



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ENERJETİK MATERYAL AMONYUM DİNİTRAMİD TAYİNİ İÇİN
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Fatma MAMATİOĞLU

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayşem ARDA**

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 09.01.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ



Doç. Dr. Ayşem ARDA
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. F. Jülide HIZAL YÜCESOY
Yalova Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sevgisini ve desteğini her zaman hissettiğim çok kıymetli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya en içten duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Başarılarını kendime örnek aldığım bilimsel teşviği ve yönlendirmesi için kıymetli hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a ve tez çalışmamda ve yüksek lisans sürecimde bana destek olan kıymetli hocam Prof. Dr. Erol ERÇAĞ'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca bana destek olan değerli hocalarım Araş. Gör. Ziya CAN ve Araş. Gör. Şener SAĞLAM'a ve verdikleri destekten ötürü arkadaşlarım Selen DURMAZEL, Batuhan YARDIMCI, Kader CAN, Aysu ARMAN, Büşra KESKİN ve Özge KARAKAŞ'a teşekkür ederim.

Çocukluk arkadaşım Sümeyra Kandemir'e, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca her zaman yanımda olan dostlarım Koray Tansu İLHAN ve Büşra GÜMÜŞAY'a teşekkür ederim. Yüksek lisansımın son döneminde ve tez yazma aşamamda beni motive edip bana desteğini her daim hissettiren Umair MALİK'e teşekkürü borç bilirim.

Son olarak tüm hayatım boyunca en büyük destekçim ve mutluluk kaynağım olan babam Sedat MAMATİOĞLU, halalarım Emine MAMATİOĞLU ve Nafiye MAMATİOĞLU'na ve çok kıymetli ağabeyim Efe NERGİZ başta olmak üzere bütün aileme yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2019

Fatma MAMATİOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1 PATLAYICI MADDELER	3
2.1.1. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.1.1 Askeri Patlayıcılar	5
2.1.1.2 Sivil Patlayıcılar	7
2.2. BAZI YAYGIN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	9
2.1.1. Askeri Patlayıcılar	10
2.2.2. Askeri Amaçlı Olarak Sıklıkla Kullanılan Bazı Patlayıcı Maddelerin Genel Özellikleri	10
2.2.2.1. PETN'in Genel Özellikleri.....	10
2.2.2.2. TNT'nin Genel Özellikleri	11
2.2.2.3. Tetril'in Genel Özellikleri.....	13
2.2.2.4. RDX'in Genel Özellikleri.....	14
2.2.2.5. HMX'in genel özellikleri.....	15
2.3. ADN'NİN (AMONYUM DİNİTRAMİD) TARİHÇESİ	16
2.4 ADN'NİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	17
2.5. ADN'NİN TAYİN YÖNTEMLERİ	20
2.5.1. Roket Yakıtı ve Pirotekniklerin Oksitlenmesinde kullanılan ADN'nin İyon Kromatografisi ile Analizi	20
2.5.2. ADN'nin Grafenle Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrod ile Voltametrik Tayini ve ADN'nin Elektrokimyasal Davranışı	22
2.6. NANOTEKNOLOJİ	28

2.6.1 Nanoparçacıkların Optik Özellikleri	29
2.6.2 Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonansı.....	30
2.6.3. Nanoparçacıkların Agregasyonu	32
2.6.4 Nanoparçacıkların Sentezlenmesi	33
2.6.5 Nanoparçacıkların Karakterizasyonu	33
2.3.6 Kolorimetrik Sensör Olarak Altın Nanoparçacıklar	34
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1.KULLANILAN CİHAZLAR	36
3.2 KULLANILAN KİMYASALLAR.....	36
3.3. KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİ.....	36
3.4. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI.....	37
3.4.1. ADN'den NO ₂ ⁻ iyonu oluşumu ve nitrit iyonunun Griess reaktifiyle tayininde kullanılan çözeltiler	37
3.4.2. ADN'den NO ₂ ⁻ iyonu oluşumu ve nitrit iyonunun AuNP-4ATP+NED reaktifiyle Tayininde kullanılan çözeltiler.....	37
3.5 GELİŞTİRİLEN YÖNTEMİN UYGULANMASI.....	38
3.5.1 ADN'den NO ₂ ⁻ iyonu oluşturma ve NO ₂ ⁻ iyonunun Griess reaktifi ile tayini	38
3.5.2. ADN'den NO ₂ ⁻ iyonu oluşturma ve 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikül ile tayin etme	39
3.5.2.1. Yöntemin uygulanması.....	39
3.5.2.2. ADN Tayini için Geliştirilen Yöntemin Patlayıcı Karışımlarına Uygulanması	39
3.5.2.3. AuNP+NED Yönteminin Farklı Derişimlerdeki Tettil çözeltilerine Uygulanması	40
3.5.2.4. ADN Tayini için Geliştirilen Sensörün ADN-Tettil Karışım Çözeltilerine Uygulanması	40
3.5.2.5. İnterfere edici iyonların yonteme etkisinin incelenmesi	40
3.5.2.6. Geliştirilen Yöntemin Toprak Örneğine Uygulanma Prosedürü.....	41
3.6. ADN'İN GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROD İLE VOLTAMETRİK TAYİNİ	41
3.6.1. Çözeltilerin Hazırlanması	41
4. BULGULAR.....	42
4.1. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİN OPTİMİZASYONU	42
4.1.1. Griess Yönteminin Optimizasyonu	42
4.1.2. Griess Yöntemi İle Elde Edilen Sonuçlar.....	43

4.1.3. 4-ATP İle Modifiye Edilmiş Altın Nanopartikül Yönteminin Optimizasyonu	45
4.1.4. Sulu Ortamda ADN'ye 4-ATP ile Modifiye Edilmiş AuNP'nin Uygulanması ile Elde Edilen Sonuçlar	46
4.1.5. 2:3 Aseton-Sulu Ortamda 4-ATP-AuNP ile Elde Edilen Sonuçlar.....	48
4.1.6. ADN ile Oluşturulan İkili Patlayıcı Karışım Sonuçları.....	49
4.1.7. AuNP+NED Yönteminin Farklı Derişimlerdeki Tetril çözeltilerine Uygulanması ile Elde Edilen sonuçlar.....	51
4.1.8. ADN Tayinine Tetril Etkisinin İncelenmesi.....	52
4.1.9. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon Ve Katyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi	53
4.1.10. Toprak Örneğinden Ekstrakte Edilen ADN'nin Tayin Sonuçları	53
4.2. GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROD İLE VOLTAMETRİK ADN TAYİNİ SONUÇLARI.....	54
4.3. ADN TAYİNİNDE GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM VE MEVCUT VOLTAMETRİK YÖNTEM İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ T- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI.....	55
4.3.1. t- ve F- Testi Uygulanması için Hesap Yöntemleri.....	55
4.3.1.1. t- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi	55
4.3.1.2. F- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi	56
4.3.2. t- ve F- Testleri için Topraktan Ekstrakte Edilmiş 5 Aynı Konsantrasyondaki ADN Çözeltilerine Geliştirilen Spektroskopik Yöntemin Uygulanması ile Elde Edilen Sonuçlar.....	56
4.3.3. t- ve F- Testleri İçin Topraktan Ekstrakte Edilmiş 5 Aynı Konsantrasyondaki ADN Çözeltilerine Voltametrik Yöntemin Uygulanması İle Elde Edilen Sonuçlar	57
4.3.4. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların ADN için İstatistiksel Kıyaslanması.....	58
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 2.1:** Patlayıcıların nihai olarak kullanımlarına göre sınıflandırılması.5
- Şekil 2.2:** ADN'nin molekül yapısı.....17
- Şekil 2.3:** 1000 mg L⁻¹ ADN'nin ICS 200 iyon kromatografisi cihazı ve AS 16 iyon değişim kolonu ile elde edilen kromatogramı.21
- Şekil 2.4:** Dinitramid iyonu içeren anyon karışımının ICS 2000 cihazı ve AS 16 anyon değişim kolonu kullanılarak elde edilen kromatogramı22
- Şekil 2.5:** GCE (çizgi a) ve GMGCE (çizgi b) dönüşümlü voltamogramları A: fosfat çözeltisi içinde 1 mM K₃Fe(CN)₆ varlığında B: fosfat çözeltisi içinde 1 mM K₃Fe(CN)₆ yokken. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹.23
- Şekil 2.6:** 0,1 mM ADN' nin (a) GCE ve (b) GMGCE varlığında dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹ ve 0, M pH 2,5'de fosfat çözeltisi ile.....24
- Şekil 2.7:** 0,1 mM ADN içeren 0,1 M pH=2,5 fosfat çözeltisinin 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 200, 250 mV s⁻¹ tarama hızlarında GMGCE döngüsel voltamogramı.24
- Şekil 2.8:** A) Farklı pH'larda GMGCE dönüşümlü voltamogramları. pH değerleri: a) 2.5, b) 3.5, c) 4.5, d) 5.5, e) 6.5, f) 7.5 ve g) 8.5. B) Pik akımı ve ADN'nin indirgenme potansiyeline pH etkisi. Diğer koşullar: 0,1 mM ADN ve 50 mV s⁻¹ tarama hızında.25
- Şekil 2.9:** A) Diferansiyel puls voltamogramı ve B) farklı derişimlerdeki ADN'nin (0.0-1,7x10⁻³ M) kalibrasyon eğrisi.27
- Şekil 2.10:** Nanomateryallerin sınıflandırılması (a) 0D küreler ve kümeler, (b) 1D nanolifler, teller ve çubuklar, (c) 2D filmler, ağlar (d) 3D nanomateryaller [20].28
- Şekil 2.11:** Bir elektromagnetik alan etkisi altında altın nanoparçacıktaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi [26].31
- Şekil 4.1:** ADN'den nitrit iyonu oluşumunda UV ışık altında bekletme süresinin incelenmesi.43
- Şekil 4.2:** Farklı derişimlerdeki ADN örneklerine UV ışığı altında kalevi hidroliz ve Griess reaktifi uygulandıktan sonra elde edilen spektrumlar.45
- Şekil 4.3:** Farklı derişimlerdeki suda çözünmüş ADN örneklerine UV ışığı altında bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar47

Şekil 4.4: Farklı derişimlerde 2:3 aseton-su ortamında hazırlanan ADN çözeltilerine UV ışığı altında bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP yönteminin uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar.	49
Şekil 4.5: Farklı derişimlerde 2:3 aseton-su ortamında hazırlanan tettil çözeltilerine UV ışığı altında bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP yönteminin uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar.	52
Şekil 4.6: Farklı derişimlerdeki ADN örneklerine diferansiyel puls voltametri yöntemiyle -0,3 V ile -0,9 V aralığında alınan ölçüm sonuçları.	54
Şekil 5.1: Griess reaksiyonunun oluşumu. 1: Sülfanilamid 2: N-naftiletildiamonyumklorür 3: Diazonyum katyonu 4: Azo boyar madde.	60
Şekil 5.2: NO ₂ ⁻ iyonunun (ADN'nin alkali ortamda UV ışık altında bozunması ile oluşan) 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve NED ile tayininin şematik gösterimi.	61

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapıları ve isimleri [9,10].	8
Tablo 2.2: PETN'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.	11
Tablo 2.3: TNT'nin özellikleri.	12
Tablo 2.4: Tetril'in kimyasal özellikleri.	13
Tablo 2.5: RDX'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.	15
Tablo 2.6: HMX'in özellikleri.	16
Tablo 2.7: ADN'İN 20,0 °C'de farklı çözücülerde çözünübilirliği.	18
Tablo 2.8: ADN'nin 25 °C'deki fiziksel ve kimyasal özellikleri.	18
Tablo 2.9: ADN'nin toksikolojisi.	19
Tablo 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki ADN'lerin UV ışığı altında kalevi hidrolize uğratılıp Griess uygulandıktan sonra çalışma grafiği oluşturmak için elde edilen absorbens değerleri.	44
Tablo 4.2: Farklı konsantrasyonlardaki ADN'lerin UV ışığı altında kalevi hidrolize uğratılıp nitrit tayini için 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP uygulandıktan sonra çalışma grafiği oluşturmak için elde edilen absorbens değerleri.	46
Tablo 4.3: Herbiri 2:3 aseton-su ortamında hazırlanmış ADN çözeltilerinin UV ışığı altında bazik hidrolize uğratılıp daha sonra bu çözeltilere 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen absorbensler.	48
Tablo 4.4: ADN'nin 2'li patlayıcı karışımlarının analiziyle elde edilen absorbensler ve % geri kazanımlar.	50
Tablo 4.5: Herbiri 2:3 aseton-su ortamında hazırlanmış farklı derişimdeki tetril çözeltilerinin UV ışığı altında bazik hidrolize uğratılıp daha sonra bu çözeltilere 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen absorbensler.	51
Tablo 4.6: ADN-Tetril karışımlarının analizinden elde edilen % geri kazanımlar.	53
Tablo 4.7: ADN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların ADN yanında kütlice 100 kat bulunması durumunda elde edilen geri kazanımlar.	53

Tablo 4.8: ADN çözeltilerine voltametri yönteminin uygulanmasıyla elde edilen akım değerleri.....	55
Tablo 4.9: 20 mg L ⁻¹ konsantrasyonunda topraktan ekstrakte edilen ADN çözeltilerinin absorbanları ve doğru denkleminde hesaplanan konsantrasyonlar.....	56
Tablo 4.10: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan 20 mg L ⁻¹ ADN numunelerinin grafenle modifiye edilmiş camı elektrod ile voltametik tayin sonuçları.....	57
Tablo 4.11: ADN tayininde yararlanılan spektroskopik ve voltametik yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması.....	58



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

Å	: Angstrom
A	: Absorbans
ε	: Molar absorplama katsayısı

Kisaltmalar **Açıklama**

Ac	: Aseton
ADN	: Amonyum dinitramid
AN	: Amonyum nitrat
AP	: Amonyum perklorat
ATP	: Aminotiyofenol
AuNP	: Altın nanoparçacık
AuNP-4-ATP	: 4-Aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoparçacık
CL-20	: Heksanitrohekzaizowüritan
Comp B	: % 60 RDX, % 39 TNT ve % 1 dolgu maddesi
EGDN	: Etilen glikol dinitrat
EMs	: Enerjetik materyal
HEMs	: Yüksek enerjili materyal
HMX	: 1, 3, 5, 7-Tetranitro- 1, 3, 5, 7-tetraazasiklooktan
LC₅₀	: Test hayvanlarının belirli bir süre sonunda yarısını öldürmek için gerekli doz
LD₅₀	: Test hayvanlarının yarısını öldürmek için gerekli konsantrasyon
LOD	: Dedeksiyon limiti
LOQ	: Tayin limiti
NC	: Nitroselüloz
NED	: N-(1 – Naftil) etilendiamin dihidroklorür
NG	: Nitrogliserin
PA	: Pikrik asit
PETN	: Pentaeritritol tetranitrat
RDX	: 1, 3, 5-Trinitro- 1, 3, 5-triazosiklohegzan
SEMTEX-1A	: % 83,5 PETN içeren patlayıcı karışımı
TNT	: Trinitrotoluen

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENERJETİK MATERYAL AMONYUM DİNİTRAMİD TAYİNİ İÇİN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Fatma MAMATIOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayşem ARDA

Amonyum dinitramid (ADN) amonyum katyonu ile dinitramid anyonunu içeren iyonik bir bileşiktir. ADN kompozit katı roket iticilerinde kullanılmak üzere 1990'larda geliştirilmiş güçlü, çevre dostu bir oksitleyicidir. Yeşil iticilerin kullanımı, toksisite, operasyonel taşıma karmaşıklığı, uzay aracı kontaminasyonu ve çevre kirlenmesi ile ilişkili riskleri büyük ölçüde azaltacaktır. ADN Amonyum perklorattan biraz daha yüksek spesifik impuls ile mükemmel bir katı roket oksitleyici işlevi yapar ve daha da önemlisi hidrojen klorür dumanı bırakmamaktadır. ADN'nin günümüzün baskın oksitleyicisi amonyum perkloratın yerini alacağı düşünülmektedir. ADN'nin yapısal özellikleri konusunda yayın yapılmış olmasına rağmen tayin yöntemlerine ilişkin çok az sayıda çalışma vardır ve nanoparçacık esaslı kolorimetrik bir sensör mevcut değildir. Bu bağlamda bu tez çalışmasının amacı itici enerjetik madde ADN'nin miktar tayinine olanak sağlayacak hassas ve kolay uygulanabilir nitelikte sensör geliştirmek ve diğer patlayıcı maddelerin yanında tayinini sağlamaktır. Geliştirilen spektrofotometrik yöntemin tayin prensibi, bazik çözeltide UV ışık altında bozundurulmuş ADN'den oluşan nitritin nanoparçacık temelli kolorimetrik bir sensör ile algılanmasıdır. ADN'den oluşan nitrit iyonu, hem Griess reaktifi hem de 4-aminotiyofenol (4-ATP) ile modifiye edilmiş altın nanopartikül (AuNP-4-ATP) ve azo boyar madde formu oluşumu için kenetlenme reaktifi olarak N-(1-naftiletilen) diaminin (NED) kullanılmasıyla renkli ürünlere dönüştürülmektedir. Sonuç olarak renkli ürünün absorpsiyonu ölçülmektedir. ADN'nin dolaylı yoldan Griess ve AuNP-4-ATP yöntemleriyle tayininde 5-40 mg L⁻¹ aralığında çalışma grafikleri oluşturuldu. Geliştirilen yöntemlerin molar absorpsiyon katsayısı ve LOD (belirtme sınırı) ile LOQ (tayin sınırı) gibi

analitik performans özellikleri şu şekildedir: Griess yöntemi için $\epsilon= 5,51 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD=0,03 mg L⁻¹ ve LOQ=0,11 mg L⁻¹ dir. AuNP-4-ATP yöntemi için $\epsilon=4,91 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD= 0,092 mg L⁻¹ ve LOQ=0,307 mg L⁻¹ dir. Geliştirilen yöntem tetril tayininde de kullanılmıştır. ADN tayin yöntemine TNT, tetril, RDX, HMX ve PETN gibi nitroaromatik, nitramin ve nitrat esteri tipi enerjetik maddelerin girişim etkisi araştırılmıştır. Ayrıca toprakta yaygın olarak bulunan Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ anyon ve katyonlarının sensör ile yapılan analizlere girişim etkileri de incelenmiştir. Geliştirilen miktar tayin yöntemi literatürde mevcut voltametrik yöntem ile t- ve F- testleri kullanılarak istatistiksel olarak kıyaslanmıştır.

Ocak 2019, 85 sayfa.

Anahtar kelimeler: Amonyum dinitramid, spektroskopi, nanokimya, patlayıcı.



SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT OF SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR ENERGETIC MATERIAL AMMONIUM DINITRAMIDE DETERMINATION

Fatma MAMATIOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Aysem ARDA

Ammonium dinitramide (ADN) is an ionic compound containing ammonium cation and dinitramide anion. ADN is a strong, environmentally friendly oxidizer developed in the 1990s for use in composite solid rocket propellants. The use of green propellants will greatly reduce the risks associated with toxicity, operational transport complexity, spacecraft contamination and environmental pollution. ADN acts as an excellent solid rocket oxidizer with a slightly higher specific impulse than ammonium perchlorate and, more importantly, does not release hydrogen chloride fumes. ADN is thought to replace today's dominant oxidizer ammonium perchlorate. Despite there are publications of the structural features of ADN, there are very few studies on the determination methods and no nanoparticle based colorimetric sensor exist. In this context, the aim of this thesis is to develop a sensitive and easily applicable sensor that will allow quantification of the target propellant energetic material ADN and to determine it in the presence of other explosives. The principle of determination of the developed spectrophotometric method is the detection of nitrite formed by ADN degradation under UV light in a basic solution by a nanoparticle based colorimetric sensor. Nitrite ion formed by ADN is used for forming colored products using Griess reagent and AuNP-4-ATP (gold nanoparticle modified with 4-aminothiophenol (4-ATP)) individually along with a coupling reagent N-(1-naphthyl)ethylene diamine (NED) for forming azo dye. Finally the absorbance of the colored product is measured. Indirect determination ranges of ADN are established as 5-40 mg L⁻¹ with Griess method and AuNP-4-ATP method. The analytical performance characteristics of the

developed methods for the analytes as molar absorptivity (ϵ); limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) are as follows: For Griess method, $\epsilon=5,51 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\text{LOD}=0,03 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{LOQ}=0,11 \text{ mg L}^{-1}$. For AuNP-4-ATP method, $\epsilon=4,91 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\text{LOD}=0,092 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{LOQ}=0,307 \text{ mg L}^{-1}$. The developed method was also used for tetryl determination. Interference effects of nitroaromatic nitramine and nitrate esters based energetic materials like TNT, Tetryl, RDX, HMX and PETN to the ADN determination method was investigated. Additionally the interference effects of various anions and cations commonly found in soil such as Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} were investigated as well. The developed method is statistically validated against voltammetric method existing in the literature using t- and F-tests.

