka denemesinde nitrit iyonunun bozunma reaksiyonu (5.2) aşağıda sunulmuştur.



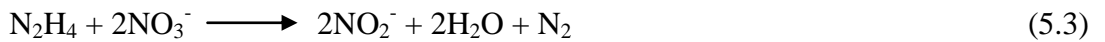
Kestane renkli halkaya temel olan kompleks

Nitritin bozunma reaksiyonu:

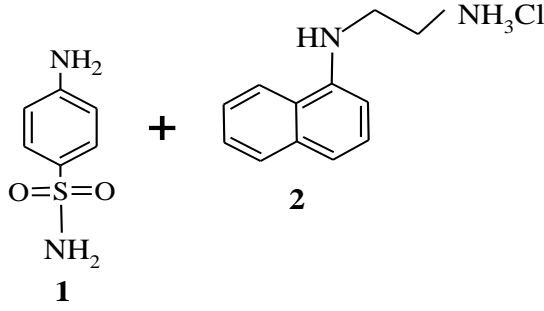


Literatürde nitrat esterlerinden NO_3^- oluşumu için özellikle de bu çalışmanın konusunu oluşturan PETN için hidroliz yoluyla NO_3^- oluşumu tanımlanmıştır [40]. PETN ve selüloz nitrat gibi nitrat esterlerinin hidrolizinin dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü ortamında sulu alkali çözelti ilavesiyle yavaş bir şekilde gerçekleştiği belirtilmiş ve bu reaksiyon Devarda metodu olarak açıklanmıştır. Yine aynı çalışmada modifiye Devarda metodu kullanılarak H_2O_2 ve NaOH varlığında hidroliz gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında bu veri değerlendirilerek öncelikle PETN hidrolizi, sonrasında indirgeme ve tayin etme aşamaları için uygun çözücü ortamına karar verilmiştir. DMSO çözücüsünün bu iş için kullanışlı olmadığı ve uygun çözücünün 4:1 (v/v) karışım oranında aseton-su olması gerektiğine karar verilmiştir. Aksi takdirde reaksiyon ortamında çökmeler yaşanmaktadır. Hidroliz aşamasında % 20'lik H_2O_2 ile çalışmanın yeterli olduğu, sonrasında yapılan nitrite indirgeme aşamasında zaten ortama hidrazin sülfat yanında NaOH katıldığı için gerekli koşulların sağlandığı sonucuna varılmıştır. Sonuçların tekrarlanabilir oluşu çalışmanın yapılabilirliğini ortaya koymuştur. Bu bağlamda PETN'dan oluşan nitritin Griess yöntemiyle tayininde gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için N=5 örnekte ardarda 5 gün süreyle her gün absorbans ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi %RSD = 2,61 ve günler arası % RSD= 3,21'dir.

Literatürde mevcut bir çalışmada; NO_3^- iyonunun NO_2^- iyonuna indirgenmesi için kuvvetli bir indirgen olan hidrazin sülfat ile NaOH ve katalizör olarak CuSO_4 'ın kullanıldığı görülmüştür [39]. İndirgenme reaksiyonu aşağıdaki şekilde belirtilmiştir.

