



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI NİTROFENOLLERİN TEMEL VE TÜREV
SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZİ**

Ayşem ÜZER
Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı

Danışman
Yard. Doç. Dr. Erol ERÇAĞ

ŞUBAT– 2004

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde hem bilimsel açıdan hem de maddi manevi yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erol ERÇAĞ'a,

1999 yılından beri bu çalışmada bana destek olan ve bilimsel gelişmemde katkıları olan değerli hocam Prof. Dr. Reşat APAK'a,

Tezin yazım aşamasında büyük yardımları olan Barbaros AKKURT'a ve Dr. Mehmet ALTUN'a,

Bu çalışmanın tamamlanmasında bana destek olan Analitik Kimya Anabilim Dalı çalışanlarına,

Referans numarası T-1214/01112001 olan yüksek lisans tez projemde bana destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne ve TNT örneği temin edip laboratuvarlarında çözeltilisini hazırlamamıza imkan sağlayan İstanbul Emniyet Müdürlüğü Kriminoloji Laboratuvarı'na katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1 GİRİŞ	1
1.1 PATLAYICILAR	3
1.1.1 Tanım	3
1.1.2 Patlayıcıların Sınıflandırılması	4
1.1.3 Patlayıcıların Canlılar ve Çevre Üzerindeki Etkileri	5
1.2 TNT’NİN GENEL ÖZELLİKLERİ	6
1.3 SAHA ANALİZİ İLE PATLAYICILARIN TAYİN EDİLMESİ	8
1.3.1 Saha İçi Analiz Teknikleri	8
1.3.2 Bozunma Ürünlerinin İncelenmesi	10
1.3.3 Patlayıcıların Kolorimetrik Yöntemlerle Tayini	13
1.3.4 İmmunokimyasal Tespit Yöntemleri	20
1.3.5 Elektrokimyasal Tespit Yöntemleri	21
1.3.5.1 Amperometrik Gaz Sensörlerinin TNT Tayininde Kullanılması	21
1.3.5.2 TNT’nin Isıl Bozunma Ürünlerinin Tayini İçin Geliştirilen Amperometrik Gaz Sensörü	22
1.3.5.3 Çevrimsel (Cyclic) Voltametri Sensörü ile Suda ve Toprakta TNT Tayini	23
1.3.6 Lazer Tespit Yöntemleri	24
1.4 PATLAYICILARIN TAYİNİ İÇİN KULLANILAN DİĞER YÖNTEMLER	24
1.4.1 Gaz Kromatografisi	25
1.4.2 HPLC	25
1.4.3 Kütle Spektrometrisi	25
1.4.4 IR Yöntemleri	26
1.4.5 Biyoluminesans Yöntemleri	26
1.4.6 Lazer Optoakustik Spektroskopi Yöntemleri	26
1.5 NİTROFENOLLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	26
1.5.1 Pikrik Asit (PA)	29
1.5.1.1 Pikrik Asidin ve Amonyum Pikratın Doğada Bulunuşu, Bozunması ve Zehirliliği	29
1.5.1.2 PA ve Pikratların Tayini İçin Kullanılan Yöntemler	31
1.6 YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ	32
1.7 TÜREV SPEKTROFOTOMETRİSİ	35
1.7.1.1 Kantitatif Analizler İçin Türev Spektrumlarının Değerlendirilmesi	36
1.7.1.2 UV-Görünür Bölge Türev Spektrofotometrisinin Uygulamaları	37
2 MALZEME VE YÖNTEM	41
2.1 KULLANILAN CİHAZLAR	41
2.2 KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİ	41
2.3 KULLANILAN KİMYASALLAR	41
2.4 UYGULANAN YÖNTEMLER	42
2.4.1 Geliştirilen Yöntemin Standart PA Çözeltilerine Uygulanması	42

2.4.2	PA Tayini İçin Kullanılan CRREL Yönteminin Standart PA Çözeltilerine Uygulanması	42
2.4.3	Toprakta PA tayini	43
2.4.3.1	PA Tayinine Toprak Hümatlarının Etkisinin İncelenmesi.....	43
2.4.4	Geliştirilen Yöntemin Standart TNT Çözeltilerine Uygulanması.....	43
2.4.5	Geliştirilen Yöntemle Kıyaslamaların Yapıldığı Jenkins Yönteminin Standart TNT Çözeltilerine Uygulanması.....	44
2.4.5.1	Renk Oluşumunda Na ₂ SO ₃ 'ün Rolünün İncelenmesi.....	44
2.4.6	Geliştirilen TNT Analiz Yönteminin ve Jenkins Yönteminin Toprağa Uygulanışı	45
2.4.7	Geliştirilen Yöntemde ve Jenkins Yönteminde Su Toleransının İncelenmesi....	45
2.4.8	Cu(II) ve Hümkik Asit Etkilerinin İncelenmesi.....	45
2.4.8.1	Cu(II) Etkisinin İncelenmesi.....	45
2.4.8.2	Hümkik Asit Etkisinin İncelenmesi	46
2.4.9	Dinitrofenol Tayini İçin Geliştirilen Temel ve Türev Spektrofotometrik Yöntemler	46
2.4.9.1	Dinitrofenol İçin PA Varlığında Türev Spektrofotometrisi İle Tayin	46
2.4.9.2	Dinitrofenol İçin Temel Spektrofotometrik Tayin.....	46
2.4.10	Kalitatif Mononitrofenol (NP) Tayini.....	47
3	BULGULAR.....	48
3.1	PA ANALİZ SONUÇLARI.....	48
3.2	TNT Analiz Sonuçları	51
3.3	DNP TAYİNİ.....	59
3.3.1	PA Varlığında Türev Spektrofotometresiyle DNP Tayini	59
3.3.2	Dinitrofenolün Temel Spektrofotometrik Tayini	61
3.3.3	NP Tayini	64
4	TARTIŞMA VE SONUÇ	65
4.1	PA VE TNT TAYİNİ.....	65
4.2	DNP TAYİNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	70
5	KAYNAKLAR	72
6	ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. TNT'den Meisenheimer anyonunun oluşması	9
Şekil 1.2. Susuz ortamda aseton ve TBAH varlığında Janowsky anyonunun oluşması...	9
Şekil 1.3. TNT için teklif edilen bir biyolojik dönüşüm yolu.....	12
Şekil 1.4. TNT, DNT ve RDX için renkli saha analiz yöntemlerinin akış diyagramları	17
Şekil 1.5. DNP'nin oluşumu	29
Şekil 1.6. Pikrik asid, pikrat iyonu ve amonyum pikratın kimyasal yapıları.....	30
Şekil 1.7. Antrasen ile tetrasiyanoetilen molekülleri arasında meydana gelen yük transfer kompleksi	34
Şekil 1.8. Çakışan iki pik (sol), çakışan iki pikin normal spektrumu ve 1-4. türev spektrumları ile ayrılması (sağ).....	36
Şekil 1.9. Kantitatif analizler için türev spektrumlarını değerlendirme yöntemleri {t: tanjant yöntemi, P: pik-pik yöntemi, Z: pik sıfır (peak-zero) yöntemi}	37
Şekil 3.1. Değişik derişimlerdeki PA'in absorbans ile derişim arasında çizilen kalibrasyon doğrusu.	49
Şekil 3.2. Sulu çözeltide 5-75ppm derişim aralığında PA'in görünür alandaki absorpsiyonunu gösteren spektrumları.....	50
Şekil 3.3. CRREL yönteminde 1:3 su-aseton karışımında ve geliştirilen yöntemde PA-Meisenheimer anyonu ve CP katyonundan oluşturulan iyon assosiyat kompleksinin IBMK ekstraktında PA'nın spektrumları	51
Şekil 3.4. Sulu çözeltide 4-40ppm derişim aralığında TNT'nin IBMK ekstraktlarının görünür alandaki absorpsiyonunu gösteren spektrumları.....	53
Şekil 3.5. Değişik derişimlerdeki TNT'nin absorbans ile derişim arasında çizilen kalibrasyon doğrusu	53
Şekil 3.6. CRREL yöntemiyle elde edilen, farklı miktarda su içeren asetonlu 10 ppm TNT çözeltisinin spektrumu.....	57
Şekil 3.7 Farklı Derişimlerde Alkollü DNP Çözeltilerinin 1000 ppm İmidazol Ligandı Varlığında 2. Türev Spektrumu.....	60
Şekil 3.8 Farklı Derişimlerde Alkollü PA Çözeltilerinin 1000 ppm İmidazol Ligandı Varlığında 2. Türev Spektrumu.....	60
Şekil 3.9. Alkolde 25 ppm DNP + farklı derişimlerde imidazol karışım çözeltilerine ait ΔA değerinin (imidazol içeren ve içermeyen çözeltilerin 400 nm'deki absorbans farkları, ΔA) imidazol derişiminin (ppm) fonksiyonu olarak gösterilmesi	61
Şekil 3.10. ΔA (DNP veya PA'nın imidazol içeren 1000 ve 0 ppm'lik çözeltilerinin 400 nm'deki absorbans farkı) ile analit derişimi (ppm) arasındaki ilişki.....	63
Şekil 3.11. Eşit hacimlerde 1000 ppm imidazol çözeltisiyle karıştırılmış farklı derişimde alkollü DNP çözeltilerinin spektrumları	64
Şekil 4.1. TNT'den Meisenheimer anyonunun organik faza ekstraksiyonu	67

TABLO LİSTESİ

Tablo 1-1. Patlayıcılar ve ilgili bileşiklerin asetonlu çözeltilerinin renkleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri	18
Tablo 1-2. Kolorimetrik yöntemin tayin sınırları.....	19
Tablo 1-3. Mononitrofenollerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve tehlike unsurları	27
Tablo 1-4. 2,4-Dinitrofenolün madde güvenlik verileri.....	28
Tablo 2-1. TNT ve PA analizi için kullanılan kil örneğinin bileşimi	41
Tablo 3-1. Geliştirilen yöntemle tayin edilen PA'nın farklı derişimlerde $\lambda=490\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbens değerleri.....	48
Tablo 3-2. Değişik derişimlerde CRREL yöntemine göre tayin edilen PA'nın 400 nm'deki absorbensları	50
Tablo 3-3. Geliştirilen yöntem ile toprakta tayin edilen PA'nın topraktan ekstrakte edildikten sonra aseton/su karışımındaki derişimleri ve elde edilen absorbens değerleri	51
Tablo 3-4. Geliştirilen yöntemle tayin edilen TNT'nin farklı derişimlerde $\lambda=500\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbens değerleri.....	52
Tablo 3-5. Jenkins yöntemi ile tayin edilen TNT'nin farklı derişimlerde $\lambda=540\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbens değerleri.....	54
Tablo 3-6. Jenkins yöntemi ile tayin edilen 3 ayrı 10 ppm TNT örneğinin KOH ile $\lambda=540\text{nm}$ 'de okunan absorbens değerleri	55
Tablo 3-7. Jenkins yöntemi ile toprakta tayin edilen TNT örneklerinin aseton ekstraktlarındaki derişimleri ve $\lambda=540\text{ nm}$ 'de okunan absorbens değerleri	55
Tablo 3-8. Geliştirilen yöntem ile toprakta tayin edilen TNT örneklerinin aseton ekstraktlarındaki derişimleri ve $\lambda=500\text{ nm}$ 'de okunan absorbens değerleri	56
Tablo 3-9. 10 ppm TNT'nin asetondaki çözeltisinde Jenkins yöntemiyle (A_{540} ölçümü) ve geliştirilen yöntemle(A_{500} ölçümü) renk stabilitesinde su içeriğine bağımlılığının incelenmesi	57
Tablo 3-10 Geliştirilen yöntemde Cu^{2+} iyonlarının etkisinin incelenmesi	58
Tablo 3-11 Jenkins Yönteminde Cu^{2+} iyonlarının etkisinin incelenmesi	58
Tablo 3-12 Geliştirilen yöntemde PA tayinine hümik asit etkisinin incelenmesi.....	58
Tablo 3-13 Geliştirilen yöntemde ve Jenkins yönteminde TNT tayinine hümik asit etkisinin incelenmesi.....	59
Tablo 3-14 Farklı Derişimlerde DNP ve PA için 426 nm'de ve 421 nm'de 2. Türev Absorbans Değerleri.....	59
Tablo 3-15 Farklı Derişimlerde DNP'nin İmidazol İçeren ve İçermeyen Çözeltilerinin 400 nm'deki Absorbans Değerleri ve ΔA Değerleri.....	62
Tablo 3-16 Farklı Derişimlerde PA'nın İmidazol İçeren ve İçermeyen Çözeltilerinin 400 nm'deki Absorbans Değerleri ve ΔA Değerleri.....	62

SEMBOL LİSTESİ

1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzen
2-A	2-Amino-4,6-dinitrotoluen
2,4-DA	2,4-Diamino-6-nitrotoluen
2,6-DA	2,6-Diamino-4-nitrotoluen
ADI	Allowed daily intake (günlük müsaade edilen doz)
4-ADNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluen
API	Atmosfer basıncında iyonlaştırma
ASGDI	Atmosferde örnekleme ışımalı deşarj iyonlaştırma
CAS-RN	Chemical Abstract Service Subscription Number
CPB	Setil piridinyum bromür
CPC	Setil piridinyum klorür
CRREL	Cold Regions Research and Engineering Laboratory (US Corps of Engineers, A.B.D. Ordusu'na bağlı Soğuk Bölgeler Araştırma ve Mühendislik Laboratuvarı)
CTC	Charge Transfer Complex (Yük transfer kompleksi)
DDNP	Diazodinitrofenol
Dinoseb	2-Sekonder butil-4,6-dinitrofenol
DMF	Dimetil formamid
DNP	2,4-Dinitrofenol
DNT	Dinitrotoluen
ECD	Elektron yakalama dedektörü
ECNIMS	Electron Capture Negative Ion Mass Spectrometry (Elektron yakalama negatif iyon kütle spektrometrisi)
EDTA	Etilen diamin tetraasetik asit
EGDN	Etilen glikol dinitrat
ESR	Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektrofotometrisi
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan
IBMK	İzobutil metil keton
IDP	İzodesil difenilfosfat
IMS	Ion mobility spectroscopy (İyon hareketlilik spektroskopisi)
IPCS	International Program of Chemical Safety (Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı)
IR	Infrared Spectroscopy (Kızılötesi Spektroskopisi)
LIF	laser-induced fluorescence (lazerle oluşan floresans)
LOD	Limit of detection (Belirtme sınırı)
LOQ	Limit of quantitation (Tayin Sınırı)
MS	Kütle spektrometrisi
MS/MS	Yanyana (tandem) kütle spektrometrisi
NC	Nitroselüloz
NG	Nitrogliserin
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
NP	4-nitrofenol
NQR	Nuclear Quadrupole Resonance
PA	Pikrik asit
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PBA	Piren butirik asit
PETN	Pentaeritritol tetranitrat
PF	Photofragmentation (fotokısımlandırma)
PVC	Poli vinil klorür

RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan
READ	Reverse Electron Associated Mass Spectroscopy Detector (ters elektron bağlamalı kütle spektrometre dedektörü)
(RP)-HPLC	(Ters faz) yüksek performanslı sıvı kromatografisi
RSD	Relatif standart sapma
SPE	Solid phase extraction (Katı faz ekstraksiyonu)
TILDAS	Tunable infrared laser differential absorption spectroscopy (değiştirilebilir kızılötesi lazer diferansiyel absorpsiyon spektroskopisi)
TNB	1,3,5-trinitrobenzen
TNT	Trinitrotoluen
TOF	Time of flight (uçuş zamanı)
UN	United Nations
USACE	United States Army Corps of Engineers (ABD Askeri Mühendisler Grubu)
UV-(Vis)	Ultraviolet (Morötesi) – (görünür bölge)

ÖZET

BAZI NİTROFENOLLERİN TEMEL VE TÜREV SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZİ

Askeri atıkların bulunduğu alanlarda kirlenmiş toprak ve yeraltı sularının ıslah çalışması, alandaki TNT ve PA kalıntıları ile benzeri bileşiklerin tayin edilebilmesi için genelde basit, düşük maliyette ve hızlı bir test gerektirmektedir.

Model bileşik olarak PA alınmak suretiyle basit, saha çalışmalarına uygun kolorimetrik bir yöntem kullanılarak dinitrofenol (DNP) ve mononitrofenol (NP) varlığında PA nicel olarak tayin edilmiştir. TNT ve PA tayini için varolan CRREL yöntemi, patent altındaki kimyasalların kit halinde uygulanması ile gerçekleştirilen kararsız bir renk reaksiyonuna dayanır. Dahası, renk şiddeti büyük oranda sulu faz bileşimine ve organik çözücü (aseton veya metanol) içeriğine bağlıdır. Burada geliştirilmiş kolorimetrik yöntem, sulu NaOH ile PA veya TNT reaksiyonundan oluşan Meisenheimer anyonunun bir katyonik yüzey aktif ajan olan setil piridinyum klorür (CPC) ile izobutil metil keton (IBMK) fazına ekstraksiyonuna (özütlenmesine) dayanır. Organik fazda oluşan turuncu-kırmızı renk 30 dakika süreyle kalıcıdır. Trinitrotoluen (TNT) aynı şartlar altında benzer şekilde ekstrakte edilebilen kırmızı renkli bir kompleks vermektedir. Standart killi toprak örneklerinde TNT tayininde belirtme sınırları referans CRREL ve bu çalışmada geliştirilen yöntemlerle sırasıyla 1.0 ve 2.7ppm bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin toprakta TNT analizinde tekrarlanabilirliği daha yüksektir. Tek başına DNP, %98'lik etil alkol (EtOH) .çözeltilisinde hazırlanan bir başka yük transfer(CT) reaktifi olan imidazol ligandı ilavesi ile sarı renkli bir ürün oluşturup kantitatif olarak tayin edilebilmektedir. PA varlığında DNP analizi yapmak için, ortama moleküllerarası yük transfer kompleksi oluşturucu bir ligand olan imidazol katılır; bu durumda PA'nın molekül içi yük transfer absorpsiyonundan kaynaklanan rengi şiddetlenmez iken DNP imidazol ile moleküllerarası yük transfer kompleksi oluşturur ve renk şiddetlenir. İşte imidazol varlığında ve yokluğundaki absorbans (ışık soğurması) farkları, DNP derişiminin bir ölçüsüdür. Tek başına NP, sülfat asidi (H₂SO₄)'nde mavi renk veren bir difenilamin çözeltilisiyle saptanabilir.

SUMMARY

BASIC AND DERIVATIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SOME NITROPHENOLS

Contaminated land and groundwater remediation in military waste dumping sites often necessitates the use of simple, cost-effective and rapid tests for detecting TNT and trinitrophenol (picric acid: PA) residues in the field along with their dinitro-analogues.