January 2019, 85 pages.

Keywords: Ammonium dinitramide, nanochemistry, spectroscopy, propellants.



1. GİRİŞ

Dünya çapında katı roket iticilerini geliştirmek için yapılan araştırmalar ADN gibi yeni enerjetik materyallere odaklanmıştır. ADN klor içermeyen bir oksitleyici olması açısından çevre dostu bir bileşiktir ve ayrıca silah iticilerinde önemli bir potansiyele sahiptir. Pozitif oksijen dengesi ve amonyum perklorat ve amonyum nitratından daha üstün bir oluşum entalpisi vardır. Yeni bir bileşik olan ADN'nin sentezi, aynı zamanda kararlı ve güvenli bir şekilde çalışabilen güçlü patlayıcılar üretme çabalarından doğmuştur. ADN ilk olarak 1971 yılında Moskova Zelinsky Enstitüsü'nde sentezlenmiştir ve Sovyetler Birliği'nin enerjetik materyaller alanında önemli keşiflerinden biridir. ADN bazlı katı yakıtların eylemsel kullanımı ilk olarak Rusya yapımı kıtalararası balistik füzelerde gerçekleşmiştir ve ADN ilk defa ton miktarında Sovyetler Birliği'nde üretilmiştir [1]. ADN'nin ülkemizde de üretilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Yeşil Kimya açısından giderek amonyum perkloratın yerini alacak bir bileşik olan ADN'nin tayin yöntemleri üzerine literatürde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. ADN'nin tayini için günümüzde eser miktarda, hassas ve seçici analiz yapılmasına yönelik ihtiyaçlar giderek artmaktadır. Tez çalışmasının amacı amonyum dinitramid (ADN) tayinine olanak sağlayacak seçimli ve kolay uygulanabilir spektrofotometrik bir yöntem geliştirmektir. Tayini güncel uygulamalar kullanarak geliştirmek üzere altın nanoparçacık esaslı kolorimetrik bir sensör kullanılmıştır. Nanoteknoloji ve nanoyapılı materyaller sadece bilimsel araştırma ve geliştirmelerde değil, aynı zamanda gündelik hayatta da giderek artan bir rol oynamaktadır, çünkü nanoyapılı malzemelere dayalı daha fazla ürün piyasaya sürülmüştür. Malzemelerin/ yapıların boyutları nano ölçeğe yaklaşırsa, fiziksel ve aynı zamanda kimyasal özelliklerin muazzam değiştiği görülmektedir.

Geliştirilen yöntemde ADN çözeltisi 365 nm UV radyasyonu altında kalevi hidrolize uğratıldıktan sonra NO_2^- iyonları açığa çıkartılmıştır. Bu açığa çıkan NO_2^- iyonları literatürde mevcut Griess reaktifi [2] ve 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanopartikül temelli kolorimetrik sensör [3] kullanılarak tayin edilmiştir. Nitrit, 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş altın nanoparçacıklar üzerinde ve azo boya formu oluşumu için kenetlenme reaktifi olarak naftiletlen diamin'in kullanılmasıyla tayin edilmiştir. Çalışmalarda ADN tayinine nitro-patlayıcıların ve toprak ve sularda yaygın olarak bulunan anyon ve katyonların girişim etkisi araştırılmıştır. Geliştirilen yöntem ADN tayininde literatürde mevcut çok az sayıdaki

yöntemlerden biri olan voltametrik yöntemle istatistiksel olarak kıyaslanmıştır. Tez çalışmasında sunulan bilimsel yaklaşımların ülke savunması ve toplum güvenliğine olduğu kadar dünya bilimine de katkı sağlayacağı umulmaktadır.



2. GENEL KISIMLAR

2.1 PATLAYICI MADDELER

Patlayıcı maddeler ısı, sürtünme, sarsıntı ve alev alma gibi dış etkilere maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde ayrışan kimyasal bileşikler veya karışımlardır. Patlayıcı madde kapalı bir sistemde bulunduğu takdirde, oluşan sıcak gazlar, yüksek bir basınç meydana getirirler. Fazla enerji içeren ancak kontrol edilebilen ve göreceli olarak çok hassas olmayan patlayıcı maddeler, askeri ve teknik amaçlar için kullanılabilirler. Bir maddenin patlayıcı olabilmesi için, sadece oksidasyon esnasında yüksek ısı açığa çıkarması yetmez, reaksiyonun da ani bir şekilde gerçekleşmesi gerekir. Patlayıcı maddeler, kendi kendine devam edebilen ekzotermik bir reaksiyonla çok hızlı bozunmaya uğrayabilen, açığa çıkan ısı ve reaksiyon ürünü gazlar nedeniyle çok yüksek bir basınç meydana getirebilen maddelerdir [4].

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

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

İtici, kurşun veya roket gibi katı cismin kontrollü tahkirini gerçekleştirmek için uygun olan patlayıcılardır. Basıncın yakından kontrol edilip sürdürülmesi gerektiği için, bu amaçla genellikle düşük patlayıcılar kullanılır. İticilerin bileşiminde yüksek oranda patlayıcı bulunduğu için, belirli koşullar altında iticiler de patlayıcılar gibi davranabilmektedir. Bu maddelere en önemli örnek baruttur [5]. Barut kömür, sülfür ve potasyum nitrat karışımından oluşur. Çinliler barutu ilk defa patlayıcılarda, iticilerde ve havai fişeklerde (piroteknik) kullanmıştır. Sonraları Avrupa'da nitroselüloz (NC) ve nitrogliserin (NG)'in geliştirilmesiyle yeni bir patlayıcı sınıfı olan düşük patlayıcılar üretilmeye başlanmıştır. Kontrollü bir şekilde yandıklarında merminin itilebilmesi için yüksek hacimde sıcak gaz açığa çıkarırlar. Bu düşük patlayıcılara da 'itici' adı verilmiştir. Daha sonra pikrik asit (PA), trinitrotoluen (TNT), pentaeritritol tetranitrat (PETN), siklotetrametilen trinitramin (RDX), siklotetrametilen

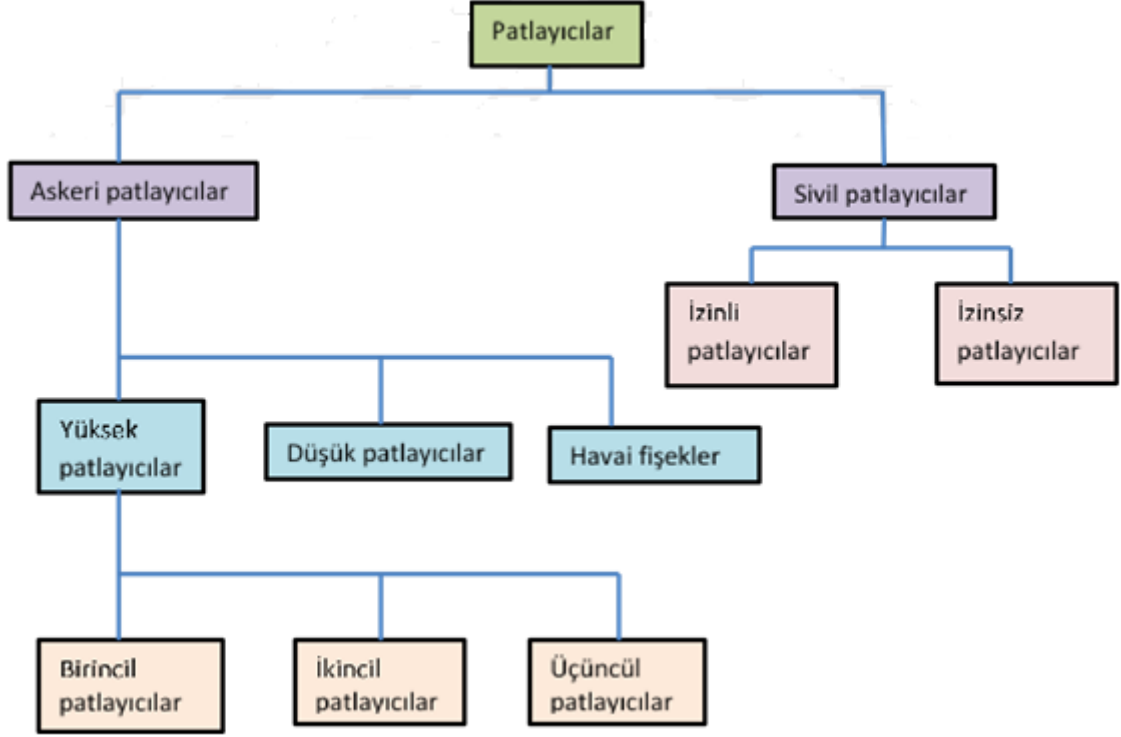
tetranitramin (HMX) gibi ısı, sürtünme ve darbeye karşı duyarsız olan yüksek patlayıcılar keşfedilmiş ve askeri amaçlarla kullanılmıştır.

1990'ların başlarından günümüze kadar yeni patlayıcılar, iticiler ve piroteknikler (havai fişekler) geliştirilmiştir. Patlayıcılar, iticiler ve havai fişekler üzerinde araştırma yapmayı kamufle etmek amacıyla bunlara yüksek enerjili materyaller (high energy materials (HEMs)) denilmiştir. Böylece tüm patlayıcı, itici ve havai fişekler yüksek enerjili materyal (HEMs) veya enerjetik materyal (energy materials (EMs)) adıyla anılmıştır. Bugünlerdeyse kimyasal reaksiyonlarla yüksek enerjili olduğu söylenebilen her materyale HEMs ya da EMs denilmektedir [6].

2.1.1. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcı maddeler sivil ve askeri amaçlı olarak kullanılmaktadır. Patlayıcıların sınıflandırılmasında birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları şu şekildedir:

- Nihai kullanım (sivil ve askeri amaçlarla)
- Patlamanın yapısı (mekanik, nükleer ya da kimyasal) ve
- Kimyasal yapılarına (patlayıcıda bulunan bağların yapısı) göre sınıflandırmalar mevcuttur. Patlayıcıların nihai kullanımına göre sınıflandırılması şekil 2.1'de görülmektedir [6].



Şekil 2.1: Patlayıcıların nihai olarak kullanımına göre sınıflandırılması.

2.1.1.1 Askeri Patlayıcılar

Askeri patlayıcılar, askeri mühimmat olarak kullanılan (bomba, torpil, el bombası vb.) patlayıcıları ve patlayıcı bileşenlerini içermektedir. Bu mühimmatlar büyük ölçüde duyarsızdır ve bu nedenle taşınmaları, depolanmaları ve kullanımları güvenlidir [6].

Askeri patlayıcılar, uzun süre belirli oranın üstündeki nemden ve sıcaklıktan fiziksel ve kimyasal olarak etkilenmemelidirler ve darbelere karşı duyarsız olmalıdırlar.

Askeri patlayıcılar kimyasal yapılarında karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomları bulundurur. Bu maddelerin patlama özelliği performanslarında saklıdır. Askeri patlayıcılar, bu niteliğe NO₂ tarafından taşınan oksijene sahip olmakla erişir. Bu işlevsel grup, NC, NG veya PETN türü nitrat esterlerindeki gibi oksijene, TNT, pikrik asit veya tetril gibi nitro aromatiklerde karbona, ya da RDX, HMX veya CL-20'deki gibi nitramin biçiminde azota bağlı bulunabilir.

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan askeri patlayıcılar HMX, PETN, RDX ve TNT'dir. Performans açısından sıralama HMX>RDX>PETN>TNT şeklindedir. Ancak 'iyi' patlayıcı performansı son amaca bağlı olmaktadır [6].

Kimyasal patlayıcılar dört ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. Bunlar yüksek patlayıcılar ya da patlayanlar, düşük patlayıcılar ya da alevlenenler, havai fişekler (piroteknik) ve sivil (ticari) patlayıcılar olmak üzere dört gruba ayrılır.

Yüksek patlayıcılar: Bunlar şiddetli kimyasal bozunma olayına sebep olan hızlı bir kimyasal reaksiyon ile karakterize edilen maddelerdir. Yüksek hızdaki basınç dalgası dışarıya doğru hareket ederken aynı zamanda parçalama ve dağıtma olaylarına neden olur. Bu gruptaki patlayıcılar genellikle madencilik, yıkım, askeri amaçlar ve terörist eylemlerde kullanılırlar. Patlama hızları ise $1000-9000 \text{ m s}^{-1}$ aralığında gerçekleşir [7]. Yüksek patlayıcılar genellikle birincil ya da başlatıcı, ikincil ve üçüncül patlayıcılar olmak üzere 3 gruba ayrılır.

Birincil yüksek patlayıcılar ısı, sürtünme ve darbeye maruz kaldıkları zaman kolaylıkla patlayabilen çok hassas maddelerdir. Genellikle fünye ve perküsyon kapaklarında kullanılırlar. Birincil patlayıcılara kurşun azotür (LA), civa fluminat (MF), gümüş azotür bazik kurşun azotür (BLA) örnek verilebilir.

İkincil yüksek patlayıcılar ısı ve mekanik şoka karşı duyarsızdırlar. Fakat birincil patlayıcıların çok küçük miktarının patlamasıyla ateşlenen ikincil patlayıcılar, patlama sırasında çok yüksek ses çıkarırlar. Genellikle fünye ve itici olarak kullanılırlar. PETN bu sınıflandırmada bir ölçüt olarak belirlenmiştir. Birincil patlayıcılar gibi sınıflandırılan PETN'den daha duyarlı patlayıcılarla PETN karşılaştırma patlayıcısı olarak kullanılmaktadır. İkincil patlayıcılarda nitrogliserin, nitroselüloz, RDX, HMX, TNT, PETN, nitroguanidin ve tetrit örnek olarak verilebilir.

Üçüncül yüksek patlayıcılar (Patlatma Ajanı) amonyum nitrat (AN), amonyum perklorat (AP), amonyum dinitramid (ADN) ve mononitrotoluen (MNT) vb oksidanlardan oluşur. AP ve AN başlıca örnek olarak verilebilir. Şok hassasiyetleri çok düşüktür [6].

Düşük patlayıcılar: Düşük patlayıcıların yüksek patlayıcılardan farkı düşük patlayıcıların yavaş ve düzenli bir şekilde ayrışmasıdır. Patlama sırasında oluşturdukları büyük miktarda gaz

kontrol edilebilir. Normal koşullarda patlamayan ve yüksek patlayıcılarla beraber kullanılabilen maddelerdir.

Piroteknikler (Havai Fişekler): Piroteknikler yanma maddelerinin karışımı olarak düşünülebilir. Çoğu durumda, piroteknik bileşenler özel etki sağlamak için bazı katkı ve yapısal bütünlüğü korumak için bağlayıcı madde ile birlikte oksidan ve yakıt içerirler.

Yakıtlar (Metalik/Ametalik): Alüminyumi krom, magnezyum, silisyum ve sülfür gibi.

Oksidanlar: Klorat, kromat, nitrat, perklorat vb.

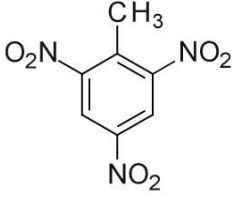
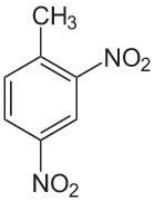
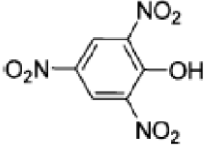
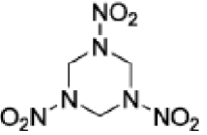
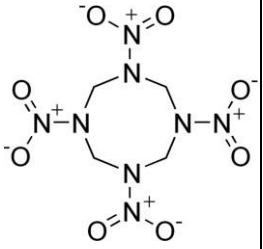
Bağlayıcılar: Doğal (wax, parafin vb.) ve yapay (polyester reçine, polivinil klorür (PVC) vb.).

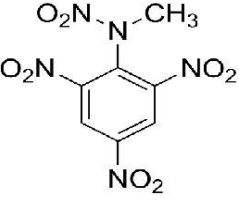
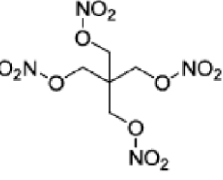
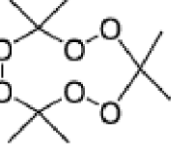
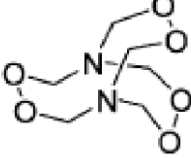
2.1.1.2 Sivil Patlayıcılar

Sivil patlayıcılar genellikle ticari ya da yıkıcı patlayıcılar olarak bilinir ve inşaat, tünel yapılarında, madencilikte sıklıkla kullanılırlar. Sivil patlayıcılar, itici veya yüksek patlayıcılar tarafından başlatıldığında patlayan veya fünüye tarafından direkt olarak patlatılan, kimyasal bileşenlerdir. Şok, sürtünme ve darbeye karşı son derece duyarsızdırlar. Kimyasal sınıflandırmada içerdikleri fonksiyonel gruplara göre patlayıcılar gruplandırılırsa;

1. Nitro bileşenleri
2. Nitrat esterleri
3. Nitraminler
4. Klorat ve perklorat asidi
5. Azotürler
6. Patlama yatkınlığı yüksek maddeler; azotça zengin bileşikler (tetrasen), fulminatlar, peroksitler ve ozon gibi bileşikler olmak üzere bir sınıflandırma yapmak mümkündür [8].

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapıları ve isimleri [9,10].

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

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

2.2. BAZI YAYGIN PATLAYICI MADDELER VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Bazı yaygın askeri patlayıcılar arasında nitroselüloz (NC), nitroglicerol (NG), etilenglikol dinitrat (EGDN) ve Pentaeritritol tetranitrat (PETN) gibi nitrat esterleri, TNT, DNT, pikrik asit ve tetrit gibi nitroaromatikler ve RDX, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrasiklooktan: Her Majesty's eXplosive (HMX oktahidro-1,3,5,7-tetranitro -1,3,5,7-tetrazosin), CL-20 gibi nitraminler bulunmaktadır. Bunlar arasında yalnızca CL-20 'yeni' olup 50 yaşından küçüktür

[9]. Amonyum nitrat ve fuel-oil gibi yakıt karışımları (söz konusu karışım ANFO: Amonyum Nitrat-Fuel Oil olarak bilinir.) ikincil patlayıcılar arasındadır.

2.1.1. Askeri Patlayıcılar

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

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

2.2.2.1. PETN'in Genel Özellikleri

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

Çarpmaya karşı olan yüksek hassasiyeti nedeni ile karışımların içerisinde ya da duyarsızlaştırıcı katkı maddeleri ile birlikte kullanılır. PETN SEMTEX-1A plastik patlayıcı karışımında önemli bir bileşendir. Teröristler tarafından sıklıkla kullanıldığı için SEMTEX kalıntı analizi giderek daha yaygın hale gelmiştir. SEMTEX-1A formülasyonu, %83,5 PETN, %12,4 yağ, %4,1 stiren-bütadien kauçuk bağlayıcı madde ve % 0,002 boyadan oluşur. Bununla birlikte SEMTEX karışımlarının kalite kontrolü zordur. Diğer birçok patlayıcılar, boyalar, plastikleştiriciler ve organik bileşiklerle kontamine olduğu tespit edilmiştir. Sürtünmeye karşı fazla hassas değildir, ancak bir patlama ile ateşlenmeye karşı oldukça hassastır. Nem çekici değildir [11].

Tablo 2.2: PETN'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Renk	renksiz
Kristal yapısı	tetragonal
20°C'de sudaki çözünürlüğü	1,5 µg/ml
Molekül ağırlığı	316,15 g/mol
Yoğunluğu	1,76 g/cm ³
Erime noktası	141,3 °C
97° C de buhar basıncı	0,0011 mbar
100° C de ağırlık kaybı	%1
5. s de patlama sıcaklığı	225 °C
Patlama sıcaklığı	3400 K
Aktivasyon enerjisi	47,08 kcal/mol
Oluşum ısısı	0,41 kcal/g
Yanma ısısı	1,96 kcal/g
Patlama ısısı	1,50 kcal/g

2.2.2.2. TNT'nin Genel Özellikleri

Gerek askeri amaçlı gerek terörist aktivitelerde sıklıkla kullanılan polinitro aromatik patlayıcılardan biri TNT'dir ve patlayıcı tekniğinde kullanılan tüm nitro bileşiklerinden çok daha büyük bir öneme sahiptir. TNT patlayıcı madde olarak hem tek başına hem de karışım içinde başka maddelerle birlikte kullanılmaktadır. TNT'nin patlayıcı etkisi, megaton TNT eşdeğeri birimiyle atom bombasının yıkıcı etkisini ölçmek için kullanılan bir birimin temelini oluşturur. Trinitrotoluen, ilk olarak 1863'te J. Wilbrand tarafından elde edilmiştir. TNT'nin büyük miktarda üretimi 1891'de Almanya'da başlamıştır. 1902 yılında Alman ordusunda ilk defa Granat dolgusu adıyla kullanılmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında mevcut miktar, gaz fabrikasının tolüen üretimiyle sınırlandırılmıştır. II. Dünya savaşında tolüenden elde edilmesine ilave olarak petrolden (ABD) benzen ve metanolden (Almanya) ve n-heptan'dan nitrolama ve dehidrasyonla elde edildiği bilinmektedir.

