



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DUYARLI ve DUYARSIZ ENERJETİK MALZEMELERİN  
YENİ YÖNTEMLERLE TAYİNİ ve  
DUYARSIZLAŞTIRILMIŞ FORMÜLASYONLARIN  
ANALİZİ**

**Ziya CAN  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Programı**

**Danışman  
Doç.Dr. Erol ERÇAĞ**

**Haziran, 2011**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DUYARLI ve DUYARSIZ ENERJETİK MALZEMELERİN  
YENİ YÖNTEMLERLE TAYİNİ ve  
DUYARSIZLAŞTIRILMIŞ FORMÜLASYONLARIN  
ANALİZİ**

**Ziya CAN  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Programı**

**Danışman  
Doç.Dr. Erol ERÇAĞ**

**Haziran, 2011**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 02/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Erol ERÇAĞ (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Tez Jürisi

Prof. Dr. Reşat APAK  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Gülten ATUN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Adnan AYDIN  
Marmara Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi

Doç. Dr. Keyser SÖZGEN BAŞKAN  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi  
T-7842/05072010 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Tanıdığı imkanlar ve bilimsel desteği yanı sıra yüksek lisans eğitimime vesile olarak hayatıma yön vermeme yardımcı olan tez danışmanım, sevgili hocam Doç. Dr. Erol ERÇAĞ'a, bilimsel desteği ve teşviği için değerli hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a, yüksek lisans eğitimimin her aşamasında sabrı, bilgisi ve desteğiyle hep yanımda olan hocam, çalışma arkadaşım Yard. Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya, çalışmalarım ve tezimin yazım aşamasında yardımlarıyla bana destek olan çalışma arkadaşlarım Şule EREN, Yasemin TEKDEMİR, Şener SAĞLAM ve diğer tüm çalışma arkadaşlarıma, hayatım boyunca desteklerini hissettiğim ve bugünlere gelmemde payları ihmal edilemez sevgili aileme ve her zaman yanımda olan sevgili dostlarıma sonsuz teşekkürler.

Tezimle aynı ismi taşıyan T-7842/05072010 sayılı projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımı yürüttüğüm Analitik Kimya Anabilim Dalı kürsüsüne ve burada bulunan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gerçekleştirilmesinde gerekli ekipman ve malzeme desteğini 00601.STZ.2010-1 kod numaralı "Duyarsızlaştırılmış Çift Bazlı Yakıt Sistemlerinde Enerjetik Malzemeler ve Duyarsızlaştırıcı Ajanların Ayrı Ayrı Tayini ve Depolama Koşullarına Göre Bileşimlerindeki Değişimin İncelenmesi Amacına Yönelik Sensör Geliştirilmesi" başlıklı proje kapsamında sağlayan T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Sanayi Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü'ne ve Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumuna teşekkürlerimi sunuyorum. Tezim süresince çalıştığım HNS'yi sentezleyen Prof. Dr. Lemi TÜRKER'e ve NTO'yu sentezleyen Yard. Doç. Dr. Alpay TARALP'e teşekkürlerimi sunarım.

**Haziran, 2011**

**Ziya CAN**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL KISIMLAR .....	4
2.1. PATLAYICI MADDELER.....	4
2.1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması .....	4
2.2. YÜKSEK ENERJİLİ MATERYALLER .....	8
2.2.1. “Isıl kararlı” veya “ Sıcağa Dayanıklı” Patlayıcılar .....	8
2.2.2. Yüksek Performanslı Patlayıcılar .....	8
2.2.3. Eritip – Dökülebilir Patlayıcılar .....	9
2.2.4. Patlayıcı Bileşimleri ve Formülasyonları için Enerjetik Bağlayıcılar .....	9
2.2.5. Duyarsız Yüksek Patlayıcılar (Insensitive High Explosives –IHEs-).....	9
2.2.6. Diazot Pentaoksit (N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) Kullanılarak Sentezlenen Enerjetik Materyaller .....	10
2.3. HNS VE NTO’NUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	12
2.4. HNS VE NTO’NUN TAYİN YÖNTEMLERİ .....	15
2.4.1. Spektroskopik Yöntemler .....	15
2.4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ile Tayinler .....	15
2.4.2. Kromatografik Yöntemler.....	15
2.4.2.1. Kapiler elektroforez ile Tayinler.....	15
2.4.2.2. Likit Kromatografi ile Tayinler.....	17
2.4.2.3. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler .....	20
2.5 HNS VE NTO ANALİZİ İÇİN GELİŞTİRİLEN SPEKTRİYOMETRİK VE KROMATOGRFİK YÖNTEMLER.....	22
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	26

<b>3.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2. KİMYASAL MADDELER.....</b>	<b>26</b>
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	27
<b>3.3. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERİN HNS VE NTO'YA UYGULANMASI.....</b>	<b>27</b>
3.3.1. HNS'nin Spektrofotometrik Tayini.....	28
3.3.1.1. HNS'nin Patlayıcı Karışımlarında Spektrofotometrik Tayini.....	28
3.3.2. NTO'nun Spektrofotometrik Tayini .....	28
3.4.2.1. NTO'nun Patlayıcı Karışımlarında Spektrofotometrik Tayini.....	29
<b>3.4. HPLC YÖNTEMİ İLE HNS, NTO VE TNT'NİN TAYİNİ .....</b>	<b>29</b>
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1. HNS'NİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİNİN OPTİMİZASYONU .....</b>	<b>31</b>
4.1.1. HNS Analiz Prosedürünün HNS ve TNT'ye Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar .....	31
4.1.1.1. HNS Tayin Sonuçları .....	31
4.1.1.2. TNT Tayin Sonuçları.....	33
4.1.1.3. HNS ve TNT'nin Türev Spektroskopisiyle Ayrılması .....	35
4.1.1.4. Patlayıcı Karışımlarında HNS ve TNT'nin HNS Analiz Prosedürü ile Analiziyle Elde Edilen Sonuçlar .....	36
4.1.1.5. t- ve F- Ttestleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyondaki HNS Çözeltiltilerine Analiz Prosedürünün Uygulanması .....	43
<b>4.2. NTO'NUN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİNİN OPTİMİZASYONU .....</b>	<b>44</b>
4.2.1. NTO Analiz Prosedürünün NTO ve TNT'ye Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar .....	44
4.2.1.1. NTO Tayin Sonuçları .....	44
4.2.1.2. TNT Tayin Sonuçları.....	46
4.2.1.3. Patlayıcı Karışımlarında NTO ve TNT'nin NTO Analiz Prosedürü ile Analiziyle Elde Edilen Sonuçlar .....	47
4.2.1.4. t- ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda ve Karışım Oranındaki NTO-TNT Karışımlarına NTO Analiz Prosedürünün Uygulanması .....	50
<b>4.3 HNS'NİN HPLC-UV YÖNTEMİ İLE ANALİZİ.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4 NTO VE TNT'NİN HPLC-UV YÖNTEMİ İLE ANALİZİ.....</b>	<b>54</b>

<b>4.5. HNS VE NTO ANALİZLERİNDE SPEKTROFOTOMETRİK VE HPLC-UV YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ T- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI.....</b>	<b>58</b>
<b>4.5.1. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi.....</b>	<b>58</b>
<b>4.5.2. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi.....</b>	<b>59</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>60</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>66</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: HNS sentezi için bilinen yöntemler.....	13
Şekil 2.2: NTO sentezi.....	13
Şekil 2.3: 14 nitramin ve nitroaromatik patlayıcı ile NTO'nun elektroferogramı.....	16
Şekil 2.4: NTO ve türevlerinin elektroforezle ayırım sonuçları. ....	17
Şekil 2.5: PGC kolon kullanıldığı zaman organik patlayıcıların pik şekilleri ve alıkonma mekanizmaları üzerine toluenin etkisi (UV dedeksiyon 290 nm'de).....	19
Şekil 2.6: Yaygın organik patlayıcıların PGC kolon kullanıldığı zaman elde edilen LC-MS kromatogramları. ....	20
Şekil 2.7: HPLC'de Hypercarb kolon kullanılarak NTO ve türevlerinin ayırım kromatogramı. ....	21
Şekil 2.8: 14 Bileşenli sentetik karışımın HPLC-UV kromatogramı. ....	22
Şekil 2.9: HNS ile DCHA arasında meydana gelen yük transfer kompleksinin reaksiyonu. ....	23
Şekil 2.10: TNT ile DCHA arasında meydana gelen yük transfer kompleksinin reaksiyonu. ....	23
Şekil 2.11: NTO ile NaOH arasında meydana gelen reaksiyon .....	24
Şekil 2.12: TNT'nin OH <sup>-</sup> ile Meisenheimer anyon formuna dönüşmesi ve IBMK organik fazına ekstraksiyonu.....	24
Şekil 4.1: HNS'nin normal spektrumları. ....	32
Şekil 4.2: HNS'nin 1.türev spektrumları. ....	33
Şekil 4.3: TNT'nin normal spektrumları .....	34
Şekil 4.4: TNT'nin 1.türev spektrumları .....	35
Şekil 4.5: HNS ve TNT'nin çakışık 1. türev spektrumları .....	35
Şekil 4.6: NTO'nun spektrumları. ....	45
Şekil 4.7: TNT'nin spektrumları.....	47
Şekil 4.8: Sentez HNS'nin kromatogramı .....	51
Şekil 4.10: Standart ve sentez HNS'nin karşılaştırılmış kromatogramları.....	52
Şekil 4.11: Tablo 3.1'deki gradient akışta 50 mg L <sup>-1</sup> konsantrasyondaki NTO'nun kromatogramı. ....	54
Şekil 4.12: Tablo 3.1'deki gradient akışta 20 mg L <sup>-1</sup> konsantrasyondaki TNT'nin kromatogramı. ....	55
Şekil 4.13: Tablo 3.1'deki gradient akışta 50 mg L <sup>-1</sup> NTO ve 15 mg L <sup>-1</sup> TNT karışımının kromatogramı .....	56

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1:</b> Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri .....	7
<b>Tablo 2.2:</b> Bazı yüksek enerjili materyallerin kimyasal yapısı ve isimleri [16]. .....	11
<b>Tablo 2.3:</b> HNS ve NTO bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
<b>Tablo 2.4:</b> PGC kolonda tüm izomerlerin ayrılmasında kullanılan gradient sistem. ....	18
<b>Tablo 2.5:</b> PGC kolonda hızlı analiz gradient koşulları. ....	18
<b>Tablo 3.1:</b> NTO ve TNT'nin HPLC'de tayini için gradient akış programı.....	30
<b>Tablo 4.1:</b> HNS çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanlar. ....	32
<b>Tablo 4.2:</b> TNT çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanlar. ....	33
<b>Tablo 4.3:</b> HNS-TNT karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar. ....	37
<b>Tablo 4.4:</b> HNS-TNT karışımı için 550 nm'deki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar. ....	38
<b>Tablo 4.5:</b> HNS-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar. ....	39
<b>Tablo 4.6:</b> HNS-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımı için 550 nm'de ki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar. ....	40
<b>Tablo 4.7:</b> HNS-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar. ....	41
<b>Tablo 4.8:</b> HNS-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımı için 550 nm'deki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar. ....	42
<b>Tablo 4.9:</b> HNS'nin RDX, HMX ve PETN ile 2'li ve 3'lü karışımlarının analiziyle elde edilen % geri kazanımlar.....	43
<b>Tablo 4.10:</b> 5 farklı stoktan hazırlanan 10 mg L <sup>-1</sup> konsantrasyondaki HNS çözeltilerinin absorbanları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar. ....	43
<b>Tablo 4.11:</b> NTO çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanlar. ....	45
<b>Tablo 4.12:</b> TNT çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanlar. ....	46
<b>Tablo 4.13:</b> NTO-TNT karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar. ....	48
<b>Tablo 4.14:</b> NTO-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar. ....	49
<b>Tablo 4.15:</b> NTO-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.....	49
<b>Tablo 4.16:</b> NTO'nun RDX, HMX ve PETN ile 2'li ve 3'lü karışımlarının analiziyle elde edilen % geri kazanımlar. ....	50
<b>Tablo 4.17:</b> 5 farklı stoktan hazırlanmış 2:1 NTO-TNT karışım oranlarında NTO analiz prosedürü (ii) uygulanmasıyla elde edilen absorbanlar ile doğru denklemlerinden yararlanarak hesaplanan konsantrasyonlar.....	50
<b>Tablo 4.19:</b> HNS'nin HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları.....	53

<b>Tablo 4.20:</b> 10 mg L <sup>-1</sup> konsantrasyondaki HNS çözeltilerinin pik alanları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar. ....	<b>53</b>
<b>Tablo 4.21:</b> NTO'nun HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları.....	<b>55</b>
<b>Tablo 4.22:</b> TNT'nin HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları. ....	<b>56</b>
<b>Tablo 4.23:</b> NTO sabitken çalışılan TNT kalibrasyonun ve karışımdaki NTO'nun pik alanları.....	<b>57</b>
<b>Tablo 4.24:</b> TNT sabitken çalışılan NTO kalibrasyonun ve karışımdaki TNT'nin pik alanları.....	<b>57</b>
<b>Tablo 4.25:</b> 5 ayrı 2:1 oranındaki NTO-TNT (10 mg L <sup>-1</sup> NTO-5 mg L <sup>-1</sup> TNT) karışımının HPLC'ye enjeksiyonuyla elde edilen pik alanları ile doğru denklemlerinden yararlanarak son konsantrasyonları.....	<b>58</b>
<b>Tablo 4.26:</b> HNS ve NTO tayininde yararlanılan spektrofotometrik yöntemler ile HPLC-UV yöntemi için elde edilen sonuçların istatistiksel kıyaslanması. ....	<b>59</b>
<b>Tablo 5.1:</b> HNS ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yan yana bulunma durumlarında elde edilen % geri kazanımlar.....	<b>62</b>
<b>Tablo 5.2:</b> NTO ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yan yana bulunma durumlarında elde edilen % geri kazanımlar.....	<b>63</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<b>APCI</b>	: Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon
<b>CompB</b>	: %60 RDX, %39 TNT ve %1 Dolgu Maddesi
<b>CPBr</b>	: Setilpiridinyum bromür
<b>DCHA</b>	: Disikloheksil amin
<b>EDA</b>	: Etilen diamin
<b>HMTD</b>	: Hekzametilen triperoksit diamin
<b>HMX</b>	: 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazasiklooktan
<b>HNS</b>	: 2,2',4,4',6,6'-Hekzanitrostilben
<b>HPLC</b>	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
<b>IBMK</b>	: İzobutilmetilketon
<b>LC</b>	: Likit kromatografisi
<b>LOD</b>	: Dedeksiyon limiti (Limit of Detection)
<b>LOQ</b>	: Tayin limiti (Limit of Quantitation)
<b>MS</b>	: Kütle spektrometresi
<b>MECC</b>	: Miseller elektrokinetik kapiler kromatografi
<b>NMR</b>	: Nükleer manyetik rezonans
<b>NTO</b>	: 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on
<b>Octol</b>	: %70 HMX ve %30 TNT
<b>PETN</b>	: Pentaeritritol tetranitrat
<b>PGC</b>	: Gözenekli grafit karbon
<b>RDX</b>	: 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (heksagen)
<b>TATP</b>	: Triaseton triperoksit
<b>Tetril</b>	: 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin
<b>TFA</b>	: Trifloro asetik asit
<b>THF</b>	: Tetrahidrafuran
<b>TNT</b>	: Trinitrotoluen
<b>UV</b>	: Ultraviolet (morötesi)
$\epsilon$	: Molar absorplama katsayısı
$^1D$	: 1. türev absorpsiyonu
$\Delta\lambda$	: Dalgaboyu aralığı

## ÖZET

### DUYARLI ve DUYARSIZ ENERJETİK MALZEMELERİN YENİ YÖNTEMLERLE TAYİNİ ve DUYARSIZLAŞTIRILMIŞ FORMÜLASYONLARIN ANALİZİ

RDX, HMX, TNT gibi geçmişten beri yaygın kullanıma sahip patlayıcıların depolanma ve nakliyat sırasında çeşitli kazalara sebep olmalarından dolayı modern ordularda duyarsız enerjetik malzelerin önemi giderek artmaktadır. Bu maddeler üzerine yapılmış çalışmalar genellikle sentez, yapı aydınlatma, termal kararlılıklar ve bozunmaları üzerinedir. En yaygın kullanılan duyarsız enerjetik malzemelerden HNS ve NTO için tayin yöntemleri oldukça azdır. Bu bağlamda bu tez çalışmasının amacı; HNS ve NTO için hızlı ve kolay uygulanabilir spektrofotometrik yöntemlerin geliştirilmesidir. HNS için geliştirilen spektrofotometrik yöntem HNS'nin disikloheksil amin (DCHA) ile yük transfer kompleksi oluşturması ve oluşan kompleksin 528 nm'de spektrofotometrik tayinine dayanmaktadır. DCHA ile yük transfer kompleksi oluşturan ve HNS'e yapısal benzerlik gösteren TNT'nin aynı ortamda bulunması durumunda ise yanyana analiz için türev spektroskopisinden faydalanılmaktadır. Karışımın  $\Delta\lambda=5$  nm dalgaboyu aralığıyla alınan 1. türev ( $^1D$ ) spektrumunda pik-sıfır yöntemine göre HNS 528 nm'de ve TNT 485 nm'de tayin edilebilmektedir; ayrıca TNT'nin 1. türev absorpsiyonunun ( $^1D$ ) şiddetli olduğu ve HNS'in az girişim yaptığı 550 nm'de, karışımın ( $^1D$ ) değerinden HNS'e ait olan değer çıkarılarak da TNT miktarına geçilebilmektedir. NTO analizi için geliştirilen spektrofotometrik yöntemde ise NaOH ile sarı renkli  $Na^+NTO^-$  tuzu oluşturularak sulu fazda 416 nm'de absorpsiyon ölçülmektedir. Duyarsızlaştırıcı olarak NTO'nun TNT'ye katıldığı sentetik patlayıcı karışımlarında ise TNT'nin NaOH ile oluşturduğu Meisenheimer anyonunun  $CP^+Br^-$  gibi bir katyonik yüzey aktif madde ile IBMK çözücüsüne ekstraksiyonunu takiben TNT organik fazda, NTO ise sulu fazda kalan sarı renkli tuzu halinde tayin edilebilmektedir. Geliştirilen yöntemlerin analitler için molar absorptivite ve LOD (belirtme sınırı) ile LOQ (tayin sınırı) gibi analitik performans özellikleri şöyledir: HNS için  $\epsilon=2,75 \times 10^4$  L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>; LOD=0,079 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ=0,262 mg L<sup>-1</sup>'dir. NTO için ise  $\epsilon=6,83 \times 10^3$  L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>; LOD=0,219 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ=0,729 mg L<sup>-1</sup>'dir. Bu yöntemler nitroaromatik, nitramin ve kompozit patlayıcıların bulunduğu çeşitli enerjetik madde karışımlarına uygulanmıştır. Nitramin grubu (başlıca RDX ve HMX) patlayıcıların, HNS ve NTO için geliştirilen yöntemlere esas olan molekül içi ve moleküller arası yük-transfer komplekslerini vermedikleri için ciddi bir girişim yapmadıkları saptanmıştır. Karışım analizlerinde yöntemlerin istatistiksel kıyaslaması ve validasyonu amacıyla başvuru literatür referans HPLC yönteminin modifikasyonu TNT varlığında NTO tayinine olanak veren ek bir kromatografik yöntem de geliştirilmiştir.

## SUMMARY

### DETERMINATION OF SENSITIVE AND DESENSITIZED ENERGETIC MATERIALS BY NOVEL METHODS AND ANALYSIS OF DESENSITIZED FORMULATIONS

Since the storage and transport of conventional sensitive explosives like RDX, HMX, and TNT have given rise to unforeseen accidents, the demand of modern armies for insensitive energetic materials is on the rise. The existing studies on these materials are generally associated with their synthesis, characterization, thermal stability and degradation. There are very few methods of determination for the most widely used insensitive energetic materials such as HNS and NTO. In this regard, the aim of this thesis work is the development of rapid and practical spectrophotometric methods of determination for HNS and NTO. The analytical method for HNS exploits the formation of its intermolecular charge transfer-complex with dicyclohexylamine (DCHA) followed by its spectrophotometric determination at 528 nm. In case when the structurally similar TNT coexists with HNS and forms its own characteristic charge-transfer complex with DCHA, derivative spectroscopy is used for simultaneous measurement. When the first-derivative (<sup>1</sup>D) spectrum is recorded with wavelength intervals:  $\Delta\lambda$  of 5 nm, HNS and TNT can be determined at 528 and 485 nm, respectively, using the peak-to-zero method; additionally at 550 nm where TNT shows strong first-derivative absorption (<sup>1</sup>D) and HNS shows little interference, the amount of TNT can be estimated by subtracting the <sup>1</sup>D value of HNS from that of the mixture. In the spectrophotometric method developed for NTO, the amount of NTO can be estimated by the 416-nm absorbance of its yellow-colored  $\text{Na}^+\text{NTO}^-$  salt formed in aqueous solution with NaOH. In synthetic explosive mixtures where NTO is added as desensitizer to the sensitive TNT, TNT is determined in the organic phase by ion-pair extraction of the cationic surfactant  $\text{CP}^+\text{Br}^-$  and TNT-Meisenheimer anion formed with NaOH into IBMK, whereas NTO is determined in the aqueous phase as its yellow-colored salt. The analytical performance characteristics of the developed methods for the analytes as molar absorptivity ( $\epsilon$ ); limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) are as follows: For HNS,  $\epsilon=2.75 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; LOD=0.079 mg  $\text{L}^{-1}$  and LOQ=0.262 mg  $\text{L}^{-1}$ ; for NTO,  $\epsilon=6.83 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; LOD=0.219 mg  $\text{L}^{-1}$  and LOQ=0.729 mg  $\text{L}^{-1}$ . These methods were applied to various energetic material mixtures containing nitroaromatics, nitramines, and composite explosives. It has been found that nitramines (essentially RDX and HMX) not forming the intra- and inter-molecular charge-transfer complexes with the assay reagents did not seriously interfere with the estimation of HNS and NTO. Additionally, during the statistical comparison and method validation with the aid of a literature reference HPLC analytical method for mixtures, the chromatographic method was modified so as to enable NTO determination in the presence of TNT.