Using PA as the model compound, a simple and field-adaptable (on-site) colorimetric method was developed for quantifying PA in the presence of dinitrophenol (DNP) and mononitrophenol (NP). Most commercialized methods for TNT assay-with the exception of CRREL method-use proprietary chemicals, and the color stability and intensity are highly dependent on the composition of the organic solution comprised of acetone or methanol. The developed colorimetric method here is based on the extraction of the Meisenheimer anion formed from the reaction of PA and aqueous NaOH into isobutyl methyl ketone (IBMK) with a cationic surfactant such as cetyl pyridinium bromide (CPB). The orange-red color that developed in the organic phase was persistent for at least 30 min. TNT formed a similar extractable red complex under these conditions. The LOD values for TNT in clay soil standard samples were 1.0 and 2.7 ppm for the reference CRREL and the developed method, respectively. The developed method showed a higher reproducibility for TNT assay in soil. DNP alone could be quantified by another charge-transfer (CT) agent, imidazole, as a yellow product at 400 nm in 98% EtOH solution. Under the same conditions, the intramolecular CT-band due to PA was essentially not intensified upon addition of the imidazole ligand, enabling the estimation of the DNP concentration from absorbance difference of solutions with and without imidazole, due to the intermolecular CT absorption of the latter. NP alone could be detected with a diphenylamine solution in H_2SO_4 to produce a blue color.

1 GİRİŞ

Nitrofenoller ve polinitrofenollerin patlayıcı sınıfına giren türleri oldukça toksik kimyasallar olup geniş kullanım alanına sahiptir. Patlayıcıların, kirlenmiş topraklarda ve iyileştirilecek askeri alanlarda son derece heterojen bir şekilde dağılmış olması, kirliliğin doğasını ve dağılımını belirlemede saha analiz tekniklerini son derece önemli ve değerli kılmaktadır. Örnek başına masrafın azalması sebebi ile, daha çok örnek analiz edilebilir ve sonuçların hemen kullanılabilir olması, alandan örnek alım planında alan çalışması sırasında değişiklik yapılmasına imkan sağlar. Saha içi gözlem, aynı zamanda daha sağlam analitik yöntemleri kullanan saha dışı sabit laboratuvarların daha etkin olarak çalıştırılmasını sağlar [1].

Kriminoloji laboratuvarlarında daha ayrıntılı tekniklerin uygulanmasından önce süratli ön değerlendirmeler yapılabilmesi veya TNT ve benzeri maddelerle kirlenmiş askeri alanlarda toprak temizleme çalışmalarının birim zamanda çok sayıda analizle izlenmesi, genellikle kolorimetri ya da spektrofotometri gibi basit, ucuz ve seçimli saha tekniklerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Diğer taraftan, reaktif nitro grupları için olan spektrofotometrik teknikler, patlayıcılık özelliği için önemli bir kriter olan yüksek nitro bileşiklerini, daha düşük analoglarından ayırmamaktadır.

Polinitroaromatikler alkali hidroksitler ile reaksiyona girdiğinde, başlangıçtaki aromatik bileşikten, rengi menekşeden kırmızıya kadar değişebilen bir “Meisenheimer anyonu” meydana gelir [2]. PA ve TNT, organik çözücü - su karışım çözeltilerinde, NaOH ile turuncu-kırmızı renk meydana getiren Meisenheimer anyonu oluşturacak şekilde reaksiyona girer. Bu reaksiyon, piyasada satılan ve TNT için kullanılabilen CRREL : “Cold Regions Research and Engineering Laboratory” spektrofotometrik metodunun temelini oluşturur. Piyasada reaktif kiti olarak satılan ticari EnSysRISc versiyonunun içeriğine tam olarak ulaşmak mümkün değildir [3,4]. Ne yazık ki Jenkins’in kolorimetrik metodu, (CRREL metodu olarak da bilinir) aseton-su çözeltisi içerisinde çözelti filitre edilmediği sürece sabit bir renk sağlamamaktadır ve operatör filitre

edilmemiş çözeltide renk yoğunluğu ölçümünü 3-8 dakika içinde yapmak zorundadır [3,5]. Renk oluşumu kuvvetli olarak ortamın aseton (ya da metanol) içeriğine bağlıdır ve meydana gelen ürünün dayanıksızlığı (oluşan kompleksin kararsızlığı) operatör hatalarından kaynaklanabilecek büyük sistematik hatalara açıktır. Buna ek olarak reaktif kitinin patentli olması, TNT ile kirlenmiş toprak ve su ıslah çalışmalarındaki analitik işlemlerin maliyetinin yüksek olmasına (örnek başına 15 ABD dolarını bulabilir) neden olabilir [1]. Renk kararsızlığı sorununun üstesinden gelmek için, biri bazik oksit ve diğeri kuvaterner amonyum anyon değiştirici reçine dolu iki kolonlu bir araç, sahada TNT'den oluşan Meisenheimer anyonunun kararlı kılınması ve ölçümü için tasarlanmış olup elde edilen sonuçlar, kolon uzunluğuna ve NaOH derişimine sıkı sıkıya bağlıdır [6]. Toprakta ve suda kantitatif amonyum pikrat ve PA tayini için bir diğerk CRREL saha analiz metodu da solid faz ekstraksiyonu (SPE) ile anyon değiştirici ya da alumina kolonda pikrat iyonlarının toprağın su ya da aseton ekstraktlarının tutunması ve PA olarak alıkonan pikratın elüe edilerek 1:3 su-aseton karışımında tekrar pikrat çözeltisine dönüştürölüp bunu takiben 400nm dalga boyunda absorbans ölçümüne dayanmaktadır. Zira toprakta var olan diğerk türler (örneğin; toprak hümiik asitleri) CRREL yöntemine göre PA analizinde oluşan sarı renkteki ekstraktlara girişim yapmakta olup mevcut durumu düzeltmek oldukça önemlidir [7].

Bu çalışmanın amacı, benzer kimyasal davranışlar gösteren TNT ve PA için ortak olarak faydalanılacak renk reaksiyonu geliştirmek, PA'den ve TNT'den meydana gelen Meisenheimer anyonunu stabilize etmek ve polinitro-patlayıcılar ve onların bozunma ürünleri (örn. TNT'nin bakteriyel bozunması aminodinitroaromatiklerin oluşumuna yol açar) ile uğraşan bütün konvansiyonel laboratuarlar ile saha çalışmalarında kullanılabilen, dayanıklı (stabil) bir renk reaksiyonu geliştirmektir. Geliştirilen kolorimetrik yöntem, bir alkali ile reaksiyona sokulmuş TNT ya da PA'nın meydana getirdiğı renkli anyonun bir katyonik yüzey aktif (CPC) ajan ile IBMK içine ekstraksiyonuna ve organik fazdaki absorbansın ölçümüne dayanmaktadır. Dinitro- ve mononitrofenol farklı yük transfer kompleksleri kullanılarak tayin edilmektedir.

1.1 PATLAYICILAR

1.1.1 Tanım

Patlayıcılar ile ilgili aşağıdaki tanımlar yapılmaktadır [8]:

1. *Patlama*, bir patlayıcı maddenin çok hızlı kendinden ilerlemeli avantajı sayesinde daha kararlı maddelere dönüşmesi ile oluşan bir olaydır. Büyük bir basınç sonucunda şiddetli bir patlama veya genişleme etkisi yaratır. Patlayıcı madde nitrogliserin gibi kimyasal bir bileşik olabileceği gibi, TNT ve amatol içeren amonyum nitrat gibi karışımlar da olabilmektedir.

2. *Patlayıcıların karakteristik özelliği* genelde, 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 üzerine etkisi nedeniyle büyük ölçüde artmaktadır.

3. *Patlayıcı*, kendi kendine devam eden ve daha stabil maddeleri meydana getiren çok hızlı bir bozunma oluşturabilen, ısıya açığa çıkması ve meydana gelen ısıya ya da çevredeki gazların etkisi ile oluşan basınç meydana getiren bir maddedir.

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

5. *Düşük patlayıcı*, çabuk bir yanma ve kendinden tutuşabilme özelliğine sahip ve büyük miktarda gaz ve yüksek ısı oluşturan maddelerdir. Patlamanın sıcaklığı ve oluşan gaz ürünlerin, çevreleyen ortamın aniden yer değiştirmesine sebep olduğu bilinmektedir. Düşük patlayıcıların itici veya basınç etkisi bulunmaktadır. Barut çeşitleri hem itici, hem de düşük patlayıcı olarak kullanılabilir.

6. *Yüksek patlayıcı*, patlayıcı madde boyunca şiddetli kimyasal bozunma olayına sebep olan hızlı bir kimyasal reaksiyon ile karakterize edilen maddelerdir. Yüksek hızlı bir basınç dalgası dışarıya doğru hareket ederken parçalama ve dağıtma olaylarına sebep olur. Civa fulminat, kurşun azid, DDNP ve tetrasen en bilinen örneklerdir.

1.1.2 Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar için aşağıdaki sınıflama yapılabilir [9].

Askeri Patlayıcılar: En yaygın bileşimi TNT+RDX olup destek maddesi olarak kalsiyum klorür, balmumu veya plastik gibi cisimler kullanılır.

Nitrogliserin Temelli Dinamitler: Nobel tarafından bulunan ilk dinamit örneğinde %75 nitrogliserin (NG), %25 diatome toprağı (Kieselguhr) içine adsorbe edilmiştir. Günümüzde kieselguhr yerine dinamitin enerjisini artıran yükseltgenler gibi diğer maddeler kullanılmıştır. Bugün kullanılan dinamit bileşimlerinde yine nitrogliserine ilaveten 2,4-dinitrotoluen, sodyum nitrat ve anorganik tuzlar kullanılmaktadır.

Amonyum Nitrat Temelli Patlayıcılar: Bu tür patlayıcılara amonyum nitrata ilaveten fuel-oil, dizel yakıtı, talaş, sodyum ve kalsiyum nitrat, RDX, TNT, DNT gibi yardımcı maddeler de ilave edilmektedir.

Bulamaç ve Emülsiyon Patlayıcıları: Bunlar da kendi içinde jel-bulamaç patlayıcıları ve emülsiyon patlayıcıları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Jel-bulamaç patlayıcıları amonyum nitrat ile amonyum, sodyum veya kalsiyum nitrat karışımı gibi anorganik bir yükseltgenin guar sakızı gibi doğal bir polisakkarit ile sulu çözeltide jelleştirilmesinden ibarettir. Emülsiyon patlayıcıları ise jel-bulamaç patlayıcılarındaki maddelerin aynısının yağ/balmumu ve emülsiyonlaştırıcı karışımı içinde olması ile elde edilmektedir.

Düşük Patlayıcılar: Kara barut ve dumansız barut, yukarıda tanımlanan düşük patlayıcılardan en çok tanınanlarıdır.

Özel Amaçlı Patlayıcılar: Bunlar primer patlayıcılar, civa fulminat, kurşun azid, kurşun stiftat, tetrasen, DDNP olarak alt dallara ayrılmaktadır.

1.1.3 Patlayıcıların Canlılar ve Çevre Üzerindeki Etkileri

Uzun zamandır çoğu patlayıcının zehirli etki gösterdiği bilinmektedir. En yaygın olarak kullanılan patlayıcılardan TNT, RDX ve NG'nin zehirlilik özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- TNT zehirlenmesi aplastik anemi veya sarılığa neden olabilmektedir. Aplastik anemi vakaları genellikle ölümcül olup, kan yapıcı organların işlevini bozmakta ve ciddi bir kan element kaybı gözlenmektedir. Sarılıkta ise karaciğerin ciddi hasara uğradığı bilinmektedir. TNT zehirlenmesinin meydana getirdiği daha az ciddi hastalıklar arasında katarakt, dermatitler, gastrit, siyanozis ve sinir sistemi semptomları sayılabilir. TNT'nin insanlar için muhtemelen kanserojen etki gösterdiği, uzun süre boyunca TNT yedirilen sıçanların sidik torbasında tümörlerin gelişmesi üzerine ortaya atılmıştır.
- RDX zehirlenmesine dayalı semptomlar ve klinik belirtiler (bazı durumlarda ölümle sonuçlanabilen) şuur kaybını takip eden çırpınmalar, kas krampları, sersemlik, baş ağrısı, baş dönmesi ve kusma şeklinde özetlenebilir. RDX'in de TNT gibi insanlar için kanserojen olabileceği belirtilmiştir.
- Nitrogliserin zehirlenmesinin en yaygın belirtileri tansiyonun düşmesinden kaynaklanan rahatsızlıklardır. Bunlar arasında baş ağrısı, çarpıntı, kalpte palpasyon, baş dönmesi ve kusma sayılabilir. Şiddetli vakalarda, kalp kasları doğrudan etkilendiğinden kalp atışları zayıflamaktadır. Solunum sisteminin felce uğraması nedeniyle boğularak ölümler de gözlenebilmektedir. Nitrogliserine maruz kalmak suretiyle oluşan ruhi rahatsızlıklar arasında uyku hali, sersemlik, uyku uyuyamama, ruhi bunalım, baş dönmesi, halüsinasyonlar ve ileri derecede ruhi bozukluklar bulunmaktadır.

Patlayıcıların bulaşmış olduğu bir alandaki patlayıcı kirliliğinin düzeyinin tespit edilmesi için patlayıcılar ile bunların yer altı suları ve topraktaki bozunma ürünlerinin tespit edilip tanımlanması gereklidir. Bu da örneklerin laboratuvara taşınması ile yapılmaktadır. Ancak, hareketli dedektörler veya kitler ile yapılan saha analizi daha pratik bir alternatif haline gelmektedir. Patlayıcıların türü ve miktarının toprakta, bozunup yer altı suları ile diffüze olmadan önce hızlı bir şekilde görüntülenmesi oldukça

önemli bir sorundur. Örnek vermek gerekirse, TNT ve RDX için içme sularında müsaade edilen değerler 2 ppb civarındadır.

1.2 TNT’NİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Trinitrotoluenin bilinen diğer isimleri TNT, Tri ve Trotyl’dir. Kapalı formülü $C_7H_5N_3O_6$ şeklindedir. Mol ağırlığı 227,1 g/mol’dür.

Trinitrotoluen, 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, tonda TNT olmak üzere atom bombasının etkisini ölçmek için kullanılır.

Trinitrotoluen, ilk olarak 1863’te J. Wilbrand tarafından elde edilmiştir. TNT’nin büyük miktarlarda üretimi 1891’de Almanya’da başlamıştır. 1902 yılında Alman ordusunda ilk defa Granat dolgusu adıyla kullanılmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında mevcut miktar, gaz fabrikasının toluen üretimiyle sınırlandırılmıştır. II. Dünya savaşında Toluenden elde edilmesine ilave olarak petrolden (Amerika), Benzen ve Metanol’dan (Almanya) ve n-Heptan’dan dehidrasyonla eldeleri görülmektedir.

Trinitrotoluen pratik olarak suda çözünmez. 100 g su, 0,20 ve 100°C’de sırasıyla 0,01; 0,03 ve 0,1475 g TNT çözer. %100’lük sülfat asidi, 80°C’de 36,5 kısım TNT çözerken, sülfat asidindeki su oranı arttıkça çözünürlük düşmektedir. TNT organik çözücülerde iyi çözünür. TNT’yi en iyi çözen organik çözücüler sırasıyla aseton, benzen ve toluen olup sıcak alkol, sıcak karbon tetraklorür ve diğer klorlu hidrokarbonlar da kullanılmaktadır.

Trinitrotoluen asitlere karşı dayanıklıdır. Örneğin derişik HNO_3 ile 110°C’nin üzerinde trinitrobenzoik aside yükseltgenir. Buna karşılık metal iyonlarıyla çözeltide kırmızı-kahve renkli ürünler verir, alkalilere karşı hassastır. Hem metal bileşikleri, hem de işletme ürünleri çoğunlukla saf ürünlere nazaran darbe, sürtünme ve sıcaklığa karşı daha hassastır. Aynı zamanda çeşitli maddelerle karıştırılması (Fe_2O_3 veya kükürt), ısıtma başlangıcından patlama başlangıcına kadar olan süreyi kısaltmaktadır.

Trinitrotoluen, ısıtmaya karşı oldukça dayanıklıdır. İlk olarak 160°C’de gaz formundaki ayrışma ürünleri oluşmaktadır. 240°C’de 30 dakika sonunda alevlenme (tutuşma) başlamaktadır. TNT’yi doğrudan alevle tutuşturmak zordur. İlk olarak eritilmesi gerekir ve yaklaşık 300°C’ye ısıtmadan sonra tutuşma başlar. Erimiş TNT, katı TNT’ye göre darbeye karşı daha hassastır. Büyük miktardaki TNT’nin tutuşması esnasında ateş, bölgesel kızdırma ile (örneğin kızgın parçaların içine düşmesi ile) bir patlama başlar. Tutuşma esnasındaki patlama tehlikesi ham TNT’de, saf fabrikasyon ürünlerine göre önemli ölçüde daha büyüktür.

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.

Sadece TNT, sodyum sülfidin sulu çözeltisi ile reaksiyona girer. Bundan dolayı çok hızlı reaksiyona giren izomerlerinden bu noktada ayrılır. Simetrik olmayan trinitrotoluen izomerleri “kırmızı su” olarak bilinen ürünler oluşturur. Sodyum sülfid, meta-nitro grubuyla reaksiyona girerek eliminasyon sonucunda halkaya suda çözünür sodyum sülfonat (SO_3Na) grubu yerleştirir. Bu yöntem, kristallendirmeye TNT’nin saflaştırılmasına göre daha ekonomiktir. 3-nitro grubu ile kuvvetli etkileşen metil grupları p-nitrozodimetilanilin ile bir Schiff bazı oluşturarak hızlı ve şiddetli reaksiyon verir. Şiddetli bir reaksiyon aynı zamanda stilben türleri de oluşturan benzaldehit ve başka aldehitlerle de ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyonlar alevlenmeye (tutuşmaya) yol açmaktadır. Metil grupları trinitrobenzoik asit oluşturmak üzere reaksiyona girdikten sonra, CO_2 kaybıyla trinitrobenzen meydana gelir.

TNT, aromatik hidrokarbonlar ve aminlerle kolaylıkla çoğu zehirli olan ürünler meydana getirmektedir [10].

1.3 SAHA ANALİZİ İLE PATLAYICILARIN TAYİN EDİLMESİ

1.3.1 Saha İçi Analiz Teknikleri

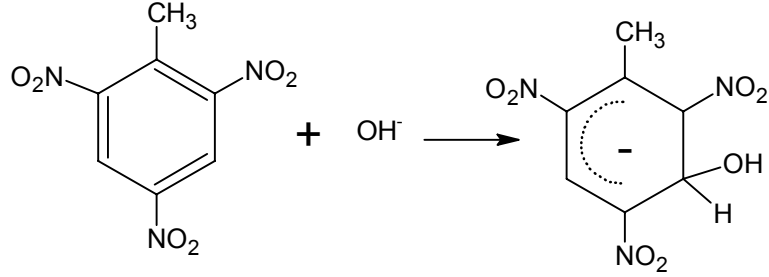
Saha analiziyle patlayıcı tayinleri, bozunma ürünlerinin tespiti, kimyasal renk reaksiyon testleri, immunokimyasal yöntemler (immunoassay teknikleri), elektrokimyasal tespit yöntemleri ve lazer dedeksiyon yöntemleri olarak sınıflandırılabilir.