Trinitrotoluen pratikçe suda çözünmez. Saf (%100'lük) sülfat asidi, 80 °C'de 36,5 kısım TNT çözerken, sülfat asidindeki su oranı arttıkça çözünürlük düşmektedir. TNT organik çözücülerde iyi çözünür. TNT'yi en iyi çözen organik çözücüler sırasıyla aseton, benzen ve tolüen olup sıcak alkol, sıcak karbon tetraklorür ve diğer klorlu hidrokarbonlular da kullanılmaktadır. Trinitrotoluen asitlere karşı dayanıklıdır. Örneğin, derişik HNO₃ ile 110 °C'nin üzerinde

trinitrobenzoik aside yükseltgenir. Buna karşılık metal iyonlarıyla çözültide kırmızı-kahve renkli ürünler verir; alkalilere karşı hassastır. Çeşitli maddelerle karıştırılması (Fe_2O_3 veya kükürt), ısıtma başlangıcından patlama başlangıcına kadar olan süreyi kısaltmaktadır. Trinitrotoluen, ısıtmaya karşı oldukça dayanıklıdır. 160°C 'de gaz formundaki ayrışma ürünleri oluşmaktadır. 240°C 'de 30 dakika sonunda alevlenme (tutuşma) başlamaktadır. TNT'yi doğrudan alevle tutuşturmak zordur. İlk olarak eritilmesi gerekir ve yaklaşık 300°C 'ye ısıttıktan sonra tutuşma başlar. Erimiş TNT, katı TNT'ye göre darbeye karşı daha hassastır.

Işığa maruz kalması ile birlikte TNT, azotunun bir kısmını kaybeder ve koyu renkli, asitle reaksiyon veren yüksek darbe hassasiyetine sahip bir maddeye dönüşür. Bu yüzden TNT uzun bir süre ve şiddetli bir ışık etkisinden korunmalıdır. TNT, aromatik hidrokarbonlar ve aminlerle kolaylıkla çoğu zehirli olan ürünler meydana getirmektedir. TNT'nin kimyasal özellikleri Tablo 2.3'de görülmektedir [12].

Tablo 2.3: TNT'nin özellikleri.

Molekül Ağırlığı	227,13
Molekül formülü	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$
Çözünürlük özelliği (g/100g)	
Su	0,01 (25 °C) 0,02 (42 °C) 0,14 (100 °C)
Karbon disülfür	0,63 (25 °C)
Karbon tetraklorür	0,82 (25 °C)
Etanol	1,5 (25 °C)
Dietil eter	3,8 (25 °C)
Kloroform	25 (25 °C)
Toluen	67 (25 °C)
Benzen	88 (25 °C)
Aseton	132 (25 °C)
Erime noktası (°C)	80,65
Kaynama noktası (°C)	210
Tutuşma noktası (°C)	295

2.2.2.3. Tetril'in Genel Özellikleri

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

Tetril (2,4,6-N-tetranitro-N-metanilin, 2.4.6-trinitrofenilmetilnitramin) patlayıcı gücü artırıcı bir madde ve patlayıcı başlıklarda temel patlayıcı dolgu olarak kullanılır. TNT'ye göre sürtünme ve çarpmaya karşı çok daha hassastır. TNT'ye göre daha yüksek bir patlayıcı gücü vardır. Çok az miktarda higroskopiktir ve çok stabildir. Tetril saf olarak hazırlanmasının hemen ardından renksiz ve kristalize bir görüntüye sahiptir, ancak ışığa maruz kaldığında hızla sarı bir renk alır [12]. Tetril'in kimyasal özellikleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Tetril'in kimyasal özellikleri.

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

2.2.2.4. RDX'in Genel Özellikleri

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

Henning tarafından 1898 yılında geliştirilen klasik üretim metodunda, hegzametilen tetraminin ($C_6H_{12}N_4$) RDX'e (hegzogen) ($C_3H_6O_6N_6$) nitratlanması derişik nitrat asidi kullanılarak gerçekleştirilir; konsantre karışım buzlu su içine dökülür ve ürün çöktürülür. Yapısal fomül göstermektedir ki üç tane metilen grubu parçalanmalı veya yükseltgenerek ayrılmalıdır. Bu problemlerin ve tehlikelerin üstesinden gelinir gelinmez endüstriyel ölçekte üretim mümkün hale gelmiştir ve birbirinden bağımsız farklı kimyasal yöntemler kullanılarak İkinci Dünya Savaşı süresince yüksek miktarlarda üretilmiştir.

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

Belli bir mekanik mukavemete veya kauçuk elastik tokluğa sahip olması gereken patlayıcılar üretilirken, RDX, poliüretan, polibütadien veya polisülfür gibi plastik malzemelerle karıştırılarak kalıplara dökülür (plastik patlayıcılar) [13].

Tablo 2.5: RDX'in fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Görünüş	Renksiz kristal
Molekül Ağırlığı	222,1 g mol ⁻¹
Oksijen Dengesi	% -21,6
Azot İçeriği	% 37,84
Yoğunluk	1,82 g cm ³
Erime Sıcaklığı	204 °C
Patlama Hızı, Sınırlanmış	8750 m s ⁻¹
Darbe Hassasiyeti	0,75 kp m= 7,5 Nm
Sürtünme Hassasiyeti	12 kp = 120N pistil yükü
Çözünürlük	Asetonda çözünür, suda çözünmez, eter ve etil alkolde az miktarda.

2.2.2.5. HMX'in genel özellikleri

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

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

HMX, Bachmann prosesi (heksametilentetramin, amonyum nitrat, nitrik asit ve asetik anhidritten) ile RDX üretiminden bir yan ürün olarak oluşturulur. 1,5-metilen-3,7-dinitro1,3,5,7-tetrazasiklooktan, asetik anhidrid, amonyum nitrat ve nitrik asit ile işlendiğinde, tek ürün olarak elde edilir.

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

HMX, birçok mühimmatta kullanılan RDX'ten performans açısından daha iyi sonuçlar vermektedir [13].

Tablo 2.6: HMX'in özellikleri.

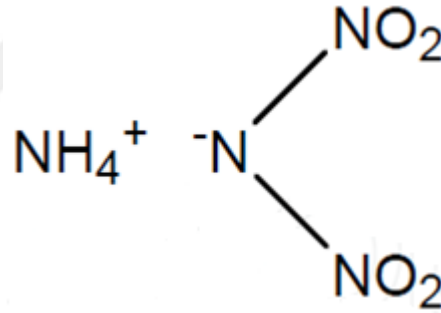
Görünüş	Renksiz kristal
Molekül Ağırlığı	296,2
Oksijen Dengesi	% -21,6
Azot İçeriği	% 37,83
Yoğunluk (β türevi için)	1,96 g cm ³
Erime Noktası	275 °C
Darbe Hassasiyeti	0,75 kp.m=7,5 Nm
Sürtünme Hassasiyeti	12 kp= 120 N piston yükü

2.3. ADN'İN (AMONYUM DİNİTRAMİD) TARİHÇESİ

ADN esas olarak katı roket yakıtı yükseltgeyicisi olduğu düşünülen yüksek enerjili inorganik bir tuzdur. ADN ilk olarak 1971 yılında Moskova Zelinsky Enstitüsü'nde sentezlenmiştir ve Sovyetler Birliği'nin enerjetik materyaller alanında önemli keşiflerinden biridir. ADN bazlı katı yakıtların eylemsel kullanımı ilk olarak Rusya yapımı kıtalararası balistik füzelerde gerçekleşmiştir ve ADN ilk defa ton miktarında Sovyetler Birliği'nde üretilmiştir. Sovyetler Birliği'nin dinitramid teknolojisi 1988 yılında Amerika Birleşik Devletleri SRI'da yeniden keşfedilene kadar dünyanın geri kalanından sıkı bir şekilde gizli tutulmuştur. 1990'lı yılların başlarında, İsveç'teki FOI, yüksek verimli bir katı yakıt geliştirmek için araştırmalara başladı. Bu çalışmalarda ADN'nin polar çözücüler içinde çok iyi bir şekilde çözüldüğü bulundu ve bu durum sıvı roket yakıtlarında kullanılabileceğinin anlaşılmasına neden oldu [1].

2.4 ADN'İN GENEL ÖZELLİKLERİ

ADN, Şekil 2.2'de görüldüğü gibi amonyum katyonu (NH_4^+) ve dinitranid anyonunun ($\text{N}(\text{NO}_2^-)_2$) katı ve beyaz renkli tuzudur. 93°C 'de erir ve bir dakikada 10 K ısıtma hızında yaklaşık 150°C 'de bozunmaya başlar. ADN, amonyum nitrat ile benzer olarak suda ve diğer polar çözücülerde çözünürlüğü oldukça yüksektir. Buna karşılık apolar çözücülerde çözünürlüğü oldukça düşüktür. ADN'nin farklı çözücülerdeki çözünürlüğü Tablo 2.7'de gösterilmiştir. 25°C 'de kritik bağıl nemi % 55,2'tir. Bu şu demektir ki ADN'nin atmosferdeki nemi çekmesini önlemek için bağıl nemi % 55,2'den aşağıda olmalıdır. ADN'nin katı halde yoğunluğu $1,81\text{ g/cm}^3$ 'tür. 25°C 'de sıvı fazda molar hacmi ve ona karşılık gelen yoğunluğu sırasıyla $74,08\text{ g/mol}$ ve $1,675\text{ g/cm}^3$ 'tür. ADN'nin bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.8'de; toksikolojik özelliklerine ilişkin bilgiler Tablo 2.9'da gösterilmiştir [1].



Şekil 2.2: ADN'nin molekül yapısı.

Tablo 2.7: ADN'İN 20,0 °C'de farklı çözücülerde çözünürlüğü.

Çözücü	100 g çözücü içinde çözünürlüğü (g)
Su	357
Metanol	86,9
Butil asetat	0,18
N-heptan	0,005
Diklorometan	0,003

Tablo 2.8: ADN'nin 25 °C'deki fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	124,07 g/mol
Yoğunluk (katı)	1,81 g/cm ³
Yoğunluk (sıvı)	1,675 g/cm ³
Erime noktası	93 °C
Erime ısısı	142 J/g
Oluşum ısısı	-148 kJ/mol
Yanma ısısı	424 kJ/mol
Çözünme ısısı	35,7 kJ/mol
Oksijen Oranı	% 25,79
Molar hacim (sıvı fazda)	74,08 g/mol
Kritik bağıl nem	% 55,2

Tablo 2.9: ADN'nin toksikolojisi.

Akut solunum toksikolojisi	Tozunu solumak burnun mukoza tabakasını tahriş edebilir. Uzun süre maruz kalınması halinde halsizlik, baş dönmesi, keyifsizlik ve uyku problemlerine yol açabilir.
Yutulması durumunda	Solunmasıyla aynı sonuçlara sebebiyet verebilir. Bunun yanı sıra anemi, sara nöbeti ve bayılma riski vardır.
Hassasiyet	Hassas değil.
Cildi tahriş etmesi	Tavşanlar üzerinde: Tahriş yok.
Gözü tahriş etmesi	Tavşanlar üzerinde: Tahriş yok.
LD₅₀ (farelere ağız yoluyla)	823 mg/kg
LD₅₀ (tavşan derisi)	2000 mg/kg
LC₅₀	Uygulanabilir değil.
Kanser/mutasyon/düşük tehlikesi/üreme	Toksikolojik çalışma:Tifo mikrobu: pozitif İnvitro memeli hücresi gen mutasyon testi: negatif.

ADN sentezlemenin birkaç yöntemi literatürde tanımlanmıştır [14]. ADN genellikle iki yöntemle sentezlenir. Birincisi $XCH_2CH_2N(NO_2)$ 'nin sulu amonyak çözeltisi içinde dekompozisyonu ile ADN ve vinil bileşiklerinin ($CH_2=CHX$ ($X= NO_2, CHO, COR, COOR, CN$)) serbest kalması ile sentezlenmesidir. İkinci bir yöntem ise deaktif aminlerin (H_2NX), $N_2O_5, NO_2BF_4, NO_2F, NO_2HS_2O_7, HNO_3/H_2SO_4$ ve $HNO_3/SO_3/H_2SO_4$ gibi güçlü nitrolama ajanları ile nitrolanmasıdır. [15] Başka bir ADN sentezleme yöntemi ise alkil dinitraminlerden yola çıkarak sentezlemektir [14].

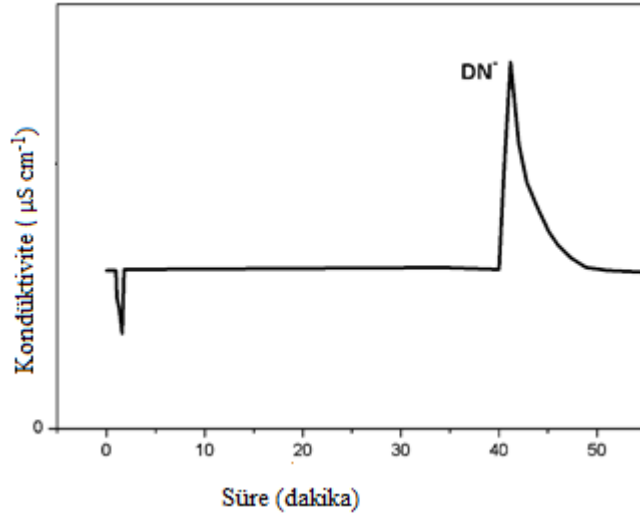
2.5. ADN'İN TAYİN YÖNTEMLERİ

Şimdiye kadar ADN'nin çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir [14]. ADN yeni keşfedilen bir katı roket iticisi olduğu için ADN tayin yöntemleri literatürde oldukça kısıtlıdır. Şimdiye kadar literatürde ADN'nin iyon kromatografisi ile tayini [16] ve ADN'nin voltametrik tayini [17] literatürde tanımlanmıştır.

2.5.1. Roket Yakıtı ve Pirotekniklerin Oksitlenmesinde kullanılan ADN'nin İyon Kromatografisi ile Analizi

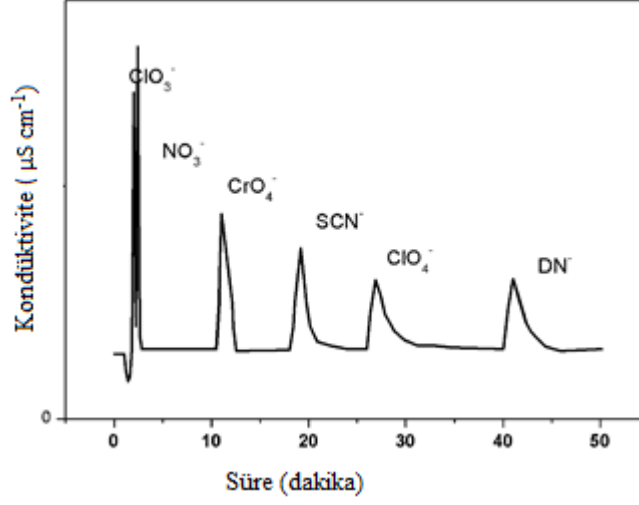
İyon kromatografisi, iyonik yapıdaki maddeleri teşhis etmek ve ayırmak için kullanılan yöntemdir. İyon kromatografisi sistemi sıvı ayırıcı, yüksek basınçlı pompa, örnek enjeksiyon sistemi, koruyucu kolon, ayırıcı kolon, supresör (bastırıcı), kondüktive dedektörü ve kaydediciden oluşur. İyon değişimi kolonu ya katyon analizi için sülfonat ve karboksilat grubu içeren negatif gruptan ya da anyon analizi içeren kuarterner aminli pozitif gruplar içerir. Ayırma, iyonların kolona gösterdiği tutunma farkından meydana gelir. Analitin içindeki farklı iyonlar iyon kromatografisi kolonunda farklı alıkonma zamanında göç ederek ayrılır. Kondüktometrik dedektör kullanılarak bir örnekteki anyonların çoğu tek seferde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir ve analiz edilebilir. Bu çalışma dinitramid iyonunun karakterizasyonunu güvenli bir şekilde tayin etmek için Rajeev Raghavan ve Salu Jacab tarafından yapılmıştır [16]. Bu çalışmada ikincil olarak nitrit ve sülfat gibi diğer iyonlarla birlikte dinitramid analizi ve ADN içeren reaksiyon karışımlarının analizi ve ADN'nin saflığı bulunmuştur.

Bu çalışmada ADN nitrat, kromat, klorat, perklorat ve tiyosiyanat içeren karışımdan ayrılmıştır. Hem diferansiyel taramalı kalorimetri hem de UV spektroskopisi kıyaslanabilir sonuçlar vermiştir. ADN'nin kromatogramı ve anyon karışımının kromatogramı şekil 2.3 ve şekil 2.4'de verilmiştir. Karışım içindeki her bir anyonun derişimi 20 mg L^{-1} 'dir.



Şekil 2.3: 1000 mg L⁻¹ ADN'nin ICS 200 iyon kromatografisi cihazı ve AS 16 iyon değişim kolonu ile elde edilen kromatogramı.

% 10-30 dinitramid anyonu içeren nitrat, kromat, klorat, perklorat ve tiyosiyanat karışımının analizi iyon kromatografisi ile yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem 20000 mg L⁻¹ nitrat ve sülfat iyonları varlığında dinitramid iyonunu tayin edebilir. Bu yöntemli % 90-100'lük ADN örnekleri anyonik safsızlıklarla birlikte analiz edilebilir. Geliştirilen yeni iyon kromatografisi yöntemi diğer analitik tekniklere göre ADN analizi için basit ve hızlıdır. Bulunan bu yöntem ADN'nin reaksiyon karışımlarından ayrılması için yüksek derecede başarılıdır[16].



Şekil 2.4: Dinitramid iyonu içeren anyon karışımının ICS 2000 cihazı ve AS 16 anyon değişim kolonu kullanılarak elde edilen kromatogramı.

2.5.2. ADN'nin Grafenle Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrod ile Voltametrik Tayini ve ADN'nin Elektrokimyasal Davranışı

Grafenin 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından keşfedilmesiyle birlikte ortaya eşsiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikte yüksek performanslı bir madde ortaya çıktı. Araştırmacılar grafenin nenoelektronik, sensör, alan emisyonu, piller polimer matriks bileşenleri, nano ölçekli reaktörler ve elektrotlarda geniş bir kullanım alanı olduğunu keşfetmiştir. Grafen iki boyutlu nano yapılarda geniş yüzey alanı sayesinde yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir.

Bu çalışmada ilk olarak ADN'nin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ve kroamperometri ile tekniğiyle GMGCE yüzeyinde incelenmiştir [17]. Sonra bu sensörün analitik performansı ADN içeren su örneklerinde diferansiyel puls voltametri ile değerlendirilmiştir.

ADN sentezlendikten sonra spektroskopik yöntem ve elementel analizle karakterize edilmiştir. Tüm elektrolit çözeltileri hazırlamak için deiyonize su kullanılmıştır.