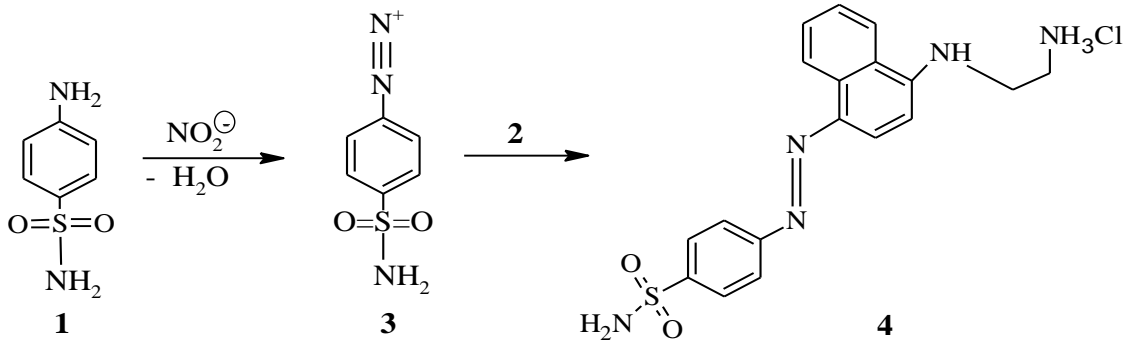


Elde edilen nitritin kolorimetrik bir reaktif olan Griess reaktifiyle azoboyar madde oluşturup renkli ürün vermesi reaksiyonunun mekanizması Şekil 5.1' deki gibidir [39].



Griess Reaktif Sistemi

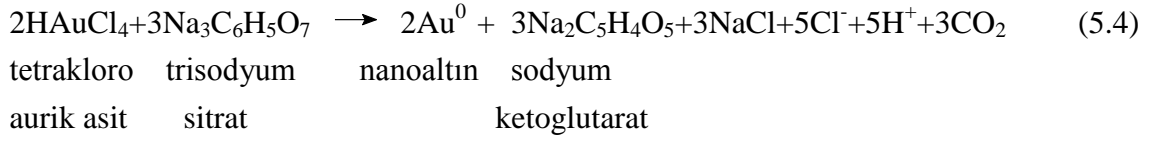
Griess Reaksiyonu



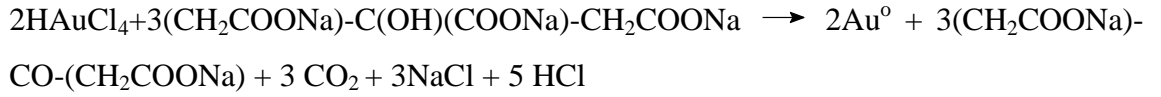
Şekil 5.1: Griess reaksiyonunun oluşumu. 1: Sülfanilamid 2: N-naftiletildiamonyumklorür 3: Diazonyum katyonu 4: Azo boyar madde.

Tez kapsamında yapılan çalışmalardan bir diğeri PETN'dan oluşturulan NO_2^- iyonunun AuNP-4-ATP kullanılarak tayinidir. Bu çalışmanın esası; PETN'ın % 6'lık hidrojen peroksit ile hidrolizi sonucu elde edilen nitrat iyonlarının bazik ortamda bakır sülfat pentahidrat katalizörlüğünde nitrite indirgenmesi ve elde edilen nitritin 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanopartiküller üzerinde azo boyar madde oluşumu için kenetlenme reaktifi olarak naftiletildiamin kullanılarak [39] spektroskopik olarak tayin edilmesidir. Bu çalışmada PETN tayini için AuNP temelli spektroskopik bir sensör geliştirme hedeflenmiştir.