Su içerisindeki patlayıcı kalıntılarının yerinde (saha içi) analizi için ilk metodu Heller 1982’de bildirmiştir [11]. Bu yöntem daha sonra, yöntemin uygulama alanını toprağa kadar genişleten Erickson tarafından daha da geliştirilmiştir. Bu yöntem özellikle TNT analizini amaçlamaktadır ve iki kısımdan oluşan bir tayin tübü kullanmaktadır. Birinci kısım TNT’yi kendi Meisenheimer anyonuna dönüştüren bazik oksit (CaO) içermektedir. Burada oluşan renkli türler tübün ikinci kısmına doğru göç ederek buradaki kuvaterner amonyum tipi anyon değiştirici reçine üzerinde tutulur. Su örnekleri bu tübe doğru pompalanır ve TNT, tübün ikinci kısmında meydana gelen kıvılcımsı leke sayesinde gözle tayin edilir; TNT’nin derişimi, oluşan kıvılcımsı lekenin uzunluğu ile orantılıdır. Renkli TNT anyonu gün ışığına duyarlıdır ve Cl^- ile NO_3^- gibi yaygın anyonların yüksek derişimleri morumsu lekeler meydana getirip TNT anyonunun oluşmasını engeller [11]. Çift kolonlu tayin yönteminin su ve toprak içerisindeki TNT derişimlerini kesin ve doğru olarak bulma yeteneği, CRREL tarafından ‘zayıf’ olarak değerlendirilmiştir [12]. Bir başka saha içi tayin metodu da Stevanovic tarafından TNT (ve RDX) için geliştirilmiştir [13]. Yöntem, suyun ince bir silikajel filmi ile kaplı gözenekli bir diskten geçmesi temeline dayanır. Bu işlem analitin yüzey üzerinde adsorpsiyonunu sağlar. Bu disk kurutulur ve üzerine TNT belirtilmesi için, birçok nitroaromatik bileşiklerle yük transfer kompleksi oluşturabilen ve seçimli bir reaktif olmayan o-toluidin’in renk verici çözeltisi püskürtülür. Ölçümler reflektometre ile yapılır. Zhang’ın fiber-optik temelli yaklaşımı ise renkli bir ürün meydana getirmek için TNT’nin bir amin yüklü PVC membranı ile vereceği reaksiyonu kullanır [14].

Toprak ve su içerisindeki TNT ve RDX’in kolorimetrik temelli analiz yöntemleri CRREL’den Jenkins tarafından geliştirilmiştir. Yöntemler, toprağın aseton ile liç edilmesine, bu liçatın bir baz (NaOH) ve bir indirgen (Na_2SO_3) ile reaksiyona sokulup,

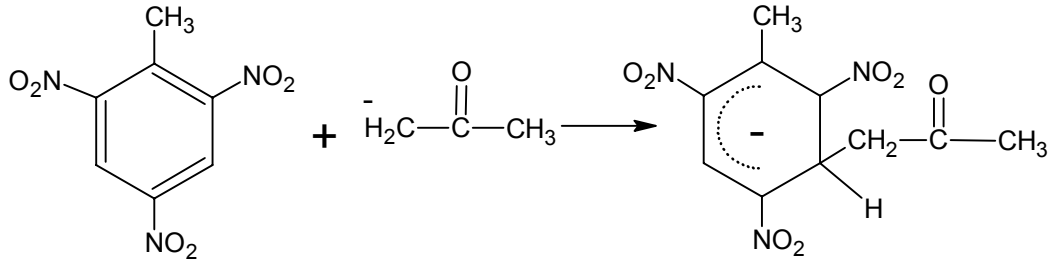
540 nm’de absorpsiyon gösteren renkli Janowsky anyonu oluşumuna dayanır [3,5,15-17].

TNT’den Meisenheimer anyonunun oluşumu,



Şekil 1.1. TNT'den Meisenheimer anyonunun oluşması

ya da susuz ortamdaki aseton ve tetrabutyl amonyum hidroksit varlığında Janowsky anyonu oluşumu için reaksiyon denklemleri gösterilmiş olup



Şekil 1.2. Susuz ortamda aseton ve TBAH varlığında Janowsky anyonunun oluşması

bunlar CRREL ve USACE yöntemlerinin ve “EnSysRISc” ve “ENVIROL” gibi ticarileştirilmiş bazı kolorimetrik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır, özellikle son iki yöntem, renk gelişimi için patent altındaki kimyasalları kullanmaktadır (bu yöntemler konuyla ilgili derleme kaynaklarında [18] incelenmiştir). Toprak ekstraktlarının bir miktar nem içermesi ve bazı kimyasalların (örneğin, TNT’nin Janowsky anyonunun oluşumunda rol oynadığı öne sürülen Na_2SO_3 gibi indirgeme araçları) susuz asetonunda son derece zor çözünmesi nedeniyle, makul bir süre içinde ölçülebilen kalıcı bir renk

oluşturmak üzere Meisenheimer anyonu oluşumuna dayalı kolorimetrik işlemlerin bağımlı olduğu değişkenler, Janowsky anyonu oluşumuna dayalı işlemlerinkinden daha azdır.

1.3.2 Bozunma Ürünlerinin İncelenmesi

Bozunma ürünlerinin tespiti, materyalin hangi biyolojik olaylar sonucunda bozunmaya uğradığının anlaşılması ve buna uygun yöntem geliştirilmesi açısından önemlidir. Örneğin, TNT üretiminden açığa çıkan atık suyla kirlenmiş alanlarda, DNT ve TNT'ye ilaveten amino bileşiklerinin bulunması beklenebilir. Bunun gibi pek çok patlayıcı bileşik için bozunma ürünlerinin oluşum mekanizması aydınlatılmıştır.

TNT'nin katı halde ve çözeltide kuvvetli güneş ışığı veya morötesi ışıma maruz kalması sonucunda bozunma ürünleri oluşmaktadır. Işığa bağlı bozunma (fotodekompozisyon) sonucunda sulu TNT çözeltileri öncelikle pembeleşmekte, 4-6 saat içinde de pas rengi-turuncu renkli bir çözelti oluşmaktadır (Bu çözelti "pembe su" olarak da bilinir).

TNT'nin sulu çözeltisinin yalnızca 280 nm üstündeki ışımayı geçirmesi amacıyla Pyrex filtre geçirilmiş bir civa ark lambasına maruz bırakılması ile TNB, 4,6-dinitroantranil, 2,4,6-trinitrobenzaldehit ve 2,4,6-trinitrobenzonitril isimli bozunma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Kullanılan ışıma güneş ışımasına benzer, çünkü güneş tarafından yayımlanan radyasyonun 280 nm altındaki bölümünün %99'unun dünya atmosferi tarafından soğurulduğu bilinmektedir.

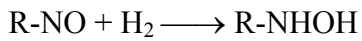
TNT'nin sulu çözeltisinin 4 gün boyunca gün ışığına maruz bırakılması sonucunda UV lambası deneyinde elde edilenlere ilaveten dört farklı bileşik de ele geçmiştir:

2,2',6,6'-tetranitro-4,4'-azoksitoluen (4,4'-Az),
 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-azoksitoluen (2,2'-Az),
 2',4-dimetil-3,3',5,5'-tetranitro-ONN-azoksibenzen ve
 2,4'-dimetil-3,3',5,5'-tetranitro-ONN-azoksibenzen.

Sulu TNT çözeltisinin UV ışıması ile muamele edilmesiyle oluşan “Pembe su” içinde tespit edilen bileşikler şöyle özetlenebilir:

TNB,
 4,6-dinitroizooantranil,
 4,6-dinitroantranil,
 2,4,6-trinitrobenzaldehit,
 2,4,6-trinitrobenzonitril,
 2,4,6-trinitrobenzaldoksim,
 2,4,6-trinitrobenzil alkol,
 3,5-dinitrofenol,
 2-amino-4,6-dinitrobenzoik asit,
 2,2'-dikarboksi-3,3',5,5'-tetranitroazoksibenzen,
 2,2'-dikarboksi-3,3'-5,5'-tetranitroazobenzen,
 2-karboksi-3,3'-5,5'-tetranitroazoksibenzen,
 2,4,6-trinitrobenzoik asit, ve
 N-(2-karboksi-3,5-dinitrofenil)-2,4,6-trinitrobenzamid.

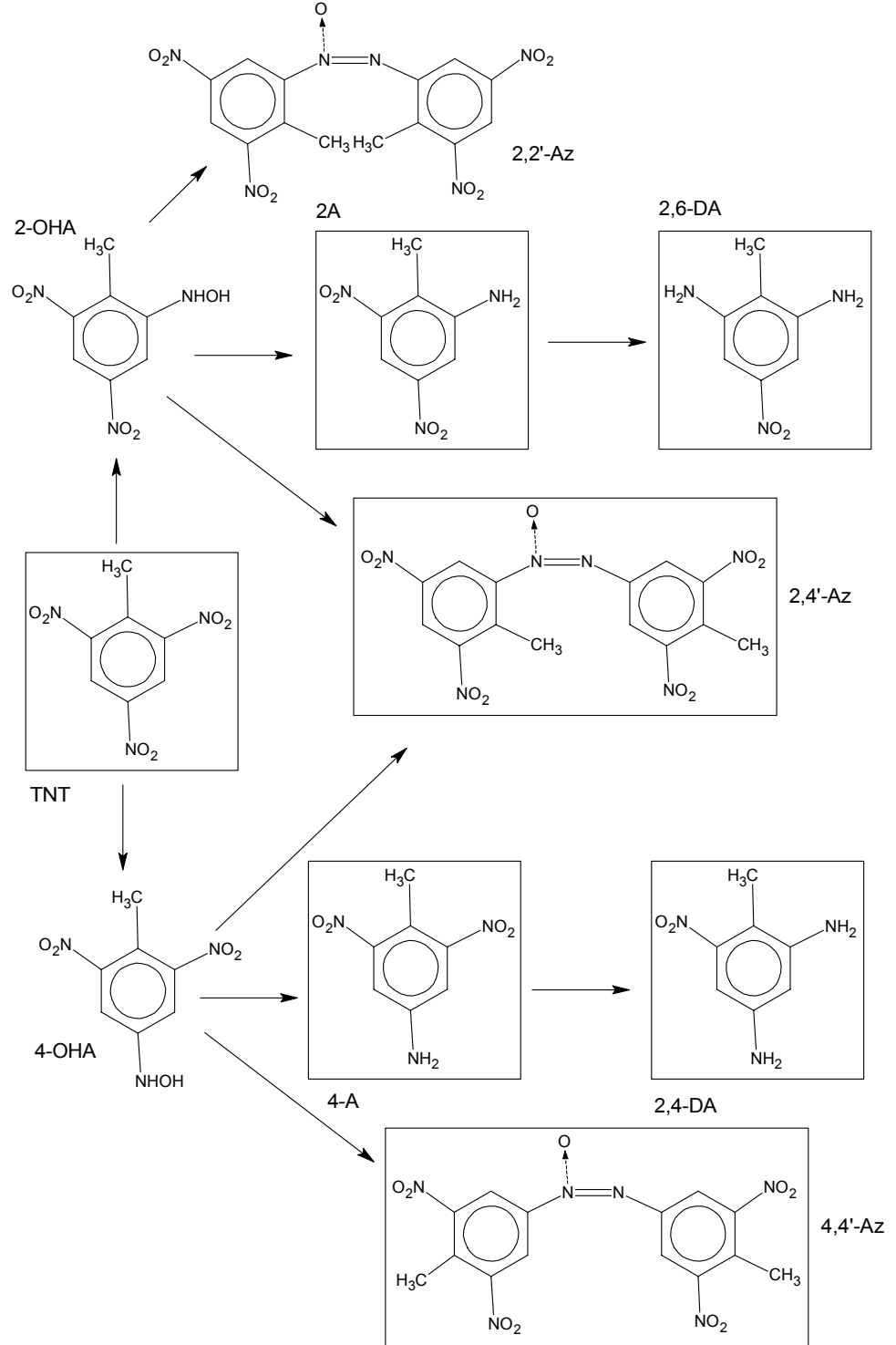
TNT'nin bozunma ürünlerinin oluşmasında en büyük etkinin mikrobiyal bozunma olduğu bulunmuştur. Nitro gruplarının amino gruplarına indirgenmesinin nitrozo ve hidroksilamino bileşiklerinden, aşağıda özetlenen reaksiyon adımları uyarınca gerçekleştiği önerilmiştir:



Aşağıdaki şekil, TNT için önerilen bir biyolojik dönüşüm yolunu göstermektedir. TNT ile kirlenmiş topraklarda tespit edilen ana bozunma ürünleri 2-A, 4-ADNT, 2,4-DA ve 2,6-DA'dır.

TNT üretimi sıvı toluenin nitrat ve sülfat asidi karışımıyla muamele adımı da içermektedir. Nitrolama sonunda, istenmeyen TNT izomerleri ve DNT izomerlerinin

oluşturduğu kalıntı çözünebilir türlere dönüştürülerek ve ekstraksiyon yoluyla ayrılır. TNT üretiminden ele geçen atık sularla kirlenmiş alanlarda, bu edenle DNT ve TNT izomerlerine ilaveten amino bileşiklerinin de elde edilebileceği beklenebilir [9].



Şekil 1.3. TNT için teklif edilen bir biyolojik dönüşüm yolu

1.3.3 Patlayıcıların Kolorimetrik Yöntemlerle Tayini

Cephane fabrikalarının atık sularını iyon değiştirici reçine tabanlı arıtma cihazlarında arıtma işlemi esnasında TNT'nin hızlı bir şekilde saha analiziyle tayini için bir cihaz geliştirilmiştir. Cihazda gösterge tüpü, bir boru ve bir şırınga veya pompalı şırınga bulunmaktadır. Gösterge tüpünde cam yünüyle birbirinden ayrılmış bir bazik oksit-anyon değiştirici reçine indikatörü bulunmaktadır. En iyi sonuçlar, hafifçe renklenmiş alkil kuaterner amin klorür iyon değiştirici reçine (Dowex 1x10) varlığında elde edilmiştir. Kullanılan bazik oksitler TNT'yi Meisenheimer anyonuna dönüştürmeye yeterli kuvvette olan NaOH, CaO ve MgO gibi maddelerdir. CaO kaplanmış cam boncuklar da bu amaçla kullanılmıştır. Meisenheimer anyonu reçinedeki Cl⁻ anyonlarıyla yer değiştirmek suretiyle anyon değiştirici reçinenin katyonlarına kuvvetle bağlanmakta ve reçinenin rengi kızıla çalmaktadır. Reçine üzerindeki değişmiş renk şeridinin uzunluğu, atık sudaki TNT miktarıyla orantılıdır. Standartla yapılmış bir çalışmadan elde edilen uzunluk karşılaştırılarak bilinmeyen örnek miktarı en az 100 ppb olmak üzere tayin edilebilmektedir.

TNT'nin yer altı sularında doğrudan tayini için bir yarı geçirgen zar geliştirilmiştir. Böyle bir yarı geçirgen zar, 0,5 g PVC, 2,2 mL dioktil ftalat (plastikleştirme aracı olarak) ve 0,12 mL Jeffamine T403 (TNT ile renkli bir ürün meydana getirecek olan polioksietilenamin sınıfından bir reaktif madde) bileşenlerini tetrahidrofuran içinde çözmek suretiyle elde edilen çözeltiyi 8 cm'lik bir Petri kabına alarak, çözücüsünü yavaşça uçurmak yoluyla hazırlanabilmektedir. Yarı geçirgen zarın örnek ile renkli ürünün oluşması amacıyla yeterli sürede temas ettirilmesi ile, TNT için suda en az 10 ng/mL örnek tayin edilebilmektedir. Reaksiyonun tersinir olması nedeniyle yarı geçirgen zarın yalnızca eldeki diğer verileri bütünleştirici/doğrulamaya amaçlarla kullanılması mümkün olmaktadır.

TNT'nin yarı geçirgen zar kalınlığına karşı tepki göstermediği bilindiğinden, ilk renk reaksiyonunun, yarı geçirgen zar boyunca homojen bir şekilde dağılmaktan çok zar yüzeyinde meydana geldiği düşünülmektedir.

2,4,6-TNT'ye ilaveten, söz konusu zarın 2,4,5-TNT, tetril, ve 1,3,5-trinitrobenzen ile de renkli bileşikler meydana getirdiği bulunmuştur. Ancak, ürünlerin absorpsiyon

spektrumları her madde için farklıdır. Zar RDX ve HMX ile renk reaksiyonu vermemekte, 2-amino-4,6-dinitrotoluen ile ise açık sarı bir renk oluşmaktadır.

Dioktil ftalat plastikleştirici olarak kullanılmakta olup zarı yumuşak ve esnek tutarak kullanımı kolaylaştırmaktadır. Dioktil ftalat sayesinde TNT ve aminin diffüzyon hızının arttığı, dolayısıyla daha hızlı yanıt alındığı ve susuz ortamlarda zarın tutulmasına da yardımcı olabileceği öne sürülmüştür.

Zarlar suda süresiz olarak saklanabilmektedir. 80 gün boyunca kapalı bir kapta havayla temas eden zarlarda %80'in üzerinde amin mevcutken, 10 gün boyunca suya maruz bırakılan zarlarda %40'tan fazla TNT ile reaksiyona girmeye devam eden amin bileşiği bulunmuştur. Zarın pH 6-9 arasında müdahale edilmemiş su örneklerinde TNT tayini için kullanılabileceği öne sürülmektedir. Yer altı suyuna TNT katılmış örneklerde, 0,1-4,0 mg/L'nin geri kazanım verimi %95-105 arasında değişmektedir.

Yukarıda bahsedilen yarı geçirgen zar, tek bir optik lif boyunca uzaktan ölçümler yapmaya uyarlanmıştır. Parazit ışığı azaltmak için kırılma indisi karşılaştırması ve yansıtılan şiddetin artırılması için zarın arkasına konan bir yansıtıcı ile parazitler çok alt düzeylere indirilmiştir. Bu teknikle 0,10 mg/L kadar az TNT'nin tayin edilebileceği belirtilmektedir.