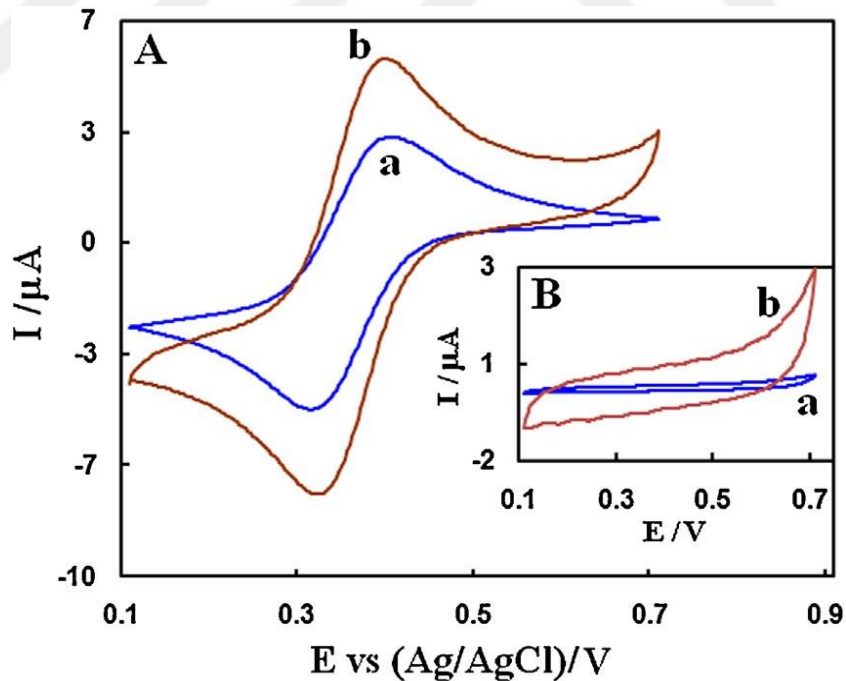
Grafen Oksit Sentezi: grafen oksit grafit tozundan humers metoduna göre sentezlenmiştir [18]. 9:1 oranında H₂SO₄/H₃PO₄ karışımı (360:40 mL) 3 g grafit üzerine eklendi ve ortama 18 g KMnO₄ katıldı. Reaksiyon sıcaklığı 35-40 °C'den 50 °C'ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta reaksiyon karışımı 12 saat boyunca karıştırıldı. Sonrasında reaksiyon karışımının oda sıcaklığında

soğutulmasının ardından, reaksiyon karışımının üzerine %30'luk H_2O_2 'den 3 mL eklendi. Karışım santrifüj edildi ve üst fazdaki safsızlıklar gidene kadar santrifüj işlemi tekrarlandı. Sonra madde filtreden geçirilerek $45^\circ C$ 'de 24 saat bekletilerek grafen oksit kurutulmuş oldu.

Grafen Oksitten Grafen Elektrodekompozisyonu:

Grafen oksitten grafen elektrodekompozisyonunda 1 mg mL^{-1} grafen oksit ve sulu çözeltide $0,05 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ kullanarak grafen oksitin indirgenmesi için 0 ile $-1,4 \text{ V}$ potansiyel aralığında ve 50 mV tarama hızında döngüsel voltametri ile çalışılmıştır. Deney boyunca elektrokimyasal hücre manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

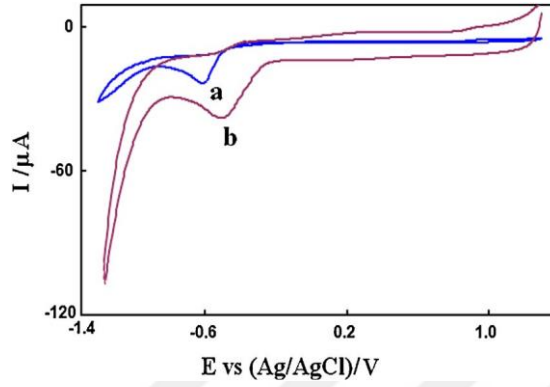
Şekil 2.5'de GMGCE ve GCE $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ içindeki $0,1 \text{ M pH}=2,5$ fosfat çözeltisi içinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ifade eder. Gerçek şu ki geniş direnç akımı GMGCE'de (şekil 2.5B b çizgisi) gözlemlenmiştir, grafen filmde elektrokaplamanın yüksek yoğunlukta olmadığı kabul edilmiştir. Şekil 2A'da GCE ve GMGCE için pik-pik ayrımı sırasıyla 95 ve 75 mV şeklinde görülmektedir.



Şekil 2.5: GCE (çizgi a) ve GMGCE (çizgi b) dönüşümlü voltamogramları A: fosfat çözeltisi içinde $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ varlığında B: fosfat çözeltisi içinde $1 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ yokken. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} .

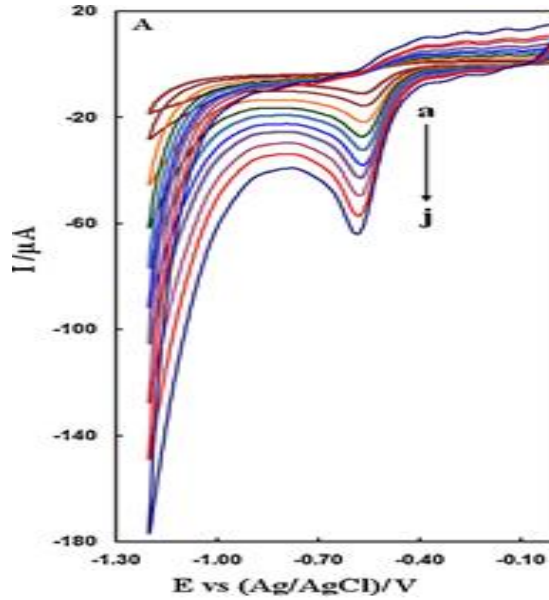
ADN'nin elektrokimyasal indirgenmesi: ADN'nin elektrokatalitik indirgenmesi $0,1 \text{ M pH}=2,5$ fosfat çözeltisiyle GCE ve GMGCE yüzeyinde gerçekleşmiştir.

Şekil 2.6 döngülü voltamogramları göstermektedir. ADN'nin her iki elektrod yüzeyinde de aktif olduğu görülebilir. -0,94 V ve -0,62 V Ag/AgCl'de katodik pik gösterir. Bu yüzden GR varlığında GC elektrod yüzeyinde pik potansiyelinde pozitif değişime neden olur.



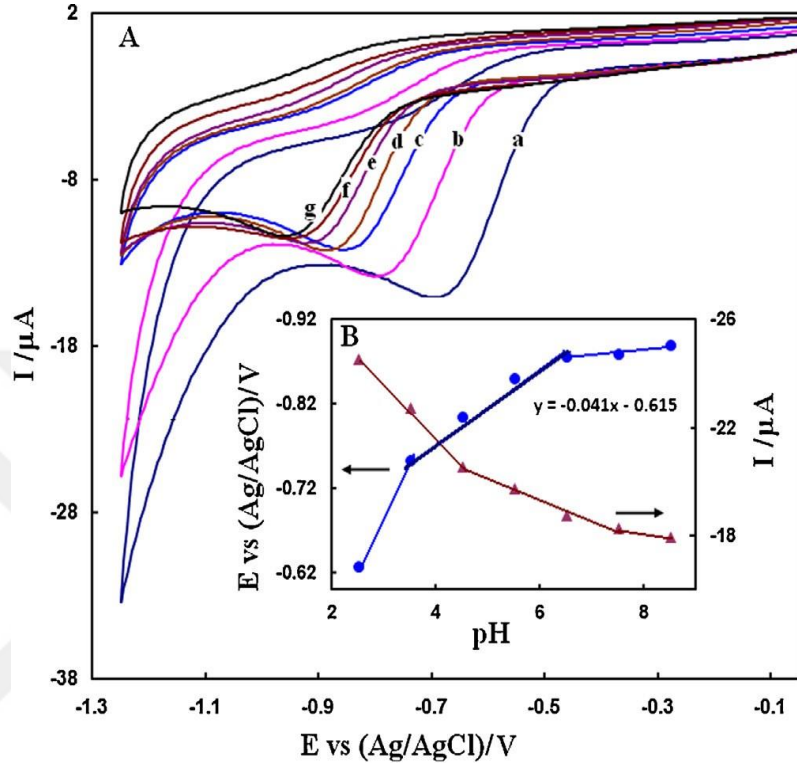
Şekil 2.6: 0,1 mM ADN' nin (a) GCE ve (b) GMGCE varlığında dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 50 mV s^{-1} ve 0,1 M pH 2,5'de fosfat çözeltisi ile.

Şekil 2.7 A 0,5 mM ADN'nin pH=2,5'de fosfat çözeltisi içinde çeşitli tarama aralıklarında GMGCE'nin döngülü voltamogramını göstermektedir.



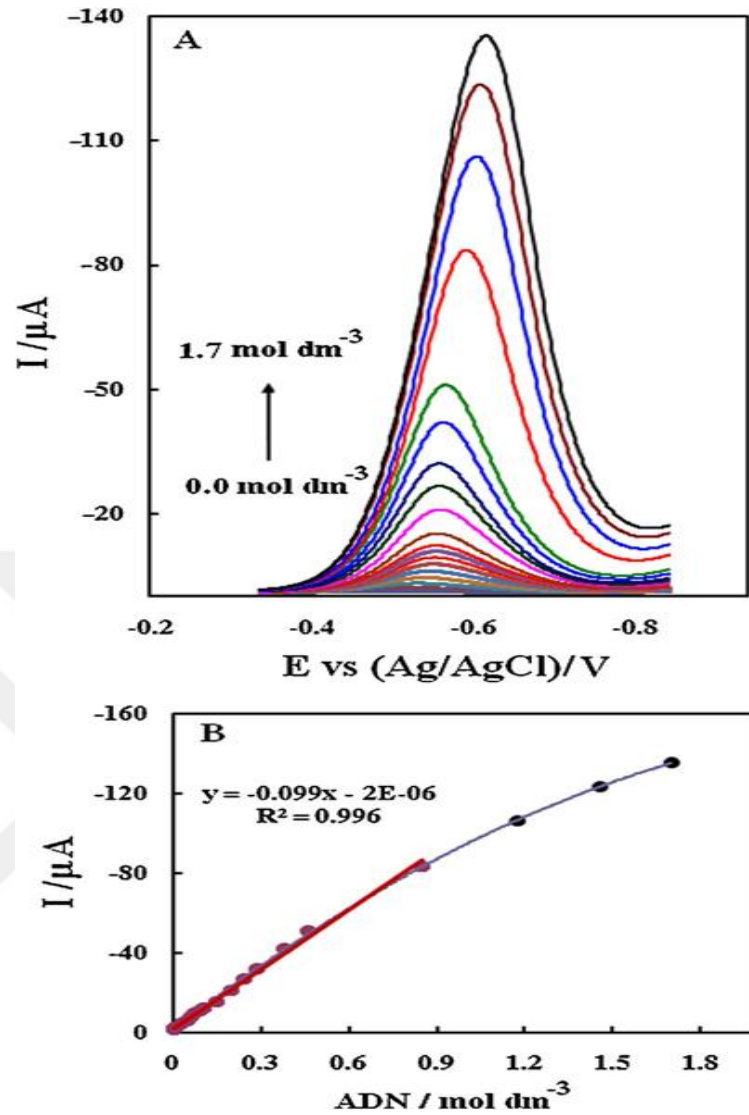
Şekil 2.7: 0,1 mM ADN içeren 0,1 M pH=2,5 fosfat çözeltisinin 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 160, 200, 250 mV s^{-1} tarama hızlarında GMGCE döngüsel voltamogramı.

pH Etkisi: şekil 2.8 A 0,5 mM ADN'nin farklı pH'lardaki fosfat çözeltileri (pH 2,5-8,5) döngülü voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 2.8 B'de çözelti pH'ının artmasıyla pikin düştüğü görülmektedir ve maksimum pik pH 2,5'de görülmektedir.



Şekil 2.8: A) Farklı pH'larda GMGCE dönüşümlü voltamogramları. pH değerleri: a) 2.5, b) 3.5, c) 4.5, d) 5.5, e) 6.5, f) 7.5 ve g) 8.5. B) Pik akımı ve ADN'nin indirgenme potansiyeline pH etkisi. Diğer koşullar: 0,1 mM ADN ve 50 mV s⁻¹ tarama hızında.

ADN indirgenme eğrisi reaksiyon mekanizmasındaki dört elektron ile ilişkilidir. Yukarıdaki sonuçlar ve önceki çalışma sonuçları ile dinitramid anyonunun indirgenme mekanizması şu şekilde önerilebilir:



Şekil 2.9: A) Diferansiyel puls voltamogramı ve B) farklı derişimlerdeki ADN'nin (0.0 - $1,7 \times 10^{-3}$ M) kalibrasyon eğrisi.

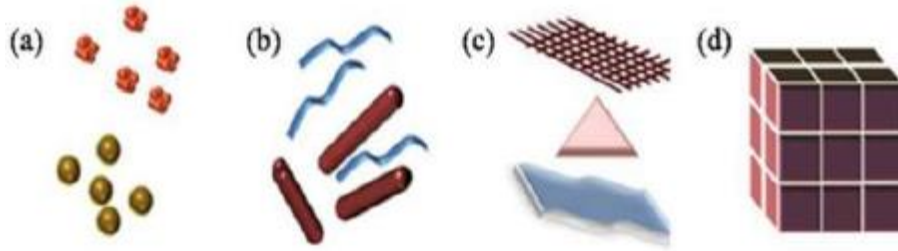
Bu çalışmada nano tabaka grafenle modifiye edilmiş elektrod bazlı yöntem geliştirilmiştir. Yapılan bu modifiye elektrod ADN'nin elektrokatalitik indirgenmesi için hassas ve etkilidir. ADN'nin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ve kroamperometri ile incelenmiştir. GMGCE ADN'nin indirgenmesi için elektrokatalitik aktivite sergilemektedir. GMGCE oldukça kararlıdır. Bu elektrod su örneği içindeki ADN tayini için oldukça başarılı ve yüksek hassasiyette sonuçlar vermektedir.

2.6. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji esasen yeni özellikler ve işlevlere sahip malzemeler, cihazlar ve sistemler üretebilmek amacıyla maddenin nano ölçekte planlı ve kontrollü işlenmesi, hassa ölçümü, modellenmesi ve üretimi ile ilgili ileri bir teknolojidir. Günümüzde nano ölçeğin kendisi olarak dikkate alınan değer 1-100 nm aralığıdır. Bu boyuttaki parçacıklara nanopartiküller ve materyaller denir. $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-9}$ metre ve $1 \text{ \mu m} = 10^{-4} \text{ cm} = 1000 \text{ nm}$ olarak bilinir. Oksit materyaller için, bir oksijen iyonunun çapı ortalama $1,4 \text{ \AA}$ 'dur ve yedi oksijen iyonu ortalama 10 \AA veya 1 nm 'dir. Bu da nano aralığın alt sınırıdır. Bununla birlikte, ortalama 700 oksijen iyonu üç boyutlu ölçülerde nano aralıktaki materyaller için limit olarak adlandırılır [19].

Nanoteknoloji çok hızlı bir şekilde gelişmekte olan araştırma alanlarının başında gelmektedir. Nanoteknoloji, mevcut teknolojilerin küçültülerek daha ileri düzeyde duyarlı sistemlerin oluşmasına imkan vermektedir. Bu yolla, daha iyi yapılmış, daha uzun süre dayanan, daha temiz, güvenli ve akıllı ürünleri ev, iletişim, ulaşım, tarım, tıp, kimya, fizik, biyoteknoloji ve endüstrinin her alanında kullanmak mümkündür.

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır.



Şekil 2.10: Nanomateryallerin sınıflandırılması (a) 0D küreler ve kümeler, (b) 1D nanolifler, teller ve çubuklar, (c) 2D filmler, ağlar (d) 3D nanomateryaller [20].

Temel olarak nanoboyutlu malzemelerin tümüne nanopartiküler sistemler denilmektedir. Nanopartikül ve nanokristal malzemeler sahip oldukları değişik özelliklerden dolayı yaygın kullanım alanına sahiptir ve çeşitli fonksiyonlar kazandırılabilirler de bir başka özelliği olarak kabul edilmektedir. Üretimlerinde genellikle polimerik yapılar kullanılmaktadır. Esas istenen çok hafif, akıllı ucuz ve temiz malzemeler elde etmektir.

Nanopartikülleri bu kadar eşsiz özelliklerde kılan en çarpıcı özelliği maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve farklı görevler üstlenmektedirler.

İkinci özellikleri ise yüzey alanı/hacim oranının mikropartiküllere göre çok yüksek olması hem invitro hem invivo çalışmalarda daha çok tercih edilmesini sağlamıştır. Nanopartiküller kanserin teşhis ve tedavisinde, hedefli ilaç salınımında, biyosensörler gibi tıp ve biyoteknoloji alanlarında kullanılmaktadır [21].

2.6.1 Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanoparçacıklar, hacimsel yapıları malzemelerden daha farklı özellik gösterirler. Hacimsel yapıları malzemelere kıyasla daha üstün özellikler göstermektedirler. Nano yapıları parçacıklar bu özellikler sayesinde elektrik, elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılırlar.

Günümüzde nanoparçacık özelliklerinin çekiciliğinin bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyuta bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [22].

Altın nanoparçacıklar, yüzey plazmon rezonans absorpsiyonundan kaynaklanan parlak renklerinden dolayı geniş bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Nanoparçacık rengi, nanoparçacık boyutuna, şekline ve bunların etrafını çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlıdır.

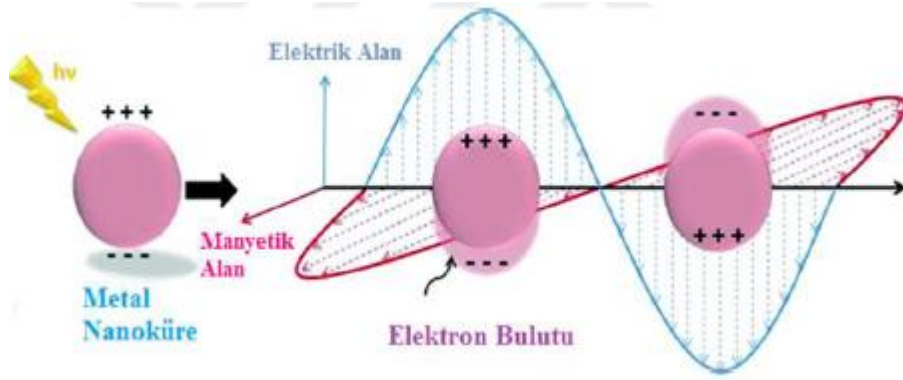
Altın kürenin sahip olduğu karakteristik kırmızı renk, yüzey plazmon titreşimi olarak bilinen iletim bandındaki elektronların kolektif osilasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu osilasyon frekansı, genellikle güçlü plazmon rezonans absorpsiyonuna neden olur ve nanoparçacıkların optik özellikleri çok kuvvetli bir şekilde değiştirir [23]. Osilasyon frekansı elektron yoğunluğu, elektron kütlesi, yük dağılımı ve şekli gibi dört faktör tarafından belirlenmektedir. Elektronların toplu osilasyonu ise parçacıkların dipol plazmon rezonansı olarak bilinmektedir.

2.6.2 Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonansı

Plazmonik davranış, bir metaldeki (ya da katkılanmış yarı iletkendeki) iletim elektronlarının toplam osilasyonu (salınımı) olarak tanımlanan fiziksel bir kavramdır [24]. Metallerin çoğunun (alkali metaller, Mg Al ve Au ve Ag gibi soy metaller), elektronik ve optik özellikleri, sadece iletim elektronlarıyla belirlenen serbest elektron sistemleri olarak görülebilir. Drude-Lorentz modeline göre böyle bir metal, eşit sayıda pozitif iyon (sabit pozisyonda) ve iletim elektronu (serbest halde ve oldukça hareketli) içerdiğinden plazma olarak ifade edilir.

Elektromanyetik dalga ışınması altında serbest elektronlar, bir plazma frekansında tutarlı bir şekilde salınım yapmak üzere harekete geçerler. Kuantize plazma osilasyonları plazmon olarak isimlendirilirler. Metal yüzeyini etkileyen bir elektromanyetik dalga belli bir nüfuz etme derinliğine sahiptir (Au için 50 nm'nin altında) ve sadece yüzeydeki elektronlar önemlidir. Elektronların bu kolektif osilasyonları yüzey plazmon polaritonları (SPPs) olarak adlandırılır fakat çoğunlukla yüzey plazmonları (SPs) olarak ifade edilir [25].

Rezonans olayı nanoparçacık boyutundan daha büyük bir dalga boyunda ışığa geldiğinde meydana gelir. Yüzey plazmon osilasyonu ile birlikte rezonanstaki ışık metaldeki serbest elektronların salınımına (osilasyonuna) neden olur. Absorpsiyon ve saçılma spektroskopisiyle rezonans olayı belirlenir ve şekil, boyut ve hem metal hem de etrafındaki malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bulunur. Yüzeyde meydana geldiği için bu olaya yüzey plazmon rezonans (SPR) denilmektedir [23]. Buna örnek olarak şekil 2.11'de ışıkla altın nanoparçacığın elektronları arasında meydana gelen etkileşim gösterilmiştir. Bu olayda, parçacık gelen ışığın dalga boyundan çok daha küçük olmalıdır. Gelen ışığın elektrik alanı, delokalize elektronların metal nanoparçacıktan uzakta bir doğrultuda yer değiştirmesiyle metal nanoparçacıkta bir elektrik dipole neden olur. Böylece bir kenarda net negatif bir yük oluşur. Negatif yükün karşısındaki kenar net pozitif bir yüke sahiptir [25].



Şekil 2.11: Bir elektromagnetik alan etkisi altında altın nanoparçacıktaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi [26].