## 1. GİRİŞ

Enerjetik materyaller (patlayıcılar, sevk barutları ve piroteknikler) hem askeri uygulamalarda hem de sivil alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde yüksek enerjili materyallerin türlü uygulamaları için kimyasal özellikleri, sentezleri ve diğer dikkat çekici nitelikleri ile ilgili sayısız çalışma yer almaktadır. Geçmişte, yaygın olarak kullanılan patlayıcılar heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX), oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) tüm silah uygulamaları için yeterli sayılırdı. Gemilerde, uçak gemilerinde ve mühimmat trenlerinde darbe ve şok ile mühimmatın istenmeyen şekilde ateşlenmesi ile feci kazaların olmasından dolayı bu patlayıcılar daha az çekici hale gelmiştir. Bu yüzden modern ordularda patlayıcılar için gerekli en güçlü gereksinimler iyi bir sıcaklık kararlılığı, darbe ve şok duyarsızlığı ve daha iyi bir performanstır. Fakat bu gereksinimler bazı niteliklerin kaybedilmesine sebep olur. İyi sıcaklık kararlılığına ve darbe duyarsızlığına sahip patlayıcıların patlama performansları zayıftır. Bu yüzden günlük kullanımda iyi bir enerji kapasitesine sahip ve en uygun güvenlik (hassasiyeti azaltılmış, şok ve darbe duyarsızlığında) yeni patlayıcı molekülleri sentezlemek öncelikli amaçtır [1].

Geçmişten günümüze kadar sentezlenen duyarsız enerjetik malzemeler arasında Shipp tarafından 1964'te Amerikan Deniz Kuvvetleri Laboratuvarı'nda sentezlenen 2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben (HNS) (erime noktası 316°C) termal kararlılığı en iyi olan patlayıcıdır [2]. HNS'nin patlayıcı uygulamalarındaki kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. İngiltere ve Çin'de Shipp temelli metoda göre geniş çaplı üretimi yapılmaktadır. HNS uzay roketlerinde rampa ayrılımlarında ve Ay'da sismik deneylerde kullanılmaktadır [3].

Duyarsız enerjetik malzemelerden nitrotriazollerin, enerjetik malzeme olarak sentezleri yirmi yıl öncesine dayanmaktadır [4]. Üzerinde en çok çalışılan nitrotriazol patlayıcı, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) Becuwe ve Delclos tarafından rapor edilmiştir [5]. İlk

defa 1985 yılında patlayıcı olarak rapor edilen NTO [6,7] Fransızlar tarafından keşfedilmiş ve HMX ile birlikte duyarsız PBX'lerin (plastic based explosives –plastik temelli patlayıcı-) geliştirilmesinde kullanılmıştır [8].

Duyarsız enerjetik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar 1960'lara kadar dayansa da bu araştırmalar genellikle sentezleri, yapı aydınlatmaları, termal kararlılıkları ve bozunmaları üzerinedir.

Özellikle HNS ve NTO için literatürde yer alan başlıca analiz çalışmaları basit renk testleri, LC/MS çalışmaları, HPLC ve UV dedektör ile tayinleri ile kapiler elektroforez çalışmalarıdır. Analitik çalışmalardan farklı olarak bu patlayıcı maddelerin yapısal özelliklerini ve patlayıcılık karakterlerini açığa çıkarmak amacıyla IR, NMR ve Raman spektroskopisi yöntemlerine başvurulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında HNS ve NTO'nun tayini için seçimli ve kolay uygulanabilen, düşük maliyetli spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler geliştirilmiştir. HNS analizi için geliştirilen yöntemin esası literatürde yer alan aseton-su (1:1, v/v) ortamındaki TNT çözeltilisinin, DCHA (disikloheksilamin) – IBMK (izobutilmetilketon) (10:1, v/v) organik solvent karışımına ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Burada elektron alıcı TNT ile elektron verici DCHA arasında yük transfer kompleksi meydana gelmektedir [9]. NTO analizi için geliştirilen spektrofotometrik yöntemin esası ise yine literatürde TNT'nin NaOH ile reaksiyonuyla oluşan Meisenheimer anyon formunun setilpridinyum bromür gibi bir katyonik yüzey aktif madde ile iyon-çifti halinde IBMK'a ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır [10]. NTO ve TNT'nin HPLC ile yan yana tayini için ise hareketli faz gradienti uygulanan yeni bir kromatografik yöntem geliştirilmiştir.

HNS ve NTO için geliştirilen analiz yöntemleri; TNT, RDX, HMX, PETN (pentaeritrol tetranitrat) gibi nitro patlayıcıların ve CompB (%60 RDX, %39 TNT ve %1 dolgu maddesi), Octol (%70 HMX ve %30 TNT) gibi patlayıcı karışımlarının bulunduğu ortamlara da uygulanmıştır.



Geliştirilen yöntemlerin ucuz, hızlı ve kolay uygulanabilir olmasının yanı sıra bu yöntemler söz konusu patlayıcı bileşiklerin bulunması muhtemel patlayıcı karışımlarında da tayinleri için çözümler de sunmaktadır.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. PATLAYICI MADDELER

Patlayıcılar ısı, sarsıntı, sürtme, tutuşturma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde ayrışan kimyasal bileşikler veya karışımlardır. Kimyasal reaksiyon yüksek miktardaki enerjinin gaz ve sıcaklık olarak açığa çıkmasıyla son bulur.

*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. İtici bileşiminde yüksek oranda patlayıcı bulunmakta olduğundan, belli koşullar altında bunlar da patlayıcılar gibi davranabilmektedir. Bu türden maddelere en önemli örnek baruttur [11].

#### 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.

### **a) 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  $\text{cm s}^{-1}$  ile  $400 \text{ m s}^{-1}$  arasında olabilir. Piroteknik (havai fişek) ve dumansız barut bu sınıfta yer alan patlayıcılardır.

### **b) 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  $1000\text{-}9000 \text{ m s}^{-1}$  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 gruptaki patlayıcılardır.

*II. İkincil Patlayıcılar:* İkincil patlayıcılar temel patlayıcılar olarak nitelendirilirler ve sarsıntı, sürtünme, ısı gibi etkilere karşı hassasiyetleri görece daha azdır. Nitrogliserin, nitroselüloz, nitroguanidin, RDX, HMX, PETN, TNT, 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 kriminaloji 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

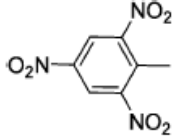
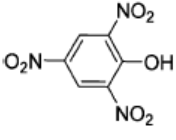
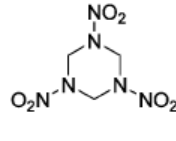
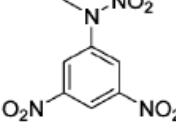
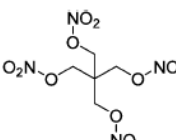
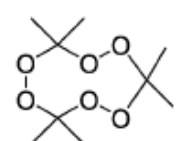
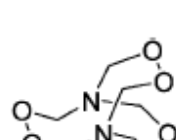
4.Klorat ve perklorat asidi

5.Azotürler

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

[12-14].

**Tablo 2.1:** Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri [13, 15].

Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,4,6-Trinitrotoluen	TNT	Nitroaromatik
	2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	PA	Nitroaromatik
	1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5- triazin (Hekzagen)	RDX	Nitramin
	2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin	Tetryl	Nitramin/nitroaromatik
	2,2-bis(nitroksimetil)-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

## 2.2. YÜKSEK ENERJİLİ MATERYALLER

Son yıllarda birçok yüksek enerjili materyal literatürde yayınlanmıştır. Literatürde yayınlanan patlayıcılar açık ve basit bir şekilde sınıflandırılırsa;

- 1) “Isıl kararlı” veya “sıcağa dayanıklı” patlayıcılar
- 2) Yüksek performanslı patlayıcılar, örneğin yüksek yoğunluklu ve yüksek patlama hızlı (high velocity of detonation –VOD-) patlayıcılar
- 3) Eritip-dökülebilir patlayıcılar
- 4) Patlayıcı bileşimleri ve formülasyonları için enerjetik bağlayıcılar
- 5) Duyarsız yüksek patlayıcılar (Insensitive High Explosives –IHEs-)
- 6) Diazot pentaoksit (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kullanılarak sentezlenen enerjetik materyaller

### 2.2.1. “Isıl kararlı” veya “ Sıcağa Dayanıklı” Patlayıcılar

Yüksek sıcaklık özelliği iyileştirilmiş patlayıcılar “ısıl kararlı” veya “sıcağa dayanıklı” patlayıcılar olarak nitelendirilirler. Uzay programlarının geliştirilmesi, derin kuyuların açılması gibi olaylar “ısıl kararlı” veya “sıcağa dayanıklı” patlayıcılara gereksinim duyulmasına sebep olmuştur. Bu alanda, nitro bileşenler yüksek sıcaklığa karşı koyabilme yetenekleri ve uzayda düşük basınca dayanabilmeleri ile özellikle dikkat çekmektedirler. Bu sınıfta yer alan patlayıcıların başlıcaları 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB), 2,2',4,4',6,6'-hekzanitrostilben (HNS), 3,3'-diamino-2,2',4,4',6,6'-hekzanitrodifenil (DIPAM), tetranitro dibenzo-1,3a,4,4a-tetraazapentalen (TACOT), 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitroterfenil (NONA), 2,6-bis(pikrilamino)-3,5-dinitropiridin (PYX)'dir.

### 2.2.2. Yüksek Performanslı Patlayıcılar

Savaş başlıkları için daha yüksek performansı başarmak her zaman patlayıcı teknoloji uzmanlarının bir amacı olmuştur. Bozunma basıncı,  $P_{CJ}$ , yoğunlukla orantılı iken, yoğunluktaki artış hassasiyeti arttırmadan performansı artırır.

$$P_{CJ} = \frac{\rho D^2}{4} \quad (2.1.)$$

$P_{CJ}$  = Bozunma basıncı (Paskal)

$\rho$  = Bileşimin yoğunluğu (g cm<sup>-3</sup>)

$D$  = Bozunma hızı ( $m\ sn^{-1}$ )

Yüksek bozunma hızı yüksek performansın da öncülüğünü yapmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen kristal-yoğunluk öngörücü metodu yüksek yoğunluklu patlayıcıların araştırılması için çok kıymetlidir. Bu metot hidrojeniz nitro heterosiklik ve polinitro kafesli bileşenleri olmak üzere iki yüksek yoğunluklu sınıfı öngörmektedir. Kafes yapılı bileşenlere örnek tetraazanitroglükourilosiklobutan, hekzaazanitro adamantan, oktanitro küban'dır

### 2.2.3. Eritip – Dökülebilir Patlayıcılar

Bu tip patlayıcılardan TNT haricindekiler, son zamanlarda sentezlenmiştir ve sadece bir kaç tane patlayıcı bu tip uygulamalar için sunulabilmiştir. Bunların başlıcaları Tris aziridin melamin (Tris-X), Metil Tris aziridin melamin (Metil Tris-X), 1,3,3-Trinitroazetidin (TNAZ), 4,4'-dinitro-3,3'-bifurazan (DNBF)'dir.

### 2.2.4. Patlayıcı Bileşimleri ve Formülasyonları için Enerjetik Bağlayıcılar

İnert polimerler bağ için patlayıcılarda kullanıldığında bu sistemlerin enerjilerini azaltmaktadır. Patlayıcı formülasyonlarının enerjilerini muhafaza etmek için veya performanslarını arttırmak için, enerjetik veya patlayıcı bağlarının kullanımı literatürde anlatılmıştır. Bu amaç için bazı potansiyel bağlar polinitropolifenilenler (PNPs), glisidil azid polimer (GAP), nitratlanmış hidroksi ile sonlandırılmış (terminated) polibutadien (nitratlanmış HTPB), poli(3-nitrato-metil-3-metil-oksitan) (poli(NIMMO)), poli(glisidil nitrat) (poli(GLYN))'dir.

### 2.2.5. Duyarsız Yüksek Patlayıcılar (Insensitive High Explosives –IHEs-)

TNT, RDX ve HMX gibi yaygın patlayıcılar tüm silah uygulamaları için yeterli iken, gemiler, uçak gemileri ve mühimmat trenleri ile naklieleri sırasında darbe ve şok etkileri sonucunda kazayla meydana gelen patlamalar yüzünden daha az çekici hale gelmişlerdir. Dünya çapında son zamanlarda düşük hassasiyetleri ile birleştirilmiş yüksek performanslı patlayıcıların sentezi araştırma konusudur. Bu sınıfta yer alan başlıca patlayıcılar 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), 1,4-dinitroglükoluril (DINGU), *trans*-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadekalin (TNAD), 3-amino-5-nitro1H-1,2,4-triazol (ANTA)'dır.

### 2.2.6. Diazot Pentaoksit ( $N_2O_5$ ) Kullanılarak Sentezlenen Enerjetik Materyaller

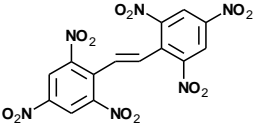
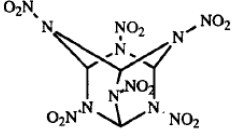
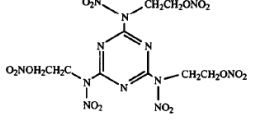
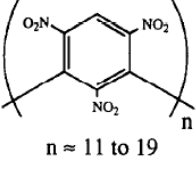
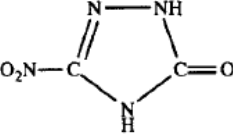
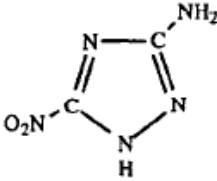
Patlayıcıların sentezinde genellikle pratikte nitratlayıcı bileşikler kullanılır. Fakat Avrupa ülkeleri ve Amerika son zamanlarda azot pentaoksit ve diazot pentaoksit ( $N_2O_5$ ) temelli nitratlamaya doğru yönelmektedirler. Bu yeni nitratlama metodolojisinin geliştirilmesi ve mükemmelleştirilmesi başından sonuna kadar İngiltere’de gerçekleştirilmiştir. Diazot pentaoksit ile nitratlamanın geleneksel nitratlayıcı bileşiklere göre birçok avantajı vardır ve bütün patlatıcı türlerinin hazırlanmasında kullanılabilir, örneğin C-nitro bileşenler (TNT gibi), N-nitro bileşenler (RDX, HMX gibi nitraminler) ve O-nitro bileşenler (nitrogliserin) gibi. Bazı göze çarpan avantajları;

- 1) Geleneksel nitratlayıcı bileşiklere göre çarpıcı şekilde daha hızlıdır.
- 2) Verim daha yüksektir ~%80-90.
- 3) Saflık üst düzeydir.
- 4) Reaksiyonlar genellikle ekzotermik değilken, sıcaklık kontrolü kolaydır.
- 5) Ürünler kolaylıkla hazırlanmaktadır.
- 6) İmha etmek için atık asit yoktur.
- 7) Çok amaçlı nitratlayıcı ajandır ve patlayıcıların üç tipinde de hazırlanmasında kullanılabilir ve nitraminlerle uyumludur.

Diazot pentaoksit kullanarak sentezlenen bazı patlayıcılar amonyum dinitramid (ADN ( $NH_4N(NO_2)_2$ )), 1,3,4,6-tetranitroglükoluril (TNGU), Tris-X, Poli(NIMMO)’dır [16].



**Tablo 2.2:** Bazı yüksek enerjili materyallerin kimyasal yapısı ve isimleri [16].

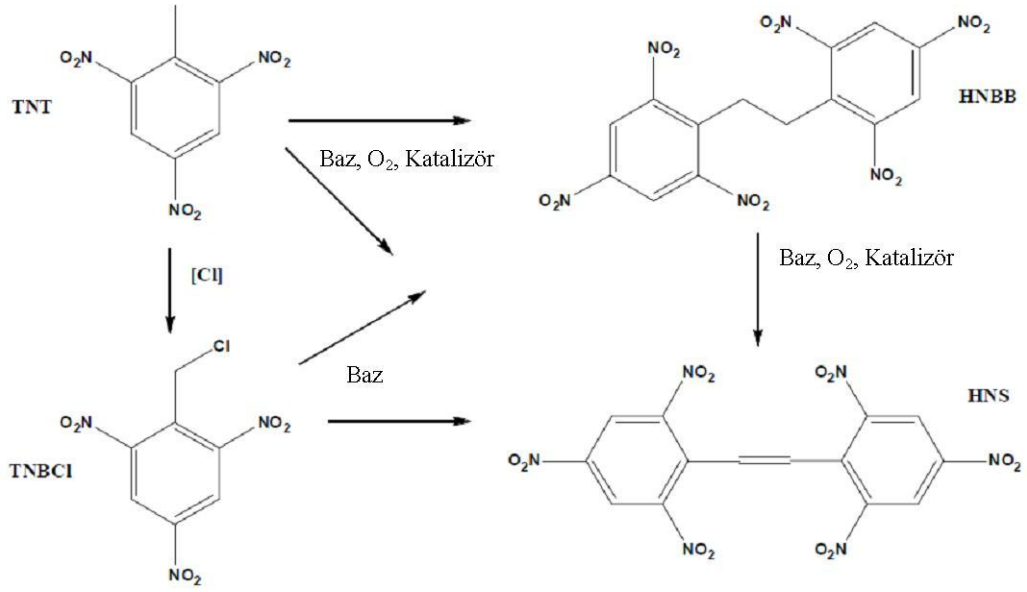
Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,2',4,4',6,6'-Hekzanitrostilben	HNS	“Isıl kararlı” veya “Sıcağa dayanıklı” patlayıcı
	Hekzaazanitro adamantan	-	Yüksek performanslı patlayıcı
	Tris aziridin melamin	Tris-X	Eritip-dökülebilir patlayıcılar
	Polinitrofenilenler	PNPs	Patlayıcı bileşimleri ve formülasyonları için enerjetik bağlayıcılar
	3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on	NTO	Duyarsız yüksek patlayıcı
	3-amino-5-nitro-1H-1,2,4-triazol	ANTA	Duyarsız yüksek patlayıcı

### 2.3. HNS VE NTO'NUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Az bilinen ısı kararlı patlayıcılar arasında HNS en önemlilerinden biridir ki statik elektrik kıvılcımına karşı duyarsız, tetrilden daha az darbe hassasiyetinde ve radyasyon güvenceli bir patlayıcıdır. Füze tasarımı güvenlik kriterlerinin patlayıcı hassasiyeti gereksinimleri olan bu üç kriterin hepsini içermekte ve karşılamaktadır. 325°C'ye kadar dayanıklıdır [17]. Isıl kararlı patlayıcı olarak etkinliği Apollo uzay aracında, Ay yüzeyindeki sismik deneylerde ve uzay roketlerinde rampa ayrılmalarında ısı kararlı formülasyonda ısı kararlı patlayıcı bileşeni olarak kullanılmasıyla kanıtlanmıştır [18]. HNS orta patlayıcı ateşleyici fünyesinde (mild detonating fuse –MDF-), zırhlı patlayıcı trende (shielded detonating train –SDT-) kullanım alanı bulmuştur.

HNS sentezi için bilinen yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

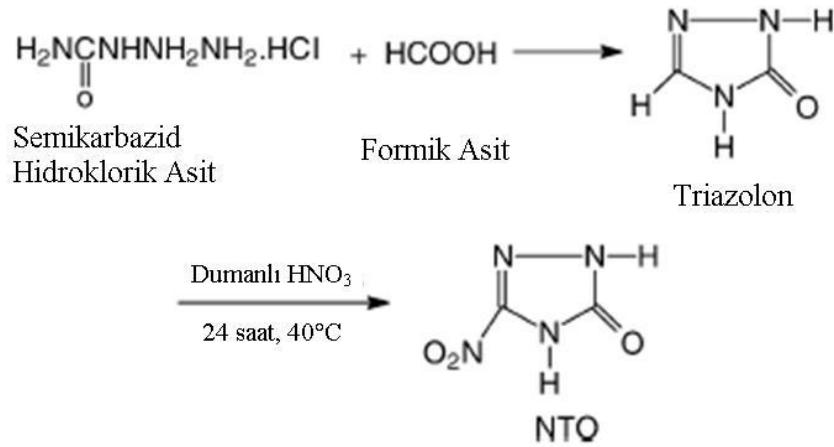
- Shipp Prosesi: TNT, Hipoklorit, THF (tetrahidrofur), MeOH
- Duffin & Golding: TNT veya HNBB (2,2',4,4',6,6'-hekzanitrobibenzil), Baz, O<sub>2</sub>, Polar Aprotik Solvent (PAS)
- Duffin & Golding: TNT, CuCl<sub>2</sub>, Karboksilat Baz, PAS
- Gilbert: HNBB, O<sub>2</sub>, Bakır Kompleksi, Baz, PAS
- Gilbert: HNBB, Halojenetik Ajan, Baz, PAS
- Kompolthy: TNT veya HNBB, O<sub>2</sub>, Bakır Kompleksi, Baz, PAS [19]



Şekil 2.1: HNS sentezi için bilinen yöntemler [17].

NTO için yapısal görüşler, kimyasal ve patlayıcı özellikleri ve termal davranışları yayımlanmıştır [20]. NTO'nun sentezi şu şekildedir;

Semikarbazid hidroklorür formik asit ile 100°C'de doğrudan kondense olarak 1,2,4-triazol-5-on verir. NTO'nun nitratlanması, nitratlayıcı ortamın ve koşulların çeşitliliğinde meydana gelir, en iyi verim aşağıdaki koşullarda gösterilmiştir. NTO'nun kristal yoğunluğu  $\sim 1,93 \text{ g cm}^{-3}$  ve patlama hızı ve patlama basıncı RDX'inkine eşittir. Aynı zamanda RDX ve HMX'ten daha az hassastır. TNT ve RDX'ten daha karalıdır fakat tutuşma hassasiyeti TNT'den biraz daha yüksektir [1].