Jeffamine T-403 içeren PVC yarı geçirgen zar ve ince filmler kullanılarak 2,4-DNT ve TNT buharları tespit edilmiştir. Kullanılan polimerlerin kalınlığı 100-150 µm iken ince filmlerinki 10-20 µm kadardır. Polimer yarı geçirgen zarlar 2,4-DNT veya TNT buharlarına birkaç gün boyunca 50°C'de maruz bırakılmıştır. TNT için absorptans maksimumu yaklaşık 500 nm'de, DNT için ise 430 nm'dedir. Yer altı sularında patlayıcı tayinlerinde kullanılan yarı geçirgen zarlarla spektroskopik olarak benzer bulunan bu dalgaboyları, reaksiyon ürünlerinin de kimyasal olarak benzer olabileceğini göstermiştir. Zarın TNT'ye göre DNT buharlarına karşı çok daha hızlı tepki verdiği ve renk değişiminin daha hızlı meydana geldiği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra, TNT'nin daha düşük olan buhar basıncı ve toprak partiküllerini de içeren yüzeylere bağlanma kabiliyeti nedeniyle, bu sensörün TNT buharlarını doğrudan doğruya tespit etmesinin bir miktar sınırlanacağı iddia edilmektedir. Çalışmada kullanılan ince filmler DNT

buharlarına karşı tepkileri açısından incelenmiş ve adi sıcaklıklarda daha hızlı tepki göstermişlerdir.

Nitro bileşikleriyle fluoresansın “söndürülmesine” (quenching) dayalı *in situ* optik patlayıcı tayini ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Plastikleştirilmiş polimerik bir yarı geçirgen zara, sudan organik nitro bileşiklerini ekstrakte eden bir fluorofor ilave edilmiştir. Söz konusu zar nitraminler de dahil olmak üzere bütün organik nitro bileşiklere karşı tersinir yanıt vermiştir. Zarlar çözücünün uçurulmasıyla hazırlanmıştır. 0,2-0,3 g polimer, 0,1-0,2 mL plastikleştirici ve fluorofor 6-8 mL sikloheksanon içinde çözülmüş, karıştırıldıktan sonra elde edilen çözelti 8 cm çaplı Petri kabına dökülmüştür. Çözücünün uçması, 24-72 saat arasında bir sürede olmuş ve elde edilen yarı geçirgen zar her biri 2-5 mg ve yüzey alanı yaklaşık 0,5-0,6 cm² olan küçük parçalara kesilmiştir. Zarın kalınlığı 0,08 mm kadardır. En hassas zar, fluorofor olarak PBA, polimer olarak selüloz triasetat ve plastikleştirici olarak da IDP kullanıldığı zaman ele geçmiştir. Plastikleştirici madde zarın berrak ve esnek olmasını sağlamakta, aynı zamanda sulu çözeltilerden RDX’in ekstrakte edilmesine kuvvetle etki etmektedir. Bir seri koşul için, hassasiyeti belirleyen birincil faktörün, her bir nitro bileşiğinin yarı geçirgen zarda ne ölçüde dağılmaya uğradığının bulunması olduğu belirlenmiştir. Tayin sınırı olarak DNT ve TNT için 2 mg/L, RDX için ise 10 mg/L olduğu bulunmuştur. Ölçümden önce azotla temizleme (purging) işlemi yapıldığında hassasiyetin arttığı ve oksijenin etkisinin ortadan kalktığı görülmüştür.

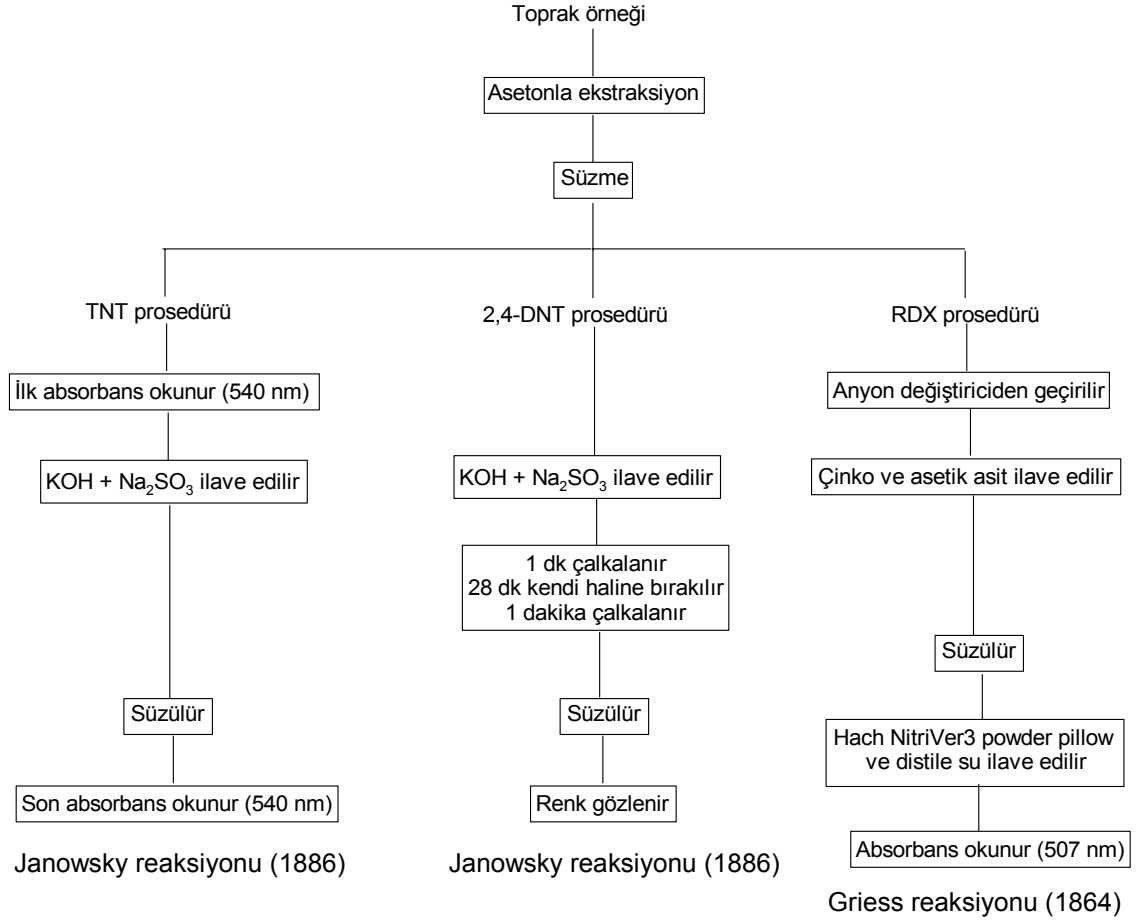
Patlayıcıların suda yarı kantitatif olarak tayini için bir renk testi geliştirilmiştir. Ölçümü yapılan patlayıcılar arasında TNT, DNT, RDX ve HMX bulunmaktadır. Yöntem, genel olarak gözenekli bir film şeklindeki adsorban üzerinde patlayıcının sulu çözeltisinin derişiklendirilmesi ve *o*-tolidin ve Griess reaktifi (destile su içinde %0,1’lik naftiletilendiamin dihidroklorür çözeltisi ve % 5’lik H₃PO₄ içinde % 1’lik sülfanilik asit çözeltisinin eşit miktarda karıştırılması ile elde edilir) kullanılarak kimyasal renk reaksiyonlarının meydana getirilmesine dayanmaktadır. Adsorban olarak silika jel (HF254) kullanılmıştır. Hazırlanma prosedürü şu şekildedir: 15 mL aseton ve 1 mL %10 sellüloz asetat çözeltisine 0,5 g kurutulmuş ve toz edilmiş silika ilave edilir. Bu süspansiyona 20 saniye boyunca bir süzgeç kağıdı daldırılır. Kuruduktan sonra elde edilen kompleks (adsorban film+süzgeç kağıdı) çapı 12 mm olan diskler şeklinde

kesilir. Adsorban üzerinde renklenmiş kısımların fotometrik ölçümü ile, ve aynı prosedürden elde edilen referans eğrilerin kullanılmasıyla, derişimler tayin edilebilir. Tayin sınırı 50 mL'lik çözeltilerde 0,2 mg/L olarak bulunmuştur. Yöntem RDX ve HMX'i birbirinden ayıramamaktadır.

Toprakta TNT'nin görüntülenmesi için geliştirilmiş bir renk değişimine dayalı bir saha analiz yöntemi bulunmaktadır. Bu test polinitroaromatik bileşikler ve alkaliler arasındaki iyi bilinen Meisenheimer anyonu oluşumuna dayanmaktadır. 6 g toprak 200 x 25 mm veya daha büyük olan bir deney tübüne alınır, 35 mL metanol ilave edilip 1 dakika süreyle şiddetle çalkalanır. 2 damla %10 sulu sodyum hidroksit, 3 mL dekantat üzerine ilave edildiğinde, eğer TNT mevcut ise pembe bir renk oluşmaktadır. TNT'nin derişimi 516 nm'deki absorbansının ölçülmesiyle tayin edilebilmektedir. Saha analizinde pille çalışan spektrofotometreler yardımıyla veya standart toprak örneklerinin yukarıdaki gibi hazırlanması ile elde edilen kör numunelerden yapılacak renk karşılaştırılmasıyla derişim ölçümü yapılmaktadır.

Tayin sınırı 4-8 ppm aralığında tespit edilmiştir. Görüntüleme testinin sonuçları HPLC'den elde edilenler ile uyum içindedir. TNT, 2,4-DNT ve RDX için başka bir renkli saha analizinde, 20 gramlık bir toprak örneği 100 mL asetonla üç dakika süreyle çalkalanır, elde edilen ekstrakt atılabilir şırınga tipli süzgeçlerden süzülür [3]. Toprak sedimente olduktan sonra, dekantat (durulmuş çözelti) üç ayrı kısma bölünür. TNT testi için, bir potasyum hidroksit tanesi ve yaklaşık 0,2 g sodyum sülfid, 25 mL aseton ekstraktına ilave edilir. Karışım 3 dakika karıştırılır ve süzülür. TNT varlığı, kırmızı renk ile belli olur. Absorbans 540 nm'de ölçülür. Benzer bir uygulama 2,4-DNT testi için de yapılır, farklılık iki potasyum hidroksi tanesi ve sodyum sülfidin de 0,75 g olarak kullanılması ve örneklerin 1 dakika karıştırılması, 28 dakika kendi haline bırakılması ve tekrar 1 dakika karıştırıldıktan sonra süzülmesi şeklindedir. 2,4-DNT varlığında mavi-mor renk meydana gelir. Absorbans 570 nm'de ölçülür. RDX testinde, ekstraktın üçüncü kısmı mevcut olabilecek nitrat ve nitrit iyonlarının giderilmesi amacıyla 5 mL/dakika hızla kuvvetli bir anyon değiştirici reçine kolonundan geçirilir. 5 mL'lik bir kısım 0,5 mL glasiyal asetik asit ile asitlendirilir. Atılabilir süzgeç kısmı içeren bir şırınga içinde bulunan 0,3 g çinko tozu konmuş bir ortamdan geçirilir. Çözelti 20 mL distile su bulunan bir vialde süzülür, buraya Griess reaktifi ilave edilir. Örnek hafifçe

çalkalandıktan sonra 10-15 dakika kendi haline bırakılır. RDX varlığında pembe renk gözlenir. Absorbans 507 nm’de ölçülür. Aşağıdaki şekil, saha analizinin nasıl yapıldığını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.4. TNT, DNT ve RDX için renkli saha analiz yöntemlerinin akış diyagramları

TNT, 2,4-DNT ve RDX derişimleri sırasıyla 540, 570 ve 507 nm’de renkli ürünlerin absorbanslarının ölçülmesinden tayin edilir. Tayin sınırları TNT ve RDX için 1 µg/g civarında iken 2,4-DNT için 2 µg/g’dır. Bakır gibi ağır metal katyonlarının 2,4-DNT tayinlerini interfere ettiği bulunmuştur. Bu saha analizlerinde kullanılan renk oluşturuç reaksiyonların TNT, 2,4-DNT ve RDX için spesifik olmadığı bulunmuştur. 1,3-dinitrobenzen ve polinitrofenoller (örneğin PA) kuvvetli bir bazla etkileştirildiğinde renkli anyonlar oluşturmaktadır. Benzer şekilde, RDX testinden meydana getirilen azo boyar maddesine benzer bir boya, HMX ve tetritil gibi diğer nitraminler veya NG, PETN ve NC gibi nitrat esterleri aynı koşullar altında muamele edildiğinde de oluşmaktadır.

Aşağıdaki tablolarda, söz konusu görüntüleme yöntemleriyle tespit edilen patlayıcılar ve ilgili nitro bileşiklerinin bir listesi görülmektedir.

Tablo 1-1. Patlayıcılar ve ilgili bileşiklerin asetonlu çözeltilerinin renkleri ve $\lambda_{\max}$ değerleri

Bileşik	KOH ve Na ₂ SO ₃		Zn ve asetik asit, Griess reaktifi	
	Gözlenen renk	$\lambda_{\max}$ (400-600 nm)	Gözlenen renk	$\lambda_{\max}$ (400-600 nm)
1,3-Dinitrobenzen	Mor	570	Yok	-
2,4-Dinitrotoluen	Mavi	570	Yok	-
2,6-Dinitrotoluen	Pembemsi mor	550	Yok	-
1,3,5-Trinitrobenzen	Kırmızı	460, 560	Yok	-
Tetrit	Turuncu	460, 550	Pembe	507
2-Amino-DNT	Soluk sarı	400	Yok	-
4-Amino-DNT	Yok	-	Yok	-
Nitrogliserin	Yok	-	Pembe	507
PETN	Yok	-	Pembe	507
RDX	Yok	-	Pembe	507
HMX	Yok	-	Pembe	507
PA	Kızıl turuncu	420	Yok	-
2,4-Dinitrofenol	Sarımsı turuncu	430	Yok	-
TNT	Kırmızı	462, 540	Yok	-

Tablo 1-2. Kolorimetrik yöntemin tayin sınırları

Bileşik	En düşük hassasiyet (mg/kg)*
2,4,6-trinitrotoluen (TNT)	1
1,3,5-heksahidro-1,3,5-trinitrotriazin (RDX)	1
2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT)	0,5
2,6-dinitrotoluen (2,6-DNT)	2,1
2-nitrotoluen (2-NT)	>100
3-nitrotoluen (3-NT)	>100
4-nitrotoluen (4-NT)	>100
4-amino-2,6-dinitrotoluen (4-ADNT)	>100
1,3,5-trinitrobenzen (TNB)	0,5
Nitrobenzen (NB)	>100
Tetrit	0,9
1,3-dinitrobenzen (DNB)	yaklaşık 0,5

*Analitin bir matris köründen iki standart sapmayla ayrılabilirdiği en küçük derişim

Kolorimetrik saha analiz yönteminin pek çok avantajları bulunmaktadır. Bunlar hızlı işlemlerdir (toprak örneği başına 35 dakika veya daha az), ucuz çözücülerle çalışılmaktadır ve uygulanması çok basittir. Bu yöntemlerin yanlış sonuç ve pek çok analit için düşük tayin sınırı verme ihtimali son derece azdır.

TNT için uygulanan spektrofotometrik-kolorimetrik yöntemin temel sınırlandırması, prosedüre toprakta mevcut hümik materyallerin pozitif girişim (interferans) yapmasıdır (çoğu zaman sarı bir renklenme gözlenir), bilhassa baz ilavesinden sonra ekstraktta yalnızca kırmızımsı bir renklenme tespit edilmesi gerekirken, buna nizami olarak uyulmadığında bu durumla karşılaşılır. İmmunoassay saha analiz yöntemiyle karşılaştırıldığında, spektrofotometrik-kolorimetrik yöntem alanda daha fazla manipölasyon gerektirir. Ancak, spektrofotometrik-kolorimetrik yöntem daha kesin sonuçlar meydana getirmekte ve daha geniş bir analiz aralığında inceleme yapılabilmektedir. Buna ilaveten, kolorimetrik yöntemlerde kullanılan reaktiflerin raf ömrü daha uzun olup ışığa karşı çok daha az hassasiyet gösterirler. Son olarak, topraklar için daha büyük miktardaki örneklerin işlenebilmesi (istenirse 20 gramlık örneklerden

daha fazlası bile işlenebilir), heterojenlik, bilhassa nemli bir materyal ile uğraşırken, immunoassay yönteminde olduğu kadar büyük bir parametre sayılmaz (immunoassay için 2 g civarında örnek kullanılmaktadır).

Patlayıcı bileşiminde temel bileşen olarak TNT ve az miktarda 2,4-DNT bulunduğu zaman, bu yöntem 2,4-DNT'yi tespit edememektedir. 2,4-DNT için absorbansın su içeriğine bağlı olduğu, dolayısıyla görüntüleme tekniğinin ancak yarı-kantitatif olarak değerlendirilebileceği bulunmuştur [9].

1.3.4 İmmunokimyasal Tespit Yöntemleri

İmmunoassay saha analizi yöntemi, hedef analit ile belirli bir antikor arasındaki bir reaksiyonun renk değişiminin takip edilmesi, radyoaktivitenin veya fluoresansın ölçülmesi şeklinde tespit edilmesine dayanmaktadır. İmmunokimyasal yöntemlerde çoğunlukla tavşan, koyun veya keçilerden (poliklonal preparatlar için) veya sıçan ve farelerden (monoklonal preparatlar için) elde edilen antikorlar kullanılır. Çeşitli kuruluşlar tarafından bu amaçla immunokimyasal kitler geliştirilmiştir. Böyle bir kitin bileşiminde, kupa biçimli bir yarı geçirgen zar üzerinde toplanan küçük latex parçacıklara kovalent olarak bağlanmış RDX ve TNT'ye karşı seçimli antikorlar bulunmaktadır. Kupa biçimli yüzeye ilave edilen renk oluşturuç çözeltiyle RDX veya TNT'nin örnekteki derişimine ters orantılı olmak kaydıyla bir renk meydana gelmektedir. RDX ve TNT, sırasıyla en iyi 0,5-6 ve 0,5-5 ppm aralıklarında ölçülebilmektedir. Bu sınırların üzerine çıkıldığı durumlarda, testin etkinliğini kaybetmemesi için bir miktar seyreltme yapılması tavsiye edilmektedir [16].

Ekstraksiyon işlemi, kolorimetrik yöntemde olduğu gibi toprak/aseton (1:5) şeklinde ayarlanmış örnekler üzerinde yapılmaktadır. Yalnız bu yöntemde, toprak yaklaşık 2 g ile sınırlanmıştır.