Nanoparçacık çevresindeki malzemenin dielektrik sabitinin değişmesi, nanoparçacıkların yük yoğunluğunu sağlayarak yüzeyin değişebilmesi nedeniyle osilasyon frekansını etkileyecektir.

Çözününün değişmesi dielektrik sabitini değiştirir. Fakat kaplama malzemesi plazmon rezonansındaki kaymanın belirlenmesinde en önemli etkidir. Kimyasal olarak bağlı moleküller, yüzeydeki elektron yoğunluğunda meydana gelen değişimin gözlenmesiyle, yüzey plazmon absorpsiyon maksimumundaki kaymaya bağlı olarak tayin edilebilir. Bu durum altın nanoparçacıkların hassas sensörler olarak kullanılmasında en önemli esastır [23].

Işığın küresel metal nanoparçacıklarla etkileşimleri Mie teorisiyle tanımlanabilir. Teoriye göre kolloidal metal parçacıklar üzerine uygulanan ışığın bir kısmını absorbe edilir bir kısmı da saçılır.

Yüzey plazmon bandı (SPB) veya plazmon absorbansı olarak bilinen ışığın absorpsiyonu, absorpsiyon ve saçılmanın toplamıdır. Altın nanoparçacıklar, yüzey plazmon absorpsiyonları nedeniyle moleküllerin tayininde kolorimetrik sensör olarak kullanılmaktadır [27].

Altın nanoparçacıkların lokalize yüzey plazmon rezonansı, iletim bandındaki elektronlar ile elektromanyetik ışığa arasındaki etkileşimle elektronların toplamsal osilasyonuna neden olur. Bu da nanoparçacıkların optik özelliklerindeki değişiminden sorumludur [28].

Altın nanoparçacıklar, kolaylıkla polarize olabilen çok sayıda elektrona sahiptir ve elektronlarla ışığın etkileşimi sonucu 520 nm dalga boyu civarında yüzey plazmon absorpsiyonu meydana gelir [29]. Yüzey plazmon absorbansı şiddeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, eş

büyüküklü dağılımına, nanoparçacığı çevreleyen ortamın bileşimine ve nanoparçacıklar ile stabilize edici ligandlar arasındaki etkileşime bağıdır [30-31].

Parçacık boyutu, nanoparçacıkların optik özelliklerini değıştiren önemli faktördür. Parçacık boyutu arttığında plazmon band frekansı azalır veya daha uzun dalga boylarına kayma gözlenir [32]. Metal nanoparçacıkların etrafını saran ortamın kırılma indisi SPB'lerin frekansını etkiler. Çoğunlukla ortamın yüksek kırılma indisi düşük plazmon frekansı meydana gelir [30].

2.6.3. Nanoparçacıkların Agregasyonu

Metal nanoparçacıkların agregasyonu, plazmon absorpsiyonunda daha uzun dalgaboylarına kaymaya ve daha düşük plazmon frekansına neden olur. Altın nanoparçacıkların agregasyonu, hedef moleküllerin tayininde kullanılabilen altın nanoparçacıkların yüzey plazmonlarında kırmızıya kayma veya gözle görülebilecek kırmızı-mavi renk değışimine neden olur [33].

Altın nanoparçacıklar 520 nm civarında görünür bölgede geniş bir absorpsiyon bandı oluşturur. Yüzey plazmon bandı gelen ışığın elektromanyetik alanıyla ilişkili olarak nanoparçacıkların yüzeyindeki elektronların oluşturduğu titreşimden kaynaklanır.

Altın nanoparçacıkların fonksiyonel organik moleküllerle yüzey etkileşimi yüzey plazmon band frekansında (veya dalga boyunda) kaymalara neden olmaktadır [33].

AuNP'lere bağlanan moleküllerin analit molekülleriyle kısmen veya tamamen yer değıştirmesi sonucu yüzey potansiyeli düşer ve agregasyona sebep olur. Altın nanoparçacıkların optik özellikleri değışimden yararlanılarak kolorimetrik sensör uygulamaları gerçekleştirilmektedir.

Agregasyon şiddette bir azalmaya ve 520 nm'de karakteristik yüzey plazmon bandında kırmızıya kaymaya neden olur. Ayrıca agregasyon devam ederse 720 nm'de lokalize yüzey plazmon bandı gözlenir ve bu spektral değışimlerle çözeltilerdeki renk değışimi kırmızıdan maviye doğru kayar [33].

2.6.4 Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

Metal nanoparçacıkların hazırlanmasında bir indirgeyici ajan kullanılarak kimyasal indirgeme, elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme ve ısıtarak buharlaştırma gibi kimyasal ve fiziksel birçok teknik bulunmaktadır.

1951 yılında Turkevich tarafından ortaya konan, altın (III) türevlerinin indirgenmesiyle altın nanoparçacıkların hazırlanmasında en çok bilinen ve kullanılan klasik sentez yöntemlerinden biri, HAuCl_4 'ün sudaki çözeltisinin sitrat ile indirgenmesiyle oluşan küresel altın nanoparçacık sentez yöntemidir [34]. Bu yöntemle 20 nm civarında altın nanoparçacıklar hazırlanır ve kullanılan sitrat molekülleri, hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak rol oynar.

1973'de Frens, bu yöntemi geliştirerek kontrollü oluşum aracılığıyla istenilen boyutta (16-147 nm aralığında) altın nanoparçacıklar hazırlamak amacıyla indirgeyici/stabilize edici ajanların oranlarının (trisodyum sitratın altın türevlerine oranının) değiştirildiği bir yöntem önermiştir [35].

1994 yılında Brust-Schiffrin geliştirdiği yöntemle göre; dar bir boyut dağılımında çok küçük nanoparçacıklar (1-5 nm) sentezlenmiştir [36].

Bu yöntemle sentezde, altın tuzu uygun bir yüzey aktif bir madde kullanılarak organik faza alınır ve sulu faza sodyum borhidrür ilave edilir. Sodyum borhidrür bu sentezde indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Parçacık boyutunu ve dağılımını altının yüzey aktif maddeye oranı ve reaksiyon sıcaklığı kontrol eder [37].

2.6.5 Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Nanoparçacıkların karakterizasyonu genellikle boyutları, şekilleri, yüzey alanları ve dağılımlarına göre yapılabilmektedir [38]. Nanoparçacıkların karakterize edilmesinde kullanılan bazı teknikler şunlardır: UV-görünür bölge spektrofotometresi, taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), küçük açı X-ışını saçılması (SAXS), lazer desorpsiyon-iyonizasyon kütle spektrometresi (LDI-MS), dinamik ışık saçılımı (DLS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), toz difraksiyonu (X-ışını kırınımı) (XRD) ve dağılımlı spektroskopi (EDS) [38-39].

En yaygın karakterizasyon tekniği nanoparçacık grntsnn oluşturan yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisidir (HRTEM). Parçacığın boyutlarını ise taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), küçük açı X-ışını saçılması (SAXS), lazer desorpsiyon-iyonizasyon kütle spektrometrisi (LDI-MS) ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleri ile tespit edilebilmektedir [39].

300-800 nm dalgaboylarında ışık kullanılarak UV-görünür bölge spektroskopisi ile 2-100 nm boyut aralığındaki çeşitli metal nanoparçacıkların karakterize edilmesi sağlanır [40]. Altın nanoparçacıkların ise genellikle 500-550 nm aralığındaki dalga boylarında spektrofotometrik absorpsiyon ölçümleri alınır [41].

2.3.6 Kolorimetrik Sensör Olarak Altın Nanoparçacıklar

Sensörler rnek içinde tayin edilmek istenen analitin konsantrasyonunu veya aktivitesini ölçmeye yarayan sistemlerdir. Kimyasal ilgi, araştırılan sistemin fiziksel özelliklerinden ya da analitten kaynaklanan kimyasal reaksiyondan elde edilir [42].

Optik kimyasal sensörler düşük maliyeti, minyatürize edilebilirliği ve mkemm el esnekliği sayesinde otuz yıldan fazla süredir kullanılmaktadır. Genellikle bu optik kimyasal sensörler çeşitli reaktiflerin uygun membranlarına tutturulması ile oluşturulmaktadır. Günümüzde kullanılan mevcut sensörlerde renk oluşumu immobilize ligand ile metal arasındaki reaksiyondan sağlanmaktadır [43].

Kolorimetrik optik sensörler genellikle, analit için seçici olan uygun bir matriks üzerinde tutturulmuş durumda bulunan reaktif ile analitin reaksiyonu sonucunda meydana gelen renk değişimine bağlı olarak geliştirilmektedir.

Optik sensörlerde kovalent olarak bağlanma, reçine ile elektrostatik etkileşme, PVC (polivinil klorür) membranlarına dahil edilme ve nasyon filmler tarafından yakalama gibi yöntemler kullanılarak reaktif uygun bir matriks üzerine tutturulur [44].

Kolorimetrik sensörlerden en önemlisi olan altın nanoparçacıklar, yüzey absorpsiyon katsayıları nedeniyle kullanılmaktadırlar. Yüzey plazmon piklerinin çevresel değişimlere olan hassasiyeti sebebiyle altın yüzeyinde bağlayıcı malzemenin optik olarak tayini sağlanır.

Böylece bir optik sensörün hassasiyeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, yapısına ve nanoparçacıkları çevreleyen ortama bağlıdır [33].



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada kimyasal maddelerin tartılmasında Shimadzu AUX3-20 marka hassas terazi, çözeltilerin hazırlanmasında Merck Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su cihazı ve Brand marka 100-1000 µL'lik mikropipet kullanılmıştır. Çözeltilerin homojen olması için DAIHAN marka Wiseclean model ultrasonik banyo kullanılmıştır. Altın nanoparçacıkların sentezlenmesi aşamasında Mettler Toledo Seven Compact pH metre ve IKA ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Altın nanoparçacıkların modifikasyonu sırasında Wisd marka WSB-18 model su banyosu kullanılmıştır. ADN'yi bozundurmak için UVP marka Blak-Ray B-100AP model 365 nm dalga boylu UV lambası kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri ve spektrumlar Hellma kuartz küvetlerde Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometrede alınmıştır.

3.2 KULLANILAN KİMYASALLAR

ADN ve diğer patlayıcı maddelerin çözeltilerinin hazırlanması için HPLC saflıkta Sigma-Aldrich marka aseton kullanılmıştır. Sentezlenen altın nanopartikülün modifikasyonu için 4-aminotiyofenol, Merck marka HPLC saflıkta etanol ile çözülmüştür. Kullanılan naftil etilen diamin dihidroklorür Fluka marka, altın nanopartikül sentezlenmesinde kullanılan sodyum sitrat dihidrat (sitrat) Merck marka ve kullanılan Altın (III) klorür çözeltisi (HAuCl₄) Sigma-Aldrich markadır. Altın nanopartikülün modifiye edilmesinde kullanılan 4-aminotiyofenol (4-ATP) (sentez saflığında) Merck'den tedarik edilmiştir.

ADN'nin bozundurulmasında kullanılan NaOH Riedel-de Haen marka, ADN bozundurulduktan sonra kullanılan HCl ve H₃PO₄ çözeltilerinin markası sırasıyla Merck ve Sigma-Aldrich'tir. Çalışmada kullanılan ADN tarafımızdan potasyum ve amonyum sülfamatın nitrolanması ile sentezlenmiştir [14]. TNT, RDX, HMX ve PETN Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'ndan (MKEK) temin edilmiştir.

3.3. KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİ

RTC marka kumlu toprak (Clean Sandy Soil) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.4. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Spektrofotometrik ve yöntemler için kullanılan ADN çözeltisi 400 mg L^{-1} konsantrasyonundaki stok çözeltisinden 5, 10, 15, 30 ve 40 mg L^{-1} 'ye seyreltilerek hazırlanmış ve $+4^\circ \text{ C}$ 'de saklanmıştır. Griess yönteminde 400 mg L^{-1} 'den 5, 10, 15, 30 ve 40 mg L^{-1} 'e seyreltirken su kullanılmış; 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP-NED yönteminde 2:3 oranında aseton-su ortamında çalışılmıştır.

3.4.1. ADN'den NO_2^- iyonu oluşumu ve nitrit iyonunun Griess reaktifiyle tayininde kullanılan çözeltiler

ADN'yi bozundurmak için ultra saf su ile 5 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.

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

Griess reaktifini ADN'ye uygulamadan önce ortamı asitlendirmek için kullanılan HCl çözeltisi ultra saf suda 5 M olarak hazırlanmıştır.

3.4.2. ADN'den NO_2^- iyonu oluşumu ve nitrit iyonunun AuNP-4ATP+NED reaktifiyle Tayininde kullanılan çözeltiler

ADN'nin bozundurulması: ADN'yi bozundurmak için ultra saf su ile hazırlanmış 5 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

AuNP sentezlenmesi: Altın nanopartikül AuNP sentezinde kullanılan HAuCl_4 çözeltisi % 0,002 (v/v) derişiminde olacak şekilde % 17'lik HAuCl_4 çözeltisinden ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. % 0,002'lik $\text{pH}=4$ 'te HAuCl_4 (50 mL) 250 mL'lik balona konur ve 15 dakika geri soğutucu altında kaynatılır. 15 dakika sonra % 1'lik (w/v) trisodyum sitrat çözeltisinden 0,5 mL eklenir. Çözelti 15 dakika daha kaynatılır. Rengi şarap kırmızısına dönen altın nanopartikül çözeltisi oda sıcaklığında soğumaya bırakılır.

AuNP'nin 4-ATP ile modifiye edilişi: Soğumuş olan AuNP çözeltisinin pH'ı 3'e ayarlanıp 4-ATP (4-amino tiyofenol) ile modifiye edilmiştir. Çünkü; pH=3'te 4-ATP'deki tiyol grupları AuNP yüzeyine maksimum ilgi gösterir. Asidik AuNP çözeltisi 10 mM etil alkolde çözünmüş 4-ATP çözeltisi ile hacimsel olarak 8:1 oranında karıştırılıp 60° C'lik su banyosunda 3 saat boyunca 150 rpm'de çalkalanmak suretiyle modifiye edilir. Çözelti daha sonra oda koşullarında dengelenmesi için 48 saat boyunca bekletilmiştir. Bu işlemlerden sonra, 4-ATP-AuNP kantitatif analizler için iki gün boyunca kullanılabilir.

4-ATP ile modifiye edilmiş Altın nanopartüküllerin uygulanmasında kullanılan çözeltiler: 1 M olarak hazırlanmış 1 mL HCl çözeltisi, % 10'luk H₃PO₄ çözeltisi ve 20 mM NED (naftil etilen diamin) çözeltisi kullanılmıştır.

3.5 GELİŞTİRİLEN YÖNTEMİN UYGULANMASI

Bu tez kapsamında ADN'nin tayini için yapılan çalışmaları iki ayrı kısımda değerlendirmek mümkündür:

1. ADN'den NO₂⁻ iyonu oluşturma ve bu iyonu Griess reaktifi ile tayin etme

–Yöntemin uygulanması

2. ADN'den NO₂⁻ iyonu oluşturma ve 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikül ile tayin etme

– Yöntemin uygulanması

– Yöntemin ADN ile karıştırılan patlayıcılara (TNT, PETN, HMX, RDX, Tetril) uygulanması

– İnterfere edici (girişim yapıcı) iyonların yönleme etkisinin incelenmesi

– Toprak örneğine yöntemin uygulanması

3.5.1 ADN'den NO₂⁻ iyonu oluşturma ve NO₂⁻ iyonunun Griess reaktifi ile tayini

ADN'in bazik hidrolizi: Öncelikle 400 mg L⁻¹'lik ADN stok çözeltisinden su ile 5, 10, 15, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹'e seyreltilmiş ADN çözeltileri hazırlanır. Sonrasında bu örneklerinden 1'er mL alınarak 25 mL'lik behere konuldu ve üzerine 0,5 mL 5 M NaOH çözeltisi eklendi. Elde edilen karışım 365 nm dalga boylu UV ışığına maruz bırakıldı.

Bazik hidroliz edilmiş ADN'ye Griess reaktifinin uygulanması:

Bazik hidrolize uğratılmış ADN çözeltisi 10 mL'ye tamamlanarak içinden 2 ml alınıp deney tüpüne kondu. Ortamı asitlendirmek için üzerine 5 M 0,4 mL HCl katıldı. Son aşama olarak taze hazırlanan Griess reaktifinden deney tüpünün üzerine 1 mL eklenerek absorbands ölçümü yapıldı.

3.5.2. ADN'den NO₂⁻ iyonu oluşturma ve 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikül ile tayin etme

3.5.2.1. Yöntemin uygulanması

ADN'in bazik hidrolizi: Öncelikle 400 mg L⁻¹'lik ADN stok çözeltisinden su ile 5, 10, 15, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹'e seyreltilmiş ADN çözeltileri hazırlanır. Sonrasında bu örneklerinden 1'er mL alınarak 25 mL'lik behere konuldu ve üzerine 0,5 mL 10⁻³ M NaOH çözeltisi eklendi. Elde edilen karışım 365 nm dalga boylu UV ışığına maruz bırakıldı.

Bazik hidroliz edilmiş ADN'ye 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikülün uygulanması:

Bazik hidrolize maruz bırakılmış (1,5 mL) ADN çözeltisi balonjojede 5 mL'ye tamamlandı. 5 mL'lik çözeltiden 2 mL alınıp ortamı asitlendirmek için üzerine 1 mL 1M HCl kondu. Sonra sırasıyla üzerine 2 mL modifiye edilmiş AuNP çözeltisi, 1 mL % 10'luk H₃PO₄ ve 0,5 mL 20 mM NED (naftil etilen diamin) çözeltisi katıldı. Ortama NED katılmasıyla birlikte karışımın renginin mora döndüğü gözlemlendi. Çözelti 30 dakika bekletilip 562 nm'de okuma yapıldı.

3.5.2.2. ADN Tayini için Geliştirilen Yöntemin Patlayıcı Karışımlarına Uygulanması

2:3 Aseton-su ortamında 1'er mL 20 mg L⁻¹ ADN ve 100 mg L⁻¹ RDX, HMX, TNT, PETN içeren karışım çözeltilerine 0,5 mL 10⁻³ M NaOH çözeltisi eklenerek 365 nm dalga boylu UV ışığı altında 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu işlem aynı zamanda 20 mg L⁻¹ ADN'nin yanında kütlege 50 kat olacak şekilde 1000 mg L⁻¹ RDX, HMX, TNT, PETN'a uygulanmıştır. Bazik hidroliz işleminden sonra herbir çözelti balonjojede 5 mL'ye tamamlanmış ve bu çözeltilere 3.5.2.1'de tanımlanan tayin yöntemi uygulanmıştır. Sonuç olarak modifiye nanoparçacıklar içeren çözeltilerin absorbandsları 562 nm dalgaboyunda ölçülmüştür.

3.5.2.3. *AuNP+NED Yönteminin Farklı Derişimlerdeki Tetril çözeltilerine Uygulanması*

% 100 Asetonda çözünmüş tetril stok çözeltilisinden 2:3 aseton-su oranında çözünmüş 150, 200, 250, 400, 500 ve 100 mg L⁻¹ derişiminde tetril çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin herbirinden 1'er mL alınıp 25 mL'lik behere konmuş ve 10⁻³ M 0,5 mL NaOH çözeltilisinden üzerinde damlatılıp 10 dakika boyunca 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen hidrolizat 5 mL'ye tamamlandıktan sonra hidrolizata 4-ATP-AuNP+NED işlemi uygulanmıştır.

Bu işlemin uygulanışı ise şu şekildedir:

5 mL'ye tamamlanan hidrolizat çözeltilisinden deney tüpüne 2 mL alınıp üzerine 1 M 1 mL HCl çözeltisi eklenir. Ardından sentezlenip 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP çözeltilisinden 2 mL ve %10'luk H₃PO₄'den 1 mL ilave edilir. Ve son olarak 20 mM NED (naftil etilendiamin) çözeltilisinden 0,5 mL katılır. Bu işlemlerin ardından yarım saat beklenip UV spektrofotometresinde absorbans ölçümü yapıldı.

3.5.2.4. *ADN Tayini için Geliştirilen Sensörün ADN-Tetril Karışım Çözeltilerine Uygulanması*

20 mg L⁻¹ konsantrasyonda ADN yanında kütlece 1:1, 1:5, 1:50 oranında tetril içerecek şekilde ADN-tetril karışım çözeltileri hazırlanarak geliştirilen 3.5.2.1'de tanımlanan tayin yöntemi uygulanarak 562 nm'de absorbans ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak tetrilin ADN analizine girişim etkisi araştırılmıştır.