Şekil 2.2: NTO sentezi [1].

TATB ve NTO temelli plastik patlayıcılar karşılaştırıldığı zaman aynı hassasiyet seviyesine sahiplerken NTO temelli olanların patlama hızı biraz daha yüksektir. NTO'nun plastik patlayıcılar için hammadde olmasının sebebi parçacık boyutunun TATB'ninkinden daha büyük olmasıdır, örneğin TATB için 9-30  $\mu\text{m}$  iken NTO için 300-500  $\mu\text{m}$ 'dir. Buda NTO'yu döküm teknikleri için uygun yaparken, TATB'yi kaplama ve presleme teknikleri için uygun yapar [21].

NTO'nun metal tuzlarının örneğin K, Cu, ve Pb-NTO sentezleri ve yapısal karakterizasyonları açıklanmıştır. Bunlar özel karakterlere sahiptirler ve birçok alanda uygulama bulmuşlardır. [22]

**Tablo 2.3:** HNS ve NTO bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [23].

	<b>HNS</b>	<b>NTO</b>
<b>Görünüm</b>	Sarı Kristal	Renksiz Kristal
<b>Ampirik Formülü</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	450,1 g mol <sup>-1</sup>	130,1 g mol <sup>-1</sup>
<b>Formülasyonun Enerjisi</b>	+239,8 kJ kg <sup>-1</sup>	-689,10 kJ kg <sup>-1</sup>
<b>Formülasyonun Entalpisi</b>	+173,8 kJ kg <sup>-1</sup>	-744,60 kJ kg <sup>-1</sup>
<b>Oksijen Dengesi</b>	-%67,6	-%24,6
<b>Azot İçeriği</b>	%18,67	%43,07
<b>Patlama Gazının Hacmi</b>	766 L kg <sup>-1</sup>	855 L kg <sup>-1</sup>
<b>Patlamanın Isısı</b>	(H <sub>2</sub> O sıvı): 4088 kJ kg <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O gaz): 4008 kJ kg <sup>-1</sup>	(H <sub>2</sub> O sıvı): 3148 kJ kg <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O gaz): 2993 kJ kg <sup>-1</sup>
<b>Yoğunluk</b>	1,74 g cm <sup>-3</sup>	1,91 g cm <sup>-3</sup>
<b>Erime Noktası</b>	318°C	268°C
<b>Darbe Hassasiyeti</b>	5 N m	≥1200 N m

## 2.4. HNS VE NTO’NUN TAYİN YÖNTEMLERİ

### 2.4.1. Spektroskopik Yöntemler

#### 2.4.1.1. UV-Vis Spektroskopisi ile Tayinler

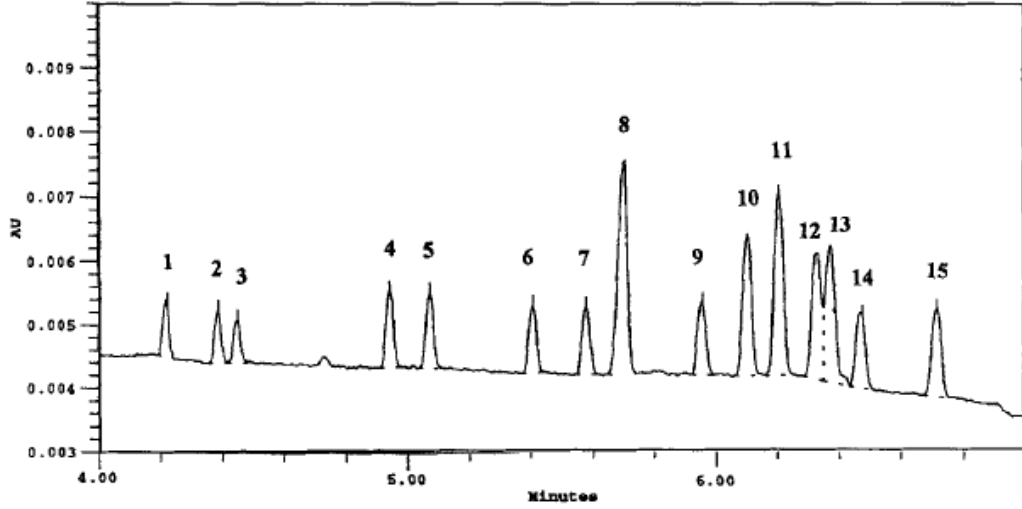
Donald J. Glover ve arkadaşları [24] birçok patlayıcı özellikteki poliaromatik bileşeni Amerikan Deniz Kuvvetleri Ordonatım Laboratuvarı’nda hazırlamış ve çalışmışlardır. Bu bileşenler genellikle elementel analiz, erime noktası, infrared spektroskopisi, moleküler ağırlığı ve ince tabaka kromatografisine göre tanımlanmıştır. Diğer taraftan, bu bileşenler için analitik tayin yöntemi geliştirilememiştir. Patlayıcı özellikteki polinitroaromatik bileşenlerin yapılarından kaynaklanan farklılıklardan dolayı etilendiaminle (EDA) verdikleri reaksiyonun başlangıç renklerinin farklı olması sebebiyle bu konuyla ilgilenmişlerdir. Fakat bu başlangıç reaksiyonu genellikle her madde için kırmızı bir ürünle sonuçlanan ileriki bir reaksiyonla devam etmektedir. Bu maddeler için renkler stabil hale getirilerek kırmızı renkli ürünler elde edilmiştir. Çalışılan bileşenler iki gruba ayrılabilir: 10 mL çözelti (ve daha azı) için 0,1 mL EDA’dan daha azına ihtiyaç duyanlar ve en az 0,1 mL EDA (genellikle daha çok) ihtiyaç duyanlar. Spektrumlar bir saat sonunda stabil olsalar da okumalar on dakika sonunda yapılmıştır. Spektrumunda 460 ve 510 nm’de maksimum absorpsiyon yapan HNS’nin iki halkasının da EDA ile reaksiyona girdiği ve çifte bağdan dolayı ek bir kararlılık olduğu belirtilmektedir.

### 2.4.2. Kromatografik Yöntemler

#### 2.4.2.1. Kapiler elektroforez ile Tayinler

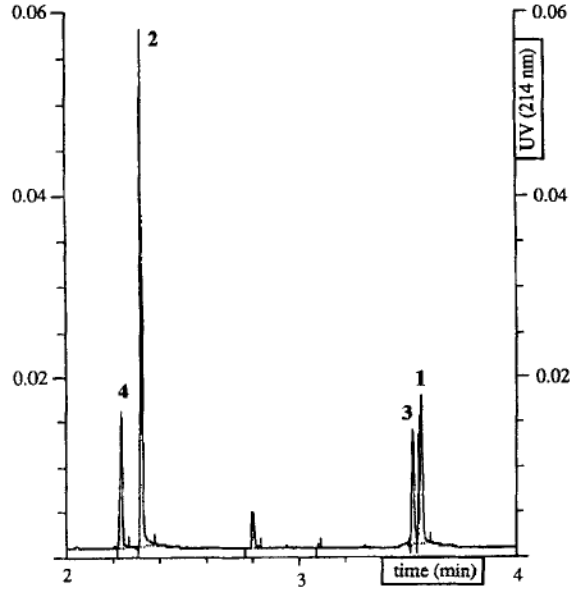
Stuart A. Oehrle [25], NTO karışımlarını analizlemek için kullandığı kapiler elektroforez tekniği miseller elektrokinetik kapiler kromatografidir (MECC). Bu metotta sodyum dodesilsülfat gibi bir yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Borat, borik asit ve SDS tamponu kullanarak NTO’nun analizi diğer 14 nitroaromatik ve nitramin patlayıcıyla 7 dakikadan daha az sürede yapılmaktadır. Civa lamba UV dedeksiyon için 185 nm de, pozitif güç kaynağı bütün analizler için 20 kV voltajda kullanılmıştır. Enjeksiyon hidrostatik enjeksiyon modunda yapılmış ve 50 µm x 60 cm boyutlarında

poliamid erimiş silika kapiler kullanılmıştır. Bütün bileşenlerin analiz elektroferogramı Şekil 2.3'te görüldüğü gibidir.



**Şekil 2.3:** 14 nitramin ve nitroaromatik patlayıcı ile NTO'nun elektroferogramı. Pikler (1) HMX, (2) RDX, (3) TNB, (4) DNB, (5) NB, (6) TNT, (7) Tetrit, (8) NTO, (9) 2,4-DNT, (10) 2,6-DNT, (11) 3-NT, (12) 4-NT, (13) 3-NT, (14) 2-Am-4,6-DNT, (15) 4-Am-2,6-DNT. NTO haricindeki tüm patlayıcılar  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , NTO  $15 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyondadır.

L. Le Campion ve diğerlerinin [26] yaptığı başka bir kapiler elektroforez çalışması NTO ve 1,2,4-triazole-3-on türevlerinin ayrılmasına yöneliktir. Çalışma UV dedeksiyonla 214 nm de yapılmıştır. Örnekler pnömatik enjeksiyonla modifiye edilmemiş silika kapiler kolona (57 cm x 50  $\mu\text{m}$ ) enjekte edilmiş ve pH 8,3'te 50 mM sodyum borat tamponu kullanılmıştır. Voltaj 30 kV ve sıcaklık  $30^\circ\text{C}$  olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 2.4 gösterilmiştir.



**Şekil 2.4:** NTO ve türevlerinin elektroforezle ayırma sonuçları. (1) NTO, (2) 5-amino-1,2,4-triazole-3-on, (3) Urazol, (4) 1,2,4-triazol-5-on

#### 2.4.2.2. Likit Kromatografi ile Tayinler

Erik Holmgren ve diğerleri [27], yeni bir LC-MS metodunu yaygın olarak kullanılan organik patlayıcıların üç grubunun (nitroaromatik bileşenler, siklik nitroaminler ve nitrat esterleri) analizlenmesinde ve karakterizasyonunda gözenekli grafit karbon (PGC) kolon kullanarak geliştirmiştir. Yirmi bir farklı patlayıcı, yan ürünleri ve bozunma ürünleri kromatografik olarak tek bir analizle ayrılmıştır. Son olarak analitlerin tanımlanması atmosferik basınçlı kimyasal iyonizasyon (APCI) arayüzeyi ile donatılmış LC-MS ile başarılmıştır. Hareketli faz bileşimindeki değişimin kromatografik davranış üzerine etkileri araştırılmıştır. Analit molekülü üzerindeki nitro gruplarının sayısı ve yerlerinin elüsyon sırasına etkisi araştırılmıştır. PGC kolon kullanıldığı zaman nitro içeren bileşenlerin alıkonma mekanizmaları üzerine geliştirilen hipotez elde edilen bilgilerle desteklenmiştir. Dedeksiyon limitleri 0,5-41,2 ng aralığındadır.

DNT izomerlerinin de içinde olduğu bütün analitlerin ayrımı 250 mm x 4,6 mm, 5 µm Hypercarb PGC kolonla gradient hareketli faz kullanılarak yapılmıştır. Gradient elüsyon süresince kullanılan hareketli faz oranları ve akış hızı Tablo 2.4'te gösterilmiştir. (A) %49,5 su, %9,9 metanol, %39,6 asetonitril ve %1 diklorometan; (B) %73 metanol, %25 asetonitril ve %2 toluen; (C) %25 asetonitril ve %75 toluen.

**Tablo 2.4:** 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

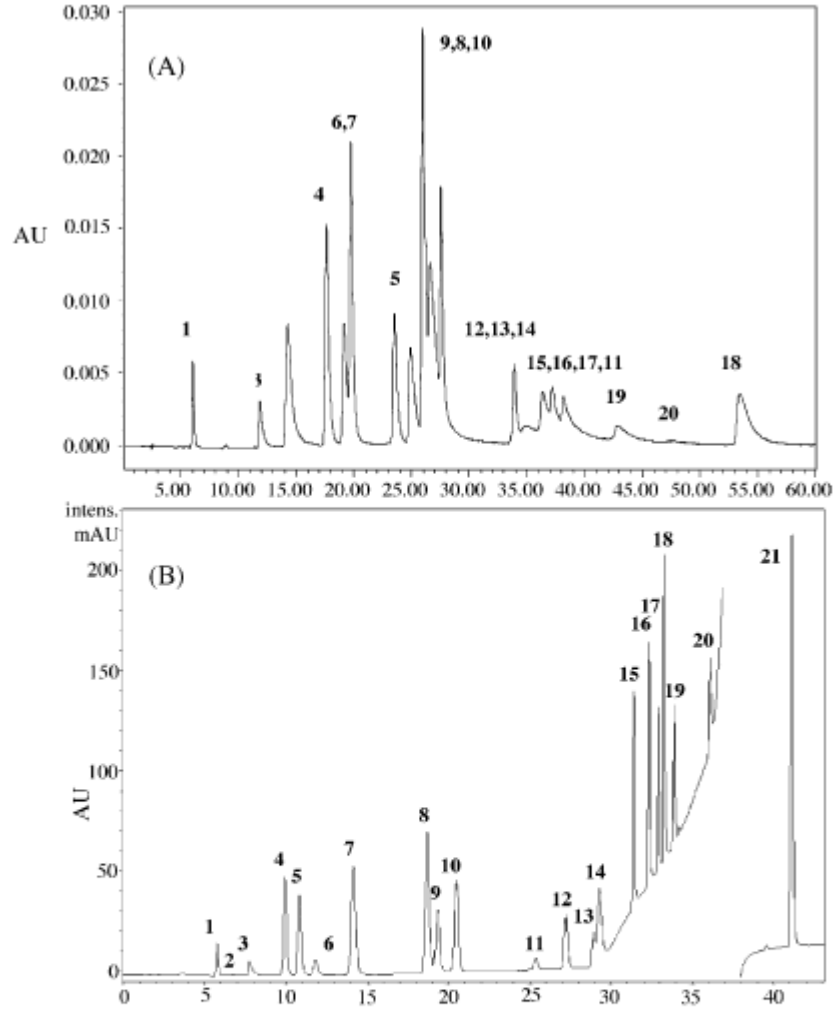
Tablo 2.5 tanımlanan koşullarla hızlı analiz yapılabilmektedir. Bu durumda daha kısa bir kolon (100 mm x 3 mm, 5 µm) kullanılmıştır. Bu koşullarda 2,4-DNT, 2,3-DNT, 1,3-DNB ve 1,4-DNB haricindeki bütün analitler için iyi bir ayırım sağlanmıştır.

**Tablo 2.5:** 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

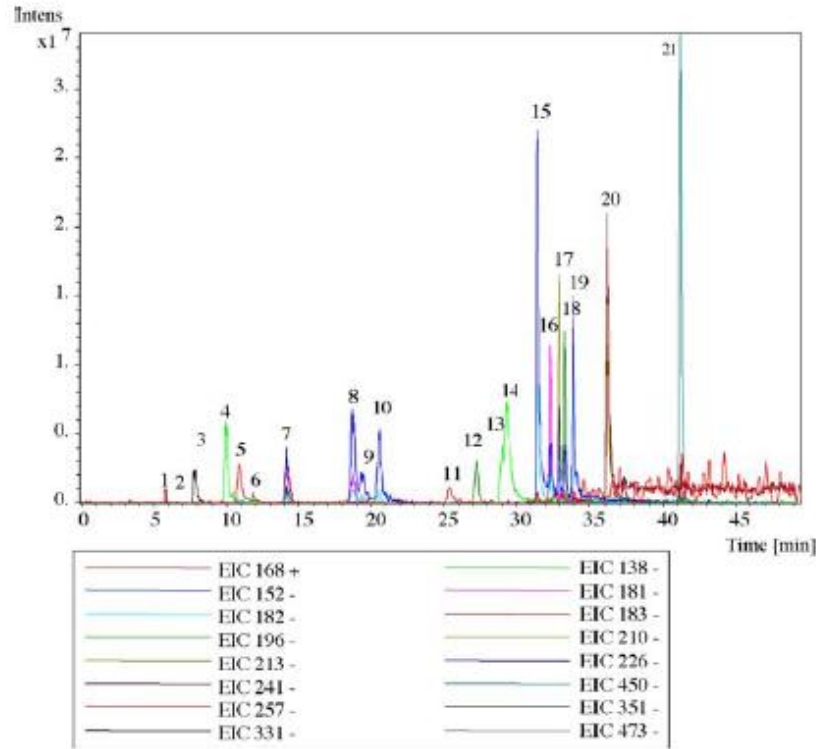
Her iki durumda da kolon sıcaklığı 30°C'dir. UV dedeksiyon 290 nm'de yapılmıştır. UV dedeksiyon ile elde edilen kromatogramlar Şekil 2.5'te görüldüğü gibidir.





**Şekil 2.5:** 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, HV 4000V. Sisleştirici gaz basıncı (NG) ve kurutma gazı akış oranı (DG) gradient elüsyon boyunca şu şekilde değişmektedir; 0-29,41 dk., NG 70 psi, DG 3,01 L dk.<sup>-1</sup>, 29,41-45 dk., NG 70 psi, DG 1,01 L dk.<sup>-1</sup>, 45-50 dk. NG 70, DG 3. Hızlı analizdeki gradient; 0-8,74 dk., NG 60 psi, DG 1,01 L dk.<sup>-1</sup>, 8,74-15,69 dk., NG 25 psi, DG 1,01 L dk.<sup>-1</sup>, 15,69-17 dk., NG 60 psi, DG 1,01 L dk.<sup>-1</sup>. LC-APCI-MS sistemi kullanarak elde edilen kromatogram Şekil 2.6 gösterilmiştir.

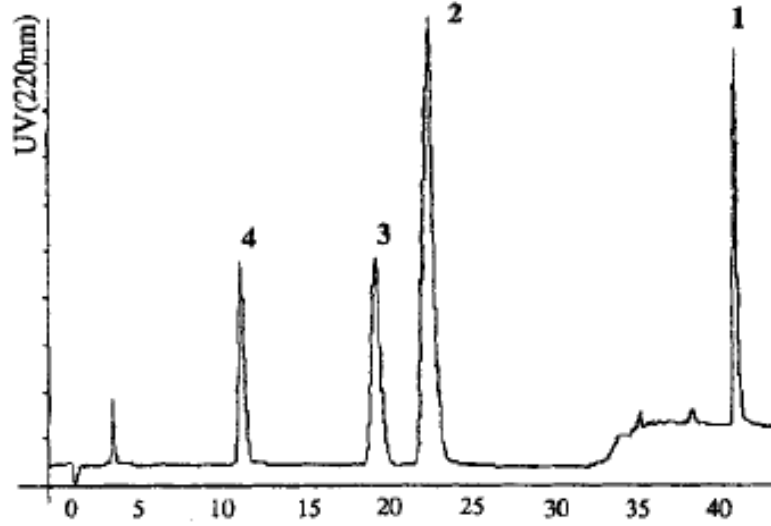


**Şekil 2.6:** Yaygın organik patlayıcıların PGC kolon kullanıldığı zaman elde edilen LC-MS kromatogramları. (1) RDX, (2) PETN (3) HMX, (4) 1,2-DNB, (5) 2,4-diamino-6-NT, (6) CL 20, (7) Tetryl, (8) 3,4-DNT, (9) 2,3-DNT, (10) 2,6-DNT, (11) 2,6-diamino-4-NT, (12) 4-amino-2,6-DNT, (13) 1,3-DNB, (14) 1,4-DNB, (15) 2,5-DNT, (16) 2,4-DNT, (17) TNT, (18) 2-amino-4,6-DNT, (19) 3,5-DNT, (20) TNB, (21) HNS.