Temiz asetonlu ekstrakttan alınan 1,0 mL'lik bir kısım tampon, çözelti şişesine alınır. Tamponlanmış toprak ekstraktlarından kılavuzda önerilen miktarda alınarak, içinde enzimle işaretlenmiş RDX veya TNT ve antikorla kaplı latex parçacıkları bulunan viallere konur. Karışımlar TNT için 2 dakika, RDX için ise 5 dakika süreyle kendi haline bırakılarak patlayıcı moleküllerinin antikorların bağlayıcı bölgeleriyle etkileşime

girmesi sağlanır. Her analiz için bir de kontrol referansı kullanılır. Örnekler ve referanslar benzer şekilde muamele edilir ve her iki çözelti kupa şeklinin gözenekli yarı geçirgen zardaki test veya referans bölmelerine dökülür. Çözeltilerin zardan geçmesi beklenir, yıkandıktan sonra renk geliştirici çözeltiyle muamele edilir. Referansın bulunduğu kısımdaki renk, değişimin son noktası olarak kabul edilir, bütün ölçümler oda sıcaklığında alınır. Tam renk değişimi TNT için 10 dakikadan, RDX için 15 dakikadan daha azdır.

Test kitlerinden elde edilen sonuçlar, geliştirilen özel bir cihaz yardımıyla ilgili bölmelerden yansıyan ışık şiddetinin TNT ve RDX cinsinden derişimlere çevrilmesinde kullanılmaktadır.

Bu yöntem, laboratuvara gönderilecek örnekler arasında pozitif/negatif alan eliminasyon testi olarak mükemmel bir kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda kirlilik düzeyinin alçak veya yüksek olduğunun tespiti için de uygundur. Ancak, örnek başına çoklu testlere gerek duyulması, özellikle yüksek derecede konsantre edilmiş patlayıcılar için, örnek başına yapılması gereken manipölasyon miktarını ve maliyeti artırmaktadır. Dahası, referans testinin kullanılması ve reflektometre de bir sınırlama getirmektedir, çünkü doğru zamanda kesin bir okuma yapabilmesi için kullanıcının son derece dikkatli olması gereklidir. Bütün prosedürler dikkatlice takip edilmediği takdirde hatalı sonuçların meydana gelmesi kaçınılmazdır. Ancak, bu tekniğin avantajı, alanda kolaylıkla uygulanabilmesi ve kullanım alanının en az düzeyde tutulmasıdır. Son olarak, söz konusu yöntem yalnızca RDX ve TNT için tasarlandığından daha önce anlatılan saha analiz yöntemleri kolorimetrik yöntemlere oranla daha hassastır [16].

1.3.5 Elektrokimyasal Tespit Yöntemleri

1.3.5.1 Amperometrik Gaz Sensörlerinin TNT Tayininde Kullanılması

Amperometri, elektroaktif türlerin tanımlanması ve miktarlandırılması için geniş ölçüde kullanılan elektroanalitik bir yöntemdir. Amperometrik gaz sensörlerinde, ölçümler belli bir potansiyelde çalışma (veya algılama) ile karşı (ya da yardımcı) elektrotlar arasındaki elektrokimyasal hücre içindeki akımın kaydedilmesiyle yapılmaktadır. Bu cihazlar, sıfıra yakın akımdaki potansiyelin ölçülen sinyal olduğu potansiyometrik sensörlerden veya ölçülen sinyalin empedansdaki değişimler olduğu kondüktometrik

sensörlerden bu yönüyle ayrılmaktadır. Amperometrik sensörler elektron üreten veya tüketen hücre içinde reaksiyona giren elektroaktif özellikteki bir analit bulunduran bir buhara maruz bırakıldığında bir akım meydana getirmektedir, bu durumda analitin elektrotta elektro-yükseltgendiği veya elektro-indirgendiği söylenebilir. Bu işlem Pt elektrodun veya bir enzim elektrodun kullanılmasıyla hızlandırılabilir, ya da elektrot materyalinden fedakarlık edilerek işlem sürdürülür. Gaza maruz bırakma ve elektrolitin hapsedilme geometrisi üzerinde düzenlemeler yapılarak, ayrıca uygun elektrotlar ve elektrokimyasal yöntemler de (sabit potansiyel, dalgalı potansiyel gibi) kullanılarak, sensörün özellikle bir analite karşı çok hassas olması ve diğerlerine karşı hassas olmaması mümkündür.

Çoğu amperometrik gaz sensöründe, çalışma elektrodu buhar akımına doğrudan doğruya maruz bırakılmaz; analitin gözenekli bir yarı geçirgen zardan veya sinterli camdan geçmesi sağlanır. Bu arabirim, ayrıca sensörün içinden elektrolitin kaybolmasını engellemek amacıyla bir engel de oluşturmaktadır. Elektrolitte çözülmesini takiben, analit çalışma elektroduna göçmek suretiyle bunun yüzeyinde adsorplanmakta ve elektrokimyasal tepkime için hazır hale gelmektedir.

1.3.5.2 TNT'nin Isıl Bozunma Ürünlerinin Tayini İçin Geliştirilen Amperometrik Gaz Sensörü

Patlayıcıların ısıtılmış soy metal yüzeyleri üzerinde ısıl bozunması, amperometrik gaz sensörleri tarafından tespit edilebilecek karakteristik ürünler oluşturmaktadır. Bu etki, TNT'nin kirlenmiş topraklarda *in situ* tayini için bir yöntemin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Gaz sensörleri, doğrudan TNT buharını ölçecek kadar hassas olmadıklarından, pirolize uğrayan TNT'nin katalitik bozunma ürünlerinin tespit edildiği bir sistem geliştirilmiştir.

Isıl ürünlerin dağılımı, öncelikle kontrol edilebilen parametreler olan sıcaklığa ve katalitik yüzeyin tabiatına bağlı olup, bunun dışında pirolize uğrayan bileşiğin de rolü vardır. TNT ve diğer patlayıcıların pirolizinden oluşan karakteristik buharlarda, karbon dioksit, karbon monoksit ve suya ilaveten NO ve diğer azot-oksijen bileşikleri bulunmaktadır.

Geliştirilen sistem, koni şeklindeki bir dalgıç tertibatının (penetrometre) içine yerleştirilerek, topraklarda patlayıcılarla yüzey altındaki kirlenmenin ölçülmesi hedeflenmiştir. Tayinin prensipleri üç ana başlıkta incelenebilir:

- 1) Patlayıcının buharlaştırılması,
- 2) Patlayıcı buharlarının ısı bozunması,
- 3) Küçük amperometrik sensörlerle azot oksidin (NO) ölçümü.

Uygun amperometrik işlem için, analitin elektrokimyasal olarak aktif olması ve sensörün çalışma elektroduyla fiziksel anlamda bir temasa gelmesi gerekmektedir.

1.3.5.3 Çevrimsel (Cyclic) Voltametri Sensörü ile Suda ve Toprakta TNT Tayini

TNT'nin çevrimsel voltametri ile suda ve toprakta tayini için potansiyodinamik bir dedektör geliştirilmiştir. Elektrokimyasal sensör üçlü elektrod diziinden oluşmaktadır. Çalışma elektrodu olarak 25 µm uzunluğunda altın bir telin ucu kullanılmıştır. Referans elektrodu doymuş kalomel elektrot olup, karşıt elektrod olarak bir altın varak tercih edilmiştir. Çalışma elektrodunun potansiyeli periyodik aralıklarla değiştirilmiştir. Temel elektrod olarak 5 M H₂SO₄ kullanılmıştır.

TNT 0,2 V'de indirgenmiştir. İndirgenme piki sensör sinyali olarak bulunamamıştır. Anodik taramada, yaklaşık 0,7 V'de bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Yükseltgenme akımı indirgenme akımından dah adüşük olmakla beraber, yükseltgenme akımı TNT derişimiyle orantılı olduğundan bir sensör sinyali olarak kullanılmıştır. DNT olduğu kadar TNT de en az 1 mg/kg seviyesinde olmak üzere toprak örneklerinde tayin edilebilmiştir. Toplam ölçüm, toprak işleme adımı dahil olmak üzere, 5 dakika sürmektedir.

TNT'ye ilaveten, aminoaromatik bileşikler gibi diğer kirleticiler de toprakta bulunmaktadır. Potansiyometrik ölçümler, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 1,3-DNB, 2-amino-5-nitrobenzen ve 2,4-diaminotoluen varlığında çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltamogramlar kaydedilmiş ve mevcut piklerin potansiyelleri tespit edilmiştir. 2,4-DNT ve 2,6-DNT ile 1,3-DNB arasındaki yükseltgenme piklerinin potansiyel farkı, nicel ölçüme imkan vermeyecek derecede küçüktür. Bu yüzden, nitroaromatik bileşikler toplam parametre olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan, TNT

ve 2-amino-5-nitro benzen ile 2,4-diaminotoluen yükseltgenme pikleri arasındaki potansiyel farklar ise, amino- ve nitroaromatik bileşiklerin farklılandırılmasına izin vermektedir.

1.3.6 Lazer Tespit Yöntemleri

Patlayıcıların topraktaki piroliz ürünlerinin tespiti için yapılan bir araştırmada, TILDAS olarak bilinen yöntem, çok geçişli ve uzun ışın yollu kuvvetlerle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan lazer, TNT'nin ana ısıl bozunma ürünü olan NO'nun tayininde bir sensör görevi görmektedir.

Çalışmada, kirlenmiş toprak örneği ısıtılmış, oluşan gaz ürünler çok geçişli hücrelerde tutularak, lazer absorpsiyonları zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. TNT'deki piroliz ürünü derişiminin bir örneği olarak, NO ve NO₂ derişimleri iki lazer diyodun spektral taramalarında çıkan iki özel çizgiden türetilmiştir.

Toprakta TNT tayini için geliştirilen bir başka lazer tayin yönteminde, PF ve ardından azot oksit üzerinde LIF teknikleri kullanılmıştır. Bu teknik, moleküler fotokısımlandırma ve fluoresans spektrometrisine dayanmaktadır. TNT'nin kendi başına düşük bir lüminesans kuantum verimi olduğundan, fluoresans ile tespiti zordur. Bu yöntemin tayin sınırı 40 ppb olarak bulunmuştur. Su varlığının hücredeki fluoresansı doyurduğu ve TNT içeren toprak örneğine ilave edildiğinde, kararsız PF-LIF sinyalleri verdiği bulunmuştur.

1.4 PATLAYICILARIN TAYİNİ İÇİN KULLANILAN DİĞER YÖNTEMLER

Patlayıcı tespit ve tayininde buharlaştırma ve radyasyon prensiplerine dayanan iki büyük tayin yöntemi bulunmaktadır. Buharlaştırma yöntemine göre tayinde aşağıdaki unsurlardan yararlanılmaktadır:

- a) Gaz kromatografisi
- b) HPLC
- c) Kütle spektrometrisi
- d) İyon mobilite spektrometrisi

- e) Kızılötesi spektroskopisi
- f) Biyoluminesans
- g) Lazer optoakustik spektroskopisi
- h) Kişisel görüntüleme odaları
- i) Patlayıcı buhar üreteçleri

Radyasyona bağlı tayinlerde en sıklıkla kullanılan yöntem X-ışınlarıdır. Bunu gamma ışınları, NMR, ESR, NQR, mikrodalga spektroskopi yöntemleri, milimetre-dalga görüntüleme, dielektrik sensör yöntemi ve Raman spektroskopisi izlemektedir. Radyoaktif yöntemlerden ise en çok kullanılanı nötron teknikleridir.

1.4.1 Gaz Kromatografisi

Patlayıcıların gaz kromatografisi ile tayininde en çok kullanılan dedektörler, ECD, kemilüminesans dedektörü, yüzey akustik dalga dedektörü olarak sıralanabilir. Elektron yakalama dedektörlerinin seçimliliği düşük olmakla beraber kolay temizlenebilme avantajı vardır. Suyu karşı hassastır. Kemilüminesans dedektörü özellikle nitro grubu taşıyan bileşiklere karşı yüksek derecede seçimli ve hassas olmakla birlikte, genel olarak patlayıcılara bakıldığında daha az hassasiyet gösterir. Akustik dalga dedektörü kullanıldığında, piezoelektrik materyalden açığa çıkan akustik dalgalar madde buharlarıyla etkileşerek dalga özelliklerinin değişiminden, frekans kayması 10-15 saniye gibi kısa bir sürede cihaz tarafından değerlendirilmektedir.

1.4.2 HPLC

TNT, trinitroselüloz ve PA gibi patlayıcı polinitroaromatik bileşikler, daha az sayıda nitro gurubu içeren benzer bileşiklerden, genellikle RP-HPLC (örn. Bir LC-18 oktadesilsilan kolonu ve 254 nm’de UV tayini kullanan 8330 yöntemi [19]) ve boyut-dışarma kromatografisi ile birleştirilmiş FTIR ya da MS gibi karmaşık teknikler yolu ile analizlenip ayırdedilebilirler.

1.4.3 Kütle Spektrometrisi

Patlayıcıların kütle spektrometrisiyle tayininde yaygın olarak kullanılan yöntemler arasında API ve MS/MS, ASGDI, API-OF tekniği, READ, ECNIMS ve IMS yaygın

olarak kullanılmakta olup her birinin diğerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

1.4.4 IR Yöntemleri

Kızılötesi spektroskopisi ile patlayıcı buharları ve patlayıcılar incelenmiş olup özellikle TNT gibi önemli maddelere ait karakteristik pikler tespit edilmiştir.

1.4.5 Biyoluminesans Yöntemleri

TNT molekülünün indirgenmesini katalizleyen bir enzim varlığında TNT buharının biyoluminesans yöntemiyle tayini ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yöntem havada ön derişiklendirme adımı da dahil olmak üzere 20 dakikalık bir süre içinde 0,25 ppt (10^{-12} g/cm³) nispetinde TNT'yi tespit edebilmektedir.

1.4.6 Lazer Optoakustik Spektroskopi Yöntemleri

Yoğunlaştırılmış lazer ışığının (genellikle radyoaktif C ve O atomları içeren CO ve CO₂ bileşikleri) katı, sıvı veya gaz halindeki bir madde üzerine düşürülmesi ile açığa çıkan duyulabilir sesin ölçülmesine dayalı yöntemin temelleri, 100 yıl kadar önce telefonun mucidi Bell tarafından katı maddeler için ortaya atılmıştır. Patlayıcı madde buharlarının CO₂ lazeri+ varlığında tayininde, (Örn. EGDN tayini) NO, NO₂ ve su buharı enterferanlarının varlığında madde en az 10^{-10} mertebesinde dahi tayin edilebilmekte ve maddenin ppb mertebesinde tayin edilebildiği bildirilmektedir.

1.5 NİTROFENOLLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Nitrofenoller arasında mononitrofenoller patlayıcı karakterde olmamakla birlikte potasyum ya da sodyum nitrat, potasyum, ve amonyum nitrat ile birlikte patlayıcıların yapımında kullanılmaktadır. En çok rastlanan orto ve para izomerleri fenollerin nitrolanması ile kolaylıkla hazırlanabilmektedir [20]. Mononitrofenollerin orto ve para izomerleri 1. türev spektrofotometrisi ile birbirinden ayırt edilip tayin edilebilmiştir [21].

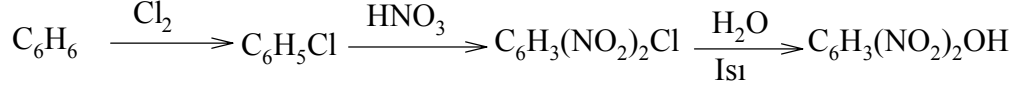
Tablo 1-3. Mononitrofenollerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve tehlike unsurları

MONONİTROFENOLLER [22] C ₆ H ₅ O ₃ N Moleküler ağırlık: 139.1			
TEHLİKE TİPLERİ/ MARUZ KALMA	AKUT TEHLİKELER/BELİRTİLER	ÖNLEMLER	İlk Yardım/Yangın Anında İlk Müdahale
Ateş	Yanabilir.	Açık alev bulundurulmaz	Toz, su püskürtülmesi, köpük ve karbon dioksit
Patlama	Havada patlayıcı karışımlar oluşturan ince dağılmış partiküller	Tozun depolanması engellenir; kapalı sistemde, toz nedeniyle patlama olmayacak elektrikli cihazlar ve ışıklandırma ile çalışılır	Yangın halinde: varil gibi eşyalar su püskürtülerek soğuk tutulur.
MARUZ KALMA		Tozun dağılması engellenir. Hijyenik kurallara tamamiyle uyulur.	
Soluma	Mavi dudaklar ya da tırnaklar. Mavi cilt. Solumada düzensizlik. Kıvrınmalar. Öksürük. Baş dönmesi. Baş ağrısı. Boğaz ağrısı. Şuur kaybı	Maske kullanılır.	Taze hava alınır, dinlenilir. Tıbbi yardım alınır.
Deri	Absorplanabilir!	Koruyucu eldiven ve giysi kullanılır.	Kirlenmiş giysiler çıkarılır. Cilt su ve sabunla ovalanıp yıkanır. Tıbbi yardım alınır.
Gözler	Kızarıklık. Acı.	Koruyucu gözlükler veya maske-gözlük	Bol suyla uzun süre yıkandıktan sonra (varsa kontakt lensler çıkartılmalıdır) doktora gidilir
Yutma	Karın ağrısı. Boğaz ağrısı. Kusma (Soluma kısmındaki gibidir).	Çalışma esnasında yeme, içme ve sigara kullanımından uzak durulur.	Ağız bol suyla çalkalanır. Dinlenilir. Doktor müdahalesi gerekir.
ATIK YÖNETMELİĞİ		PAKETLEME VE ETİKETLENDİRME YÖNETMELİĞİ	
Dışarıya bulaşmış olan maddeler kapanabilir kaplara alınır. Bütün maddenin alındığından emin olunduktan sonra güvenli bir yere çekilir. Bu kimyasalın çevreye atılmasına müsaade edilmez. (İlave kişisel koruma: zararlı partiküller için P2 filtreli ağız maskesi kullanılır).		UN Hazard Class: 6.1 UN Pack Group: III Yiyecekler ve gıda ham maddeleriyle beraber taşınması yasaktır.	
SAKLAMA YÖNETMELİĞİ			
Yanabilir ve indirgen maddelerden, yiyecekler ve gıda ham maddelerinden uzak ve kuru halde tutulur. Kapağının iyice kapalı olmasına dikkat edilir.			