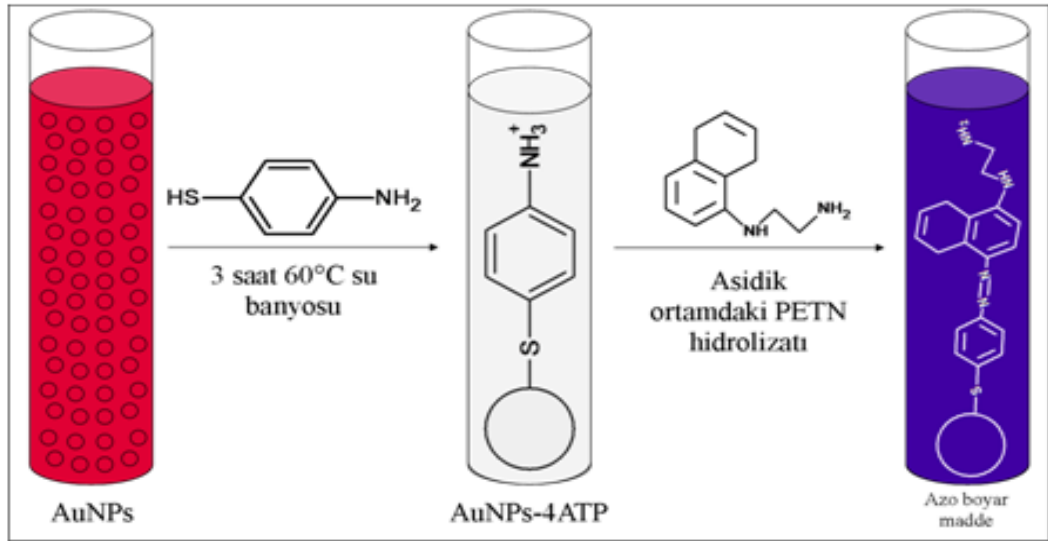
AuNP sentezinde kullanılan trisodyum sitrat, hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak kullanılmaktadır. Trisodyum sitrat, Au^{3+} iyonunu Au^0 'a indirgemektedir. Trisodyum sitrat ile tetrakloro aurik asit arasında gerçekleşen tahmini reaksiyon aşağıdaki gibidir [42].



Açık formül olarak şöyle yazılabilir:



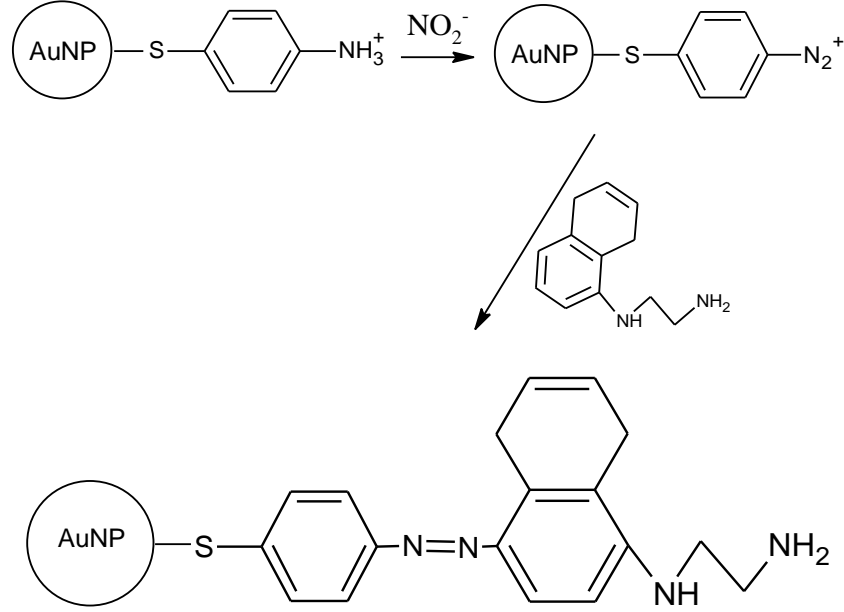
Altın nanopartikül sentezlendikten sonra 4- ATP ile modifiye edilmiştir. Bunun için HAuCl_4 çözeltisinin pH'ı, 4- ATP'deki tiyol gruplarının altın nanopartikül yüzeyine maksimum ilgi gösterdiği pH=3'e ayarlanmıştır. Daha sonra bu asidik karışım 10 mM 4-ATP ile 8:1 oranında karıştırılmış ve 3 saat 60 °C su banyosunda tutularak modifiye edilmiştir.



Şekil 5.2: Altın nanopartikülün modifikasyonu ve NED varlığında oluşturduğu azo boyar madde.