#### 2.4.2.3. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler

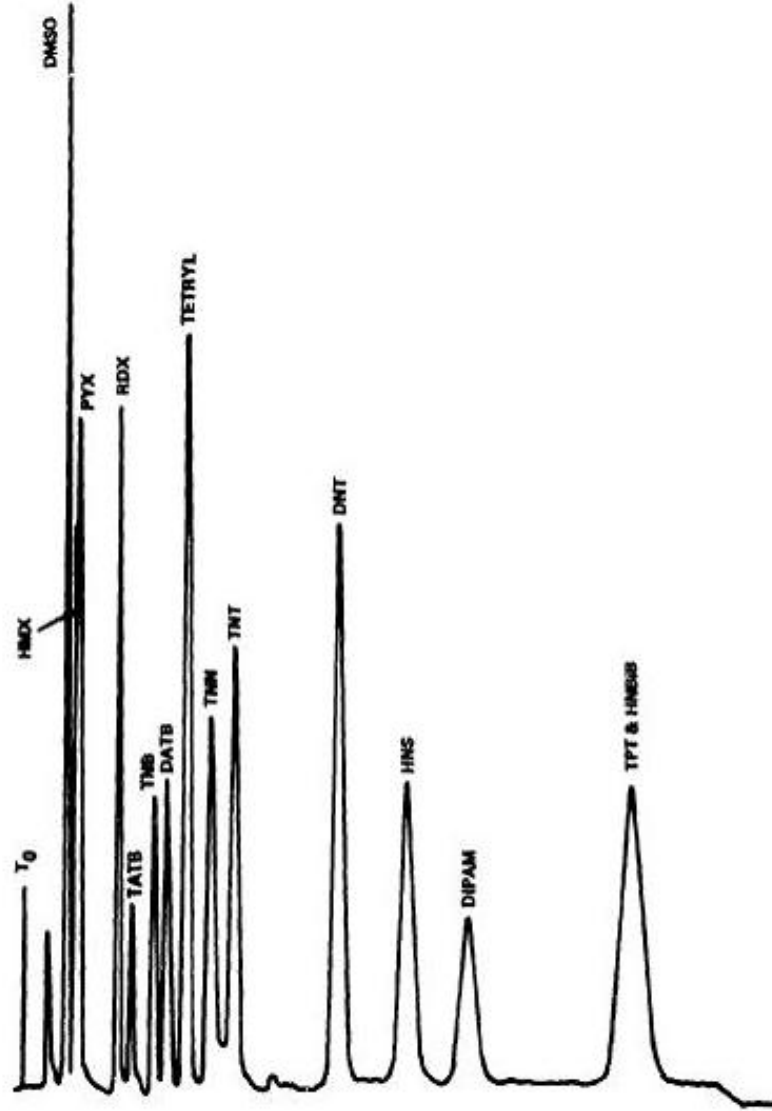
L. Le Campion ve diğerleri [26] NTO'nun muhtemel siklik metabolitlerini (5-amino-1,2,4-triazol-3-on, urazol, 1,2,4-triazol-5-on) HPLC ile çalışmıştır. HPLC için UV dedektörde 220 nm de üç kolon test edilmiştir: Hypersil ODS, 5  $\mu$ m, 250 mm x 4,6 mm, Symmetry C<sub>18</sub>, 5  $\mu$ m, 250 mm x 4,6 mm, Hypercarb 7  $\mu$ m, 100 mm x 4,6 mm. Hypersil kolonda elüsyon suda %0,05'lik TFA ile yapılmıştır. Symmetry kolon ile elüsyon asetonitril sudaki değişik oranlarında, karşı iyon olarak A (suda %0,05 TFA) ve B (suda %15 asetonitril, %0,05 TFA) çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. pH fosforik asit ile ayarlanmıştır. Ayrıca SDS'de karşı iyon olarak kullanılmıştır, fakat bu sefer TFA ile pH ayarlanmıştır. Hypercarb kolon ile elüsyon gradient olarak:  $t_{0-25dk.} = \%100$  A,  $t_{30-45dk.} = \%100$  B,  $t_{50dk.} = \%100$  A şekilde çalışmıştır. Hypersil ODS ve Symmetry kolonları NTO ve 5-amino-1,2,4-triazol-3-on karışımını başarılı şekilde ayırırken NTO, 5-amino-

1,2,4-triazol-3-on, urazol, 1,2,4-triazol-5-on'dan oluşan karışımları ayırmakta başarısız olmuştur. En iyi ayırımı sağlayan HPLC kolonu Hypercarb kolon olmuştur. Bütün bileşenler düzgün simetrik piklerle birbirinden ayrılmıştır. Enjekte edilen örneğin konsantrasyonunun artması ( $30-300 \text{ mg L}^{-1}$ ) pik ayırım gücünü ve alıkonma zamanını etkilememiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.7:** HPLC'de Hypercarb kolon kullanılarak NTO ve türevlerinin ayırım kromatogramı.  
(1) NTO, (2) 5-amino-1,2,4-triazole-3-on, (3) Urazol, (4) 1,2,4-triazol-5-on.

Eleonore G. Kayser [28], HPLC ile patlayıcı maddelerin kantitatif analizinde, DMSO'ü çözücü olarak kullanmıştır.  $C_{18}$  ters faz kolonda,  $2 \text{ mL dk.}^{-1}$  izokratik akışta, metanol-su (1:1, v/v) hareketli fazında,  $2 \mu\text{L}$  enjeksiyon hacminde 14 tane patlayıcıyı  $254 \text{ nm}$  dalga boyunda analizlemiştir. Bu koşullarda elde edilen 14 bileşenli patlayıcı kromatogramı Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

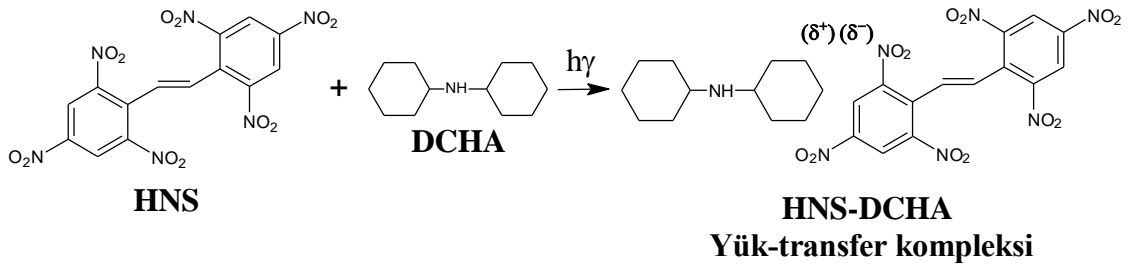


Şekil 2.8: 14 Bileşenli sentetik karışımın HPLC-UV kromatogramı.

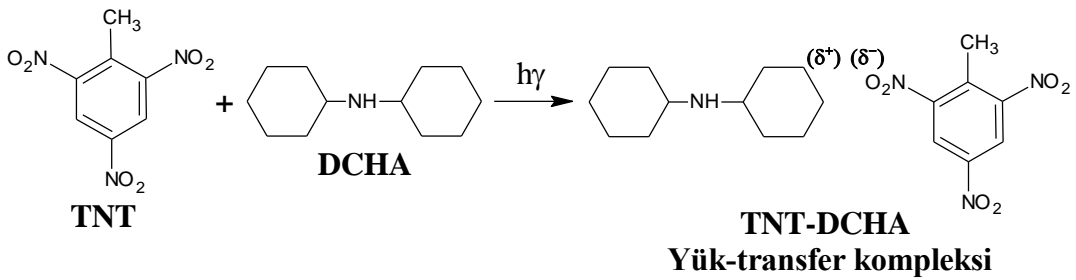
## 2.5 HNS VE NTO ANALİZİ İÇİN GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK VE KROMATOGRAFİK YÖNTEMLER

HNS analizi için geliştirilen yöntemin esası literatürde yer alan TNT'nin aseton-su içindeki çözeltisinin, DCHA (disikloheksilamin)-IBMK (izobutilmetilketon) (10:1, v/v) organik solvent karışımına ekstraksiyonu, sodyum sülfat içeren filtre kağıdından kapaklı bir optik hücreye süzülmesi ve organik ekstraktın 5 dakika sonra 531 nm'de okunmasına dayanmaktadır. Burada elektron alıcı TNT ile elektron verici DCHA arasında yük transfer kompleksi meydana gelmektedir [9]. Buradan yola çıkarak

geliştirilen yeni HNS analiz metodunda HNS DCHA ile sodyum metil paraben varlığında kırmızı-turuncu renkli HNS-DCHA yük transfer kompleksi vermektedir. Meydana gelen bu kompleks maksimum absorpsiyon yaptığı 464 nm’de tayin edilmiştir. Aynı koşullarda DCHA ile mor renkli TNT-DCHA yük transfer kompleksi veren TNT ise 528 nm’de analizlenebilmektedir. İkisinin yan yana bulunma durumunda girişim yapmış spektrumlar ise türev spektroskopisi ile ayrılmıştır. Karışım spektrumunun  $\Delta\lambda=5$  nm olacak şekilde 1. türevi alındığı zaman pik sıfır yöntemine göre HNS 528 nm’de ve TNT 485 nm’de tayin edilebilmektedir. Ayrıca karışımın 1. türev spektrumunda 550 nm’de, karışımın <sup>1</sup>D absorbansından HNS’nin <sup>1</sup>D absorbansı çıkarılarak da TNT miktarına geçilebilmektedir. HNS ve TNT’nin DCHA ile meydana getirdiği yük transfer kompleksleri Şekil 2.9 ve Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



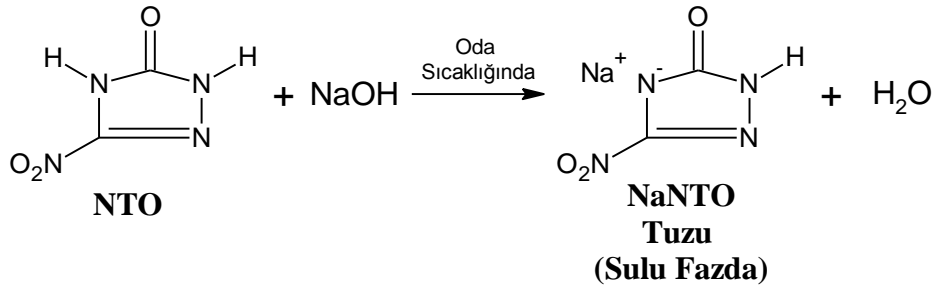
**Şekil 2.9:** HNS ile DCHA arasında meydana gelen yük transfer kompleksinin reaksiyonu.



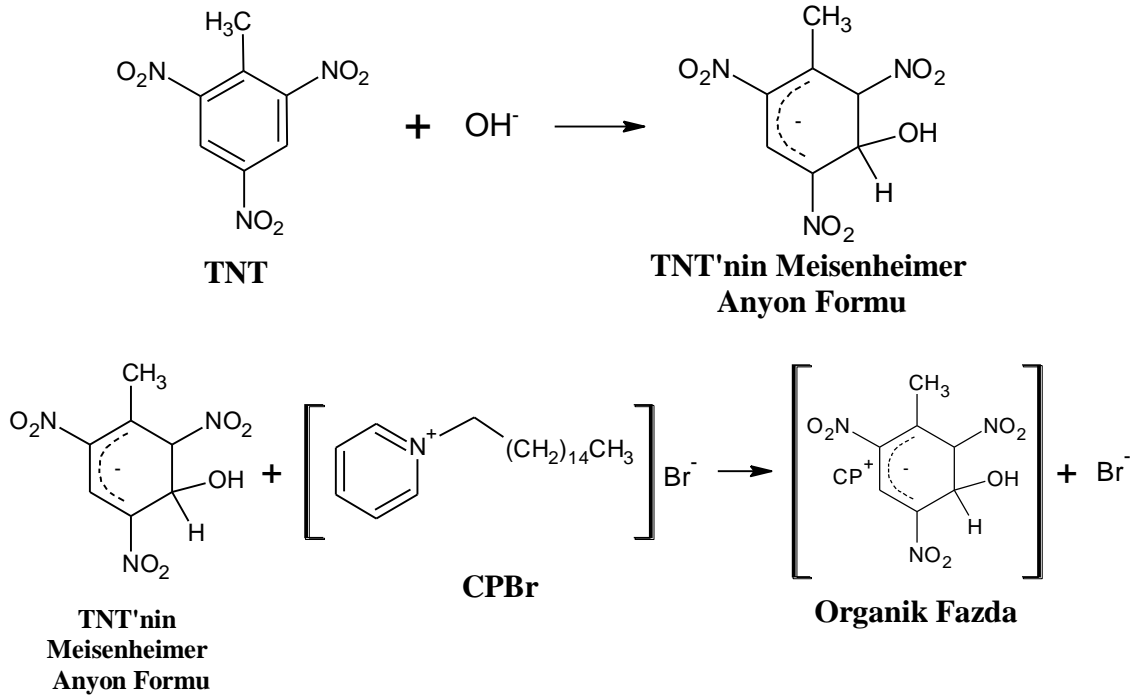
**Şekil 2.10:** TNT ile DCHA arasında meydana gelen yük transfer kompleksinin reaksiyonu.

NTO analizi için geliştirilen spektrofotometrik yöntemin esası ise giriş kısmında belirtildiği gibi literatürde TNT’nin NaOH ile reaksiyonuyla oluşan Meisenheimer anyon formunun setilpridinyum gibi bir yüzey aktif katyon madde ile IBMK’a ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır [10]. Geliştirilen metotta NTO’nun yapısında bulunan –NH gruplarından asidik olanı ortamda bulunan NaOH ile reaksiyona girerek

asit-baz nötrleşmesiyle sarı renkli  $\text{Na}^+\text{NTO}^-$  tuzu oluşturmaktadır. NTO ve TNT'nin yan yana bulunma durumunda ise NTO NaOH ile iyonuyla reaksiyona girerek tuz oluşturur ve bu tuz çözünürlüğünün fazla olduğu su fazında kalırken TNT ise  $\text{OH}^-$  ile Meisenheimer anyon formuna [29] dönüştükten sonra katyonik yüzey aktif madde olan setilpridinyum bromür ile IBMK fazına ekstrete edilir. Su fazında kalan NTO 416 nm'de ve IBMK organik fazına geçen TNT ise 461 nm'de okunmaktadır. NTO ve TNT'nin analizi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.11 [30] ve Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: NTO ile NaOH arasında meydana gelen reaksiyon [30].



Şekil 2.12: TNT'nin  $\text{OH}^-$  ile Meisenheimer anyon formuna dönüşmesi ve IBMK organik fazına ekstraksiyonu.

NTO ve TNT'nin yan yana analizlenebildiği modifiye edilen kromatografik yöntemde kullanılan Hypercarb (gözenekli grafit karbon -PGC-) kolon ile güçlü etkileşim içinde olan TNT'nin elüsyonu için % 25 oranında tetrahidrofuran (THF) içeren hareketli faz kullanılmıştır. Ayrıca NTO ile iyon çifti oluşturarak NTO'nun kolonda daha uzun süre alıkonmasını sağlaması için % 0,05 oranında trifloroasetikasit (TFA) içeren diğer bir hareketli faz kullanılmıştır.

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1. KULLANILAN CİHAZLAR**

Bu çalışmada kullanılan cihazlar; çözeltilerin hazırlanması aşamasında Radwag AS 220/C/2 terazi, Bandelin Sonorex ultrasonik banyo, absorbans ölçümleri ve spektrum çizimleri için Varian Cary UV-Vis spektrofotometre, HPLC çalışmaları için UV dedektörlü Thermo Fisher ve Perkin Elmer HPLC cihazları, Supelco Discovery C<sub>18</sub> (250 mm x 4,6 mm, 5 µm) ve Thermo Hypercarb (100 mm x 4,6 mm, 7 µm) HPLC kolonları.

#### **3.2. KİMYASAL MADDELER**

HNS ve NTO çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan HPLC saflıkta aseton, HPLC çalışmalarında kullanılan LC saflıktaki metanol ve asetonitril, TNT'nin ekstraksiyonunda kullanılan setilpridinyum bromür (CPBr) ve izobütilmetilketon (IBMK) (ekstraksiyon analizi için) Merck markadır. HNS analizinde kullanılan sodyum metil paraben (sodyum metil 4-hidroksibenzoat) ve disikloheksilamin (DCHA) Fluka markadır. NTO'nun HPLC ile analizinde kullanılan trifluoroasetikasit (TFA) ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich marka ve spektrofotometrik analizinde kullanılan NaOH Riedel-de Haën markadır.

Çalışmada kullanılan HNS ve NTO San-Tez projeleri kapsamında sırasıyla ODTÜ ve Sabancı Üniversitelerinden temin edilmiştir. HNS'nin saflık kontrolü için kullanılan sertifikalı referans HNS standardı (CRM) AccuStandard markadır.

Patlayıcı karışımları için kullanılan TNT, RDX, PETN, HMX, CompB (%60 RDX, %39 TNT ve %1 dolgu maddesi) ve Octol (%70 HMX ve %30 TNT) Makine Kimya Endüstrisi Kurumundan temin edilmiştir.



### 3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Spektrofotometrik ve kromatografik yöntemler için kullanılan HNS ve NTO çözeltileri, HPLC saflıktaki asetonda  $500 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyondaki taze stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış ve  $+4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de saklanmıştır.

❖ *HNS Analizinde Kullanılan Çözeltiler:*

HNS'nin analizinde kullanılan sodyum metil paraben % 0,1'lik olacak şekilde 1:1 aseton:su'da hazırlanmıştır.

❖ *NTO Analizinde Kullanılan Çözeltiler:*

NTO analizinde kullanılan NaOH reaktifi % 5'lik olacak şekilde destile su ile hazırlanmıştır. Arayüzey gerilimini azaltarak ekstraksiyonun hızlı ve kolay olmasını sağlayan CPBr  $7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$  olacak şekilde destile suda hazırlanmıştır.

❖ *Nitroaromatik ve Nitramin Türü Patlayıcılar (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve Patlayıcı Kompozitleri (CompB ve Octol) Çözeltileri:*

TNT, RDX, HMX, PETN, CompB ve Octol çözeltileri HPLC saflıktaki asetonda  $500 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyonda taze hazırlanarak kullanılmıştır.

### 3.3. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERİN HNS VE NTO'YA UYGULANMASI

Bu tez kapsamında geliştirilen spektrofotometrik tayin yöntemlerinin uygulamaları maddeler halinde sıralanacak olursa;

1) HNS'nin

I. Spektrofotometrik tayini

II. Patlayıcı karışımlarında spektrofotometrik tayini

2) NTO'nun

I. Spektrofotometrik tayini

II. Patlayıcı karışımlarında spektrofotometrik tayini

### 3.3.1. HNS'nin Spektrofotometrik Tayini

(i) *HNS'nin analiz prosedürü:* 3-30 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında asetonda hazırlanmış HNS çözeltilerinin her birinden 4 mL alındı ve üzerlerine 1 mL % 0,1'lik sodyum metil paraben ile 1 mL DCHA katıldı (son konsanstrasyon aralığı 2-20 mg L<sup>-1</sup>) ve 30 dakika beklendi. HNS-DCHA yük transfer kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı 464 nm'de absorbansı reaktif körüne karşı spektrofotometrik olarak tayin edildi.

#### 3.3.1.1. HNS'nin Patlayıcı Karışımlarında Spektrofotometrik Tayini

HNS ve TNT'den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 sentetik karışımları hazırlandı ve bu karışımlara HNS'nin analiz prosedürü (i) uygulandı. Oluşan HNS-DCHA ve TNT-DCHA yük transfer komplekslerinin girişim yapmış spektrumlarının birbirinden ayrılması için 1. türev spektrumları,  $\Delta\lambda=5$  nm dalgaboyu olacak şekilde çizildi. 1. türevde HNS için 528 nm'de (TNT'nin türev absorbansının sıfır olduğu dalga boyu) ve TNT için 485 nm (HNS'nin türev absorbansının sıfır olduğu dalga boyu) ile 550 nm'de (hesaplama ile HNS'nin bu dalga boyundaki 1. türev absorbansı çıkarılarak) spektrofotometrik tayinler yapıldı.

TNT ve HNS'nin oranı 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 olacak şekilde HNS-CompB ve HNS-Octol karışımları hazırlanarak HNS'nin analiz prosedürü (i) uygulandı. HNS-DCHA ve TNT-DCHA yük transfer komplekslerinin ayrımı HNS-TNT karışımlarında olduğu gibi gerçekleştirildi.

HNS'nin 10 mg L<sup>-1</sup> son konsantrasyonuna oranla ortamda 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2'li ve 3'lü patlayıcı karışımları çalışıldı. Çalışılan konsantrasyon oranlarında hazırlanmış ikili veya üçlü patlayıcı karışımlarına HNS'nin analiz prosedürü (i) uygulandı ve HNS-DCHA yük transfer kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı 464 nm'de absorbans ölçümleri yapıldı.

### 3.3.2. NTO'nun Spektrofotometrik Tayini

(ii) *NTO'nun Analiz Prosedürü:* 2,2-22 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında 1:1 aseton-suda hazırlanmış NTO çözeltilerinin her birinden 5 mL alındı. Üzerine 0,5 mL % 5'lik NaOH, 2 mL 7,5x10<sup>-3</sup> M CPBr ve 7,5 mL IBMK katılarak 10 kez çalkalandı. Faz ayırımından sonra 5,5 mL su fazı ve 9,5 mL organik faz oluştu. Su fazında kalan NTO

için son konsantrasyon aralığı 2-20 mg L<sup>-1</sup>'dir. Su fazı pipet aracılığıyla çekilerek mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Absorbans ölçümleri maksimum absorbansın gözlemlendiği 416 nm'de yapıldı..

#### 3.4.2.1. NTO'nun Patlayıcı Karışımlarında Spektrofotometrik Tayini

NTO ve TNT'den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 sentetik karışımları hazırlandı 1:1 aseton-suda hazırlanmış bu karışımlara NTO'nun analiz prosedürü (ii) uygulandı. Su fazında kalan NTO için 416 nm'de, organik faza geçen TNT'nin Meisenheimer anyonu için 461 nm'de absorbans ölçümleri yapıldı.

TNT ve NTO oranı 1:1, 1:2, 2:1, olacak şekilde NTO-CompB ve NTO-Octol karışımları hazırlanarak NTO'nun analiz prosedürü (ii) uygulandı. NTO için 416 nm'de TNT için 461 nm'de absorbans ölçümü yapıldı.

NTO için 10 mg L<sup>-1</sup> son konsantrasyonuna oranla ortamda 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2'li ve 3'lü patlayıcı karışımları çalışıldı. Çalışılan konsantrasyon oranlarında hazırlanmış ikili veya üçlü patlayıcı karışımlarına NTO'nun analiz prosedürü (ii) uygulandı. NTO'nun maksimum absorbans yaptığı 416 nm'de ölçümler yapıldı.

### 3.4. HPLC YÖNTEMİ İLE HNS, NTO VE TNT'İN TAYİNİ

500 mg L<sup>-1</sup> aseton ortamındaki HNS stok çözeltisinden 2, 5, 10, 15, 20 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında asetonda hazırlanan HNS çözeltilerine uygulanan HPLC yönteminin çalışma koşulları [28]:

Kolon: Supelco Discovery C<sub>18</sub> (250 mm x 4,6 mm, 5 µm)

Dedektör: UV (254 nm)

Hareketli faz: Orijinal metottaki 1:1 metanol su yerine 1:1 asetonitril su

Elüsyon: İzokratik

Enjeksiyon hacmi: 10 µL

Akış hızı: 1 ml dk<sup>-1</sup>

Yukarıda belirtilen koşullarda çalışılan HNS örneklerinden elde edilen pik alanları ile çalışma konsantrasyonları arasında çalışma grafiği hazırlandı.

Aynı konsantrasyonda ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) farklı stoklardan ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) hazırlanmış 5 ayrı HNS örnekleri bu yöntemle analiz edildi.

Ayrıca sertifikalı referans HNS standardı (CRM) ile sentezlenmiş HNS kıyaslanarak saflık kontrolü yapıldı.