Tablo 1-4. 2,4-Dinitrofenolün madde güvenlik verileri

2,4-DİNİTROFENOL [23] 1-Hidroksi-2,4-dinitrobenzen		C ₆ H ₄ N ₂ O ₅ / C ₆ H ₃ (OH)(NO ₂) ₂ Molekül ağırlığı: 184,11	
TEHLİKE TİPLERİ/ MARUZ KALMA	AKUT TEHLİKELER/BELİRTİLER	ÖNLEMLER	İLK YARDIM- YANGIN HALİNDE İLK MÜDAHALE
Ateş	Yanabilir. Yangın halinde rahatsız edici ve zehirli buharlar veya dumanlar çıkarır.	Açık alev bulundurulmaz.	Bol miktarda su kullanılır.
Patlama	Yangın ve patlama tehlikesi vardır.	Darbe ve sarsıntılardan uzak tutulur.	Yangın halinde: Varil gibi eşyalar su püskürtülerek soğuk tutulur. Yangına siper almak suretiyle müdahale edilir.
MARUZ KALMA		TOZUN DAĞILMASINA ENGEL OLUNUR. HİJYEN KURALLARINA SIKI SIKIYA UYULUR.	
Soluma	(Yutma kısmına bakınız)	Maske ve havalandırma tertibatı.	Temiz hava alınır, dinlenilir. Doktor müdahalesi beklenir.
Deri	Deriden absorplanabilir! Kızarıklık, sertleşme ve sarı lekeler görülebilir (yutma kısmına bakınız)	Koruyucu eldivenler ve koruyucu giysi	Kirlenmiş giysiler çıkarılır. Cilt bol suyla veya duş almak suretiyle yıkanır. Doktor müdahalesi beklenir.
Gözler		Koruyucu gözlük.	Bol miktarda suyla uzun süre yıkanır (kolayca çıkabiliyorsa kontakt lensler çıkarılır), doktor müdahalesi beklenir.
Yutma	Baş dönmesi. Kusma. Çırpınmalar. Terleme. Bayılma.	Çalışma esnasında yemek, içmek ve sigara kullanmaktan kaçınılır.	Dinlenilir. Doktor müdahalesi beklenir.
ATIK YÖNETMELİĞİ		PAKETLEME VE ETİKETLEME	
Tehlike bölgesi boşaltılır. Kurumasına izin verilmez. Atılmış maddeler uygun kaplara konur. Kalıntılar kum veya başka inert madde içine alınır, ardından güvenli bir yere çekilir (İlave kişisel koruma: kendinden soluk alma cihazı bulunan tam koruyucu giysiler kullanılır).		T Sembolü R:23/24/25-33 S: (1/2-)28-37-45 Not: C UN Hazard Class: 4.1 UN Subsidiary Risks: 6.1 UN Pack Group: I Madde kırılmaz ambalajda depolanır; kapalı kırılmaz ambalaj içinde kırılabilir tipten ambalaj yerleştirilir. Yiyecek ve gıda ham maddeleriyle beraber taşınmaz. Su kirleticisi madde sınıfındadır.	

Dinitrofenollerin olası 6 izomerinden sadece 2,4-dinitrofenol bileşiği ticari öneme sahiptir. Amonyak ve aromatik aminlerle birlikte erime noktası düşürücü katkı maddesi meydana getiriler. Bu türler potasyum nitrat, sodyum nitrat, amonyum nitrat, potasyum klorat ve amonyum perklorat gibi yükseltgen bileşiklerle birlikte patlayıcı türleri kolaylıkla infilak ettirirler. Toksikliği ve pahalı olması nedeniyle dinitrofenollerin kullanımı sınırlıdır. DNP, 2,4-Dinitroklorbenzenin hidrolizi ile oluşur .



Şekil 1.5. DNP'nin oluşumu

1.5.1 Pikrik Asit (PA)

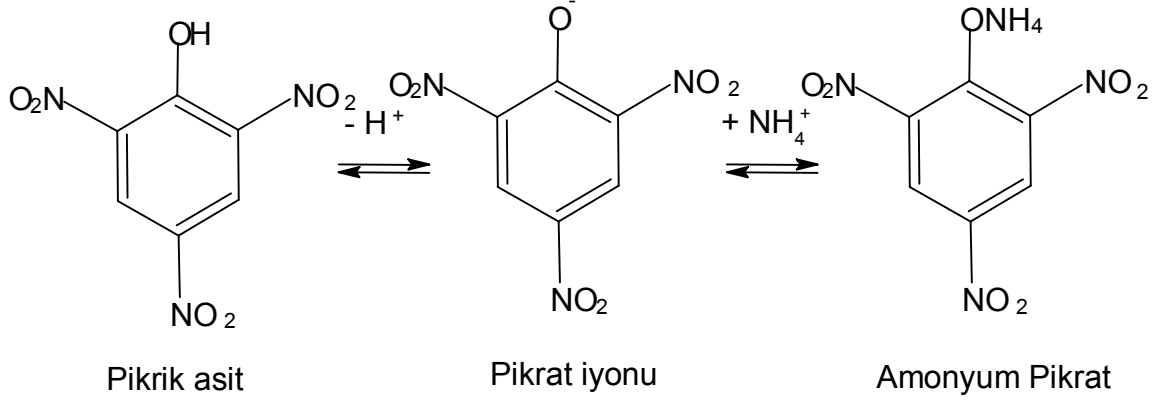
Trinitrofenollerin ticari öneme sahip olanı PA olarak adlandırılan 2,4,6-trinitrofenol bileşiğidir. Askeriyede kullanılan en eski patlayıcılar sınıfına girmektedir. Yalnız başına veya sıcaklığı kolayca kalıplanabilecek dereceye getirmek için diğer patlayıcılarla birlikte karışım halinde kullanılır. PA farklı kristal yapıda farklı formlardaki türleri ile birlikte (örnek olarak guanidin pikrat, anilin pikrat ve en önemlisi olan amonyum pikrat -patlayıcı D- verilebilir) zırh delici mermilerin sevk barutlarında kullanılır. Amonyum pikrat (patlayıcı D) selüloz nitrat ve nitrogliserin ile birlikte mermilerde kullanılır. PA genellikle bazısı çok hassas olan metal tuzları formundadır ki bunların içinde en önemlisi kurşun pikrat olup ateşleyici karışımlarda kullanılır.

PA, insan derisini ve hayvansal dokuyu yoğun bir şekilde sarıya boyar ve zehirlidir. Ateşlemeden sonra PA kuvvetli isli bir alevle yavaş olarak yanmaktadır. Sürtünme, darbe ve çarpmaya karşı ve aynı zamanda da bir alevle ani ısınmaya karşı hassasiyeti nitrogliserin veya nitroselüloza oranla daha azdır. Buna karşılık metallerle veya bazik maddelerle birlikte oluşan PA tuzları çarpmaya karşı kısmen daha fazla hassastır [10,20].

1.5.1.1 Pikrik Asidin ve Amonyum Pikratın Doğada Bulunuşu, Bozunması ve Zehirliliği

Amonyum pikrat (amonyum 2,4,6-trinitrofenoksit, CAS-RN 131-74-8)-Patlayıcı D- II. Dünya Savaşı'ndan itibaren ABD silahlı kuvvetleri tarafından zırh delici mermiler, bombalar, roket başlığı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde üretimine devam

edilmemekle beraber, silahsızlandırma envanterinin %8'lik bir kısmını temsil etmektedir. PA (2,4,-trinitrofenol, CAS-RN 88-89-1) ise el bombası ve mayın dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [19, 24].



Şekil 1.6. Pikrik asid, pikrat iyonu ve amonyum pikratın kimyasal yapıları

Amonyum pikrat ve ilgili bileşiği olan pikrik asidin üretimi, zehirliliği ve çevrede bozunma olayları ile ilgili olarak Layton ve arkadaşları tarafından oldukça detaylı bir çalışma yapılmıştır [25]. Suda çözündüğünde, hem amonyum pikrat, hem de PA pikrat iyonuna dönüşmektedir. Her iki bileşik için sudaki çözünürlük değerleri 10 g/L'nin üzerinde olup bu durum söz konusu bileşiklerin son derece hareketli çevresel kirleticiler olmasına neden olmaktadır. Layton ve arkadaşları, pikrat iyonlarının fenol grubu içeren pestisidler gibi hareket ederek humik materyallerin içine sızacak veya onlarla kimyasal bağ yapacak şekilde davrandığını öne sürmüştür. Chang ve Anderson, PA ile killerin flokülasyonunu (pıhtılaşmasını) çalışmış ve flokülasyon derecesinin kilin tabiatına ve ortamdaki iyonlara bağlı olduğunu bulmuştur. Kalsiyum iyonu ve kalsiyumlu killere içeren çözeltilerle karıştırıldığında, flokülasyon olayı hızla ve %100'e yakın mertebede olmak suretiyle pikrat iyonunun çözeltilerden giderilmesine neden olmaktadır. Sodyum iyonları ve sodyumlu killere içeren karışımlarda ise pikrat çözeltilerde kalacak şekilde kararlı süspansiyonlar meydana gelmiştir. Bu sonuçlarla, her bir toprağın organik ve mineral bileşimine bağlı olmak üzere pikrat taşınımının son derece değişken karakterli olduğu bulunmuştur [26].

Layton ve arkadaşlarının yapmış olduğu toksikolojik çalışmaların büyük kısmı deriden adsorpsiyon ve amonyum pikrat tozunun solunması ile ilgilidir [25]. Pikratın yutulmasından kaynaklanan kronik etkilerle ilgili oldukça az bilgi mevcuttur. Layton ve

arkadaşlarının çalışmasında ADI değeri 1-37 µg/kg-gün olarak belirlenmiştir. Pikrik asidin havasız koşullarda bakteriyel işlemlerle pikramik aside (2-amino-4,6-dinitrofenol) dönüşümüne de bazı atık üreten bölgelerde rastlanabilmektedir [25].

1.5.1.2 PA ve Pikratların Tayini İçin Kullanılan Yöntemler

Pikrik asidin çevresel örneklerde tayini için kullanılan güncel yöntemler ekstraksiyon, matriks bileşenlerinden ayırma ve laboratuvarında analiz aşamalarını içermektedir.

Pikrik asidin tayini, hastalık numarası yapan kimselerin sarılık belirtilerini taklit etmek amacıyla PA yutmasından beri, analitik kimyacılar arasında 20.yüzyılın popüler bir konusu haline gelmiştir [27]. Adli analizcilerin diğer nitroaromatik patlayıcılardan oluşan kompleks karışımlarda pikrik asidi miktarlandırmaları ve tanımlamaları istenmiştir. Kağıt kromatografisi [28] veya ince tabaka kromatografisi pikrik asidi renklendirici reaktifler varlığında ayırmak için kullanılmıştır [19,29].

ABD Jeolojik Araştırmalar biriminde toprak ve sudan ekstraksiyon için benzen veya diklorometan kullanılmış ve konsantre edilen örneğin çözücü değişimi ve ters-faz HPLC yöntemiyle (elüentlerin içinde iyon çiftleştirme (pairing) reaktifi bulunmaktadır) tayin yapılmıştır. Pikratların veya diğer patlayıcı maddelerin analizleri için kullanılan RP-HPLC kolonu 25-x4,6 cm (5 µm) LC-18 (Supelco) yapısına sahiptir. Pikrik asidin RP-HPLC ile tayininde kullanılan bir yöntemde, topraktan ekstraksiyon için %10'luk sulu metanol çözeltisi kullanılmıştır. Pikratların topraktan ekstraksiyonu, asitlendirilmiş metanol-su karışımı ile yapılmış ve iyon çiftleştirme koşulları altında RP-HPLC ile analiz edilmiştir. Topraktan pikrik asidi ekstrakte etmek için en uygun çözücünün aseton olduğu bulunmuştur. Aseton ve su ekstraksiyonlarından en parlak sarı renklerin oluştuğu bildirilmiştir. Ekstrakte edilen toprak örneğinde %4 oranında nem bulunduğundan %96 aseton / %4 su ve %100 su standart eğrileri oluşturulmuş ve 400 nm'de absorbans ve derişimler arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur [17]. Adli numunelerden pikratın ve diğer yüksek patlayıcıların tespiti için RP-HPLC'de tamponlanmış ve asitlendirilmiş sulu metanol elüenti kullanılmıştır. Asitlendirilmiş sulu örneklerden pikrik asidin ekstraksiyonu için diklorometan kullanılmıştır. Derişiklendirmeden sonra çözücü değiştirme ve tamponlanmış, asitlendirilmiş sulu asetonitril elüent kullanılarak RP-HPLC ile tayini yapılmıştır [30]. Pikrat iyonunu sudan ayırmak için katı faz ekstraksiyonu ve iyon çiftleştirme kullanılmış, bunun ardından

polisiklik aromatik hidrokarbon kolonu ile HPLC yardımıyla iyon çifti analizi yapılmıştır. PA dahil olmak üzere altı yüksek patlayıcı bulaşmış olan bir kimsenin cildinin asetonla silinmesinden elde edilen sıvı örnekten patlayıcı analizi için, kimyasal iyonlaştırmalı termosprey HPLC-MS yöntemi kullanılmıştır [31]. Kompleks karışımlarda pikrik asidi diğer patlayıcı maddelerden ayırıştırabilecek bir yöntem olarak, kılcal süperkritik akışkan kromatografi tekniği önerilmiştir [19].

Pikrik aside benzeyen, ama ondan daha az asidik ve daha fazla hidrofobik bir pestisid olan Dinoseb bileşiğinin saha analiziyle tayini için geliştirilen yöntemle göre, toprak örneği metilen klorür ile ekstrakte edilmiş ve ekstrakt bazik karakterli bir normal faz ekstraksiyon maddesi olan “Florisil” ile karıştırılmıştır. Dinoseb varlığında Florisil sarı renk almaktadır. Tahmini tayin sınırı 5 µg/g olmakla birlikte, yüksek seviyede kirlenmiş örneklerden miktarlandırma pek tavsiye edilmemektedir [32].

Kullanılan iyon değiştirici materyallerden birincisi Alumina-A katı faz ekstraksiyon kolonudur. Bunlar RDX saha analizinde kullanılmaktadır [3]. Bu yöntemde 1 µg/mL pikrik asidin asetondaki veya sudaki çözeltisi Empore Anion yarı geçirgen zar ve Alumina-A kolondan geçirilmiştir. Aseton çözeltileri geçirilen her iki sorbent de sararmış, böylece pikrat iyonlarının geçtiği anlaşılmıştır [3].

1.6 YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ

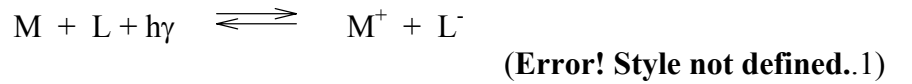
Polinitro bileşikler dışındaki, aromatik halkada nitro grubu ihtiva eden bileşiklerin (2,4-dinitrofenol gibi) tayin edilmesinde yük transfer komplekslerinin oluşumundan faydalanılmaktadır. Yük transfer kompleksleri, kullanılan çözücünün tabiatına ve kullanılan reaktiflerin birbirlerine göre mol oranlarına (örneğin nitro grubu ile benzidinin mol oranları) bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu türden bir reaksiyonda, nitro grubu elektron alıcı, amin grubu da elektron verici özellik göstermektedir [33-36].

Pikrat iyonları kullanıldığında, pikrat iyonları oluşturmak için KOH’ın tercih edilmesi gerektiği bulunmuştur. Bunun sebebi, K^+ ’nın Na^+ ’ya göre daha iyi bir elektron akseptör olmasıdır.

Elektron verici bileşik olarak benzidin türevleri arasında iyonlaşma potansiyeline bakılarak bir sınıflandırma yapmak gerekirse, tetrametil benzidin > o-tolidin (2,2'-dimetilbenzidin) > benzidin sırası bulunmaktadır.

Pikrat anyonundakinden farklı bir yük transfer bandının tanımlanabilmesi için, bu bileşiğin sarıdan farklı renklerin (kırmızı, kahve rengi, turuncu gibi) meydana gelmesi gereklidir.

Yük-transfer bandları, hem metal, hem de ligand atomlarına ortak orbitaller arası elektronik geçişlerden kaynaklanır; veya atomik orbitaller açısından, metalden liganda ya da ters yönde elektron transfer geçişleri bu kategoriye girer:



Yük transfer bantları, yük aktarma komplekslerinden elde edilir. Böylece komplekslerde ligand orbitallerinden bir elektron geçici olarak merkez atomuna aktarılır. Bunun için oldukça büyük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Çünkü bir elektron, sağlam bir ligand orbitalinden daha az sağlam olan merkez atomu orbitaline geçer. Buna kısmi redoks olayı da denebilir.

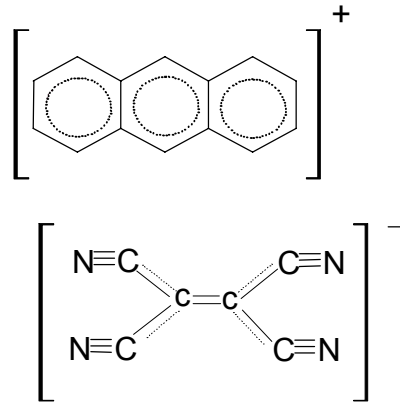
Yük transfer bantları genellikle yakın UV bölgesinde olup görünür alana kadar uzanabilir. Yük-transfer bandlarının pozisyonu, ligandın polarizlenebilirliğine ve metal atomunun doğasına bağlıdır. S ve P gibi polarizlenebilen ligandlarla oluşan bandlar, görünür alana kadar uzanıp geçiş metal iyonunun karakteristik ligand-alan bandlarını örtebilir.

Bazı komplekslerde katyon elektron donör, ligand ise akseptör olarak davranabilir. Örneğin, bakır (I) ve demir (II) o-fenantrolin komplekslerinde katyon donör, ligand ise akseptör olarak davranır.

Organik bileşikler kendi aralarında yük transfer kompleksleri verirler. Buna birkaç örnek şöyledir:

- 1) Kinonla (sarı) hidrokinondan (renksiz) polimer (1:1) bir madde olan kinhidron meydana gelir. Kinhidron, görünür alanda şiddetli absorpsiyon yapar ve koyu yeşil görünür.
- 2) İyodun aminlerle, aromatik bileşiklerle, sülfürlerle verdiği kompleksler.
- 3) Pikrik asidin, tetranitrometanın, sıvı hidroflorik asidin ve tetrasiyanoetilenin aromatik bileşiklerle verdiği kompleksler.

Organik maddelerin kendi aralarında verdikleri komplekslerin tam yapıları ve bağ türleri pek iyi anlaşılamamıştır. Ama, bu konuda gene de bazı açıklamalar yapılmıştır. Örneğin antrasenle tetrasiyanoetilenenden yeşil renkli bir kompleks meydana gelir. Bu kompleksin meydana gelişi şöyle açıklanır: Tetrasiyanoetileninde dört siyano grubu karbon-karbon çifte bağındaki π -elektronlarını kendilerine çeker ve bunun sonucunda karbonlar elektron bakımından fakirleşerek böylece kısmi bir pozitif yük kazanır. Öte yandan antrasen çifte bağlarındaki π elektronları oldukça gevşek bağlıdır. Kompleks, bu gevşek bağlı antrasen elektronlarının tetrasiyanoetilen molekülüne akması sonucu meydana gelir. Bundan dolayı böyle bileşiklere, π (π) kompleksleri de denmektedir. Antrasen molekülünden tetrasiyanoetilen molekülüne akan elektronlar belirli bir yerde toplanmayıp, rezonans sistemin her tarafına yayılır. Benzer şekilde, antrasende akan elektronlar da rezonans sistemin her tarafından gelir.