Asidik koşullar altında AuNP-4-ATP' deki amin grupları katyonik konjuge asit (amonyum) formuna dönüşmektedir. Modifiye edilmiş AuNP-4-ATP'nin katyonik formu nanopartiküllerin stabilize olmasını sağlar. PETN hidroliz ürünü olan nitratın indirgenmesiyle oluşan nitrit ve HCl ile uçtaki p-amin (amonyum) grubu diazonyum tuzuna dönüşmektedir. Diazonyum tuzları sulu çözeltilerde azot (N₂) kaybetme

eğiliminde olmaları sebebiyle kararlı değildirler. NED ilavesiyle azo-boya formuna dönüştürülerek kararlı hale getirilmiştir.



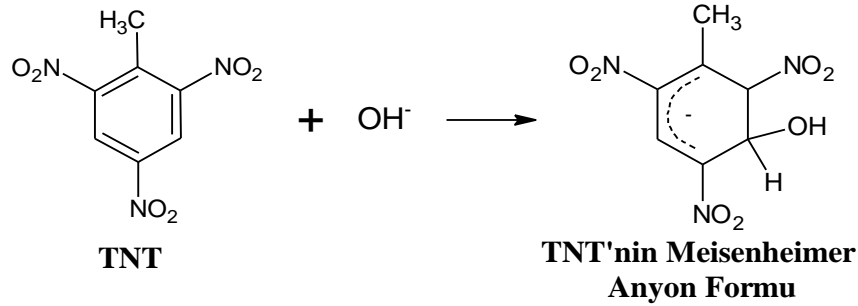
Şekil 5.3: AuNP-4-ATP ve NED ile nitrit tayininin şematik gösterimi.

Şekil 5.3'te görüldüğü gibi meydana gelen ve renk ölçümüne temel olan azo boyar maddenin kararlı bir yapıya sahip olması çalışmaların tekrarlanabilirliği açısından son derece önemlidir. Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için N=5 örnekte ardarda 5 gün süreyle her gün absorbans ölçümleri yapılarak % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Dolayısıyla NP-esaslı Griess yönteminin gün içi %RSD = 1,88, günler arası % RSD = 3,38'dir.

PETN ile birlikte nitroaromatik patlayıcılardan TNT, tetril ve pikrik asit gibi maddelerin yan yana bulunmaları durumunda bu patlayıcıların girişim etkisini gidermek üzere 1:1 oranındaki ikili patlayıcı karışımlarına ayırma işlemi uygulanmıştır. Bu nitroaromatik patlayıcılardan kuvvetli bazik ortamda Meisenheimer anyonu oluşturularak, çözelti Lewatit Monoplus M 500 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinesinden geçirilmiştir. Bu koşullarda nitroaromatik patlayıcılardan oluşan anyon reçinede tutulmakta, PETN ise bazik ortamda anyon oluşturmadığından TNT, tetril ya da pikrik asitten ayrılmaktadır. Reçinede tutulmayan PETN'a kısım 3.3.1 ve 3.3.2'de verilen yöntemler uygulanarak miktar tayinleri yapılmış ve PETN'ın miktar tayini için her bir patlayıcı madde

ortamında % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen geri kazanım değerleri son aşamada Griess reaktifinin uygulandığı yöntemde TNT varlığında % 98,5 ve pikrik asit varlığında % 92,3'tür (Tablo 4.2'de görülmektedir). Son aşamada AuNP-4-ATP+NED reaktifinin uygulandığı yöntemde ise TNT varlığında % 97,4, pikrik asit varlığında % 103,6 ve tetril varlığında % 99,7'dir (Tablo 4.4'te görülmektedir).

Polinitro-aromatikler alkali hidroksitler ile reaksiyona girdiğinde başlangıçtaki aromatik bileşikten, rengi menekşeden kırmızıya kadar değişebilen "Meisenheimer anyonu" meydana gelmektedir [36]. TNT' den oluşturulan Meisenheimer anyonu Şekil 5.4 ' te verilmektedir [36].



Şekil 5.4: TNT'nin NaOH ile Meisenheimer anyon formuna dönüşmesi.