NTO ve TNT'nin tek başına ve bir arada HPLC yöntemiyle tayinini yapmak üzere NTO'nun sabit olduğu bir konsantrasyonda ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) TNT çalışma grafiği ve TNT'nin sabit olduğu bir konsantrasyonda ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) NTO çalışma grafiği hazırlandı. Asetondaki  $500 \text{ mg L}^{-1}$  NTO ve TNT stok çözeltilerinden NTO için 5, 10, 20, 40, 50  $\text{mg L}^{-1}$  ve TNT için 2, 5, 10, 15, 20  $\text{mg L}^{-1}$  konsantrasyonundaki çözeltiler 1:1 aseton-su ortamında olacak şekilde seyreltildi ve örnekler aşağıda belirtilen koşullarda HPLC yöntemi uygulandı.

Kolon: Thermo Hypercarb (100 mm x 4,6 mm, 7  $\mu\text{m}$ )

Dedektör: UV (220 nm)

Hareketli faz: A= Suda %30 Asetonitril, %0,05 TFA

B=%50 Asetonitril, %25 metanol, %25 THF

Elüsyon: Gradient (Tablo 3.1'de gösterildiği gibi)

Enjeksiyon hacmi: 20  $\mu\text{L}$

**Tablo 3.1:** NTO ve TNT'nin HPLC'de tayini için gradient akış programı.

Zaman (dk)	Akış Hızı ( $\text{mL dk}^{-1}$ )	Hareketli Faz A	Hareketli Faz B	Eğim
5	1	100	0	0
0,5	1	0	100	1
10	1	0	100	0

Aynı karışım oranlarında (2:1 NTO-TNT) farklı stoklardan ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) hazırlanmış 5 ayrı NTO-TNT karışım örnekleri bu yöntemle analiz edildi.

## 4. BULGULAR

### 4.1. HNS'NİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİNİN OPTİMİZASYONU

Materyal ve metot kısmında belirtildiği üzere HNS'nin analizi için kullanılan sodyum metil paraben miktarını optimize etmek üzere yapılan denemelerde artan sodyum metil paraben konsantrasyonları için HNS'nin absorbansında da artışlar gözlemlendi. Fakat % 0,5 (ağırlıkça %) konsantrasyonda sodyum metil parabenin son çözelti ortamında çöktüğü görüldü. Bu yüzden çalışmalarda % 0,1 konsantrasyonda metil paraben kullanıldı.

HNS çözeltisine analiz reaktiflerinin eklenmesinden sonra çözeltinin renklenmesinde zamanla değişme gözlemlendi. Bunun için 60 dakikalık kinetik çalışma yapıldı. Otuzuncu dakikadan sonra renk şiddetinin artışında belirgin değişimler olmadığı için okumaların 30. dakika sonunda yapılmasına karar verildi.

Yapılan çalışmalar sonunda HNS'nin analiz prosedürü şu şekilde gerçekleştirilmiştir:  
4 mL örnek çözeltisi veya aseton + 1 mL sodyum metil paraben + 1 mL DCHA (30 dakika bekletme) = 6 mL

#### 4.1.1. HNS Analiz Prosedürünün HNS ve TNT'ye Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar

##### 4.1.1.1. HNS Tayin Sonuçları

3-30 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında asetonda hazırlanmış HNS çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan normal ve türev absorbans değerleri Tablo 4.1'de verildiği gibidir.

**Tablo 4.1:** HNS çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanlar.

HNS Başlangıç Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Son Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Normal Absorbans (464 nm)	1. Türev Absorbansı (528 nm)
3	2	0,109	0,0024
7,5	5	0,299	0,0069
15	10	0,611	0,0138
22,5	15	0,901	0,0201
30	20	1,212	0,0268

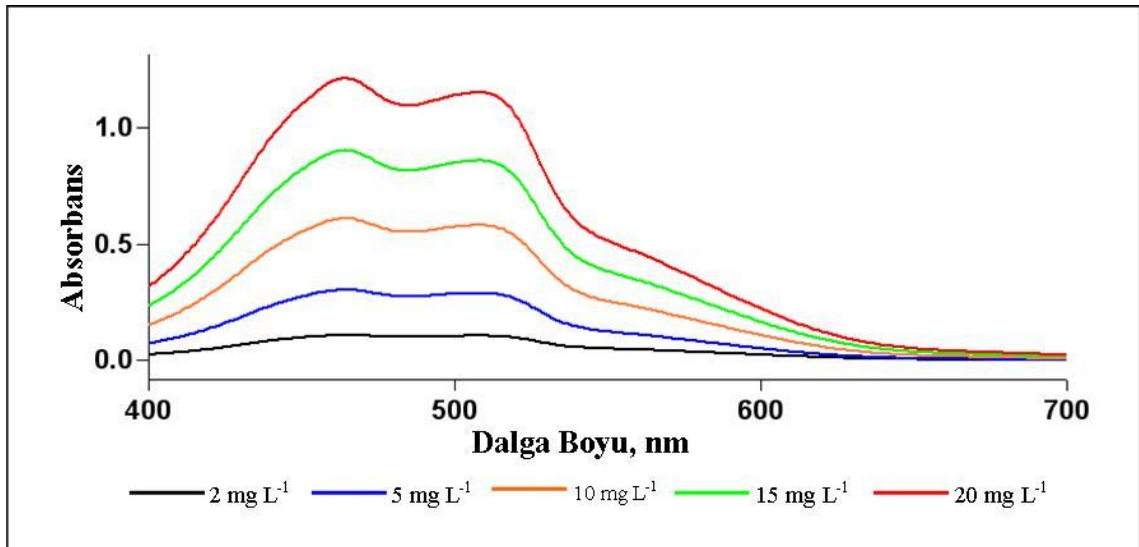
Tablo 4.1’de verilen normal absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$A_{464\text{nm}} = 0,061 C_{\text{HNS}} - 8 \times 10^{-3} \quad (r = 0,9999) \quad (4.1.)$$

Verilen doğru denkleminin ilişkin son konsantrasyonlar 2-20 mg L<sup>-1</sup> aralığındadır. Molar absorplama katsayısı ise  $\epsilon = 2,75 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ’dir. LOD 0,079 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 0,262 mg L<sup>-1</sup>’dir (Doğru denklemi  $A = mC + n$  A= analitik veri, C= konsantrasyon, m= eğim, n= kayım ve  $\sigma_{bl}$  = boş çözeltinin standart sapması olmak üzere;

Dedeksiyon Limiti (LOD) =  $3 \sigma_{bl} / m$  ve Tayin Limiti (LOQ) =  $10 \sigma_{bl} / m$ ’dir).

HNS için elde edilen normal spektrumlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

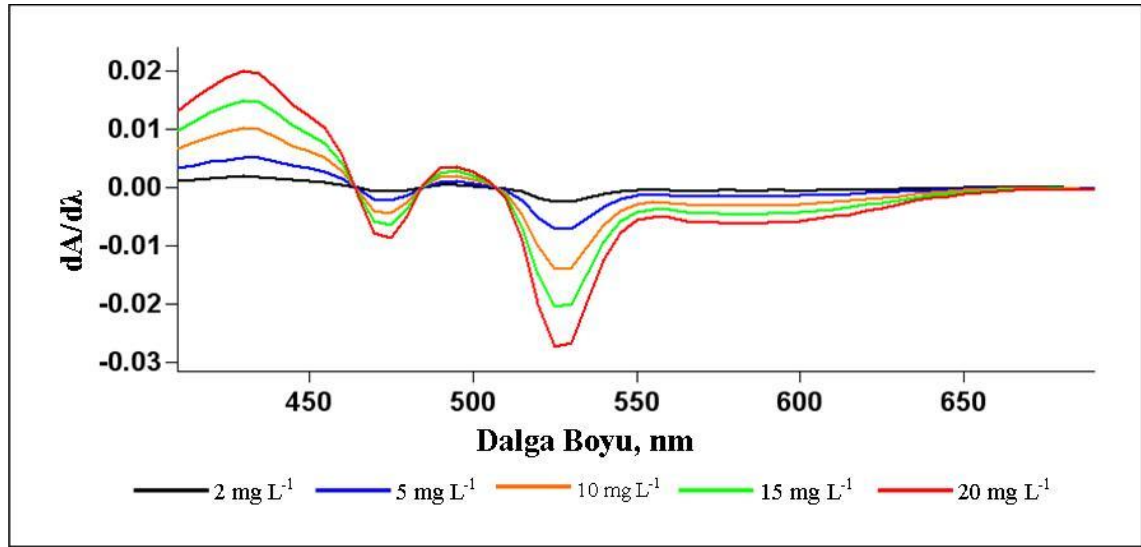
**Şekil 4.1:** HNS'nin normal spektrumları.

Tablo 4.1’de verilen türev absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$${}^1D_{528\text{nm}} = 1,35 \times 10^{-3} C_{\text{HNS}} - 9,76 \times 10^{-6} \quad (r = 0,9997) \quad (4.2.)$$

Verilen doğru denkleminin kapsama alanındaki son konsantrasyonlar  $2\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$  aralığındadır.

HNS için elde edilen türev spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: HNS'nin 1. türev spektrumları.

#### 4.1.1.2. TNT Tayin Sonuçları

$3\text{-}30 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyon aralığında asetonda hazırlanmış TNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan normal ve türev absorbans değerleri Tablo 4.2’de verildiği gibidir.

Tablo 4.2: TNT çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanslar.

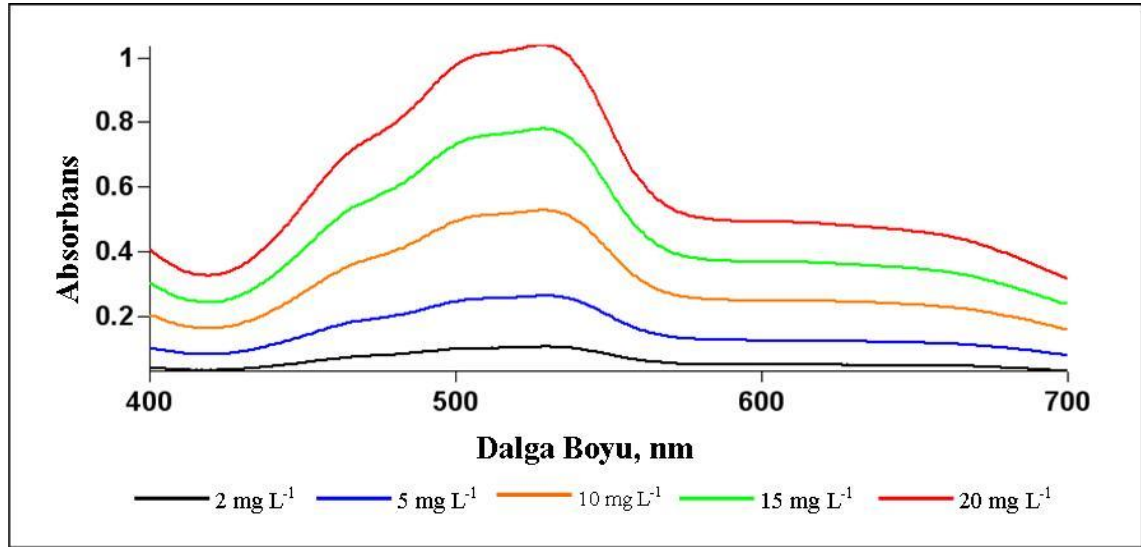
HNS Başlangıç Konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Son Konsantrasyon ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Normal Absorbansı (528 nm)	1. Türev Absorbansı (485 nm)
3	2	0,104	0,0009
7,5	5	0,262	0,0022
15	10	0,525	0,0046
22,5	15	0,784	0,0068
30	20	1,041	0,0089

Tablo 4.2’de verilen normal absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$A_{528\text{nm}} = 0,052 C_{\text{TNT}} - 1,66 \times 10^{-3} \quad (r = 0,9999) \quad (4.3.)$$

Verilen doğru denklemi son konsantrasyonları 2-20 mg L<sup>-1</sup> aralığındadır. Molar absorplama katsayısı ise  $\epsilon = 1,19 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ’dir. LOD 0,019 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 0,064 mg L<sup>-1</sup>’dir.

TNT için elde edilen normal spektrumlar Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



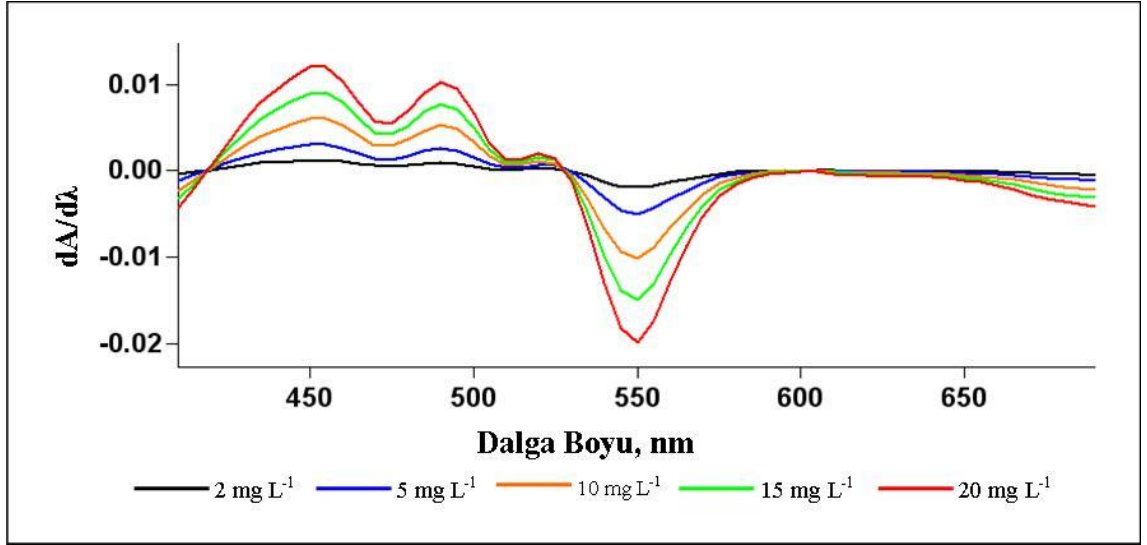
Şekil 4.3: TNT'nin normal spektrumları

Tablo 4.2’de verilen türev absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$${}^1D_{485\text{nm}} = 4,48 \times 10^{-4} C_{\text{TNT}} - 2,44 \times 10^{-5} \quad (r = 0,9997) \quad (4.4.)$$

TNT için elde edilen türev spektrumları Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

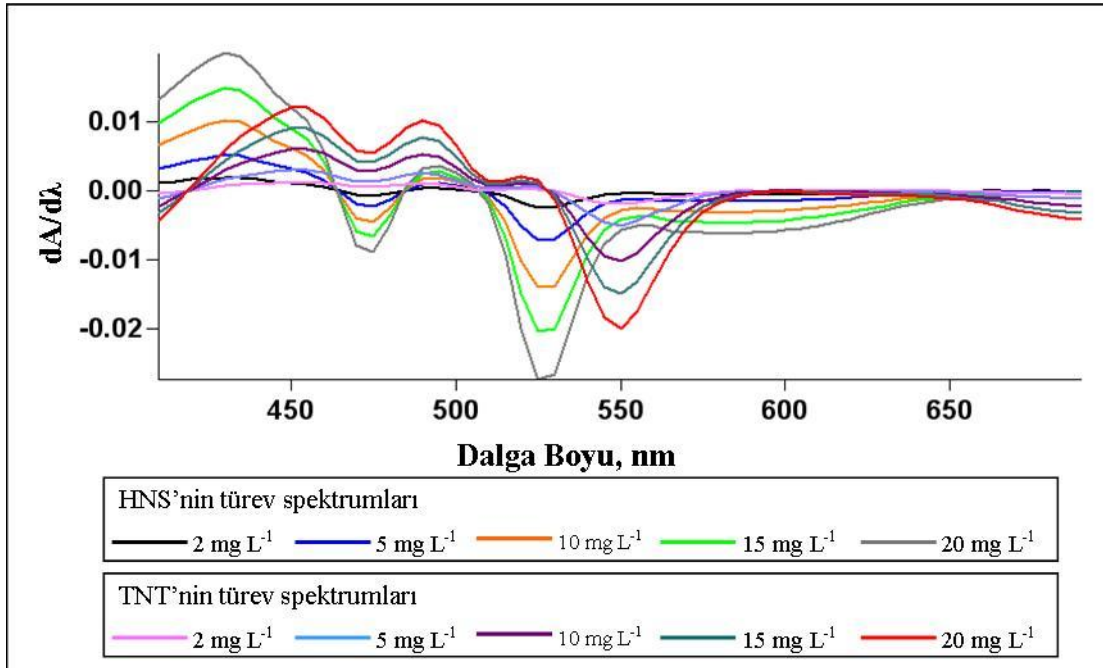




Şekil 4.4: TNT'nin 1. türev spektrumları

#### 4.1.1.3. HNS ve TNT'nin Türev Spektroskopisiyle Ayrılması

Şekil 4.5 görüldüğü gibi HNS ve TNT'nin türev spektrumları alınıp karşılaştırıldığında zaman zaman HNS için 528 nm'de ve TNT için 485 nm'de analizleri yapılabilmektedir. Ayrıca TNT 550 nm'de, HNS'nin buradaki türev absorbanısı toplam türev absorbanısından çıkarılarak analizlenebilmektedir.



Şekil 4.5: HNS ve TNT'nin çakışık 1. türev spektrumları

*4.1.1.4. Patlayıcı Karışımlarında HNS ve TNT'nin HNS Analiz Prosedürü ile Analiziyle Elde Edilen Sonuçlar*

HNS ve TNT'nin tek başlarına ve 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 oranlarındaki karışımlarından 528 ve 485 nm'de elde edilen 1. türev absorbanlarına göre % geri kazanım değerleri Tablo 4.3'te, 550 nm'de 1. türev absorbanlarına göre elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.4'te görüldüğü gibidir. Tablo 4.3'e göre HNS için % geri kazanım 93-104, TNT için 20-105 aralığında, Tablo 4.4 göre TNT için % geri kazanım 95-105 aralığındadır.

HNS ve TNT'nin karışım oranı 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 olacak şekilde HNS-CompB ile tek başına HNS ve Comp B örneklerinden 528 ve 485 nm'de elde edilen 1. türev absorbanlarına göre % geri kazanım değerleri Tablo 4.5'te, 550 nm'de elde edilen 1. türev absorbanlarına göre hesaplamayla % geri kazanım değerleri Tablo 4.6'te görüldüğü gibidir. Tablo 4.5 göre HNS için % geri kazanım 92-103, TNT için 20-82 aralığında, Tablo 4.6'ya göre TNT için % geri kazanım 98-107 aralığındadır.

HNS ve TNT'nin oranı 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 olacak şekilde HNS-Octol ile tek başına HNS ve Octol örneklerinden 528 ve 485 nm'de elde edilen 1. türev absorbanlarına göre % geri kazanım değerleri Tablo 4.7'de, 550 nm'de elde edilen 1. türev absorbanlarına göre hesaplamayla % geri kazanım değerleri Tablo 4.8'te görüldüğü gibidir. Tablo 4.7 göre HNS için % geri kazanım 97-106, TNT için 30-99 aralığında, Tablo 4.8'ya göre TNT için % geri kazanım 95-105 aralığındadır.

HNS için 10 mg L<sup>-1</sup> son konsantrasyonuna oranla ortamda 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2'li ve 3'lü patlayıcı karışımlarından ve tek başına HNS'den elde edilen absorbanlar ile % geri kazanım değerleri Tablo 4.9 da görüldüğü gibidir. % geri kazanım 96-99 aralığındadır.