Şekil 1.7. Antrasen ile tetrasiyanoetilen molekülleri arasında meydana gelen yük transfer kompleksi

Aromatik hidrokarbonlar Lewis bazı özelliklerini protona karşı da gösterir. Bazı hallerde bunlar kristalin olarak da elde edilir. Aromatik hidrokarbonların bazı özellikleri, içlerindeki benzen halka sayısının artmasıyla artar. Buna göre antrasen naftalinden, naftalin de benzenden daha baziktir.

Bazı yük aktarma kompleksleri çok zayıf olduğundan, bunlar ancak düşük sıcaklıklarda ve çözelti içinde mevcut olabilir.

Liganddan merkez atomuna elektron aktarılması, merkez atomunun oksidasyon basamağının büyük, ligandın elektronegativitesinin küçük olması oranında kolay gerçekleşir. Tersine, alçak oksidasyon basamağındaki metaller, liganda elektron vererek yük transfer kompleksi oluşturabilirler.

Yük transfer komplekslerinin molar absorplama katsayıları (ϵ) genellikle 10.000 den daha büyüktür. Bu nedenle duyarlı spektrofotometrik tayinlere imkan tanır [37-38].

1.7 TÜREV SPEKTROFOTOMETRİSİ

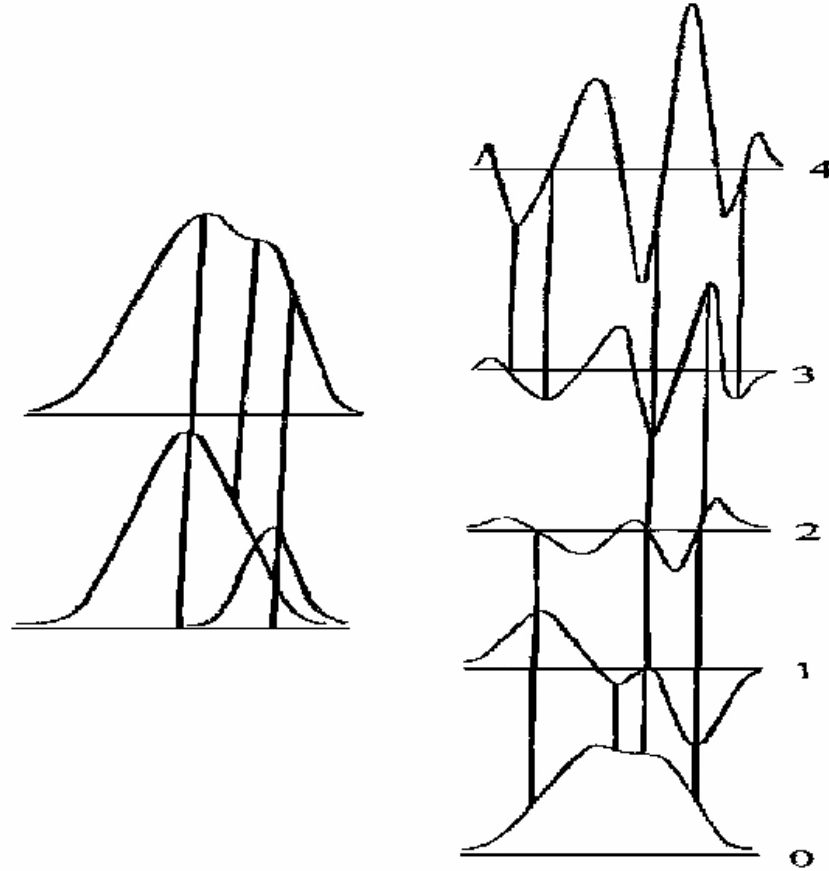
UV ve görünür alanlardaki absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi, çok çeşitli yapısal ve analitik problemi çözmede çok faydalı olması açısından kendisinden önceki fiziksel analiz tekniklerinden ayrılmaktadır. Bununla birlikte bir karışım içerisindeki komponentlerin ayrı ayrı kantitatif tayini esnasında UV-Vis spektroskopisi spektral benzerlikler ve bir komponentin zayıf absorpsiyon bandının bir başka komponentin kuvvetli absorpsiyon bandı ile üstüste binmesi gibi durumlarda çok zorlaşmaktadır.

Yarı genişliği farklı bir absorpsiyon bandı ile üstüste binmiş bir analit bandını karakterize etmek için iyi bir analitik araç olan türev spektrofotometrisi kullanılabilir.

Türev spektrofotometrisi ayrılmamış bantlardan meydana gelmiş spektrumlardan kalitatif ve kantitatif bilgi elde eden bir analitik tekniktir. Türev yöntemi yalnızca UV-Vis bölge spektrofotometrisinde değil IR, atomik absorpsiyon, alev emisyon ve florimetride de kullanılmaktadır. Türev spektrofotometrisinin kullanımı sadece özel

durumlarla sınırlı değildir. Spektrometrinin kantitatif çalışmalarda zorluk çıkardığı alanlarda da kullanılabilir.

Türev spektrofotometrisinin prensibi klasik absorpsiyon spektrumlarının yerine türev spektrumlarının kullanılmasıdır. Bazı durumlarda bir çözeltide bileşenlerin UV-Vis spektroskopisi ile kantitatif tayini, spektral benzerlikler yüzünden ve bir bileşenin zayıf absorpsiyon bandının diğer bileşenlerin güçlü absorpsiyon bandları ile örtülmesi sebebiyle zorlaşır. Bu durumda türev spektrumlarından faydalanılır (Şekil 1.8)



Şekil 1.8. Çakışan iki pik (sol), çakışan iki pikin normal spektrumu ve 1-4. türev spektrumları ile ayrılması (sağ)

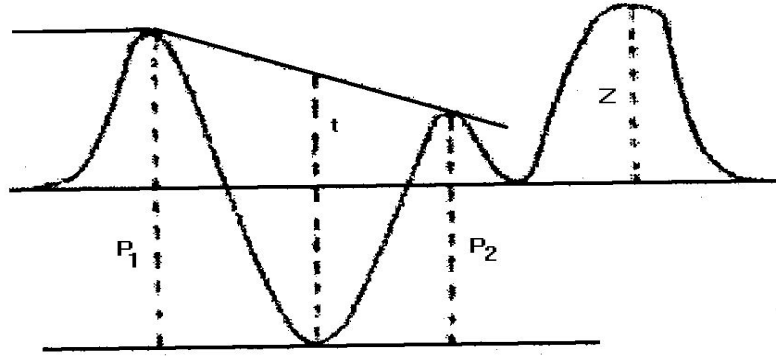
1.7.1.1 Kantitatif Analizler İçin Türev Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Pik-sıfır Yöntemi : Peak-zero ya da zero-crossing yöntemi olarak adlandırılan bu yöntem pik tepesinin absise olan uzaklığının ordinata paralel olarak ölçülmesidir (z). Absise göre simetrik sinyaller içeren yüksek türevlerin değerlendirilmesinde ve birbiri üzerine binen eğrilerden birinin sıfırdan geçtiği durumda uygundur.

Tanjant Yöntemi : Birbirini izleyen iki maksimum ya da iki minimuma ortak teğet çizilir. Bu teğetin aradaki ekstremuma olan uzaklığı ordinata paralel olarak ölçülür (t). Bu yöntem doğrusal bir zemin olduğu zaman daha iyi sonuçlar verir ve zeminin spesifik olmayan etkilerinin ortadan kaldırılmasında, en azından azaltılmasında yararlanır.

Pik-Pik Yöntemi : Birbirini izleyen iki ekstremum arasındaki uzaklık, ordinata paralel olarak ölçülür (P_1 ya da P_2). Bu yöntem çok bileşenli karışımların kantitatif analizinde kullanılmaktadır. Zemin absorbansının giderilmesinde de kullanılır.

Pik-Pik Oranı Yöntemi : Birbirine komşu iki pikin oranı alınır ($P_1 : P_2$). Bu teknik ikili karışımların kantitatif analizinde kullanılır. Çalışma eğrisi yapay karışımların bağlı derişimleri ile pik-pik oranları arasında hazırlanır.



Şekil 1.9. Kantitatif analizler için türev spektrumlarını değerlendirme yöntemleri { t : tanjant yöntemi, P : pik-pik yöntemi, Z : pik sıfır (peak-zero) yöntemi}

1.7.1.2 UV-Görünür Bölge Türev Spektrofotometrisinin Uygulamaları

Anorganik Analizler: Anorganik analizlerde Türev Spektrofotometrisinin kullanımı özellikle metal iyon karışımlarının tayininde son yıllarda ilerleme kaydetmiştir. Farklı kromojenik reaktifler önerilmiştir (EDTA, ditizon, 8-hidroksikinolin, bazı hidrazonlar vb.). Bununla birlikte anyonların analizleri zorlukla araştırılmaktadır. Sadece sudaki nitrit ve nitratın lineer regresyon türev spektrofotometrisi kullanılarak aynı anda tayininin anlatıldığı çalışmalar vardır.

Organik Analizler: Üçlü ve ikili organik bileşik karışımları Türev Spektrofotometrisi kullanılarak geniş olarak analiz edilebilmektedir. Farmasötik formülasyonlar en çok denenen karışımlar olmalarına rağmen diğer farklı karışımlar da (antioksidanlar, pestisitler, herbisitler vb.) yapılan analizler iyi sonuçlar vermektedir.

Organik analizler çerçevesinde; farmasötik analizler, aminoasitler, proteinler ve diğer biyolojik bileşiklerin analizleri, besin analizleri, klinik ve adli analizler, boya analizleri, polimerlerin analizleri ve çevresel analizlerden bahsedilebilir.

Farmasötik Analizler: Türev Spektrofotometrisi tekniği farmasötik formülasyonlarda kolayca uygulanmaktadır. Bu iki ya da üç komponentli farklı kimyasal yapılı karışımların farklı pikli UV-Vis spektrum ve farklı genlik göstermesi sayesinde.

Uygulamaların çoğunluğunu, ticari preparatlarda birarada bulunan ilaç aktif maddelerinin aynı anda analizi oluşturmaktadır. Bu analizlerde genellikle pik-sıfır tekniği kullanılmıştır. Türev spektrofotometrisi, yakın UV'de zayıf absorpsiyon gösteren aromatikleri de içeren matriks bozucu etkilerini gidermede özellikle kullanışlıdır.

Özellikle antidepresif- trankilizan karışımları ve kafein ve diğer stimulan içeren formülasyonlarla antihistaminikler ya da farklı sülfamidlerle antibiotiklerin karışımları örnek verilebilir.

Aminoasitler, Proteinler ve Diğer Biyolojik Bileşikler: Türev spektrofotometrisi aminoasitlerin özellikle de fenilalanin, trosin ve triptofan karışımlarının analizlerinde geniş olarak kullanılmaktadır.

Proteinlerin Karakterizasyonu: İzoenzimlerin veya izoproteinlerin ayrılması, papaverin hidroklorür ve barbanil ile teobroninin ayrılması için bir 2. türev spektroskopisi araştırmacılar tarafından tanımlanmıştır.

Klinik ve Adli Analizler: Türev Spektrofotometrisi biyolojik ortamlarda yapılan analizlerde karışımların aynı anda analizi veya zemin absorpsiyonu ve ışın saçılması

gibi etkilerin giderilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak plazmada hemoglobin ve oksihemoglobin, hemoglobin yanında bilirubin; serum, plazma ve diyaliz sıvısında parakuat, serumda fenilalanin ve idrarda porfirinlerin tayini gösterilebilir.

Türev Spektrofotometrisi kullanan farklı yöntemler kan içinde hemoglobin ve oksihemoglobin tayini için olduğu kadar biyolojik sıvılarda farklı farmasotik bileşiklerin tayini için de tanımlanmıştır.

Besin Analizleri: Genel olarak türev teknikleri özellikle yiyeceklerdeki katkı maddelerinin tayinleri için (renklendirici, tat arttırıcılar) kullanılmaktadır.

Boyalar: Türev Spektrofotometrisi boyaların identifikasyonu, saflık testleri ve karışımlarının kantitatif analizine uygulanmıştır.

Polimer Analizleri: Türev Spektrofotometrisi kullanılarak yapay polimerlerin bozunma kinetikleri incelenmiştir. Türev Spektrofotometrisi kopolimer kompozisyonu, bir polimer örneğindeki dönüştürülmemiş monomerlerin tayini, sentetik polimerlerdeki katkı maddelerinin analizi ve proteinler ve diğer doğal ya da sentetik makromoleküllerin karakterizasyonu gibi analitik problemlerin çözülmesinde başarıyla kullanılmaktadır.

Çevresel Analizler: Yüksek dereceli Türev Absorpsiyon Spektrofotometrisi atık sulardaki yağın, karmaşık örnek ekstraksiyonu işlemlerinden kaçınılarak ve diğer kimyasal türlerin bozucu etkilerinden kurtarılarak tayini için kullanılmaktadır. Yağ için kalibrasyon eğrileri 100mg/L'ye kadar çıkmaktadır (0.05N H₂SO₄ referans standart olarak ve hafif yağda (petroleum) kör olarak kullanılır).

Türev Spektrofotometrisi, termal toprak desorpsiyonu ile birlikte kullanılarak benzen-toluen-etilbenzen-ksilenin katılarda arazide işlenmesi için kullanılır.

Bir diğer yöntem de çevresel PAH analizi için geliştirilmiştir. Burada örneklerin spektrumu 2.'den 5. dereceye kadar türevleri içeren, bir vektör oluşturmaya yarayan bir

algoritma kullanılır. Bu incelenen PAH'ın birim molar UV spektrumunun türevlerini içeren vektörlere karşı çoklu olarak doğruluk kontrolüne sokulur (regresyon). Bu adımda seçilen PAH'lar, ikinci çoklu regresyon filtresi için kullanılır. Mümkün olan bütün bileşikler Beer kanununa uydurulunca, hassasiyet analizine dayanan üçüncü bir filtre, örnek sistemindeki en göze batan komponentleri seçer.

Bunun dışında topraklarda nitrat tayini için ikinci dereceden türev UV spektrumu kullanılmaktadır. Bu yöntemle NH_2NO_2 ve üre de aynı deney içinde tayin edilebilir.

Atık sularda fenol ve anilin, içme suyunda pentaklorofenol, su örneklerinde nitrat, petrol fraksiyonlarında alkil naftelenler, kömür katranında antrasen, piren ve naftalen, alkolde eser benzen tayinleri türev spektrofotometrisinin uygulamaları arasındadır [39].

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 KULLANILAN CİHAZLAR

Çözeltilerin hazırlanmasında SHIMADZU AX200 tartı, çözeltilerin hazırlanması sırasında ultrasonik banyo, spektrofotometrik ölçümler için hem sulu çözeltide, hem de ekstraktif fotometrik olarak organik fazda olmak üzere, hem ana hem de türev modunda çalışan Cary 1E Varian UV-Vis spektrofotometresi, TNT ile kirlenmiş topraktan TNT'yi aseton çözeltilisine alma esnasında kil örneklerini süzme işlemleri için vakum pompası kullanılmıştır.

2.2 KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİ

Toprakta TNT ve PA analizi yapmak üzere kullanılan killi toprak örneği İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Sarıyer Kampüsü'nden temin edilmiş olup bileşimi Tablo 2-1 'deki gibidir.

Tablo 2-1. TNT ve PA analizi için kullanılan kil örneğinin bileşimi

	% Kum Miktarı	% Kil Miktarı	% Toprak Miktarı
Kil örneği	25,76	64,35	9,89

2.3 KULLANILAN KİMYASALLAR

TNT örneği İstanbul Emniyet Müdürlüğü Kriminoloji Laboratuvarı'nda hazırlanmıştır. Bunun dışında, analitik saflıkta PA (Merck, 621), DNP (Merck, 103464), NP (Merck, 6798), % 99 saflıkta NaOH (Merck, 1.06462), CPB-Monohidrat (Merck, 818188), analitik saflıkta IBMK (Merck, 820820), analitik saflıkta aseton (Merck, 100013), Etil alkol (absolut) (Panreac, 121086), İmidazol (Merck, 4716), Difenil amin (Merck,

103086), Sodyum sülfid (Merck, 6652), Hümitik asit (Fluka, 53680), Bakır(II) klorür-dihidrat (Merck, 102733) ve mavi bant süzgeç kağıdı (Filtrax 3.104125) kullanılmıştır.

2.4 UYGULANAN YÖNTEMLER

2.4.1 Geliştirilen Yöntemin Standart PA Çözeltilerine Uygulanması

PA tayininde 100 ppm PA olacak şekilde 0,0101 g PA tartılıp 100 mL 1:1 aseton-su karışımında çözüldü. Hazırlanan stok çözeltiden alınan kısımlar, uygun biçimde 1:1 aseton-su karışımı ile seyreltilerek 5-75 ppm aralığında olacak şekilde standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon doğrusu çizilmiştir. Standart PA çözeltilerinin her birinden alınan 5 mL çözelti üzerine 0,5 mL % 5'lik sulu NaOH çözeltisi ve $7,5 \times 10^{-3}$ M setil pridinyum bromür'ün sudaki çözeltisinden 4 mL ilave edilip elde edilen turuncu renkli karışıma 7,5 mL IBMK ilave edilerek 15 kez çalkalandı ve IBMK organik fazına kolaylıkla ekstrakte edildi. Organik ekstrakt bir pipet yardımıyla üst fazdan alınarak 2 kat mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü ve böylece organik fazda oluşan su damlacıkları süzülerek uzaklaştırıldı. Turuncu renkli ekstrakt spektrofotometrede 490 nm dalga boyunda okundu. Kalibrasyon doğrusu 5-75 ppm PA derişimleri (IBMK fazındaki son derişimler 3,33-50 ppm arasındadır) ve her bir derişime karşılık gelen absorbans değerleri arasında çizildi. Olası girişim etkilerini gözlemek üzere, PA için uygulanan yöntem DNP ve NP varlığında tekrarlandı.