3.5.2.5. *İnterfere edici iyonların yöntem etkisinin incelenmesi*

20 mg L⁻¹ ADN yanında 100 kat derişiminde olacak şekilde K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Mg²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ anyon ve katyonlarına bakıldı. İkili ADN ve iyon karışımları hazırlanarak hazırlanan çözeltilere geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Elde edilen absorbanslar ile tek başına ADN tayininden elde edilen absorbanslar kıyaslanmıştır. % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan çözeltiler yine 2:3 oranında aseton-su karışımında hazırlanmıştır.

3.5.2.6. Geliştirilen Yöntemin Toprak Örneğine Uygulanma Prosedürü

RTC marka kumlu toprak 2 gram tartılmış ve 2,5 mL 2000 mg L⁻¹ ADN çözeltisi ilave edilip iyice homojenize edilmiştir. Daha sonra toprak örneği kuruyana kadar oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kuruyan örnek son hacmi 25 mL olacak şekilde mavi bantlı süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Topraktan elde edilen ADN örneği on kat seyreltikten sonra örneğe hem 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikül yöntemi hemde kıyas yöntemi uygulanmıştır.

3.6. ADN'nin Grafenle Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrod İle Voltametrik Tayini

3.6.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Kullanılan Elektrodun Hazırlanması: Grafen oksit grafit tozundan humers metoduna göre sentezlendi [18]. 0,025 mg grafen oksit tartılıp 25 mL 0,05 M Na₂HPO₄ çözeltisinde çözünmesi için 10 dakika boyunca karıştırıldı ve çözeltilen 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Elektrodun kaplama aralığı: 0,6 V ve -1,5 V arasındadır.

ADN çözeltilerinin hazırlanması: Bu çalışmada kullanılan ADN çözeltileri 2000 mg L⁻¹ suda hazırlanmış ADN stok çözeltisinden 10, 20, 40, 60, 80 mg L⁻¹'ye 0,1 M pH'ı 2,5 olan fosfat tamponu ile seyreltilmiştir. Ayrıca 3.5.2.5'de anlatıldığı gibi topraktan ekstrakte edilen 20 mg L⁻¹ ADN örneklerine aynı işlem uygulanmıştır.

Yukarıda açıklanan şekilde çözeltiler hazırlanıp ADN örneklerinden elde edilen akım değerleri ile çalışma konsantrasyonları arasında çalışma grafiği hazırlanmıştır. Geliştirilen yöntem (3.5.2'de açıklanan yöntem) ile literatürde mevcut voltametrik yöntemin kıyaslanmıştır. Geliştirilen yöntemin mevcut voltametrik yöntemle kıyaslanması için topraktan ekstrakte edilmiş 20 mg L⁻¹ ADN kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar f- ve t- testlerinin uygulanması için kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNLERİN OPTİMİZASYONU

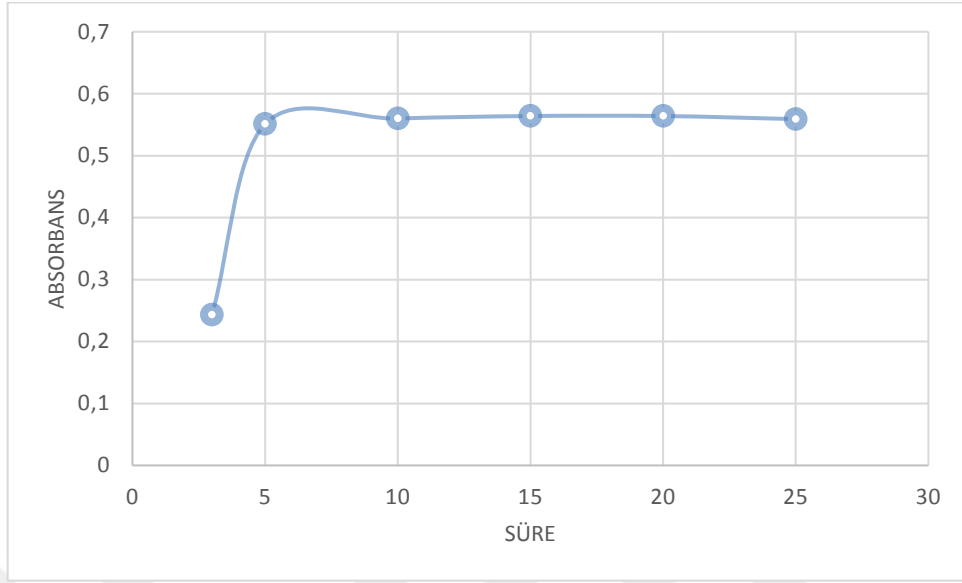
4.1.1. Griess Yönteminin Optimizasyonu

Ön deneme olarak suda çözülmüş 400 mg L^{-1} konsantrasyonunda ADN çözeltilisinden 2 mL alınarak behere konulup üzerine 5 M konsantrasyonunda 1 mL NaOH eklendi. Bu işlemin ardından kapalı ortamda 20 dakika boyunca 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakıldı. UV ışığı altında bekletilen bazik çözeltiden 0,5 mL alınarak 5 M 0,4 mL HCl ile nötralleştirilmesinin ardından çözeltiye Griess uygulandı. Griess uygulanan çözeltilinin rengi pembeye dönmesiyle ADN'nin nitrit gruplarına parçalandığı anlaşılmış oldu. UV'de okuma yapıldı. Absorbans çok yüksek olduğu için yöntem 1 mL 40 mg L^{-1} derişiminde ADN'e 5 M 0,5 mL NaOH katılarak UV radyasyonu sonrası 1,5 mL hidrolizat çözeltilisinin 5 mL'ye tamamlanıp üzerine 1 mL Griess reaktifi uygulanması şeklinde geliştirildi.

Aynı işlemler NaOH'i kattıktan sonra UV ışıksız ortamda bekletmeksizin yapıldı. Griess uygulanıp absorbans ölçümü yapıldığında görünür alanda bir sonuç elde edilemedi. ADN'nin nitrit iyonlarına parçalanması için 365 nm UV ışık altında bekletmenin gerekli olduğu sonucuna varıldı.

NaOH'in ADN'nin NO_2^- gruplarına parçalanması üzerine etkisini incelemek için ADN çözeltilisi aynı koşullar altında NaOH katmadan 365 nm UV ışığı altında 10 dakika boyunca bekletilip spektrumu alındı. Görünür bölgede absorbans değeri baz katılan değerlerine göre oldukça düşüktü.

ADN'in hidroliz süresinin absorbanslar üzerinde etkisini incelemek için ADN UV ışığına 3, 5, 10, 15, 20 ve 25 dakika boyunca maruz bırakılmıştır. 10. Dakikadan sonra absorbans şiddetinin artmadığı görüldüğü için UV ışığı altında bazik hidrolizle bozundurulma işleminin 10 dakika olması gerektiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.1: ADN'den nitrit iyonu oluşumunda UV ışık altında bekletme süresinin incelenmesi.

5, 10, 15, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹ ADN çözeltilerinden 1'er mL alınarak küçük bir behere konulmuş üzerine 5 M NaOH çözeltisinden 0,5 mL eklenerek 10 dakika boyunca 365 nm dalga boylu UV radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Ardından bu çözeltilerin her biri balonjojede 10 mL'ye tamamlanıp içinden 2 mL alınıp 0,4 mL HCl eklenmek suretiyle 2 mL Griess reaktifi ile muamele edilmiştir. Bu işlemin ardından çözeltilerin UV spektrumu alınmıştır.

4.1.2. Griess Yöntemi İle Elde Edilen Sonuçlar

0,31-2,5 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki ADN çözeltileri için çalışma doğruları oluşturmada kullanılan absorbans değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı konsantrasyonlardaki ADN'lerin UV ışığı altında kalevi hidrolize uğrattılıp Griess uygulandıktan sonra çalışma grafiği oluşturmak için elde edilen absorbens değerleri.

ADN başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Absorbans (540 nm)
5	0,31	0,107
10	0,62	0,245
15	0,94	0,409
20	1,25	0,513
30	1,88	0,835
40	2,50	1,132

Elde edilen absorbens değerleri ile konsantrasyonlar arasında oluşturulan çalışma doğrusunun denklemi şu şekilde yazılır:

$$A = 4,674 \times 10^{-1} C_{ADN} - 4,41 \times 10^{-2} \quad (r=0,9992)$$

C_{ADN} = ADN çözeltilisinin yöntem uygulandıktan sonraki mg L⁻¹ cinsinden son konsantrasyonunu ifade eder.

Verilen doğru denkleminin son konsantrasyonları 0,31 – 2,50 mg L⁻¹ aralığındadır.

Verilen doğru denkleminin son konsantrasyonları 0,31 – 2,5 mg L⁻¹ aralığındadır.

Molar absorplama katsayısı ise $\epsilon = 5,51 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\text{LOD} = 0,08 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{LOQ} = 0,27 \text{ mg L}^{-1}$$

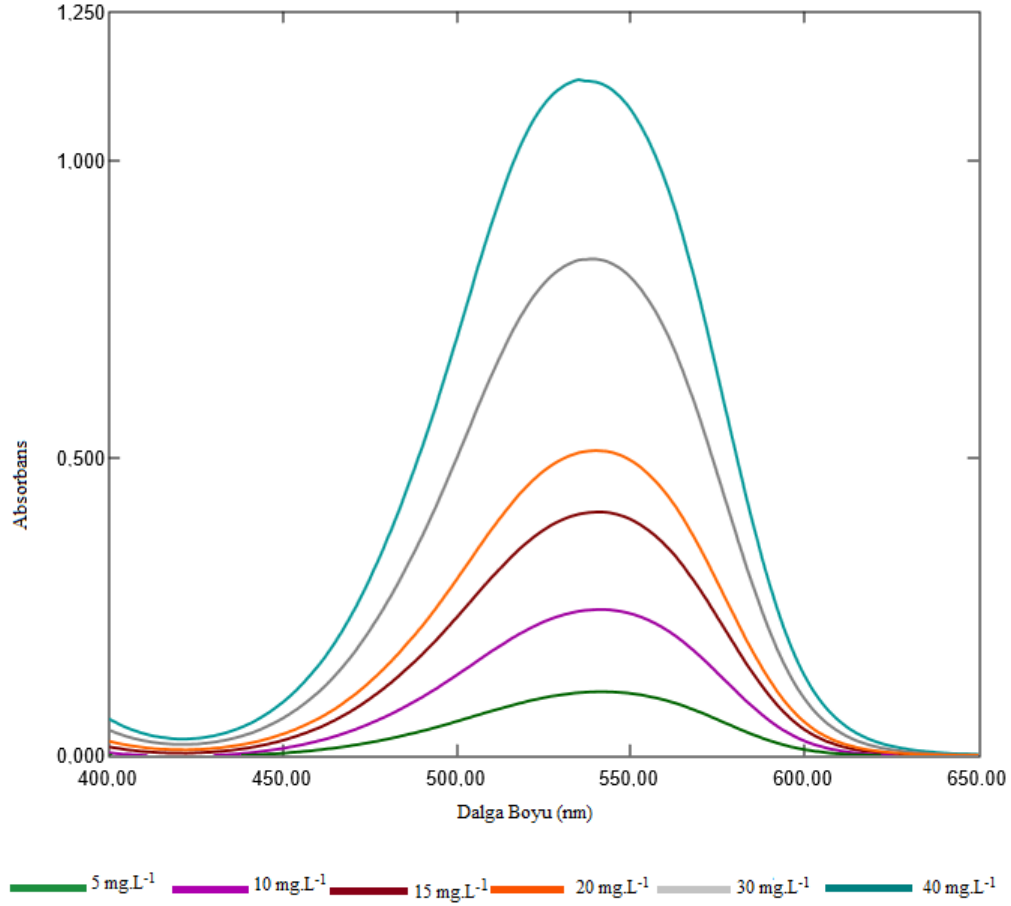
Doğru denklemi $A = mC + n$ ve

A= Absorbans, m= eğim, n= kayım olmak üzere;

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

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

Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için gün içi beş farklı örneğin ve beş ayrı günde yöntem uygulanıp absorbens ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi (%RSD) = 0,85 ve günler arası (% RSD) = 1,80'dir.



Şekil 4.2: Farklı derişimlerdeki ADN örneklerine UV ışığı altında kalevi hidroliz ve Griess reaktifi uygulandıktan sonra elde edilen spektrumlar.

4.1.3. 4-ATP İle Modifiye Edilmiş Altın Nanopartikül Yönteminin Optimizasyonu

Öncelikle sulu ortamda UV ışığı altında 10 dakika boyunca NaOH hidrolizi ile ADN kalibrasyonu yapılmıştır. Ana stok çözeltisinden seyreltilerek 5, 10, 15, 20, 30 ve 40 mg L⁻¹ derişiminde ADN çözeltileri kullanılmıştır.

ADN'nin patlayıcı karışımlarında (ADN:RDX, ADN:TNT, ADN:HMX, ADN:PETN, ADN:tetrit) absorbansına bakma ihtiyacı duyulduğundan dolayı su ile karıştırılarak kullanılacak organik solvent denemeleri yapılmıştır. Çünkü ADN'nin organik çözücülerde çözünürlüğü yok denebilecek kadar düşüktür. Öncelikle çeşitli oranlarda asetonitril-su karışımları denenmiştir. Fakat ADN'nin çözünürlüğünü sağlayan asetonitril-su oranlarında diğer patlayıcıların çözünmediği görülmüştür. Bu yüzden çözücü değiştirilerek çeşitli oranlarda

aseton-su karışımları denenerek en uygun çözücü karışımının 2:3 oranında aseton-su karışımı olduğuna karar verilmiştir. 2:3 aseton-su oranında hem ADN hemde TNT, RDX, HMX, PETN ve tetril çözünmektedir.

Geliştirilen yöntem nitramin ve nitroaromatik türü patlayıcıların cevap vermemesi için kullanılan NaOH konsantrasyonu 5 M'dan 10^{-3} M'a düşürülmüştür.

4.1.4. Sulu Ortamda ADN'ye 4-ATP ile Modifiye Edilmiş AuNP'nin Uygulanması ile Elde Edilen Sonuçlar

5-40 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında hazırlanmış ADN çözeltilerinin UV ışığı altında bozundurulup bu çözeltilere 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen absorbens değerleri tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Farklı konsantrasyonlardaki ADN'lerin UV ışığı altında kalevi hidrolize uğratılıp nitrit tayini için 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP uygulandıktan sonra çalışma grafiği oluşturmak için elde edilen absorbens değerleri.

ADN başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Absorbans (562 nm)
5	0,31	0,050
10	0,62	0,191
15	0,92	0,333
20	1,23	0,447
30	1,85	0,731
40	2,46	0,998

Elde edilen absorbens değerleriyle konsantrasyonlar arasında oluşturulan çalışma doğrusunun denklemi aşağıda ifade edilmiştir:

$$A = 4,39 \times 10^{-1} C_{ADN} - 8,25 \times 10^{-2} \text{ şeklindedir. (} r = 0,9997 \text{)}$$

C_{ADN} = ADN örneğinin metod uygulandıktan sonraki son konsantrasyon değerini mg L⁻¹ cinsinden ifade eder.

Verilen doğru denkleminin son konsantrasyonları 0,31 – 2,46 mg L⁻¹ aralığındadır.

$$\text{Molar absorplama katsayısı ise } \epsilon = 4,91 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\text{LOD} = 0,092 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{LOQ} = 0,307 \text{ mg L}^{-1}$$

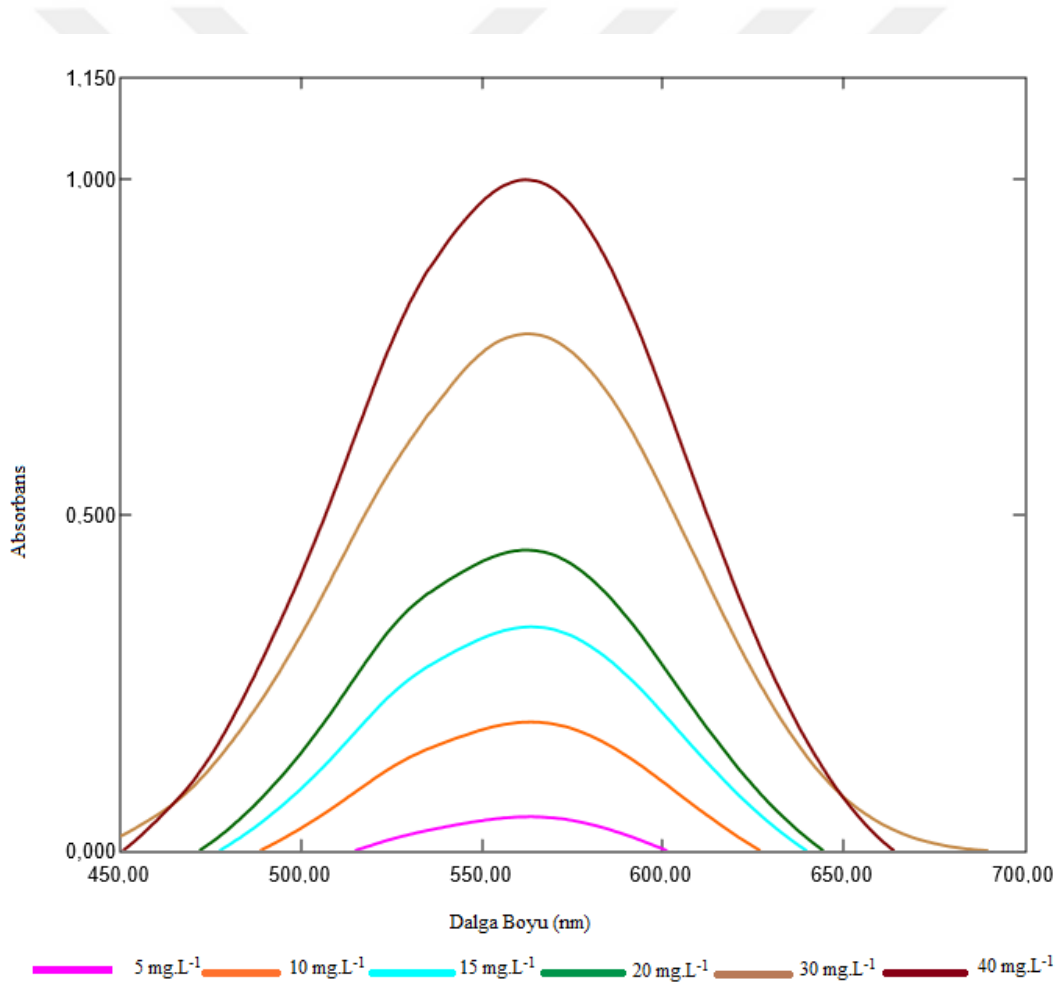
Doğru denklemi $A = mC + n$ ve

A = Absorbans, m = eğim, n = kayım olmak üzere;

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

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

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



Şekil 4.3: Farklı derişimlerdeki suda çözülmüş ADN örneklerine UV ışığı altında bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar.

4.1.5. 2:3 Aseton-Sulu Ortamda 4-ATP-AuNP ile Elde Edilen Sonuçlar

5-40 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki 2:3 aseton-su ortamında hazırlanmış ADN çözeltileri için çalışma doğruları hazırlanmada kullanılan absorbens değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: Herbiri 2:3 aseton-su ortamında hazırlanmış ADN çözeltilerinin UV ışığı altında bazik hidrolize uğratılıp daha sonra bu çözeltilere 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen absorbensler.