**Tablo 4.3:** HNS-TNT karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın 1. Türevinde HNS için		Karışımın 1. Türevinde TNT için	
		<sup>1</sup> D <sub>528</sub>	%Geri Kazanım	<sup>1</sup> D <sub>485</sub>	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0028	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0072	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0141	-	-	-
20 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0270	-	-	-
2 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0010	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0022	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0046	-
20 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0091	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0075	104	0,0021	95
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0071	99	0,0045	98
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0029	104	0,0045	98
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0026	93	0,0090	99
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0140	99	0,0023	105
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0145	103	0,0004	40
20 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0282	104	0,0002	20

**Tablo 4.4:** HNS-TNT karışımı için 550 nm'deki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın $^1D_{550}$	HNS'nin $^1D_{550}$	Fark*	TNT'nin $^1D_{550}$	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0004	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0014	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0028	-	-	-
20 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0061	-	-	-
2 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0021	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0050	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0102	-
20 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0199	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0063	-	0,0049	-	98
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0114	-	0,0100	-	98
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0105	-	0,0101	-	99
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0210	-	0,0206	-	104
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0075	-	0,0047	-	94
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0050	-	0,0022	-	105
20 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0081	-	0,0020	-	95

\* $^1D_{550}^{\text{Karışım}} - ^1D_{550}^{\text{HNS}}$

**Tablo 4.5:** HNS-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın 1. Türevinde HNS için		Karışımın 1. Türevinde TNT için	
		<sup>1</sup> D <sub>528</sub>	%Geri Kazanım	<sup>1</sup> D <sub>485</sub>	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0026	-	-	-
3 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0039	-	-	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0086	-	-	-
13 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0176	-	-	-
20,8 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0272	-	-	-
2,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0010	-
2,6 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0013	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0029	-
13 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0060	-
15,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0068	-
20,02 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0090	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0084	98	0,0016	55
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 13 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0083	97	0,0043	72
3 mg L <sup>-1</sup> HNS + 15,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0037	95	0,0053	78
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20,02 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0024	92	0,0074	82
13 mg L <sup>-1</sup> HNS + 6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0180	102	0,0011	38
13 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2,6 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0175	99	0,0003	23
20,08 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0281	103	0,0002	20

**Tablo 4.6:** HNS-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımı için 550 nm’de ki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın $^1D_{550}$	HNS'nin $^1D_{550}$	Fark*	TNT'nin $^1D_{550}$	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0005	-	-	-
3 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0007	-	-	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0017	-	-	-
13 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0036	-	-	-
20,8 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0060	-	-	-
2,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0024	-
2,6 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0027	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0066	-
13 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0130	-
15,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0152	-
20,02 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0200	-
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0082	-	0,0065	-	98
6,5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 13 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0148	-	0,0131	-	101
3 mg L <sup>-1</sup> HNS + 15,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0158	-	0,0151	-	99
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20,02 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0206	-	0,0201	-	101
13 mg L <sup>-1</sup> HNS + 6,5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0104	-	0,0068	-	103
13 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2,6 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0065	-	0,0029	-	107
20,08 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2,08 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0085	-	0,0025	-	104

\* $^1D_{550}^{\text{Karışım}} - ^1D_{550}^{\text{HNS}}$

**Tablo 4.7:** HNS-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın 1. Türevinde HNS için		Karışımın 1. Türevinde TNT için	
		<sup>1</sup> D <sub>528</sub>	%Geri Kazanım	<sup>1</sup> D <sub>485</sub>	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0029	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0072	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0140	-	-	-
20 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,0272	-	-	-
2 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0010	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0023	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0045	-
20 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,0091	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0076	106	0,0016	70
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0071	99	0,0037	82
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0028	97	0,0038	84
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0028	97	0,0090	99
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0145	104	0,0015	66
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0145	104	0,0003	30
20 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0288	106	0,0007	70

**Tablo 4.8:** HNS-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımı için 550 nm'deki hesap yoluyla elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Karışımın $^1D_{550}$	HNS'nin $^1D_{550}$	Fark*	TNT'nin $^1D_{550}$	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0005	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0015	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0029	-	-	-
20 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	-	0,0062	-	-	-
2 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0021	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0050	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0103	-
20 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	-	0,0210	-
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,0064	-	0,0049	-	98
5 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,0115	-	0,0100	-	97
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,0107	-	0,0102	-	99
2 mg L <sup>-1</sup> HNS + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	0,0226	-	0,0221	-	105
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,0080	-	0,0051	-	102
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,0049	-	0,0020	-	95
20 mg L <sup>-1</sup> HNS + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,0082	-	0,0020	-	95

\* $^1D_{550}$ Karışım -  $^1D_{550}$ HNS



**Tablo 4.9:** HNS'nin RDX, HMX ve PETN ile 2'li ve 3'lü karışımlarının analiziyle elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	A <sub>464</sub>	% Geri Kazanım
10 mg L <sup>-1</sup> HNS	-	0,612	-
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX	1:10	0,585	96
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX	1:10	0,596	97
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10	0,605	99
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX	1:10:10	0,608	99
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10:10	0,601	98
10 mg L <sup>-1</sup> HNS + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10:10	0,603	99

*4.1.1.5. t- ve F- Ttestleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyondaki HNS Çözeltililerine Analiz Prosedürünün Uygulanması*

t- ve F- testleri için hazırlanan 5 farklı asetonlu HNS stoğu (500 mg L<sup>-1</sup>) 10 mg L<sup>-1</sup> seyreltilerek HNS analiz prosedürü (i) uygulandı. Absorbanslar ile doğru denklemden yararlanarak hesaplanan son konsantrasyonlar Tablo 4.10 görülmektedir. Elde edilen bu konsantrasyon değerleri ile t- ve F- testleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.26'da görülmektedir.

**Tablo 4.10:** 5 farklı stoktan hazırlanan 10 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyondaki HNS çözeltilerinin absorbansları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar.

	Absorbans	HNS Konsantrasyonu (Beklenen 10 mg L <sup>-1</sup> )
1	0,644	10,689
2	0,618	10,262
3	0,639	10,607
4	0,640	10,623
5	0,612	10,164

## 4.2. NTO'NUN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİNİN OPTİMİZASYONU

NTO'nun analizinde reaktif olarak kullanılan NaOH'in optimum konsantrasyonunu bulmak üzere % 2,5 ile %7,5 aralığında farklı NaOH miktarları denendi. % 5'lik NaOH, NTO ve TNT için % 2,5'luktan daha iyi sonuçlar verdi. % 7,5'luk NaOH NTO'nun absorbansında çok büyük artış sağlamazken TNT'nin absorbansında azalmaya sebep oldu. Bunun için çalışmalarda % 5'lik NaOH kullanıldı.

$7,5 \times 10^{-3}$  M CPBr'ün 2 ve 4 mL hacimleri kullanılarak çalışmalar yapıldı. CPBr 2 mL kullanıldığında su fazında daha az seyrelme gerçekleştiği, buna bağlı olarak NTO'nun absorbansının daha yüksek olmasını ve bu hacimde de ekstraksiyonun kolayca gerçekleşmesini sağladığı için 2 mL kullanılmasına karar verildi.

Yapılan çalışmalar sonunda NTO'nun analiz prosedürü şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 5 mL örnek veya 1:1 aseton-su + 0,5 mL %5'lik NaOH + 2 mL  $7,5 \times 10^{-3}$  M CPBr + 7,5 mL IBMK (10 kez çalkalama) = Ekstraksiyon sonrası su fazı 5,5 mL ve organik faz 9,5 mL

### 4.2.1. NTO Analiz Prosedürünün NTO ve TNT'ye Uygulanmasıyla Elde Edilen Sonuçlar

NTO analiz prosedürü farklı konsantrasyonlardaki NTO ve TNT çözeltilerine uygulandı. Ekstraksiyon sonrasında su fazında kalan NTO için 416 nm'de, renkli Meisenheimer anyonu oluşturarak organik faza geçen TNT için 461 nm'de okumalar yapıldı.

#### 4.2.1.1. NTO Tayin Sonuçları

2,2-22 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında 1:1 aseton-suda hazırlanmış NTO çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan absorbans değerleri Tablo 4.11'de verildiği gibidir.

**Tablo 4.11:** NTO çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbanslar.

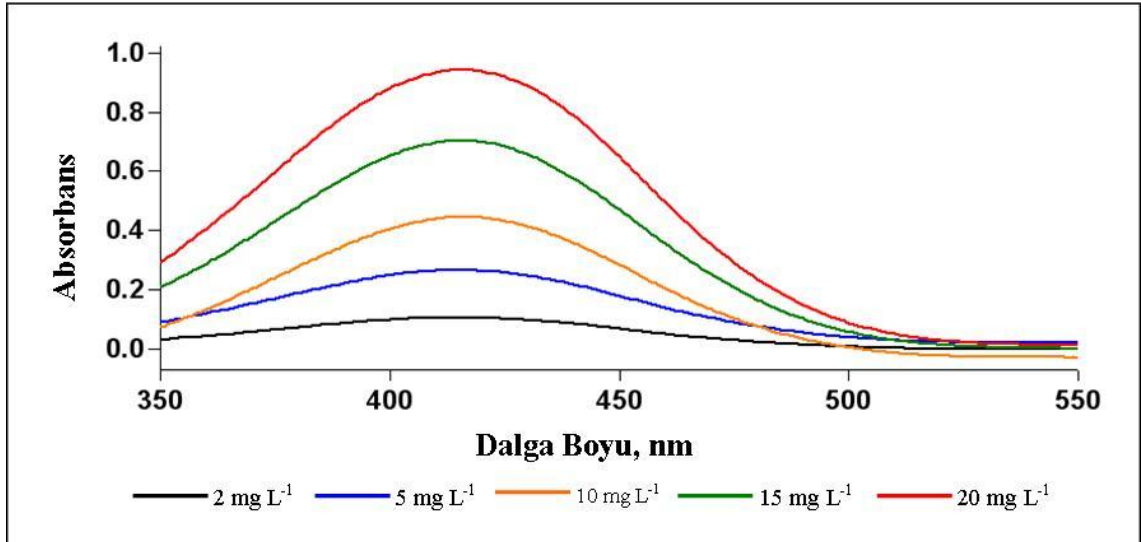
NTO Başlangıç Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Son Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbans
2,2	2	0,105
5,5	5	0,246
11	10	0,465
16,5	15	0,703
22	20	0,919

Tablo 4.11’de verilen absorbans değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$A_{416\text{nm}} = 0,045C_{\text{NTO}} - 1,64 \times 10^{-2} \quad (r = 0,9999) \quad (4.5.)$$

Verilen doğru denklemi son konsantrasyonları 2-20 mg L<sup>-1</sup> aralığındadır. Molar absorplama katasayısı ise  $\epsilon = 6,83 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dir. LOD 0,219 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 0,729 mg L<sup>-1</sup> dir.

NTO için elde edilen spektrumlar Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

**Şekil 4.6:** NTO'nun spektrumları.

#### 4.2.1.2. TNT Tayin Sonuçları

3,8-38 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında 1:1 aseton-suda hazırlanmış TNT çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan absorbands değerleri Tablo 4.12’de verildiği gibidir.

**Tablo 4.12:** TNT çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbandslar.

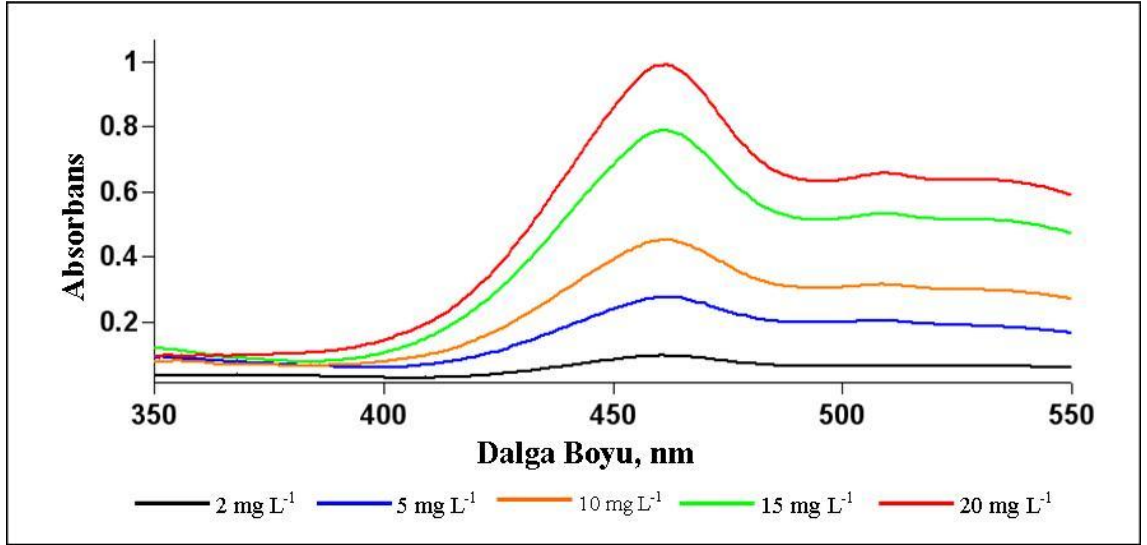
TNT Başlangıç Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Son Konsantrasyon (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbans
3,8	2	0,095
11,4	6	0,276
19	10	0,492
30,4	16	0,792
38	20	0,990

Tablo 4.12’de verilen absorbands değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir;

$$A_{461nm} = 0,05 C_{TNT} - 1,26 \times 10^{-2} \quad (r = 0,9998) \quad (4.6.)$$

Verilen doğru denkleminin kapsamı alanındaki son konsantrasyonlar 2-20 mg L<sup>-1</sup> cinsindedir. Etkin molar absorptivite ise  $\epsilon = 1,25 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ’dir. LOD 0,151 mg L<sup>-1</sup> ve LOQ 0,504 mg L<sup>-1</sup>’dir.

TNT için elde edilen spektrumlar Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: TNT'nin spektrumları

#### 4.2.1.3. Patlayıcı Karışımlarında NTO ve TNT'nin NTO Analiz Prosedürü ile Analiziyle Elde Edilen Sonuçlar

NTO ve TNT'nin tek başlarına ve 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 2:1, 5:1, 10:1 oranlarındaki karışımlarından elde edilen absorbanslar ile bulunan % geri kazanım değerleri Tablo 4.13'de görüldüğü gibidir. Buna göre bu karışım oranlarında NTO ve TNT için % geri kazanım 95-99 aralığındadır.

NTO ve TNT'nin karışım oranı 1:1, 1:2, 2:1 olacak şekilde NTO-CompB ile tek başına NTO ve Comp B örneklerinden elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.14'te görüldüğü gibidir. NTO-CompB karışımındaki NTO için % geri kazanım 99-102 iken, CompB içinde bulunan TNT için % geri kazanım 98-101 aralığındadır.

NTO ve TNT'nin karışım oranı 1:1, 1:2, 2:1 olacak şekilde NTO-Octol ile tek başına NTO ve Octol örneklerinden elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.15'te görüldüğü gibidir. NTO-Octol karışımlarında ise NTO için % geri kazanım 98-105, Octol içindeki TNT için 97-105 aralığındadır.

NTO için 10 mg L<sup>-1</sup> son konsantrasyonuna oranla ortamda 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2'li ve 3'lü patlayıcı karışımlarında elde edilen absorbanslar ile tek başına NTO'dan elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo

4.16'da görüldüğü gibidir. Tablo 4.16 göre bu patlayıcı karışımlarında NTO için % geri kazanım 95-97 aralığındadır.

**Tablo 4.13:** NTO-TNT karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Ekstraksiyon Sonrası NTO için		Ekstraksiyon Sonrası TNT için	
		<sup>a</sup> A <sub>416</sub>	%Geri Kazanım	<sup>b</sup> A <sub>461</sub>	%Geri Kazanım
2 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,107	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,258	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,430	-	-	-
12 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,581	-	-	-
20 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,961	-	-	-
2 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,107	-
6 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,263	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,535	-
20 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	1,027	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,424	97	0,509	95
5 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,245	95	0,518	97
2 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:5	0,106	99	0,533	99
2 mg L <sup>-1</sup> NTO + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:10	Dalga Boyu Kayması var	-	1,010	98
12 mg L <sup>-1</sup> NTO + 6 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,571	98	0,249	95
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	5:1	0,421	98	0,103	96
20 mg L <sup>-1</sup> NTO + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	10:1	0,946	98	0,104	97

<sup>a</sup>Ekstraksiyon sonrası NTO için absorbansın maksimum olduğu nokta

<sup>b</sup>Ekstraksiyon sonrası TNT için absorbansın maksimum olduğu nokta

**Tablo 4.14:** NTO-CompB (%39 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Ekstraksiyon Sonrası NTO için		Ekstraksiyon Sonrası TNT için	
		<sup>a</sup> A <sub>416</sub>	%Geri Kazanım	<sup>b</sup> A <sub>461</sub>	%Geri Kazanım
5 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,267	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,516	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,274	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,553	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,523	101	0,557	101
5 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,269	102	0,544	98
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,512	99	0,278	101

<sup>a</sup>Ekstraksiyon sonrası NTO için absorbansın maksimum olduğu nokta

<sup>b</sup>Ekstraksiyon sonrası TNT için absorbansın maksimum olduğu nokta

**Tablo 4.15:** NTO-Octol (%30 TNT içermektedir) karışımlarının analizi sonucunda elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	Ekstraksiyon Sonrası NTO için		Ekstraksiyon Sonrası TNT için	
		<sup>a</sup> A <sub>416</sub>	%Geri Kazanım	<sup>b</sup> A <sub>461</sub>	%Geri Kazanım
5 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,252	-	-	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,477	-	-	-
5 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,251	-
10 mg L <sup>-1</sup> TNT	-	-	-	0,480	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:1	0,495	104	0,502	105
5 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	1:2	0,246	98	0,485	101
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	2:1	0,499	105	0,244	97

<sup>a</sup>Ekstraksiyon sonrası NTO için absorbansın maksimum olduğu nokta

<sup>b</sup>Ekstraksiyon sonrası TNT için absorbansın maksimum olduğu nokta

**Tablo 4.16:** NTO'nun RDX, HMX ve PETN ile 2'li ve 3'lü karışımlarının analiziyle elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	Kütle Oranı	A <sub>464</sub>	% Geri Kazanım
10 mg L <sup>-1</sup> NTO	-	0,520	-
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX	1:10	0,497	96
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX	1:10	0,505	97
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10	0,496	95
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX	1:10:10	0,496	95
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> RDX + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10:10	0,492	95
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 100 mg L <sup>-1</sup> HMX + 100 mg L <sup>-1</sup> PETN	1:10:10	0,506	97

*4.2.1.4. t- ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda ve Karışım Oranındaki NTO-TNT Karışımlarına NTO Analiz Prosedürünün Uygulanması*

2:1 NTO-TNT karışım oranlarında (10 mg L<sup>-1</sup> NTO - 5 mg L<sup>-1</sup> TNT) farklı stoklardan (500 mg L<sup>-1</sup>) hazırlanmış 5 ayrı NTO-TNT karışımına NTO analiz prosedürü (ii) uygulanmasıyla elde edilen absorbanlar ile doğru denklemlerinden yararlanarak son konsantrasyonları hesaplandı (Tablo 4.17). Elde edilen bu konsantrasyon değerleri ile t- ve F- testleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.26'da görülmektedir

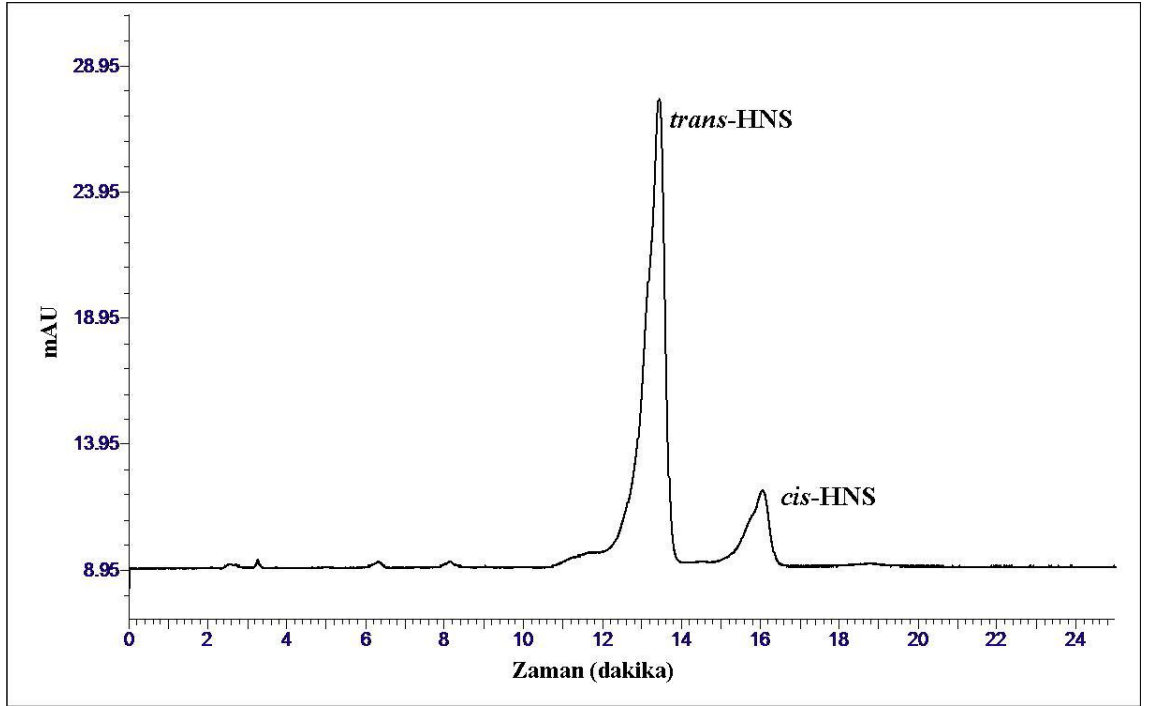
**Tablo 4.17:** 5 farklı stoktan hazırlanmış 2:1 NTO-TNT karışım oranlarında NTO analiz prosedürü (ii) uygulanmasıyla elde edilen absorbanlar ile doğru denklemlerinden yararlanarak hesaplanan konsantrasyonlar.