Olası girişim etkilerini incelemek amacıyla toprak ve su örneklerinde bulunabilecek K^+ , Ca^{2+} , Cl^- ve SO_4^{2-} gibi iyonların PETN yanında bulunması durumunda PETN tayinini ne kadar etkileyeceğini görmek üzere çalışmalar yapılmıştır. PETN yanında bu iyonların ayrı ayrı 1:1, 1:10 oranda bulunması durumunda PETN'in miktar tayinleri son aşamada AuNP-4-ATP+NED reaktifi kullanılarak yapılmış ve tayine etkileri % hata cinsinden hesaplanmıştır. Belirtilen anyon ve katyonların PETN yanında miktarca 1:1 oranında bulunması durumunda % negatif hata değerleri 6,4 ile 1,5 arasında değişmektedir (Tablo 4.5'te görülmektedir). Sonuç olarak bu iyonların PETN yanında miktarca 1:1 oranda bulunmaları durumunda PETN tayin yöntemine ciddi bir girişimi yoktur. Aynı anyon ve katyonların PETN yanında miktarca 10 kat fazla bulunması durumunda ise % hata değerleri K^+ için % 1, Cl^- için % 8,2 ve SO_4^{2-} için % 15,6 değerlerine çıkmaktadır (Tablo 4.6'da görülmektedir.). Hatta Ca^{2+} ortamda PETN yanında miktarca 10 kat bulunduğunda yöntemden sonuç alınamamakta ve renk oluşumu gözlenmemektedir. Tablo 4.5'te ve Tablo 4.6'da gösterilmemekle birlikte

Mg^{2+} 'nin PETN yanında çözelti ortamında miktarca 1:1 ve 1:10 oranında bulunması durumunda Mg^{2+} 'nin yöntemi tamamen bozduğu ve sonuç alınmadığı belirlenmiştir. Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin girişim etkilerinin giderilmesi amacıyla bu iyonların etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ile kompleks oluşturularak ortamdan uzaklaştırılması ve PETN tayininin bu şekilde gerçekleştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Fakat ortamda EDTA'nın çok düşük konsantrasyonlarda dahi var olması yöntemi bozmaktadır. Bunun dışında geliştirilen yöntemde pozitif girişim etkisi yapacağı düşünülen NO_3^- iyonunun PETN yanında bulunması durumunda tayinler yapılmış ve bu anyonun hidroliz uygulanmadan evvel çözelti ortamında bulunması durumunda yöntemden sonuç alınamamaktadır. Bu durum hipotetik olarak PETN'nin H_2O_2 ile hidrolizinde NO_3^- iyonu oluşumunun bir denge reaksiyonuyla meydana geldiği ve ortamda aşırı NO_3^- varlığında denge reaksiyonunun reaktanlar lehine döndüğü şeklinde açıklanabilir. Çalışmalarda yine girişim etkisi tablolarında verilmemekle birlikte Fe^{3+} iyonunun yöntemde girişim etkisi incelenmiş ve bu iyonun varlığında PETN miktar tayini yapıldığında yöntemde normalde oluşan mor rengin gözlenmediği kırmızı bir renk oluştuğu ve dolayısıyla geliştirilen yöntemin tayin dalgaboyunun tamamen değiştiği görülmüştür. Bu durum ise analiz örneğinin H_2O_2 ile hidroliz esnasında Fe^{3+} 'nin H_2O_2 ile Fenton reaksiyonu verdiği ve sonuçları etkilediği şeklinde açıklanabilir.

Geliştirilen yöntemde son aşamada geliştirilen yöntemin analiz bulguları, literatürde var olan kromatografik bir referans tayin yönteminin uygulanması ile elde edilen sonuçlarla istatistiksel olarak kıyaslanmıştır. Bu amaçla öncelikle literatürde var olan GC-MS yöntemi PETN analizinde uygulanmış, yöntem için çalışma grafiği hazırlanmıştır. Sonuç olarak PETN tayini için önerilen ve referans yöntemler arasında doğruluk ve kesinlik açısından t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür.