ADN başlangıç konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Absorbans (560 nm)
5	0,31	0,160
10	0,62	0,303
15	0,92	0,339
20	1,23	0,466
30	1,85	0,638
40	2,46	0,859

Elde edilen absorbens değerleriyle konsantrasyonlar arasında oluşturulan çalışma doğrusunun denklemi aşağıda yazılmıştır:

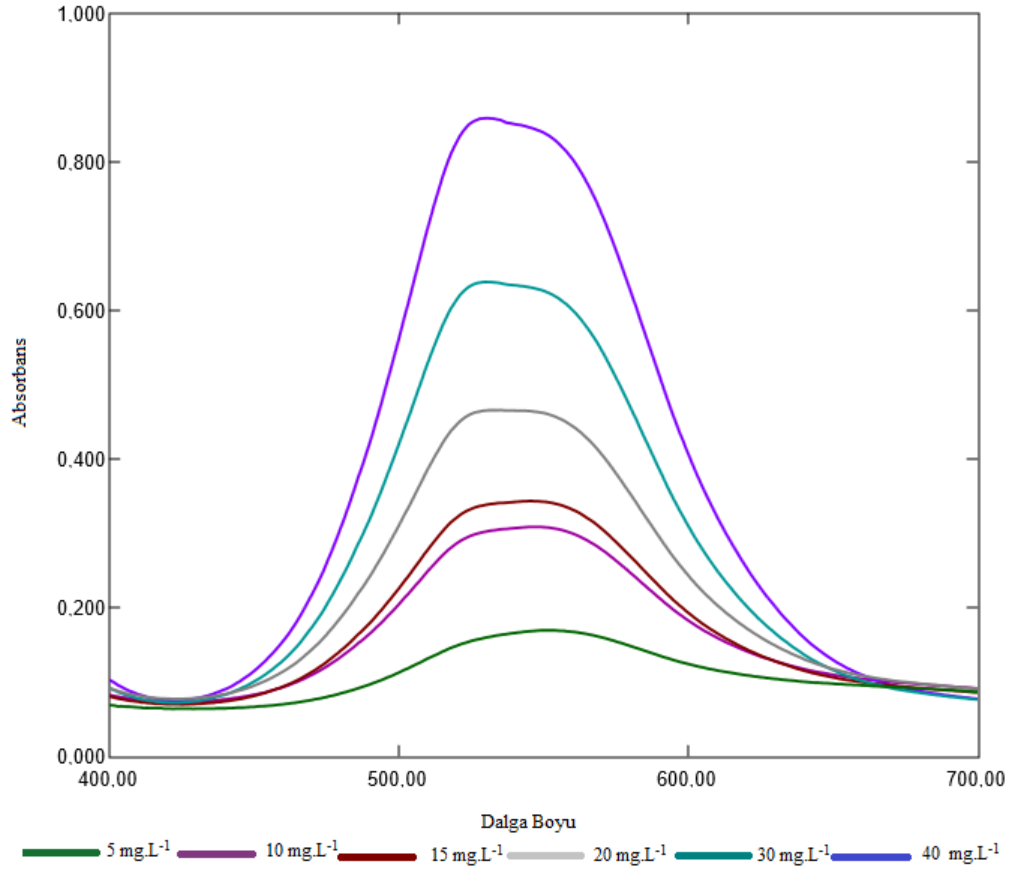
$$A = 3,146 \times 10^{-1} C_{ADN} + 7,34 \times 10^{-2} \quad (r = 0,9963)$$

C_{ADN} : ADN çözeltilisinin son konsantrasyonudur.

Verilen doğru denkleminin konsantrasyon aralığı 0,31–2,46 mg.L⁻¹’dir.

Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için gün içi beş farklı örneğin ve beş farklı günde yöntem uygulanıp absorbens ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % rölatif standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi % RSD 4,95 ve günler arası % RSD 5 olarak hesaplanmıştır.

Bu yöntemle elde edilen spektrumlar şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı derişimlerde 2:3 aseton-su ortamında hazırlanan ADN çözeltilerine UV ışığı altında bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP yönteminin uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar.

4.1.6. ADN ile Oluşturulan İkili Patlayıcı Karışım Sonuçları

20 mg L⁻¹ ADN ile kütlece 5 kat ve 50 kat olacak şekilde karıştırılmış HMX, RDX, TNT ve PETN karışımlarının absorbansına bakılmış ve elde edilen geri kazanımlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.4: ADN'nin 2'li patlayıcı karışımlarının analiziyle elde edilen absorbanlar ve % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı	Kütle Oranı	% Geri Kazanım
20 mg L ⁻¹ ADN	-	-
20 mgL ⁻¹ ADN+100 mg L ⁻¹ RDX	1:5	94
20 mgL ⁻¹ ADN+1000 mg L ⁻¹ RDX	1:50	89
20 mgL ⁻¹ ADN+100 mg L ⁻¹ HMX	1:5	99
20 mgL ⁻¹ ADN+1000 mg L ⁻¹ HMX	1:50	103
20 mgL ⁻¹ ADN+100mg L ⁻¹ PETN	1:5	105
20 mgL ⁻¹ ADN+1000 mg L ⁻¹ PETN	1:50	107
20 mgL ⁻¹ ADN+100mg L ⁻¹ TNT	1:5	108
20 mgL ⁻¹ ADN+1000 mg L ⁻¹ TNT	1:50	54

ADN yanında TNT'nin ortamda 50 kat bulunması durumunda ADN tayinine bozucu etki yarattığı görülmektedir. Bu etkiyi ortadan kaldırmak üzere ADN-TNT karışımı baz+UV etkisine maruz bırakılmadan evvel TNT'nin ortamdan solvent ekstraksiyonu ile organik faza çekilmesi sağlanmıştır. Bunu gerçekleştirmek üzere 1:50 kütle oranına sahip ADN-TNT karışımından 0,5 mL örnek alınarak 0,5 mL 1,25 M NaOH katılarak karışımdaki TNT'den Meisenheimer anyonu oluşturulmuş ve renkli anyon 1,5 mL $7,5 \times 10^{-3}$ M Cetil pridinyum bromür varlığında 3 mL'lik IBMK fazına ekstrakte edilmiştir. Sulu fazdan TNT bu şekilde organik faza çekildikten sonra sulu faz 2,5 mL tamamlanmış ve içinden 2 mL alınarak ADN için geliştirilen bazik UV hidrolizi+ AuNP-4ATP yöntemi daha evvel tanımlandığı şekilde uygulanmıştır. Bu uygulama sayesinde ADN TNT'den ayrıldıktan sonra sulu fazda % 99 verimle tayin edilebilmektedir.

4.1.7. AuNP+NED Yönteminin Farklı Derişimlerdeki Tettil çözeltilerine Uygulanması ile Elde Edilen sonuçlar

150-1000 mg L⁻¹ derişim aralığında hazırlanan tettil çözeltilerine UV ışığı altında 10 dakika boyunca bazik hidroliz ve 4-ATP-AuNP+NED yöntemi uygulandıktan sonra 418 nm’de tettil’e özgül absorpsanlar görülmüştür. Ve verilen derişimler aralığında elde edilen tettil absorpsanlarından çalışma doğruları oluşturulmuştur. Elde edilen absorpsan ve derişimlerden tablo 4.5 oluşturulmuştur.

Tablo 4.5: Herbiri 2:3 aseton-su ortamında hazırlanmış farklı derişimdeki tettil çözeltilerinin UV ışığı altında bazik hidrolize uğratılıp daha sonra bu çözeltilere 4-ATP-AuNP uygulanmasıyla elde edilen absorpsanlar.

Tettil'in başlangıç derişimi (mg L ⁻¹)	Tettil'in son çözeltili derişimi (mg L ⁻¹)	Absorpsan (418 nm)
150	9,23	0,202
200	12,31	0,225
250	15,38	0,264
400	24,61	0,377
500	30,77	0,442
1000	61,54	0,800

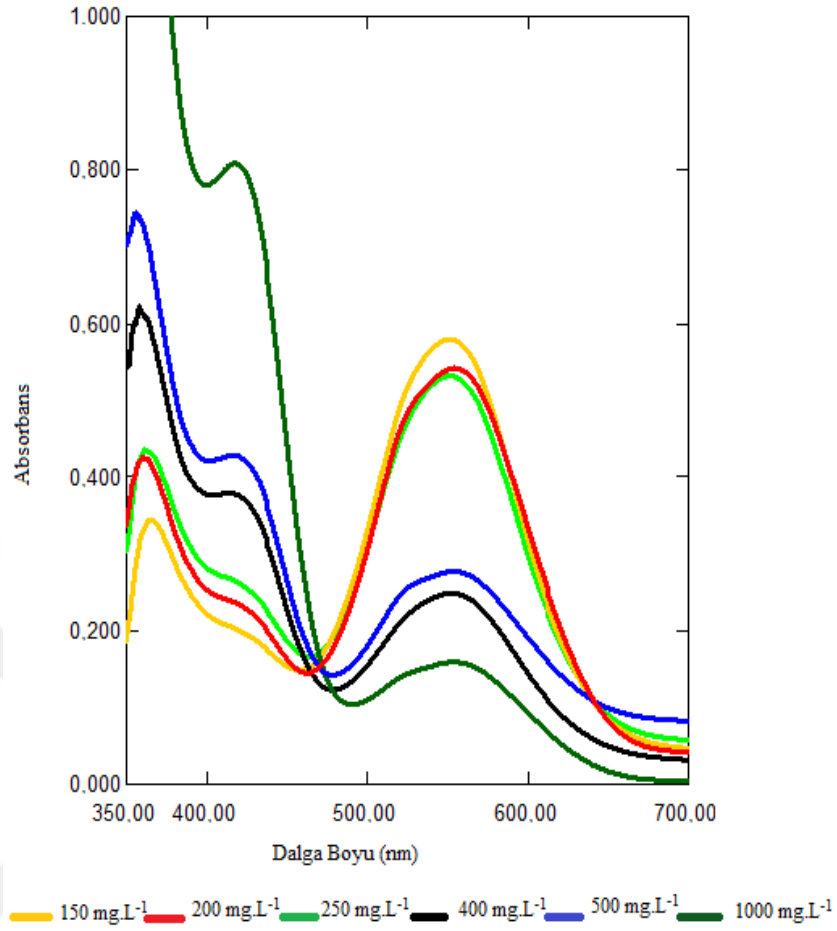
Elde edilen absorpsan değerleriyle konsantrasyonlar arasında oluşturulan çalışma doğrusunun denklemi aşağıda yazılmıştır:

$$A = 1,16 \times 10^{-2} C_{\text{tettil}} + 8,8 \times 10^{-2} \quad (r = 0,9996)$$

C_{tettil} : Tettil çözeltilisinin son konsantrasyonudur.

Verilen doğru denkleminin konsantrasyon aralığı: 9,23-61,54 mg L⁻¹’dir.

Molar absorpsiyon katsayısı $\epsilon = 4,4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Şekil 4.5: Farklı derişimlerde 2:3 aseton-su ortamında hazırlanan tetril çözeltilerine UV ışığı altında bazık hidroliz ve 4-ATP-AuNP yönteminin uygulanmasıyla elde edilen spektrumlar.

4.1.8. ADN Tayinine Tetril Etkisinin İncelenmesi

20 mg L⁻¹ ADN yanında kütlece 1:1, 1:5, 1:50 oranında tetril içeren karışım çözeltilerinden elde edilen sonuçlar kullanılarak tetrilin ADN tayinine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6: ADN-Tetril karışımlarının analizinden elde edilen % geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı	Kütle Oranı	% Geri Kazanım
20 mg L ⁻¹ ADN	-	-
20 mg L ⁻¹ ADN+20 mg L ⁻¹ tetril	1:1	107
20 mg L ⁻¹ ADN+100 mg L ⁻¹ tetril	1:5	160
20 mg L ⁻¹ ADN+1000 mg L ⁻¹ tetril	1:50	43,5

4.1.9. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon Ve Katyonların Yönteme Etkisinin İncelenmesi

20 mg L⁻¹ ADN İle Birlikte K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ ve NO₃⁻ İyonlarına 100 Kat Olacak Şekilde Çözeltilere Geliştirilen Yöntem Uygulanmıştır. Bu çalışma 2:3 aseton-su oranında yapılmıştır. Elde edilen % geri kazanımlar hesaplanmış ve aşağıdaki tablo oluşturulmuştur.

Tablo 4.7: ADN analizine girişim yapabilecek anyon ve katyonların ADN yanında kütlece 100 kat bulunması durumunda elde edilen geri kazanımlar.

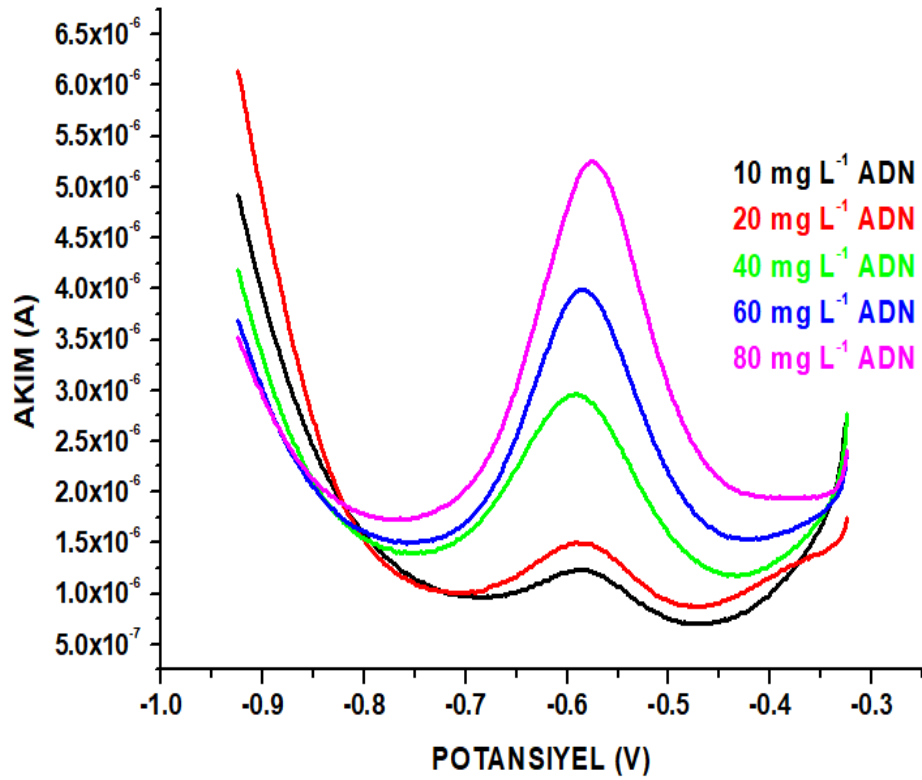
Girişim Yapıcı İyon	Girişim Yapıcı İyon Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	(Girişim Yapıcı İyon/Analit) Kütle Oranı	% Geri Kazanım
K ⁺	2000	100	108
Ca ²⁺	2000	100	103
Mg ²⁺	2000	100	97
Cl ⁻	2000	100	108
SO ₄ ²⁻	2000	100	92
NO ₃ ⁻	2000	100	96

4.1.10. Toprak Örneğinden Ekstrakte Edilen ADN'nin Tayin Sonuçları

Toprak örneğinden elde edilen ADN çözeltilisine 4-ATP ile modifiye edilmiş altın nanopartikül yöntemin uygulanmasıyla elde edilen çözeltilerin UV spektrumu alınmış ve geri kazanım hesaplanmıştır. Elde edilen geri kazanım % 98 olarak bulunmuştur.

4.2. GRAFENLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROD İLE VOLTAMETRİK ADN TAYİNİ SONUÇLARI

Literatürde var olan voltametrik ADN tayin yöntemi kullanılarak 2000 mg L^{-1} ADN stok çözeltisinden seyreltilerek $\text{pH}=2,5$ fosfat çözeltisinde hazırlanmış 10, 20, 40, 60 ve 80 mg L^{-1} lik örnekler diferansiyel puls voltametri uygulanıp çalışma doğrusu elde edilmiştir. Diferansiyel puls voltametri ile $-0,3 \text{ V}$ ile $-0,9 \text{ V}$ aralığında ölçüm yapılmıştır.



Şekil 4.6: Farklı derişimlerdeki ADN örneklerine diferansiyel puls voltametri yöntemiyle $-0,3 \text{ V}$ ile $-0,9 \text{ V}$ aralığında alınan ölçüm sonuçları.

Tablo 4.8: ADN çözeltilerine voltametri yönteminin uygulanmasıyla elde edilen akım değerleri.

ADN konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Akım değeri (x10 ⁻⁶)
10	1,237
20	1,544
40	2,928
60	3,925
80	5,247

Elde edilen akım değerlerinden oluşturulan doğru denklemi aşağıda yazılmıştır.

$$y=5,81 \times 10^{-2} C_{ADN} + 5,352 \times 10^{-1} \quad (r=0,997)$$

4.3. ADN TAYİNİNDE GELİŞTİRİLEN SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM VE MEVCUT VOLTAMETRİK YÖNTEM İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ t- ve F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI

4.3.1. t- ve F- Testi Uygulanması için Hesap Yöntemleri

4.3.1.1. t- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi

Eğer iki deney grubunun standart sapmaları birbirinden 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.)

4.3.1.2. F- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi

F testi:

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

($s^2 =$ varyans)

4.3.2. t- ve F- Testleri için Topraktan Ekstrakte Edilmiş 5 Aynı Konsantrasyondaki ADN Çözeltilerine Geliştirilen Spektroskopik Yöntemin Uygulanması ile Elde Edilen Sonuçlar

t- ve F- testleri için hazırlanan topraktan ekstrakte edilmiş 5 farklı 20 mg L⁻¹ ADN örneklerine geliştirilen AuNP-4-ATP temelli spektroskopik yöntem uygulanmıştır. Elde edilen absorbanslar doğru denklemde yerlerine konularak gerçek konsantrasyonlar hesaplanmış ve Tablo 4.9 oluşturulmuştur.

Tablo 4.9: 20 mg L⁻¹ konsantrasyonunda topraktan ekstrakte edilen ADN çözeltilerinin absorbansları ve doğru denklemden hesaplanan konsantrasyonlar.

Numune	Absorbans	ADN Konsantrasyonu (beklenen 20 mg L ⁻¹)
1	0,386	17,34
2	0,388	17,42
3	0,382	17,20
4	0,391	17,53
5	0,403	17,97

4.3.3. t- ve F- Testleri İçin Toprakdan Ekstrakte Edilmiş 5 Aynı Konsantrasyondaki ADN Çözeltilerine Voltametik Yöntemin Uygulanması İle Elde Edilen Sonuçlar

Toprak örneğinden ekstrakte edilen 20 mg L^{-1} konsantrasyonunda hazırlanan 5 farklı ADN örneğinin grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrod ile voltametik tayininden elde edilen akım değerleri ile oluşturulan doğru denklemden yararlanılarak ADN konsantrasyonları hesaplanmıştır ve Tablo 4.10 oluşturulmuştur.

Tablo 4.10: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan 20 mg L^{-1} ADN numunelerinin grafenle modifiye edilmiş camsı elektrod ile voltametik tayin sonuçları.

Numune	Akım değeri	ADN Konsantrasyonu (beklenen 20 mg L^{-1})
1	$1,55 \times 10^{-6}$	17,52
2	$1,57 \times 10^{-6}$	17,76
3	$1,49 \times 10^{-6}$	17,33
4	$1,56 \times 10^{-6}$	17,64
5	$1,58 \times 10^{-6}$	18,03

4.3.4. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların ADN için İstatistiksel Kıyaslanması

Amonyum dinitramid (ADN) tayininde yararlanılan spektroskopik ve voltametrik yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.11: ADN tayininde yararlanılan spektroskopik ve voltametrik yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması.