	NTO için A <sub>416</sub>	NTO Konsantrasyonu (Beklenen 10 mg L <sup>-1</sup> )	TNT için A <sub>461</sub>	TNT Konsantrasyonu (Beklenen 5 mg L <sup>-1</sup> )
1	0,413	9,542	0,226	4,772
2	0,430	9,920	0,223	4,712
3	0,412	9,520	0,256	5,372
4	0,426	9,831	0,220	4,462
5	0,405	9,364	0,225	4,752

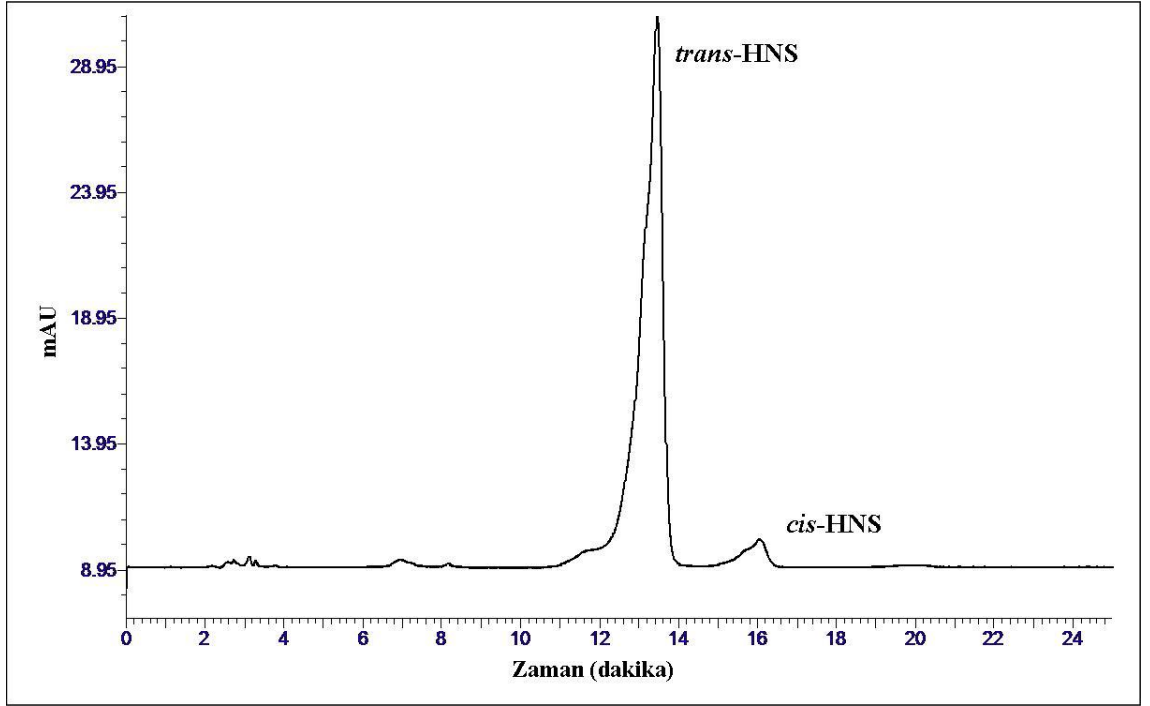


### 4.3 HNS'İN HPLC-UV YÖNTEMİ İLE ANALİZİ

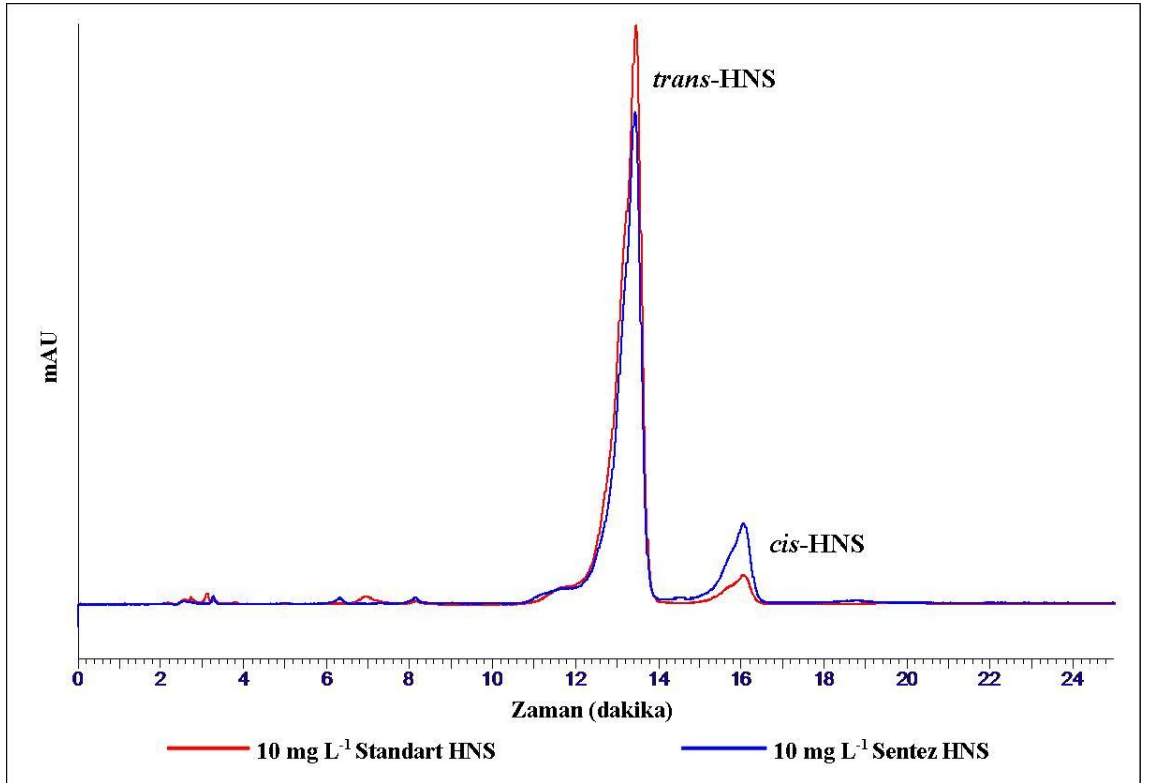
Literatürde varolan HPLC yöntemi üzerinde değişiklikler yapılarak oluşturulan metot [28] kullanılarak öncelikle denemelerde kullanılan HNS örneğinin  $10 \text{ mg L}^{-1}$  konsantrasyondaki çözeltisi ile analiz yapıldı. Elde edilen kromatogramı Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere iki pikin var olması durumunu açıklayabilmek için standart HNS'nin aynı koşullarda HPLC analizi yapılarak Şekil 4.9'daki kromatogram elde edildi. Her iki kromatogramda da aynı karakterde pikler gözlemlendi (Şekil 4.10). Standartı üreten firmadan alınan bilgiler doğrultusunda denemelerde kullanılan HNS ile standart HNS'de *cis*- ve *trans*- izomerlerinin bulunduğu ve ikisinde de *trans*- izomerinin oranının fazla olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.8: Sentez HNS'nin kromatogramı



Şekil 4.9: HNS standartının kromatogramı



Şekil 4.10: Standart ve sentez HNS'nin karşılaştırılmış kromatogramları

500 mg L<sup>-1</sup> asetonlu HNS stok çözeltisinden 2, 5, 10, 15, 20 mg L<sup>-1</sup>'ye seyreltilen örneklere HPLC yöntemi uygulanarak çalışma doğrusu elde edildi. Çalışma doğrusu için bulunan pik alanları Tablo 4.19'da görüldüğü gibidir.

**Tablo 4.19:** HNS'nin HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları

HNS Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Toplam Pik Alanı*
2	0,279x10 <sup>6</sup>
5	0,749x10 <sup>6</sup>
10	1,514x10 <sup>6</sup>
15	2,411x10 <sup>6</sup>
20	3,128x10 <sup>6</sup>

\*HNS'nin cis- ve trans- izomerlerinin toplam pik alanı

Tablo 4.19 daki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir.

$$Pik Alanı = 1,6 \times 10^5 C_{HNS} - 4,85 \times 10^4 \quad (r=0,9995) \quad (4.7.)$$

10 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonda hazırlanan 5 farklı HNS örneğinin HPLC'ye enjeksiyonuyla elde edilen pik alanları ile doğru denkleminde yararlanarak son konsantrasyonlar hesaplandı (Tablo 4.20). Elde edilen bu konsantrasyon değerleri ile t- ve F- testleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.26'da görülmektedir.

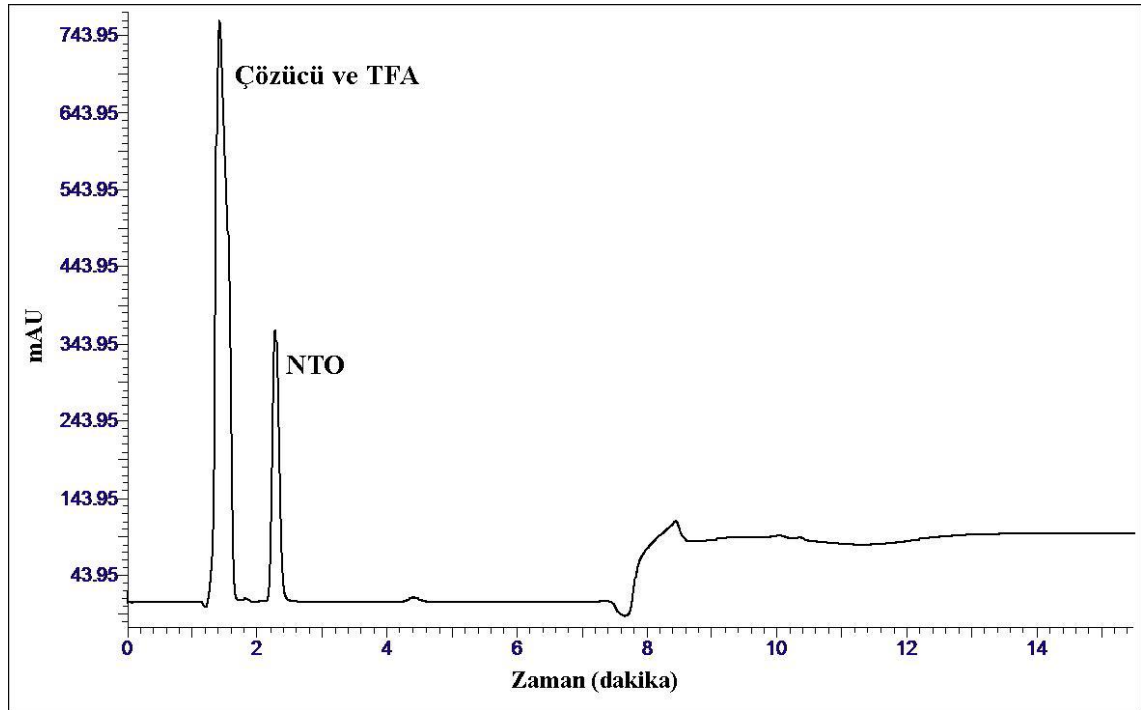
**Tablo 4.20:** 10 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyondaki HNS çözeltilerinin pik alanları ve doğru denkleminde hesaplanan konsantrasyonlar.

	Pik Alanı	HNS Konsantrasyonu (Beklenen 10 mg L <sup>-1</sup> )
1	1,622 x10 <sup>6</sup>	10,441
2	1,630 x10 <sup>6</sup>	10,491
3	1,629 x10 <sup>6</sup>	10,484
4	1,624 x10 <sup>6</sup>	10,453
5	1,580 x10 <sup>6</sup>	10,178

#### 4.4 NTO VE TNT'NİN HPLC-UV YÖNTEMİ İLE ANALİZİ

NTO ve TNT'nin, HPLC'de UV dedektörle 1:1 aseton-suda hazırlanmış örnekleri çalışıldı. Thermo Hypercarb (100 mm x 4,6 mm, 7 µm) kolon ile Tablo 3.1 deki gradient akışta, 220 nm'de, 20 µL enjeksiyon hacminde enjeksiyonlar yapıldı.

500 mg L<sup>-1</sup> asetonlu NTO ve TNT stok çözeltilerinden NTO için 5, 10, 20, 40, 50 mg L<sup>-1</sup>, TNT için 2, 5, 10, 15, 20 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonda ve 1:1 aseton-su ortamında örnekler hazırlanarak yöntem uygulandı ve çalışma doğrusu elde edildi. Yöntemin uygulanmasıyla elde edilen NTO'nun kromatogramı Şekil 4.11'de ve çalışma doğrusu için bulunan pik alanları Tablo 4.21'de, TNT'nin kromatogramı Şekil 4.12'de ve pik alanları Tablo 4.22'de görüldüğü gibidir.



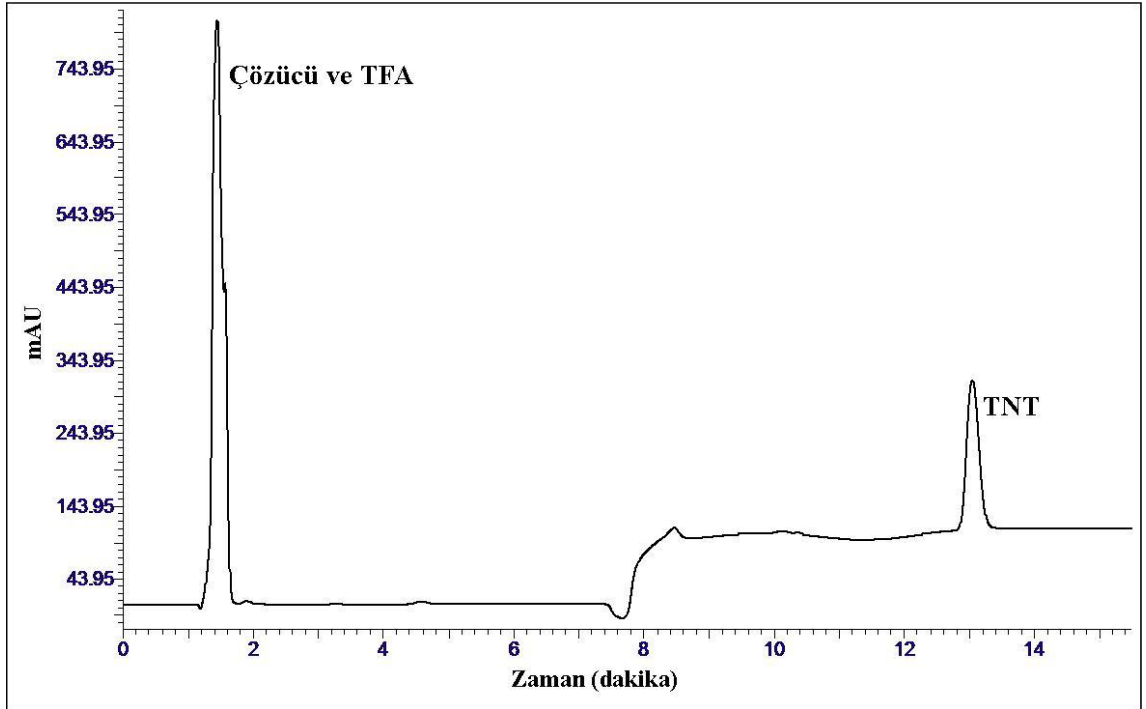
**Şekil 4.11:** Tablo 3.1'deki gradient akışta 50 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyondaki NTO'nun kromatogramı.

**Tablo 4.21:** NTO'nun HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları

NTO Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Pik Alanı
5	0,226x10 <sup>6</sup>
10	0,445x10 <sup>6</sup>
20	0,956x10 <sup>6</sup>
40	1,924x10 <sup>6</sup>
50	2,411x10 <sup>6</sup>

Tablo 4.21 daki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir.

$$Pik Alanı = 4,88 \times 10^4 C_{NTO} - 2,69 \times 10^4 \quad (r=0,9999) \quad (4.8.)$$



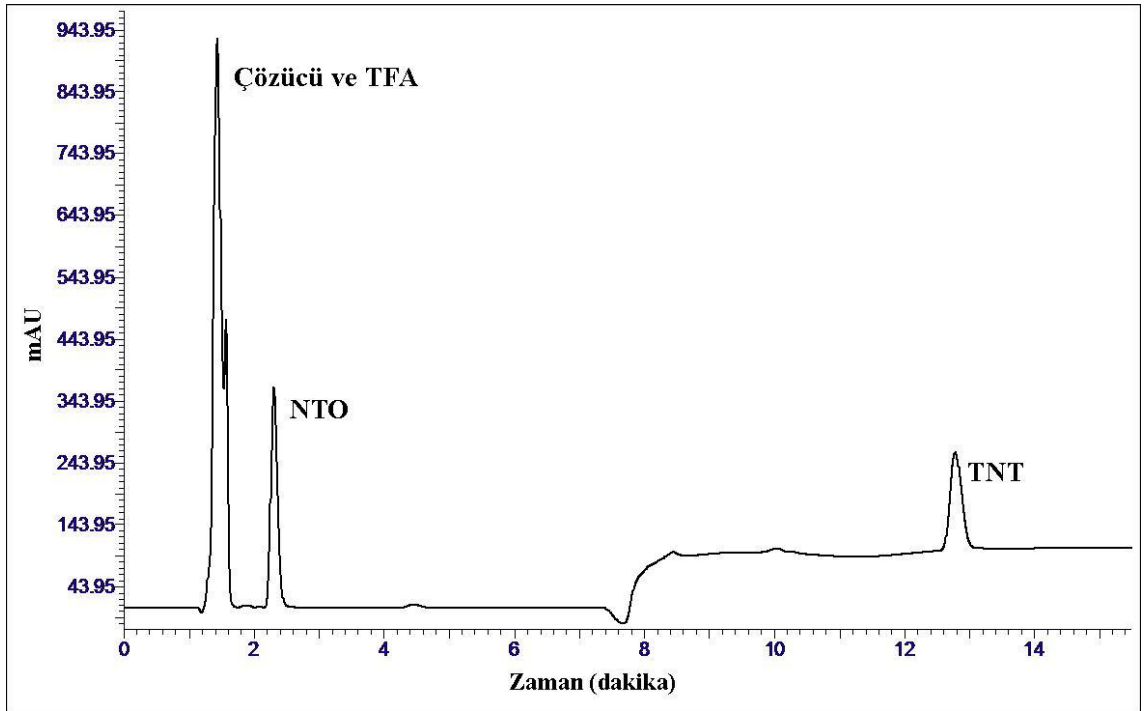
**Şekil 4.12:** Tablo 3.1'deki gradient akışta 20 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyondaki TNT'nin kromatogramı.

**Tablo 4.22:** TNT'nin HPLC'de kalibrasyonu için kullanılan pik alanları.

TNT Konsantrasyonu (mg L <sup>-1</sup> )	Pik Alanı
2	0,234x10 <sup>6</sup>
5	0,635x10 <sup>6</sup>
10	1,299x10 <sup>6</sup>
15	1,951x10 <sup>6</sup>
20	2,646x10 <sup>6</sup>

Tablo 4.22 daki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir.

$$Pik Alanı = 1,33 \times 10^5 C_{TNT} - 3,54 \times 10^4 \quad (r=0,9999) \quad (4.9.)$$



**Şekil 4.13:** Tablo 3.1'deki gradient akışta 50 mg L<sup>-1</sup> NTO ve 15 mg L<sup>-1</sup> TNT karışımının kromatogramı

NTO'nun konsantrasyonu sabitken çalışılan TNT kalibrasyonunun ve karışımdaki NTO'nun pik alanları Tablo 4.23'de görüldüğü gibidir.

**Tablo 4.23:** NTO sabitken çalışılan TNT kalibrasyonun ve karışımdaki NTO'nun pik alanları.

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	NTO'nun Pik Alanı	TNT'nin Pik Alanı
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 2 mg L <sup>-1</sup> TNT	0,468x10 <sup>6</sup>	0,225x10 <sup>6</sup>
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 5 mg L <sup>-1</sup> TNT	0,474x10 <sup>6</sup>	0,648x10 <sup>6</sup>
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 10 mg L <sup>-1</sup> TNT	0,478x10 <sup>6</sup>	1,285x10 <sup>6</sup>
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 15 mg L <sup>-1</sup> TNT	0,481x10 <sup>6</sup>	1,956x10 <sup>6</sup>
10 mg L <sup>-1</sup> NTO + 20 mg L <sup>-1</sup> TNT	0,477x10 <sup>6</sup>	2,650x10 <sup>6</sup>

Tablo 4.23'deki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir.

$$Pik Alanı = 1,33 \times 10^5 C_{TNT} - 3,91 \times 10^4 \quad (r=0,9999) \quad (4.10.)$$

NTO'nun pik alanları için % RSD= 1,04'tür.

$$(\% RSD = (\text{Standart sapma}/\text{Ortalama}) \times 100)$$

TNT'nin konsantrasyonu sabitken çalışılan NTO kalibrasyonun ve karışımdaki TNT'nun pik alanları Tablo 4.24'te görüldüğü gibidir.

**Tablo 4.24:** TNT sabitken çalışılan NTO kalibrasyonun ve karışımdaki TNT'nin pik alanları

Patlayıcı Karışımı (Son Konsantrasyon)	TNT'nin Pik Alanı	NTO'nun Pik Alanı
15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 5 mg L <sup>-1</sup> NTO	1,941x10 <sup>6</sup>	0,229x10 <sup>6</sup>
15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 10 mg L <sup>-1</sup> NTO	1,965x10 <sup>6</sup>	0,457x10 <sup>6</sup>
15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 20 mg L <sup>-1</sup> NTO	1,942x10 <sup>6</sup>	0,971x10 <sup>6</sup>
15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 40 mg L <sup>-1</sup> NTO	2,003x10 <sup>6</sup>	1,950x10 <sup>6</sup>
15 mg L <sup>-1</sup> TNT + 50 mg L <sup>-1</sup> NTO	1,936x10 <sup>6</sup>	2,451x10 <sup>6</sup>

Tablo 4.24 daki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir.

$$Pik Alanı = 4,95 \times 10^4 C_{NTO} - 2,57 \times 10^4 \quad (r=0,9999) \quad (4.11.)$$

TNT'nin pik alanları için % RSD= % 1,4'tür.

Farklı stoklardan (500 mg L<sup>-1</sup>) hazırlanmış 5 ayrı 2:1 oranındaki NTO-TNT (10 mg L<sup>-1</sup> NTO-5 mg L<sup>-1</sup> TNT) karışımının HPLC'ye enjeksiyonuyla elde edilen pik alanları ile doğru denklemlerinden yararlanarak son konsantrasyonları hesaplandı (Tablo 4.25).

Elde edilen bu konsantrasyon değerleri ile t ve F testleri yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.26'da görülmektedir.

**Tablo 4.25:** 5 ayrı 2:1 oranındaki NTO-TNT ( $10 \text{ mg L}^{-1}$  NTO- $5 \text{ mg L}^{-1}$  TNT) karışımının HPLC'ye enjeksiyonuyla elde edilen pik alanları ile doğru denklemlerinden yararlanarak son konsantrasyonları

	NTO'nun Pik Alanı	NTO Konsantrasyonu (Beklenen $10 \text{ mg L}^{-1}$ )	TNT'nin Pik Alanı	TNT Konsantrasyonu (Beklenen $5 \text{ mg L}^{-1}$ )
1	$0,446 \times 10^6$	9,691	$0,607 \times 10^6$	4,830
2	$0,450 \times 10^6$	9,773	$0,633 \times 10^6$	5,026
3	$0,461 \times 10^6$	9,998	$0,620 \times 10^6$	4,928
4	$0,453 \times 10^6$	9,834	$0,612 \times 10^6$	4,868
5	$0,454 \times 10^6$	9,855	$0,616 \times 10^6$	4,898

#### 4.5. HNS VE NTO ANALİZLERİNDE SPEKTROFOTOMETRİK VE HPLC-UV YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ t- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI

Tablo 4.10, Tablo 4.17, Tablo 4.20 ve Tablo 4.25'deki verilerden yararlanarak HNS ve NTO için spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerin kıyaslanması amacıyla t- ve F- testleri şu şekilde uygulanmıştır.

##### 4.5.1. t- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

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

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

t- testi:

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

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



#### 4.5.2. F- Testinin Uygulanması İçin Hesap Yöntemi

F- testi:

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

( $s^2$ =varyans)

**Tablo 4.26:** HNS ve NTO tayininde yararlanılan spektrofotometrik yöntemler ile HPLC-UV yöntemi için elde edilen sonuçların istatistiksel kıyaslanması.