Askeriyede sıklıkla kullanılan bir patlayıcı madde olan PETN'in nanoparçacık esaslı kolorimetrik bir sensörle tayini literatürde mevcut değildir. Bu bağlamda geliştirilen yöntem literatürdeki bu boşluğu kapatabilir nitelikte olup literatürde var olan ve pahalı cihazların kullanıldığı yöntemlere göre ucuz, hızlı uygulanabilir bir yöntem olması açısından önemlidir. Önerilen yöntem, ön işlemler optimize edilerek kolorimetrik bir kit halinde saha analizlerinde de kullanılma potansiyeli göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. MEISENHEIMER, J., 1902, Über Reactionen aromatischer Nitro-körper, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 323, 205-213.
- [2]. MOORE, D.S., 2007, Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation, *Sens Imaging*, 8, 9-38.
- [3]. COOK, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
- [4]. YINON, J., 1999, *Forensic and environmental detection of explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713, 20-22.
- [5]. AKHAVAN, J., 2004, *The chemistry of explosives*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cornwall, ISBN: 0-85404-640-2, 2-23.
- [6]. GAURAV, D., MALIK, A. K., RAI, P. K., 2007, High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 37, 227–268.
- [7]. GERMAIN, M. E., KNAPP, M. J., 2009, Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chemical Society Review*, 38, 2543–2555.
- [8]. NIELSEN, A.T., CHAFIN, A.P., CHRISTIAN, S.L., MOORE, D.W., NADLER, M.P., NISSAN, R.A., VANDERAH, D.J., GILARDI, R.D., GEORGE, C.F., FLIPPEN-ANDERSON, J.L., 1998, Synthesis of polyazapolycycliccaged polynitramines, *Tetrahedron*, 54, 11793-11821.
- [9]. MARSHALL, M., OXLEY, J., 2009, *Aspects of Explosives Detection*, Elsevier, Oxford, UK, ISBN: 978-0-12-374533-0.
- [10]. CHAMBERS, D.M., 2002, Perspectives on Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Decomposition, *Lawrence Livermore National Laboratory*, 3-8.
- [11]. MEYER, R., KÖHLER, J., HOMBURG, A., 2002, *Explosives*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, ISBN: 3-527-30267-0, 126-134.
- [12]. KLABUNDE, K., 2001, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley Interscience: New York, ISBN:0-471-38395-3.
- [13]. 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 Review*, 35, 209–217.

- [14]. DI VENTRA, M., EVOY, S., HEFLIN Jr., J.R., 2004, *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1-2.
- [15]. SIEGEL, R. W., 1994, *Nanophase materials*, In Encyclopedia of applied physics, 11, Trigg, G. L. (ed.), Weinheim: VCH, 1-27.
- [16]. XIA, Y., HALAS, N. J., 2005, Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures, *MRS Bulletin*, 30, 338-347.
- [17]. LIVERI, V.T., 2006, *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*, Springer-Verlag, New York, ISBN:0-387-26427-2.
- [18]. KATZ, E., WILLNER, I., 2004, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications, *Angewandte Chemie, International Edition*, 43, 6042–6108.
- [19]. KREIBIG, U., VOLMER, M., 1995, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag, Berlin.
- [20]. RUACH-NIR, I., BENDIKOV, T.A., DORON-MOR, I., BARKAY, Z., VASKEVICH, A., RUBINSTEIN, I., 2007, Silica-stabilized gold island films for transmission localized surface plasmon sensing, *American Chemical Society*, 129, 84-92.
- [21]. SIEGEL, J., KVITEK, O., ULBRICH, P., KOLSKA, Z., SLEPICKA, P., SVORCIK, V., 2012, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials Letters*, 89, 47– 50.
- [22]. 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, 668-677.
- [23]. 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.
- [24]. MOORES, A., GOETTMANN, F., 2006, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New Journal of Chemistry*, 30, 1121- 1132.
- [25]. KIM, T., LEE, C.-H., JOO, S.-W., LEE, K., 2008, Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 238 243.
- [26]. TURKEVICH, J., STEVENSON, P.C., HILLIER, J., 1951, Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55–74.
- [27]. FRENS, G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature*, 241, 20–22.