Yöntem	Ort. Kons. (mol L ⁻¹)	Std. Sapma	Örn. Std. Sapma	t	t _{Tablo}	F	F _{Tablo}
Spektrofotometrik	17,49	0,293	0,278	0,966	2,776	1,245	6,39
Voltametrik	17,66	0,265					

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

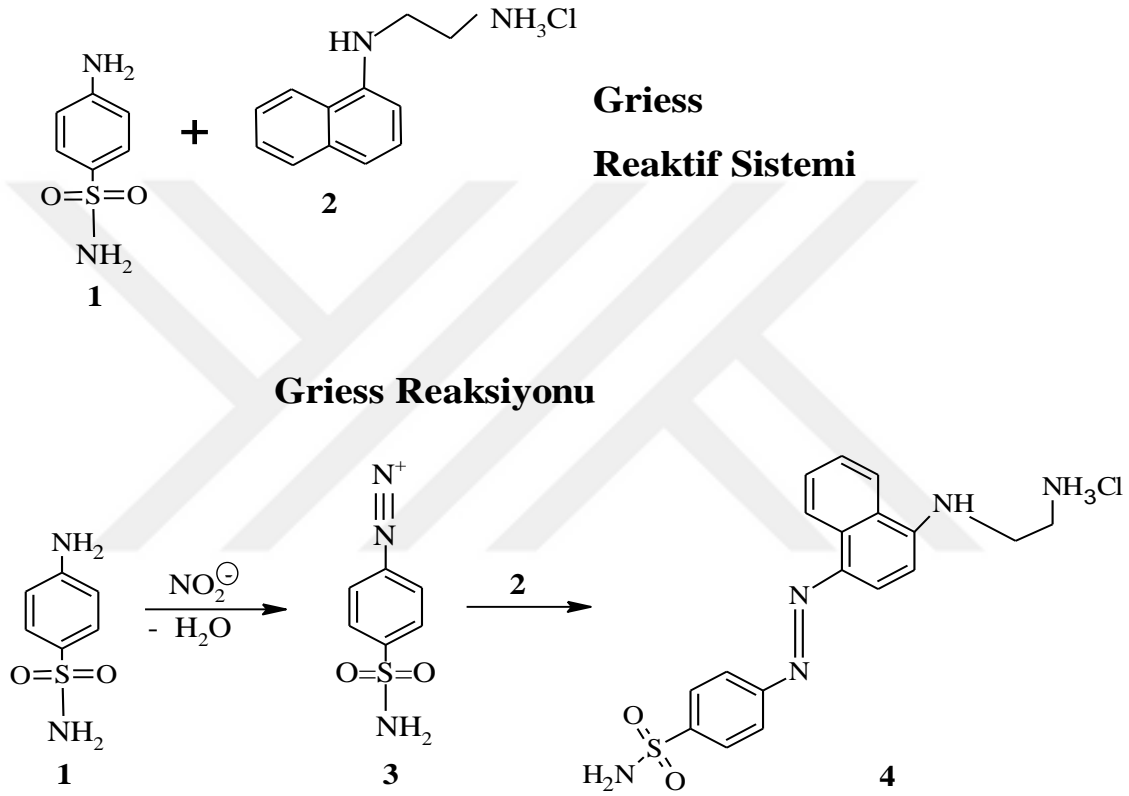
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Modern roketler ve füzelerde genellikle kompozit itici maddeler kullanılmaktadır. Bu kompozit itici maddeler hem bağlayıcı hem de gaz oluşturan yakıt olarak işlev gören bir organik polimer, oksidasyon amaçlı oksijen bakımından zengin bir katı oksitleyici ve yanıcı bir metal katkı maddesi içeren üç temel bileşene dayanmaktadır [6]. Amonyum dinitramid çevre açısından potansiyel kullanım alanı olabilecek katı roket itici gücü olarak ilginç bir oksidasyon aracıdır. Dinitramid anyonunun kararlı oksijen tuzu oluşturma yeteneği katı faz iticiliğinde enerjetik yükseltgen geliştirmek için önemlidir. Bu bileşiğin potansiyel kullanımı iyi püskürtücü katı faz sisteminde amonyum perklorat ile yer değiştirmesidir. Halojen içermeyen ADN'nin, amonyum perklorat yerine kullanılıp hidroklorik asit oluşturmayarak atmosferik ozon tahribatını azaltacağı düşünülmektedir. Bu bağlamda literatürde tayin yöntemi pek olmayan ADN ile ilgili tayin yöntemi geliştirmek zamanla daha da önemli olacaktır. Tez çalışmasında ADN tayini için altın nanoparçacık temelli kolorimetrik bir sensör geliştirilmiştir. Sensörler, genelde bir sıvı çözelti veya gaz (buhar) fazındaki analitleri katı bir yüzey üzerinde algılayan sistemlerdir. Sensör analiti algıladığında fiziko-kimyasal veya spektroskopik özelliklerinde bir değişiklik olur. Yani mekanik (kütle, basınç vb.), termal, elektriksel (gerilim, akım, polarizasyon vb.), manyetik, optik (ışık soğurma veya yayınlama) özellikleri analitin cinsine göre değişir.

ADN ile ilgili literatürde bulunan kısıtlı bilgilerin arasında, bazik ortamda ultraviyole ışığa maruz kalan ADN'nin fotoliz sırasında nitrite parçalandığı bilgisi yer almaktadır [45] ve deneyler ADN'nin çoğunun fotoliz esnasında ayrıştığını göstermiştir. Bu noktadan hareketle tez çalışmasında öncelikle ADN'den bazik ortamda UV etkisiyle nitrit iyonu oluşturacak uygun fotoliz koşulları belirlenmiştir. Hem UV hem de bazik ortam kullanmamızın nedeni moleküldeki bağları kırıp moleküldeki amonyum ve nitro gruplarındaki azot atomlarını tek bir oksidasyon basamağında buluşturmaktır. Çalışmalarda öncelikle ADN'nin ultra saf sudaki çözeltileri kullanılmıştır. Çünkü ADN'nin suda oldukça yüksek bir çözünürlüğü vardır. Fotoliz çalışmalarında UV ışık altında bazik ortamda optimum bekletme süresini bulmak üzere NaOH 5 M konsantrasyonda 0,5 mL kullanılmıştır. Bu çalışmalarda Griess reaktifi kullanılarak elde edilen pembe renkli örneklerin absorbansı 540 nm dalgaboyunda ölçülmüştür. ADN'den oluşan nitrit iyonları Griess reaksiyonu ile 0,31–2,5 mg L⁻¹ aralığında tayin edilmiştir. Griess tepkimesi çözelti fazında 150 yıldır bilinen bir reaksiyondur. Tez çalışmasında amacımız bu reaksiyonu

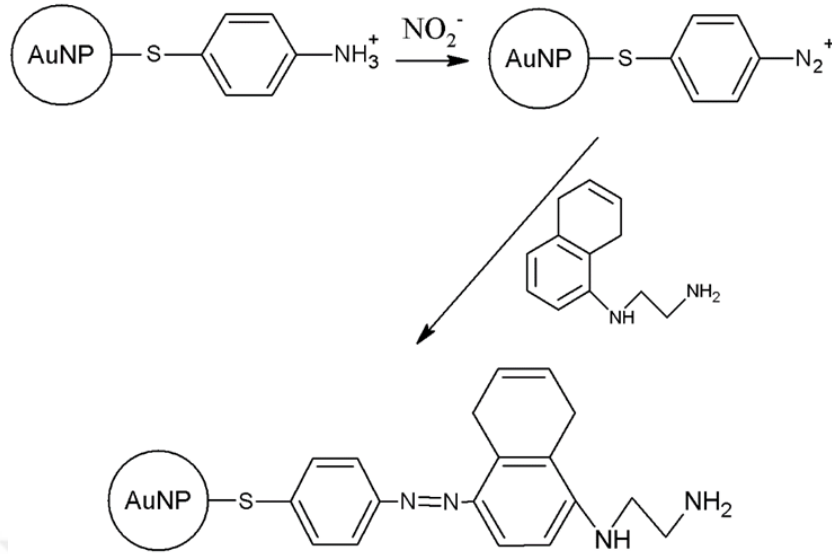
sensöre uygulamaktır. Hem hassasiyet hem de mobilite açısından sensörler otomatize edilebilirlik açısından faydalıdır.

Elde edilen nitritin kolorimetrik bir reaktif olan Griess reaktifiyle azoboyar madde oluşturup renkli ürün vermesi reaksiyonunun mekanizması Şekil 5.1'deki gibidir [46].



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

ADN'nin modifiye nanoparçacıklar varlığında tayinini yapmak üzere altın nanopartikül sentezlendikten sonra 4-ATP ile modifiye edilmiştir. Bunun için H₂AuCl₄ çözeltisinin pH'ı, 4-ATP'deki tiyol gruplarının altın nanopartikül yüzeyine maksimum ilgi gösterdiği pH=3'e ayarlanmıştır. Daha sonra bu asidik karışım 10 mM 4-ATP ile 8:1 oranında karıştırılmış ve 3 saat 60 °C su banyosunda tutularak modifiye edilmiştir. Modifiye nanoparçacıkların stabil hale gelmesi için iki gün beklendikten sonra kullanılmaktadır. Tayin esnasında ADN'nin bazik ortamda fotolizinden açığa çıkan nitrit iyonları 4-ATP-AuNP ile reaksiyona girerek diazonyum tuzu oluşturur ki bu da NED ile birleşerek renkli ürünü meydana getirir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: NO₂⁻ iyonunun (ADN'nin alkali ortamda UV ışık altında bozunması ile oluşan) 4-ATP ile modifiye edilmiş AuNP ve NED ile tayininin şematik gösterimi.

Asidik koşullar altında, 4-aminotiyofenol ile modifiye edilmiş AuNP'lerin amin grupları konjuge asit formlarına dönüşürler (amonyum) ki bu da nanoparçacıkları itme kuvvetiyle kararlı hale getirir. Nitrit (nitramin enerjetik materyallerin hidroliziyle ortaya çıkan) ve mineral asitler varlığında, bu birincil aromatik amin diazonyum tuzuna dönüşür. Diazonyum tuzları diazonyum gruplarını kaybetme eğiliminde olduklarından dolayı kararlı bir halde değildirler [46]. Ortama NED ilavesiyle azoboya formuna dönüşerek kararlı hale gelir. Nanoparçacığın yüzeyindeki yük transfer etkileşimlerinin sonucu olarak AuNP yüzey plazmon rezonans (SPR) bandında maviye kayma gerçekleşir [47]. Nanoparçacıkların stabilizasyonunda ve yeni kromofor formlarında, aktif bir gruba sahip organik molekül ve AuNP yüzey kompleksleşmelerinin önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [48].

Modifiye altın nanoparçacıklar varlığında oluşturulan kolorimetrik sensörle 0,31–2,46 mg L⁻¹ konsantrasyon arasında ADN örnekleri dolaylı yoldan tayin edilebilmektedir. Ölçümlerde gün içi tekrarlanabilirlik için % RSD 2,61 ve günler arası tekrarlanabilirlik için % RSD 3,21 olarak bulunmuştur.

ADN'yi nitro-patlayıcılar varlığında tayin edebilmek için uygun çözücü karışımı belirlenmiştir. Çünkü nitro-patlayıcıların suda çözünürlüğü yok denecek kadar azdır. Bu sebeple nitro-patlayıcıların ADN ile karışım çözeltileri hazırlanırken 2:3 aseton-su ortamında çalışma

gerekliliği doğmuştur. Bu sebeple ADN'nin 2:3 aseton-su ortamında ayrıca çalışma grafiği hazırlanmış ve bu çözücü ortamında $A = 3,15 \times 10^{-2} C_{ADN} + 7,34 \times 10^{-2}$ ($r = 0,9963$) şeklinde çalışma grafiği elde edilmiştir.

ADN'nin patlayıcı karışımlarında tayinlerinde nitro-aromatik patlayıcılardan TNT ve tetril ile nitramin patlayıcılardan RDX ve HMX ile nitrat esteri patlayıcılardan PETN ile karışım çözeltileri hazırlanarak tayin edilmiştir. Karışımlarda öncelikle ADN yanında kütlece 5 kat TNT, RDX ve HMX varlığında çalışılmıştır. Bu karışım örneklerine yöntem uygulandığında geri kazanımlar %94 ile 108 aralığında bulunmuştur (bkz. Tablo 4.4). ADN yanında RDX, HMX ve PETN'in 50 kat bulunması durumunda geri kazanımlar % 89 ile %107 arasında değişmektedir. TNT ise ADN yanında kütlece 50 kat bulunduğunda TNT ADN tayinini bozduğundan bulgular kısmında bahsedildiği şekilde TNT'den Meisenheimer anyonu [49] oluşturulup IBMK fazına ekstrakte edilerek bozucu etki ortadan kaldırılmıştır. Bu çalışmada Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda TNT tayini için geliştirilen ekstraktif spektrofotometrik yöntem baz alınmıştır [50]. Polinitro-aromatikler alkali hidroksitler ile reaksiyona girdiğinde başlangıçtaki aromatik bileşikten, rengi menekşeden kırmızıya kadar değişebilen "Meisenheimer anyonu" meydana gelmektedir [49].

ADN tetril karışımlarının tayinlerinde ADN yanında tetril kütlece 1:1 olması durumunda yöntemi etkilememekle birlikte 1:5 ve 1:50 ADN-tetril karışımlarında ADN tayinini oldukça etkilediği görülmüştür. Özellikle tetril miktarı arttıkça bazik fotoliz esnasında tetril'in Meisenheimer anyonu oluşturma eğilimi artmaktadır. ADN yanında yüksek oranda tetril içeren karışım çözeltilerinde ADN'yi spesifik olarak tayin etmek üzere analiz öncesi tetrilin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu bağlamda tetrilin ADN tayinine etkisini gidermek için TNT tayininde olduğu gibi ekstraktif spektrofotometrik yöntemle tetrilden oluşturulan Meisenheimer anyonunun organik faza çekilerek uzaklaştırılması mümkün olabilir.

Olası girişim etkilerini incelemek amacıyla toprak ve su örneklerinde bulunabilecek K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ve NO_3^- gibi iyonların ADN yanında bulunması durumunda ADN tayinini ne kadar etkileyeceğini görmek üzere çalışmalar yapılmıştır. ADN yanında bu iyonların ayrı ayrı kütlece 1:100 oranda bulunması durumunda ADN'nin AuNP-4-ATP+NED reaktifi kullanılarak

miktar tayininde etkileri % geri kazanım cinsinden hesaplanmıştır. Geri kazanımlar % 92 ile 108 aralığında bulunmuştur (bkz. Tablo 4.6).

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

Literatürde bugüne kadar ADN'nin modifiye camı karbon elektrod kullanılarak voltametrik yöntemle [17] ve iyon kromatografisi [16] yöntemi ile tayin edilebildiği görülmektedir. ADN'nin tayinine dair nanopartikül temelli kolorimetrik bir yöntem mevcut değildir. Bu bağlamda geliştirilen yöntem literatürdeki bu boşluğu doldurması açısından değerlidir. Üstelik ülkemizde modern roket ve füze üreten firmaların ilgi odağı olan ADN'nin kolay uygulanabilir ucuz ve seçimli bir yöntemle tayin edilmesinin savunma sanayiine hizmet anlamında önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Larsson, A., And Wingborg, N., 2011, Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN), *Advances in Spacecraft Technologies*, Hall, J., ISBN: 978-953-307-551-8.
- [2]. Sawicki, C.R, Scaringelli, F.P., 1971, Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite, *Microchemical Journal*, 16, 657-672.
- [3]. Uzer, A., Can, Z., Akın, I., Ercag, E., Apak, R., 2014, 4-Aminothiophenol functionalized gold nanoparticle-based colorimetric sensor for the determination of nitramine energetic materials, *Analytical Chemistry*, 86, 351-356.
- [4]. Moore, D.S., 2007, Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation, *Sens Imaging*, 8, 9-38.
- [5]. Cook, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
- [6]. Agrawal, J., 2010, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32610-5, 1-13.
- [7]. Cook, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
- [8]. Nielsen, A.T., Chafin, A.P., Christian, S.L., Moore, D.W., Nadler, M.P., Nissan, R.A., Vanderah, D.J., Gilardi, R.D., George, C.F., Flippen-Anderson, J.L., 1998, Synthesis of polyazapolycycliccaged polynitramines, *Tetrahedron*, 54, 11793-11821.
- [9]. 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.
- [10]. Germain, M. E., Knapp, M. J., 2009, Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chemical Society Review*, 38, 2543–2555.
- [11]. Chambers, D.M., 2002, Perspectives on Pentaerythritol Tetranitrate (PETN) Decomposition, Lawrence Livermore National Laboratory, 3-8.

- [12]. Yinon, J., 1999, *Forensic and environmental detection of explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713, 20-22.
- [13]. Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., 2002, *Explosives*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-60051-5
- [14]. Venkatachalam, S., Santhosh, G., Ninan Ninan, K., 2004, An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and Other Dinitramide Salts, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, Vol 29, No:3.
- [15]. Nazeri, G.H., Mastour, R., Fayzania, M, 2008, Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity, *J. Chem. Chem Eng.*, Vol. 27, No:1.
- [16]. Raghavan, R., Jacop, S., 2013, Ion Chromatography Analysis of Ammonium Dinitramide-Oxidizer for Propellant and Pyrotechnic Applications, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, Vol 38, 273-277.
- [17]. Najafi, M., Darabi, S., Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Ammonium Dinitramide Using a Graphene Film Modified Glassy Carbon Electrode, 2014, *Electrochimica Acta*, Vol. 121, 315-320.
- [18]. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806.
- [19]. Bandyopadhyay, A.K., 2008, General Introduction, *Nano Materials*, New Age International (ed), chapter 1, NewAge International (P) Ltd., New Delhi, 110002, 21.
- [20]. Sajanalal, P., Sreeprasad, T., Samal, A., Pradeep, T., 2011, Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, *Nano Review*, Vol2, 5883.
- [21]. Nanobülten, Mayıs 2011, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı,
http://www.nanott.hacettepe.edu.tr/nanobulten/13/nanobulten13_lr.pdf [Ziyaret Tarihi: 28 Mart 2016].

- [22]. Liveri, V.T., 2006, *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*, Springer-Verlag, New York.
- [23]. Eustis, S., El-Sayed, M. A., 2006, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209–217.
- [24]. Katz, E., Willner, I., 2004, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 6042–6108.
- [25]. Xia, Y., Halas, N. J., 2005, Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures, *MRS Bulletin*, 30, 338-347.
- [26]. Peiris, S., Mcmurtrie, J., Zhu, H., 2016, Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 320-338.
- [27]. Mie, G., 1908, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Annalen der Physik*, 25 (3), 377-445.
- [28]. Kreibig, U., Volmer, M., 1995, *Optical properties of metal clusters*, Springer- Verlag, Berlin. - Ruach-Nir, I., Bendikov, T.A., Doron-Mor, I., Barkay, Z., Vaskevich, A., Rubinstein, I., 2007, Silica-stabilized gold island films for transmission localized surface plasmon sensing, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 84-92.
- [29]. Siegel, J., Kvitek, O., Ulbrich, P., Kolska, Z., Slepicka, P., Svorcik, V., 2012, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials Letters*, 89, 47– 50.
- [30]. Kelly, L. K., Coronado, E., Zhao, L., Schatz, G. C., 2003, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677.
- [31]. Pileni, M. P., 1998, Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices, *New Journal of Chemistry*, 693702.
- [32]. El-Sayed, M., Link, S., 2000, Shape and size dependence of radiative, nonradiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (3), 409-453.

- [33]. Kim, T., Lee, C.-H., Joo, S.-W., Lee, K., 2008, Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 238–243.
- [34]. Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951, Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55–74.
- [35]. Frens, G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature*, 241, 20–22.
- [36]. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R. J., 1994, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a twophase liquidliquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801-802.
- [37]. Daniel, M., C., Astruc, D., 2004, Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 104, 293–346.
- [38]. Jiang, J., Oberdörster, G., Biswas, P., 2009, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, *J Nanopart Res*, 11, 77–89.
- [39]. Shahverdi, A.R., Shakibaie, M., Nazari, P., 2011, Basic and practical procedures for microbial synthesis of nanoparticles, *Metal nanoparticles in microbiology*, In: Rai, M., Duran, N. (ed.), Berlin: Springer, 177–197.
- [40]. Feldheim, D.L., Foss, C.A., 2002, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, Boca Raton, FL: CRC Press.
- [41]. Shankar, S. S., Rai, A., Ahmad, A., Sastry, M., 2004, Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth, *J Colloid Interface Sci*, 275, 496–502.
- [42]. Diamond, D., 1998, *Principles of Chemical and Biological Sensors*, Wiley Interscience, New York, 0-471-54619-4.

- [43]. Newcombe, D.T., Cardwell, T.J., Cattrall, R.W., Kolev, S.D., 1999, An optical redox chemical sensor based on ferriin immobilised in a nafion membrane, *Analytica Chimica Acta*, 401, 137-144.
- [44]. Kawalec, A., Jasek, K., Pasternak, M., 2008, Measurements results of SAW humidity sensor with nafion layer, *European Physical Journal-Special Topics*, 154, 123-6.
- [45]. Pace, M., D., Carmichael, A., J., 1997, Quantitative EPR Spin Trapping, 1. Nitrogen Dioxide Radicals and Nitrite Ions from Energetic Materials in Alkaline Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. A*, Vol: 101, 1848-1853.
- [46]. Xiao, N., Yu, C., 2010, Rapid-Response and Highly Sensitive Noncross-Linking Colorimetric Nitrite Sensor Using 4-Aminothiophenol Modified Gold Nanorods, *Analytical Chemistry*, 82 (9), 3659–3663.
- [47]. Haes, A. J., Van Duyne, R. P., 2002, A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles, *Journal of The American Chemical Society*, 125 (35), 10596-10604.
- [48]. George, T. K., Zajicek, J., Kamat, P. V., 2002, Surface Binding Properties of Tetraoctylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles, *Langmuir*, 18 (9), 3722-3727.
- [49]. SIGMAN, M., E., MA, C-Y., 2001, Detection Limits for GC-MS Analysis of Organic Explosives, *Journal of Forensic Science*, 46, 6-11.
- [50]. Üzer, A. Erçağ, E., Apak, R., 2004, Selective Spectrophotometric Determination Of Trinitrotoluene, Trinitrophenol, Dinitrophenol And Mononitrophenol", *Anal. Chim. Acta*, 505, 83-93.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Fatma MAMATIOĞLU
 Doğum Yeri RİZE
 Doğum Tarihi 01.01.1991
 Uyruğu T.C. Diğer:
 Telefon +90 541 746 0782
 E-Posta Adresi fatma_mamatioglu@hotmail.com
 Web Adresi



Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi
 Fakülte Mühendislik Fakültesi
 Bölümü Kimya
 Mezuniyet Yılı Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

Yüksek Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
 Enstitü Adı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
 Anabilim Dalı Kimya
 Programı Analitik Kimya

Makale ve Bildiriler

Mamatioğlu F., Uzer Arda A., Apak M.R., Determination of Ammonium Dinitramide with a Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Sensor, Europt(r)ode XIV, NAPOLİ, İTALYA, 25-28 Mart 2018, 183.