Örnek	Yöntem	Ort. Kons.	Std. Sapma	Örneklenmiş Std. Sapma	t	t <sub>tablo</sub>	F	F <sub>tablo</sub>
HNS	Spektrofotometrik	10,469	0,238	0,192	0,490	2,306	3,304	6,39
	HPLC-UV	10,409	0,131					
NTO	Spektrofotometrik	9,724	0,232	0,182	0,914	2,306	4,164	6,39
	HPLC-UV	9,830	0,114					
TNT	Spektrofotometrik	4,852	0,294	0,215	0,426	2,306	15,744	15,98
	HPLC-UV	4,910	0,074					

HNS ve NTO için kıyaslanan yöntemler arasında t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür.

TNT için kıyaslanan yöntemler arasında t- testi ile % 95 ve F- testi ile % 99 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Askeri ve sivil amaçlarla yaygın kullanıma sahip RDX, HMX ve TNT gibi patlayıcılar özellikle mühimmat sevkiyatı sırasında darbe ve şok ile istenmeyen şekilde patlamalarıyla feci kazalara sebep olduklarından dolayı günümüzde cazibelerini giderek yitirmektedirler. 1960'lardan beri sentezleri üzerinde çalışılan duyarsız enerjetik malzemeler hakkında yapılan literatür araştırmaları, genelde bu malzemelerin sentezleri, yapı aydınlatmaları, termal kararlılıkları ve bozunmaları üzerinedir. Duyarsız enerjetik materyallerden en yaygın kullanılan ikisi olan HNS ve NTO için hızlı, duyarlı ve seçimli spektrofotometrik ve kromatografik analiz yöntemleri literatürde oldukça kısıtlıdır. Bu sorunu gidermek anlamında; reaktiflerine kolay ulaşılabilir moleküler spektroskopik ve kromatografik yöntemler geliştirilmiştir. HNS ve NTO analizleri için geliştirilen spektrofotometrik yöntemi doğrulamak amacıyla literatürde var olan HPLC metodları modifiye edilmiştir. NTO analizi için varolan HPLC yönteminde sadece NTO ve bozunma ürünlerinin analizi yapılırken [26] bu çalışmada yapılan modifikasyonlarla NTO ve TNT karışımlarının HPLC yöntemiyle ayrımları yapılabilmiş ve kantitatif tayinleri başarıyla gerçekleştirilebilmiştir.

HNS analizi için geliştirilen spektrofotometrik yöntemin esası, HNS molekülündeki nitro gruplarıyla DCHA arasında yük transfer kompleksi meydana gelmesine dayanmaktadır. Aromatik- nitro bileşikleri ve amin tipi Lewis bazları arasında meydana gelen kuvvetli renkli bileşiğin oluşumu, Lewis bazı aminden elektrofilik nitro bileşiğine doğru, kısmi yük transferidir. Bu prensip Mulliken [31,32]'in ardından yük transferi (CT) olarak adlandırılmıştır. Modern anlayışa göre CT-komplekslerinin oluşumu; esas olarak  $e^-$  vericiye ait en yüksek enerjili işgal edilmiş moleküler orbitalden (HOMO) esas olarak  $e^-$  alıcıya ait en düşük enerjili işgal edilmemiş (boş) moleküler orbitale (LUMO) bir kısmi yük transferine ilişkindir ki sonuçta  $e^-$  verici ile alıcı arasında bir CT kompleksi oluşur ve geçişe eşlik eden ışık soğurumu görünür alanda olduğundan oluşan kompleks renkli görünür. Özellikle TNT-DCHA ile HNS-DCHA arasındaki etkileşimin doğasının Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da gösterildiği gibi yük transfer tipi (bir ışık kuvantumu soğurulması ile amin donöründen HNS ve TNT akseptörlerine elektronik

yük transferi) olduğu kabul edilmektedir. Meydana gelen kompleks, 30 dakika bekleme süresinden sonra tekrarlanabilir absorpsiyonlar vermiştir.

Geliştirilen yöntemde TNT yanında HNS, DCHA ile reaksiyona sokulduğunda oluşan kompleksler çakışan spektrumlar vermektedir. Spektrumları birbirinden ayırarak TNT yanında HNS miktar tayini yapmak üzere türev spektroskopisine başvurulmuştur. TNT-HNS karışımlarında bulunabilecek HNS konsantrasyonları ( $C_{HNS}$ , mg/L) miktarları aşağıda belirtilen 1. türev çalışma doğrusu kullanılarak belirlenebilir.

$${}^1D_{528nm} = 1,35 \times 10^{-3} C_{HNS} - 9,76 \times 10^{-6} \quad (r = 0,9997)$$

TNT'nin 1. türev spektrumunda 485 nm dalgaboyunda bir "pik-sıfır" noktasının (HNS'nin 1. türevinin sıfır olduğu nokta) bulunduğu görülmektedir. Bu dalgaboyunda TNT miktar tayini için  ${}^1D_{485nm} = 4,48 \times 10^{-4} C_{TNT} - 2,44 \times 10^{-5}$  ( $r = 0,9997$ ) denklemi kullanılabilir, fakat TNT'nin 1. türev spektrumunda 550 nm'de HNS'nin türev absorpsiyonları ( ${}^1D$ ) sıfıra yakın ve TNT'nin türev absorpsiyonlarının 485 nm'dekine göre daha yüksek olduğu için analitik duyarlılık açısından TNT miktar tayinlerinin 550 nm'deki türev absorpsiyon değerleri kullanılarak yapılmasına karar verilmiştir. Bu dalga boyunda HNS'nin az da olsa  ${}^1D$  değeri vermesi dikkate alınarak karışımın  ${}^1D$  değerlerinden HNS'nin  ${}^1D$  değerleri çıkarılarak hesaplama yapılmıştır.

HNS ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yanyana bulunma durumlarında HNS tayinini ne kadar etkileyeceklerini bulmak üzere karışım çözeltilerinde analizler yapılmıştır. RDX ve HMX gibi nitramin türü patlayıcı maddeler ile PETN gibi nitratesteri türü patlayıcı maddelerin DCHA ile yük transfer kompleksi vermeyeceği öngörülmüştür. RDX ve HMX patlayıcı maddeleri heterosiklik bileşikler olup bu moleküllerde elektron alıcı  $-NH_2$  grupları ile elektron verici  $-NO_2$  grupları birbirini dengelemekte ve oluşan kararlı yapı başka moleküllerle yük transferine izin vermemektedir. Oysa ki HNS ve TNT gibi nitroaromatik bileşiklerde elektron delokalizasyonu moleküller arası yük transferini desteklemektedir. Bu bağlamda patlayıcı madde karışımlarında HNS ve TNT'nin geri

kazanımları türev absorban değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.1'deki değerler elde edilmiştir.

**Tablo 5.1:** HNS ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yan yana bulunma durumlarında elde edilen % geri kazanımlar

Patlayıcı Karışımı	Karışımın 1. Türevinde HNS için	Karışımın 1. Türevinde TNT için	
	<sup>1</sup> D <sub>528</sub> 'de %Geri Kazanım	<sup>1</sup> D <sub>485</sub> 'de %Geri Kazanım	<sup>1</sup> D <sub>550</sub> 'de %Geri Kazanım
<b>HNS-TNT</b> (1:10-10:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	93-104	20-105	95-105
<b>HNS-CompB</b> (CompB'nin içindeki TNT ile 1:10-10:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	92-103	20-82	98-107
<b>HNS-Octol</b> (Octol'ün içindeki TNT ile 1:10-10:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	97-106	30-99	95-105
HNS ile 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2'li ve 3'lü patlayıcı karışımlarında	96-99		

Geliştirilen HNS tayin yöntemini valide etmek üzere literatürde var olan HPLC tayin yöntemi kullanılmıştır [28]. Bu yöntemde mobil faz olarak 1:1 metanol-su karışımı kullanılmasına rağmen analizi yapılan HNS'nin yapısında var olan iki izomerin birbirinden ayrılması bu koşullarda gerçekleşemediğinden mobil faz olarak 1:1 asetonitril-su karışımı kullanılmış ve izomerlerin ayrımı gerçekleştirilmiştir (şekil 4.9).

Tez kapsamında tayini gerçekleştirilen bir diğer duyarsız patlayıcı madde NTO'dur. NTO analizi için spektrofotometrik yöntem geliştirme aşamasında NTO ve TNT'nin birarada bulunması durumunda NTO'nun nasıl tayin edilebileceği üzerinde durulmuştur. Bu aşamada literatürde var olan TNT'nin spektrofotometrik tayin yöntemi baz alınmıştır [10]. NTO'nun TNT'den ayrımı, TNT'den bazik ortamda oluşan turuncu-kırmızı renkli Meisenheimer anyonunun katyonik yüzey aktif olan CPBr ile oluşturduğu iyon çiftinin IBMK çözücü fazına ekstraksiyonu ile sağlanmıştır. Bu yöntemden hareketle NTO ve TNT'yi birarada içeren karışıma yöntem uygulanarak TNT'den oluşan Meisenheimer anyonu organik faza ekstrakte edilmiş ve alt sulu fazda sarı renkli

NaNTO tuzunun kaldığı belirlenmiştir. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi NTO üzerinde bulunan –NH gruplarından daha asidik karakterli olanıyla NaOH’in sarı renkli tuz oluşturduğu literatürde belirtilmektedir [30]. NTO<sup>-</sup> anyonunun sarı renginin, molekül içi e<sup>-</sup> verici ve e<sup>-</sup> çekici gruplar arasındaki yük transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ekstraksiyon sonrası alt fazda kalan sulu çözeltilerde NTO tayinleri yapılarak çalışma grafiği oluşturulmuştur.

Geliştirilen yöntem NTO ve TNT’nin yanyana bulunduğu çeşitli sentetik karışımlara uygulanmıştır. Uygulanan sentetik karışımlara benzer oranlarda olan %50 NTO - %50 TNT karışımının TNTTO, % 65 NTO - % 35 TNT karışımının GD-1 ve % 40 NTO - % 60 TNT karışımının da South African 1 adıyla anıldığı literatürden bilinmektedir [33]. Geliştirilen yöntem patlayıcı karışımlarında aynı anda NTO ve TNT’nin analizini mümkün kılmaktadır. Ekstraksiyon sonrası su fazında kalan NTO için 416 nm’de ve organik faza geçen TNT için 461 nm’de maksimum absorpsiyonlar elde edilmektedir. NTO ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yanyana bulunma durumlarında Tablo 5.2’deki geri kazanımlar elde edilmiştir.

**Tablo 5.2:** NTO ile birlikte nitro patlayıcıların (TNT, RDX, HMX ve PETN) ve kompozit bileşiklerin (CompB ve Octol) yan yana bulunma durumlarında elde edilen % geri kazanımlar

Patlayıcı Karışımı	A <sub>416</sub> ’da NTO’nun % Geri Kazanım	A <sub>461</sub> ’de TNT’nin % Geri Kazanım
<b>NTO-TNT</b> (1:10-10:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	95-99	95-99
<b>NTO-CompB</b> (CompB’nin içindeki TNT ile 1:2-2:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	99-102	98-101
<b>NTO-Octol</b> (Octol’ün içindeki TNT ile 1:2-2:1 değişen son konsantrasyon oranlarında)	98-105	97-105
NTO ile 10 kat konsantrasyonda RDX, HMX ve/veya PETN içeren 2’li ve 3’lü patlayıcı karışımlarında	95-97	

Geliştirilen NTO spektrofotometrik yöntemini kıyaslamak amacıyla literatürde var olan HPLC tayin yöntemleri araştırılmış ve bu yöntemler uygulandığında NTO ve TNT’yi

ayıramadığı tespit edilmiştir. Bu ayrımı sağlamak amacıyla yeni bir HPLC tayin metodu oluşturulmuştur. NTO ve TNT'nin yan yana analizlenebilmesi için geliştirilen yeni kromatografik yöntemde kullanılan Hypercarb kolon %100 gözenekli grafit karbon ortamıdır (porous graphitic carbon -PGC-). Parçacıklar küresel ve tamamen gözeneklidir. Mikroskop ölçeğinde, PGC'nin yüzeyi çok büyük bir polinükleer aromatik molekülmüşçesine, karbon atomlarının altıgen şeklinde dizilmiş düz tabakalarından oluşur. PGC'nin alıkonma mekanizması yaygın olarak kullanılan ters faz kolonlardan farklıdır. Grafit yüzey analitle  $\pi$  bağları üzerinden etkileşir ve polar etkileşimler molekül üzerindeki mevcut ortaklanmamış elektronlarda (lone-pair electrons) gerçekleşir. Madde ile rijit düzlemsel grafit yüzey arasındaki güçlü etkileşimler esas olarak  $\pi$  elektronlarıyla özel etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Analitler arasındaki sterokimyasal farklılıklar etkileşimlerdeki gücün farkını arttırmaktadır. PGC'nin iyi bilinen diğer bir karakteristik özelliği, geleneksel ters faz kolonların ayırmakta zorlandığı izomerleri ayırmaya yaramasıdır.

Elüsyon amaçlı kullanılan solventler silika bağlı fazlar için geçerli olarak Hypercarb kolon için her zaman uygulanamazlar. Organik solventlerin çözücü kuvveti alıkonma ve seçiciliği ayarlama önemli bir araçtır. Genellikle metanol ve asetonitril aynı güçtedir, fakat 2-propanol'den daha zayıftır. Tetrahidrofur ve dikolorometan ise bunlardan daha güçlüdür. TNT molekülünün aromatik yapısındaki  $\pi$  bağlarından dolayı PGC yüzey ile güçlü bir etkileşim içinde olduğundan, TNT'nin elüsyonu için % 25 oranında THF içeren hareketli faz kullanılmıştır. Hareketli faza eklenen trifloroasetik asit (TFA), NTO ile iyon çifti oluşturucu reaktif gibi davranır ve TFA'nın iyon çifti formu alıkonma zamanını arttırırken pik şeklini ve resolüsyonu (çözümlemeyi) grafit yüzey ile elektronik etkileşimler yoluyla iyileştirir. Bu yüzden NTO'nun analizlenebilmesi için % 0,05'lik TFA kullanılmıştır. Optimum çalışma koşulları tespit edildikten sonra NTO ve TNT ayrımı başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ayrım şekil 4.13'te görülmektedir. Modifiye HPLC yöntemi aynı zamanda geliştirilen spektrofotometrik yöntemin doğrulanması amacıyla da kullanılmıştır.

Ülkemizde sıklıkla kullanılan duyarlı enerjetik materyaller olarak TNT, RDX, CompB yanında askeri amaçlı kullanımı yeni planlanmakta olan HNS ve NTO gibi duyarsız patlayıcı maddelerin bir arada tayinleri için ucuz, kolay ve duyarlı yöntemler

geliştirilmesinin, ülkemizin stratejik çıkarları ve bilimsel teknolojik ilerlemesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir. Duyarlı ve duyarsız patlayıcıların ilk üretildikleri andan itibaren depolama süreçlerinde ve nispeten uzun sayılabilecek raf ömürlerinde maruz kalabilecekleri bileşimsel (kompozisyonel) değişimler, bunların performans özelliklerini etkileyecektir. Özellikle çift-bazlı enerjetik malzemelerin (CompB, Octol vb.) tek bazlılardan daha düşük ısıl kararlılık sergilediği literatürden bilinmektedir [34]. Bu bağlamda tez kapsamında yapılan çalışmaların, günümüzde Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'nun üretmekte ve kullanmakta olduğu adı geçen patlayıcı maddelerin miktar tayinlerinin hassas bir şekilde gerçekleştirilmesi doğrultusunda düşük maliyetli, hızlı ve kolay uygulanabilir seçenekler sağlamasından dolayı son derece önemli olduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. SIKDER, A.K., SIKDER, NIRMALA, 2004, A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 1-15
2. SHIPP, K.G., 1964, Reaction of substituted polynitrotoluenes: synthesis of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro stilbene, *J. Org. Chem.*, 29, 2620–2623.
3. BEMENT, L.J., 1970, Applications of temperature resistant explosives to NASA missions, *Proceedings of the Symposium On Thermally Stable Explosives*, Whiteoak, MD, USA, NOL.
4. YUXI-ANG, O., BOREN, C., JIARONG, L., SHAUN, D., JIANJUAN, L., HUIPING, J., 1994, Synthesis of Nitro Derivatives of Triazoles, *Heterocycles*, 38 (7), 1651-1664.
5. BECUWE, A., DELCLOS, A., 1989, Use of oxynitrotriazole to prepare an insensitive high explosive, *Proceedings of the Ninth International Symposium On Detonation Pwal*, Office of the Chief of Naval Research, Arlington, VA, 1008–1013.
6. LEE, K.Y., COBURN, M.D., 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive, LA-10302-MS, Los Alamos National Laboratory, NM.
7. LEE, K.-Y., CHAPMAN, L.B., COBURN, M.D., 1987, 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one, less sensitive explosive, *J. Energetic Mater*, 5, 27–34.
8. BECUWE, A., The use of 5-oxa-3-nitro-1,2,4-triazole as an explosive and explosives containing this substance, Fr. Demawde FR 2584066.
9. ÜZER, A., ERÇAĞ, E., APAK, R., 2005, Selective spectrophotometric determination of TNT in soil and water with dicyclohexylamine extraction, *Analytica Chimica Acta*, 534, 307-317
10. ÜZER, A., ERÇAĞ, E., APAK, R., 2004, Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, 505, 83-93
11. COOK, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.



12. YINON, J., 1999, *Forensic and environmental detection of explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713.
13. 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.
14. AKHAVAN, J., 2004, *The chemistry of explosives*, 2<sup>nd</sup> ed., The Royal Society of Chemistry, ISBN: 0-85404-640-2, 23.
15. GERMAIN, M. E., KNAPP, M. J., 2009, Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2543–2555.
16. AGRAWAL, J. P., 1998, Recent Trends In High-Energy Materials, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 1-30.
17. SINGH, B., MALHOTRA, R.K., 1983, Hexanitrostilbene and Its Properties, *Def. Sci. J.*, 33 (2), 165-176.
18. AGRAWAL, J. P., 2005, Some New High Energy Materials and their Formulations for Specialized Applications, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30 (5), 316-328.
19. SLEADD, B.D, GREER, P., MUELLER, G., OWENS, J., 2007, Process Improvement Studies for Scale-Up of HNS at Holston Army Ammunition Plant, NDIA Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium.
20. SPEAR, R.J., LOUEY, C.N., WOLFSON, M.G., 1989, A preliminary assessment of NTO as an insensitive high explosive, MRL-TR-89-18 Materials Research laboratory, Victoria, Australia.
21. BECUWE, A., DELCLOS, A., 1993, Low sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads, *Propell. Explosives Pyrotech.*, 18, 1–10.
22. XIE, Y., HU, R.Z., WANG, X.Y., FU, X.-Y., 1991, Thermal behavior of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) and its salts, *Proceedings of the 17th International Pyrotech Seminar (Combined with the Second Beijing International Symposium On Pyrotechnics and Explosives)*, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, 1, 509–514.
23. MEYER, R., KÖHLER, J., HOMBURG, A., 2002, *Explosives*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN 3-527-30267-0.
24. J. GLOVER, D., G. KAYSER, E., 1968, Quantitative Spectrophotometric Analysis of Polynitroaromatic Compounds by Reaction with Ethylenediamine. *Anal. Chem.*, 40 (13), 2055-2058.
25. A. OEHRLE, S., 1997, Analysis of 3-Nitro- 1,2,4-Triazole-5-One (NTO) in Explosive Mixtures by Capillary Electrophoresis, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22, 1-3.

26. LE CAMPION, L., ADELIN, M. T., OUAZZANI, J., 1997, Separation of NTO Related 1,2,4-Triazole-3-One Derivatives by a High Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22, 233-237.
27. 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.
28. KAYSER, E. G., 1982, *Analysis Methods for Explosive Materials - I. Polynitro Compounds*, Naval Surface Weapons Center – Research and Technology Department, <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA119397&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 5 Mayıs 2011].
29. MEISENHEIMER, J., 1902, Über Reactionen aromatischer Nitro-körper, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 323, 205-213.
30. SINGH, G., KAPOOR I. P., S., MANNAN S., M., TIWARI S., K., 1998, Studies on energetic compounds: Part 6 synthesis of ring-substituted arylammonium salts of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one(NTO), *Journal of Energetic Materials*, 16: 1, 31 — 43
31. MULLIKEN, R.S., 1952, Molecular Compounds and Their Spectra, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811.
32. BUNCEL, E., NORRIS, A. R., RUSSELL, K. E., 1968, The Interaction of Aromatic Nitro-Compounds With Bases, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 22, 123-146.
33. SMITH, M., CLIFF, M., 1999, *NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review*, Weapons Systems Division Aeronautical and Maritime Research Laboratory, <http://knygos.sprogmenys.net/knygos-2/Explosives/Explosive%20Compounds/NTO-Based%20Explosive%20Formulations-%20A%20Technology%20Review.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 5 Mayıs 2011].
34. WIEGAND, D. A., 2003, Changes in the Mechanical Properties of Energetic Materials With Aging, *Journal of Energetic Materials*, 21 (2), 125-140.

## ÖZGEÇMİŞ

07.10.1986 tarihinde Bakırköy’de doğdum. 1992-1997 yılları arasında Gazi İlköğretim Okulunda ilköğrenim, 1997-2000 yılları arasında Vedide Baha Pars Orta Okulunda orta öğrenim, 2000-2004 yılları arasında ise Şehremini Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümünde lise öğrenimimi gördüm. 2004 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’ne girmeye hak kazandım. Zorunlu stajımı 2006 yılında İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi’nde, 2007 yılında Besa Plastik Suni Deri San. Tic. A.Ş’de ve Trakya Birlik Entegre Tesisleri’nde yaptım. 2008 yılında 4 yıllık üniversite öğrenimimi tamamlayıp mezun oldum. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı’nda yüksek lisans öğrenimime başladım.