- [28]. NORWITZ, G., GORDON, H., 1974, Spectrophotometric determination of pentaerythritol tetranitrate (PETN) in waste water from lead styphnate primer plants, *Talanta*, 21, 705-713.
- [29]. CHALOOSI, M., NEJAD-DARZI, S., K., H., GHOULIPOUR, V., 2008, separation and determination of PETN and TNT by HPTLC, *Propellants Explosives*, 00, 1-3.
- [30]. BABAEI, S., BEIRAGHI, A., 2010, Micellar extraction and high performance liquid chromatography-ultra violet determination of some explosives in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 662, 9-13.
- [31]. HOLMGREN, E., CARLSSON, H., GOEDE, P., CRESCENZI, C., 2005, Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1099, 127-135.
- [32]. WALSH, M. E., 2001, Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector, *Talanta*, 54, 427-438.
- [33]. BATLLE, R., CARLSSON, H., TOLLBÄCK, P., COLMSJÖ, A., CRESCENZI, C., 2003, Enhanced detection of nitroaromatic explosive vapors combining solid-phase extraction-air sampling, supercritical fluid extraction, and large-volume injection-GC, *Analytical Chemistry*, 75, 3137-3144.
- [34]. CALDERA, S., GARDEBAS, D., MARTINEZ, F., KHONG, S., 2004, Organic explosives analysis using on column-ion trap EI/NICI GC-MS with an external source, *J. Forensic Sci.*, 49-5, 1005-1008.
- [35]. YINON, J., 1996, Trace analysis of explosives in water by gas chromatography—mass spectrometry with a temperature-programmed injector, *J. Chromatogr. A*, 742, 205-209.
- [36]. SIGMAN, M., E., MA, C-Y., 2001, Detection Limits for GC-MS Analysis of Organic Explosives, *Journal of Forensic Science*, 46, 6-11.
- [37]. DOUSE, J.M.F., 1985, Trace analysis of explosives at the low nanogram level in handswab extracts using columns of Amberlite XAD-7 porous polymer beads and silica capillary column gas chromatography with thermal energy analysis and electron capture detection'', *J. Chromatogr.*, 328, 155-165.
- [38]. SAWICKI, C.R, SCARINGELLI, F.P., 1971, Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite, *Microchemical Journal*, 16, 657-672.
- [39]. UZER, A., CAN, Z., AKIN, I., ERCAG, E., APAK, R., 2014, 4-Aminothiophenol functionalized gold nanoparticle-based colorimetric sensor for the determination of nitramine energetic materials, *Analytical Chemistry*, 86, 351-356.

- [40]. SMEENK, J.G.M.M., 1974, Rapid determination of the nitrogen content of cellulose nitrate and other nitrate esters by means of a modified devarda method, *Analytical Chemistry*, 46, 302-304.
- [41]. SAWICKI, C.R, SCARINGELLI, F.P., 1971, Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite, *Microchemical Journal*, 16, 657-672.
- [42]. BALASUBRAMANIAN, S. K., YANG, L., YUNG, L.Y.L., ONG, C.N., ONG, W.Y., 2010, Characterization, purification, and stability of gold nanoparticles, *Biomaterials*, 31, 9023-9030.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Uğur YALÇIN
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	06/07/1989, Sivas
Telefon	0542 644 88 73
E-mail	uguryalcin58@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Bölümü/ Analitik Kimya	2015
Lisans	Kırıkkale Üniversitesi/ Fen-Edebiyat Fakültesi/ Kimya Bölümü	2012
Lise	Şarkışla Anadolu Lisesi	2007