2.4.2 PA Tayini İçin Kullanılan CRREL Yönteminin Standart PA Çözeltilerine Uygulanması

Toprakta PA tayini için varolan standart CRREL yöntemi, topraktan asetonla alınan PA'in süzülüp suyla seyreltilerek pikrat iyonlarına dönüştürülmesi ve çözeltinin bir anyon değıştirici reçine ya da alumina kolondan geçirilmesi ile pikratın tutulması ve metanol ile yıkanarak interfere edebilecek maddelerden uzaklaştırıldıktan sonra pikratın PA olarak H₂SO₄'li aseton ile elue edilerek düzeltme faktörü (toprak hümatlarından ve diğeri olası interferanlardan kaynaklanan) olarak 400 nm dalga boyunda başlangıç absorbansının ölçülmesi (A_i) ve sonrasında renksiz PA çözeltisinin sarı renkli pikrat çözeltisine asit içermeyen aseton ve su ile seyreltme yolu ile dönüştürülerek 400nm'de absorbansın ölçülmesi (A_f) ve sonuçta net absorbansın ($A_f - A_i$) topraktaki PA miktarı ile

ilişkilendirilmesi şeklinde tanımlanmaktadır [7]. PA'in iyon değiştirici kolona %100 tutunduğu ve elue edildiği varsayılarak (gerçek analitik ayırmalarda çok zorlukla erişilebilen bir hedeftir) bu yöntem 1:3 su-aseton karışımında olmak üzere 1-15ppm arasındaki derişimlerde standart PA çözeltileri hazırlanarak 400nm dalga boyunda 1:3 su-aseton karışımı referans alınarak absorbensları ölçülmüştür.

2.4.3 Toprakta PA tayini

İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi'nden temin edilen killi toprak örneğindne alınan 20 g üzerine 500 ppm PA'nın asetondaki çözeltisinden 10 mL ilave edilip, toprak iyice karıştırıldı. Alınan diğer bir 20 g toprak örneğine 1000 ppm PA çözeltisinin 10 mL'si ilave edildi. Toprak örnekleri, oda sıcaklığında kurutularak her bir örnek 100 mL aseton ile 5 dakika çalkalanıp PA, asetona ekstrakte edildi. Her iki çözeltiden 5 mL alınıp 5 mL su ile karıştırılarak elde edilen aseton-su karışımından 5'er mL alındı, geliştirilen yöntem uygulanarak PA tayini yapıldı.

2.4.3.1 PA Tayinine Toprak Hümatlarının Etkisinin İncelenmesi

Toprak hümatlarının olası interferans etkisini görmek üzere, 100 mL'sinde 0,2 g hümik asit içeren alkali çözeltiden alınan uygun bir hacim 25 ppm PA'in 1:3 su-aseton çözeltisine ilave edildi ve sarı renkli PA çözeltisi turuncu-kahverengiye dönüştü. 400 nm'de absorbensın %50'den fazlasını interfere ettiği görüldü. Hümik asidin aynı miktarı, 25 ppm PA'in 1:1 aseton-su karışımındaki çözeltisine ilave edilerek geliştirilen ekstraktif spektrofotometrik yöntem uygulandı ve IBMK ekstraktı 490 nm dalga boyunda ölçüldü.

2.4.4 Geliştirilen Yöntemin Standart TNT Çözeltilerine Uygulanması

PA için geliştirilen yöntemin standart TNT çözeltilerine de uygulanabileceğini göstermek amacıyla, İstanbul Emniyet Müdürlüğü Kriminoloji Laboratuvarı'nda 0,2507 g TNT tartılıp 250 mL asetonda çözülerek 1000 ppm TNT stok çözeltisi hazırlandı. TNT ışıktta bozunduğu için, çözelti alüminyum folyo ile sarılarak karanlıkta saklandı. Bu stok çözeltiden seyreltilmek suretiyle 1:1 aseton-su karışımında standart TNT çözeltileri hazırlanarak, bu çözeltilerden alınan 5'er mL'lik kısımlara, PA çözeltilerine uygulandığı şekilde, 0,5 mL % 5'lik sulu NaOH çözeltisi ve $7,5 \times 10^{-3}$ M setil pridinyum bromürün sudaki çözeltisinden 4 mL ilave edilip elde edilen turuncu renkli karışım 7,5 mL izobutil metil keton (IBMK) organik fazına kolaylıkla ekstrakte edildi. Organik

ekstrakt bir pipet yardımıyla üst fazdan alınarak 2 kat mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzüldü ve böylece organik fazda oluşan su damlacıkları süzülerek uzaklaştırıldı. Kırmızı renkli ekstrakt spektrofotometrede 500 nm dalga boyunda reaktif körüne karşı okundu. Kalibrasyon doğrusu 4-40 ppm PA derişimleri (IBMK fazındaki son derişimler 2,67-26,67 ppm arasındadır.) ve her bir derişime karşılık gelen absorbands değerleri arasında çizildi. Geliştirilen yöntem fazlaca su toleransına sahiptir. Çünkü birçok reaktif suda hazırlanmaktadır. Geliştirilen yöntemin varolan CRREL yöntemine [3,5] üstünlüğünü kanıtlamak üzere Jenkins yöntemi olarak nitelendirilen yöntem standart TNT çözeltilerine uygulanmıştır.

2.4.5 Geliştirilen Yöntemle Kıyaslamının Yapıldığı Jenkins Yönteminin Standart TNT Çözeltilerine Uygulanması

Standart TNT çözeltileri 0,1-15 ppm arasındaki değişik derişimlerde %4 H₂O içeren (yöntemde kullanılan reaktiflerin çözünmesini sağlayabilecek minimum H₂O miktarı) asetonda hazırlandı. 25 mL’lik standart çözeltiye, orta boy bir KOH tanesi ve 0,2 g susuz Na₂SO₃ ilave edilip 5 dakika süreyle ultrasonik banyoda renk gelişimi için bekletildi. Tam olarak çözünmeyen reaktifler 2 kat mavi bant kantitatif süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen homojen çözelti 540 nm dalga boyunda reaktif körüne karşı okundu. Standart çözeltiler için kalibrasyon doğrusu çizildi.

2.4.5.1 Renk Oluşumunda Na₂SO₃’ün Rolünün İncelenmesi

Jenkins yöntemi TNT çözeltilerine, Na₂SO₃ (Jenkins yönteminde renk gelişimine katkıda bulunan reaktiftir) kullanılarak ve kullanılmadan uygulandı. Jenkins yönteminde uygulandığı gibi [3,5] 25 ml çözeltide 0,2 g susuz Na₂SO₃’in bazıklığı sulu çözelti farz edilerek hesaplandı, ve Na₂SO₃ ‘in rengin şiddetini arttırmasının onun olası indirgeme yeteneğinden mi, yoksa bazlık özelliğinden mi kaynaklandığını anlamak amacıyla onunla benzer bazlığı gösterecek Na₂HPO₄, KOH ile ya da NaHCO₃ ve onun 1/10’u kadar Na₂CO₃ karışımı KOH ile birlikte kullanılarak Jenkins yöntemi uygulanmıştır. 10 ppm TNT örneği için 0.2 g Na₂HPO₄ ve bir KOH tanesi kullanılarak deneme yapıldı ve bu durumda Na₂SO₃+KOH’li ortamda pH=9,2 iken Na₂HPO₄+KOH ile aynı pH sağlandı ve 540 nm dalga boyunda ölçüm yapıldı. Aynı deneme bir de, yine 10 ppm TNT için 0,2 g NaHCO₃ ve NaHCO₃’ın molce 1/10’u olacak şekilde 0,025 g Na₂CO₃ kullanılarak tekrarlandı ve 540 nm’de okundu.

2.4.6 Geliştirilen TNT Analiz Yönteminin ve Jenkins Yönteminin Toprağa Uygulanışı

İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi'nden temin edilen killi toprak örneğindeki zayıf bağlı su miktarını (nem) bulmak üzere toprak örneğinden alınan belli bir miktar toprak, etüvde 110 °C' de 1 saat bekletilerek işlem sonunda alınan tartım neticesinde kil numunesindeki su miktarı % 4,16 olarak bulundu. 10-100 ppm arasındaki değişik derişimlerde TNT' nin asetonadaki çözeltilerinden alınan 10mL'lik kısımlarla 20 g olarak tartılan kuru toprak örnekleri kirletilip iyice karıştırılarak homojenize edildi ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Her bir toprak örneği hacimce %4 su içeren su içeren 100 mL aseton ile şilifli bir erlende 10 dakika süreyle çalkalandı. Bu süre toprağın TNT içeriğinin %90'ından fazlasını ekstrakte etmek için yeterli bir süredir [3,5]. Toprak örnekleri 2 numara gooch krozesi kullanılarak süzöldü. Elde edilen ekstraktan 5 mL alınarak üzerine 0,5 mL %5'lik NaOH ve $7,5 \times 10^{-3}$ M setil pridinyum bromür katılarak 7,5 mL IBMK ile ekstrakte edildi. Organik ekstraktlar 2 kat mavi bant süzgeç kağıdı ile süzölerek 500 nm dalga boyunda reaktif körüne karşı okundu.

Elde edilen toprak ekstraktlarına Jenkins yöntemini de uygulamak için ekstraktların 25 mL'lik kısımlarına orta büyüklükteki KOH tanesi ve 0,2 g Na₂SO₃ katılıp 5 dakika ultrasonik banyoda bekletildi, 2 kat mavi bant süzgeç kağıdı ile süzöldü. Süzöntüler 540 nm dalga boyunda reaktif körüne karşı okundu.

2.4.7 Geliştirilen Yöntemde ve Jenkins Yönteminde Su Toleransının İncelenmesi

Hacimce % 6-25 arasında değışen oranlarda su içerecek şekilde aseton-su karışımında 10 ppm TNT çözeltileri hazırlandı. Çözeltilerin her birinden alınan 5 mL'lik kısımlarda geliştirilen yöntem uygulandı ve yine her biri 500 nm dalga boyunda okundu. Her bir çözeltiliye aynı zamanda Jenkins yöntemi de uygulanıp 540 nm dalga boyunda ölçüm yapıldı. Geliştirilen yöntem ve Jenkins yönteminin su toleransları karşılaştırıldı.

2.4.8 Cu(II) ve Hümik Asit Etkilerinin İncelenmesi

2.4.8.1 Cu(II) Etkisinin İncelenmesi

Toprakta Cu(II) ve hümik asitlerin TNT ve DNT tayinleri için kullanılan CRREL yöntemini interfere ettiğı rapor edilmiştir [3,5]. Molce 1:1 TNT- Cu(II), 1:5 TNT - Cu(II), 1:10 TNT - Cu(II), 1:20 TNT- Cu(II) ve 1:30 TNT - Cu(II) olacak şekilde

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden gerekli katkılar yapılarak 10 ppm TNT çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerin herbirine hem geliştirilen yöntem, hem de Jenkins yöntemi uygulanarak yine geliştirilen yöntemde 500 nm’de, Jenkins yönteminde ise 540 nm’de Cu(II) ’nin olası girişim etkisini incelemek üzere ölçümler yapıldı.

2.4.8.2 Hümik Asit Etkisinin İncelenmesi

Jenkins yönteminde kullanılan 10 ppm TNT çözeltisine, 540 nm’deki absorbans ≥ 50 civarında artacak ve H_2O içeriği kritik sınırlar içinde kalacak şekilde, Hümik asidin %0,2’lik (ağırlık/hacim) sulu alkali çözeltisinden alınan bir miktar örnek ilave edildi. Aynı miktarda alınan başka bir hümik asit çözeltisi, geliştirilen ekstraktif-fotometrik yöntemde gelişmesi muhtemel interferansı gözlemek amacıyla kullanıldı.

2.4.9 Dinitrofenol Tayini İçin Geliştirilen Temel ve Türev Spektrofotometrik Yöntemler

2.4.9.1 Dinitrofenol İçin PA Varlığında Türev Spektrofotometrisi İle Tayin

DNP için geliştirilen türev yönteminde, 100 ppm’lik DNP stok çözeltisi hazırlamak üzere 0.0101 g 2,4-dinitrofenol (α -dinitrofenol) tartılıp 100 mL %98’lik etil alkolde çözüldü. 5-75 ppm derişim aralığında %98’lik etil alkolde hazırlanan standart DNP çözeltilerinden alınan 5 mL, eşit hacimde yine %98’lik etil alkoldeki 1000 ppm imidazol çözeltisi ile ana spektrumda 400 nm’de sarı renkli yük transfer kompleksi vermektedir. Aynı derişim aralığında ve aynı şartlarda PA imidazol ile reaksiyona sokularak PA varlığında DNP türev spektrofotometresi kullanılarak 2. türev spektrumunda 426 nm’de (PA’nın türev absorbansının 0 olduğu dalga boyu) ölçülebilen sarı renkli yük transfer kompleksi vermektedir. 2. türev spektrumu için dalga boyu farkı $\Delta\lambda = 10$ nm olarak alınmıştır.

2.4.9.2 Dinitrofenol İçin Temel Spektrofotometrik Tayin

DNP’nin susuz etil alkollü çözeltideki sarı rengi yine susuz etil alkoldeki imidazol çözeltisi ilave edildiğinde güçlenmekte, buna karşılık PA’nın rengi aynı imidazol çözeltisi ile değişmemektedir. Bundan yararlanılarak elektron verici imidazol ligandı varlığında ve yokluğunda, susuz etanol ortamında, DNP’nin her iki durumda okunan absorbanslarının farkı olan ΔA , farklı DNP derişimleri için lineer bir derişim gösteren parametre olarak kullanılabilir ve türev modunda çalışmaksızın PA+DNP karışımının DNP içeriği bulunabilir (bu belki de saha çalışmalarında 2.türev

spektrofotometrisinden daha kullanışlıdır). Uygun imidazol derişimini bulabilmek amacıyla 25 ppm DNP, 50-1000 ppm aralığındaki derişimlerde imidazol çözeltileri ile eşit hacimlerde ve susuz alkol ortamında karıştırılır. DNP içeren ve içermeyen çözeltilerin absorbansları 400 nm dalga boyunda okunarak absorbans farkı olarak ΔA belirlenir. Şekil 3.9’da değişik imidazol derişimlerinde ΔA değerleri görölmekte olup buradan uygun ligand (imidazol) derişiminin 1000 ppm olduğuna karar verilir. DNP ve PA için 10-75 ppm arasındaki farklı derişimlerde çalışılmak suretiyle, 1000 ppm imidazol içeren ve içermeyen çözeltilerin 400 nm’de okunan absorbanslarının farkını gösteren ΔA değerleri ile DNP ve PA derişimleri arasında çizilen grafikler çizilmiş olup bunlar Şekil 3.10’da görölmektedir.

Şekil 3.11’de ise farklı derişimlerde mutlak alkolde hazırlanmış DNP çözeltilerinin 1000 ppm derişimde imidazol ile eşit hacimlerdeki karışımının spektrumları görölmektedir.

2.4.10 Kalitatif Mononitrofenol (NP) Tayini

NP kalitatif olarak DPA’in sülfat asidindeki çözeltisi reaktif olarak kullanılarak nitel olarak belirlenir. Reaktif 100 mL derişik sülfat asidinde 1 g DPA çözmek suretiyle hazırlanır. Reaktif ışığa karşı duyarlı olduğundan çözelti alüminyum folyo ile sarılarak karanlıkta saklanır. NP çözeltisine reaktif ilave edildikten 5 dakika sonra mavi renk oluşumu tam olarak gerçekleşir.

3 BULGULAR

3.1 PA ANALİZ SONUÇLARI

Geliştirilen ekstraktif spektrofotometrik yöntem 5-75 ppm derişim aralığında standart PA çözeltilerine uygulanmış olup maksimum absorpsiyonun olduğu 490 nm dalga boyunda yapılan ölçümler sonucunda şu değerler elde edilmiştir.

Tablo 3-1. Geliştirilen yöntemle tayin edilen PA'ın farklı derişimlerde $\lambda=490\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbans değerleri

C_{PA} (ppm)	$A_{490\text{ nm}}$
5	0,05
10	0,10
15	0,14
25	0,24
50	0,46
75	0,70

PA için 5-75 ppm arasında (IBMK ekstraktında derişimler 3,33-50 ppm arasındadır) 6 değişik derişimde elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şöyle ifade edilir:

$$A_{490}=9,21 \times 10^{-3} C_{PA} + 6,16 \times 10^{-3} \quad (r=0,9998) \quad (3.1)$$

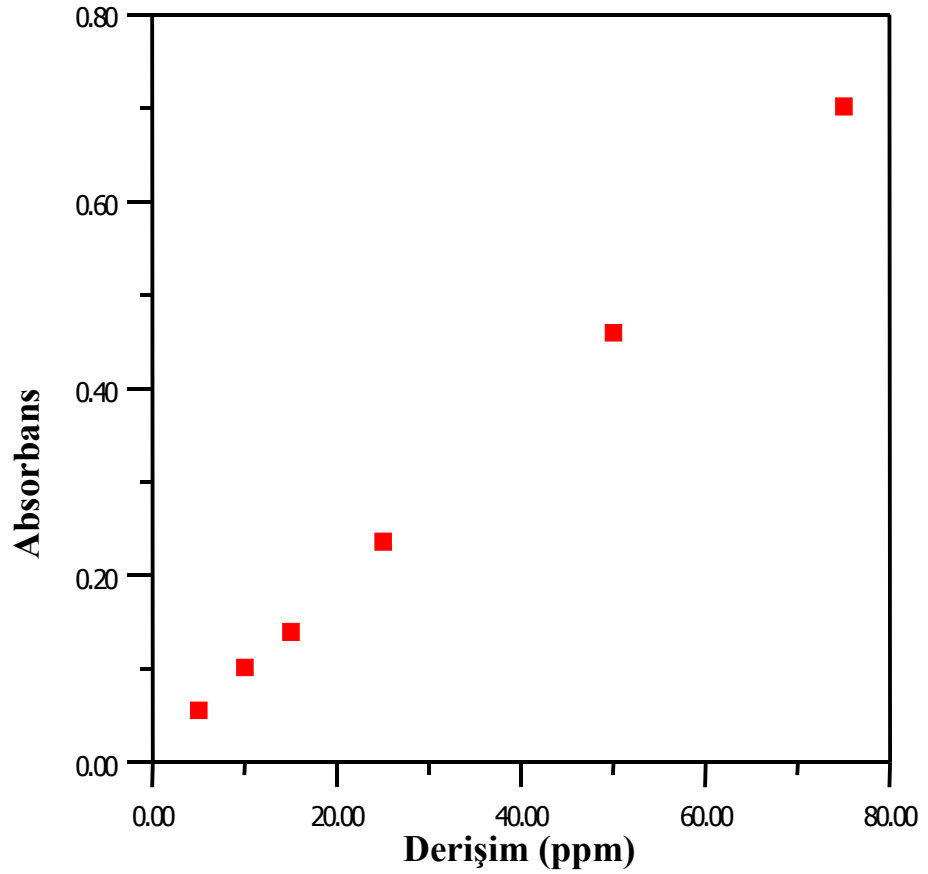
C_{PA} PA'ın başlangıç çözeltisinin ppm ($\mu\text{g ml}^{-1}$) cinsinden derişimidir. Çözeltide PA analizi için $\text{LOD} = 0,4\text{ppm}$ 'dir.

Kalibrasyon doğrusu IBMK fazındaki PA miktarları ile absorbans değerleri arasında çizilirse şu doğru denklemi elde edilir:

$$A_{490}=1,38 \times 10^{-2} C'_{PA} + 6,16 \times 10^{-3} \quad (3.2)$$

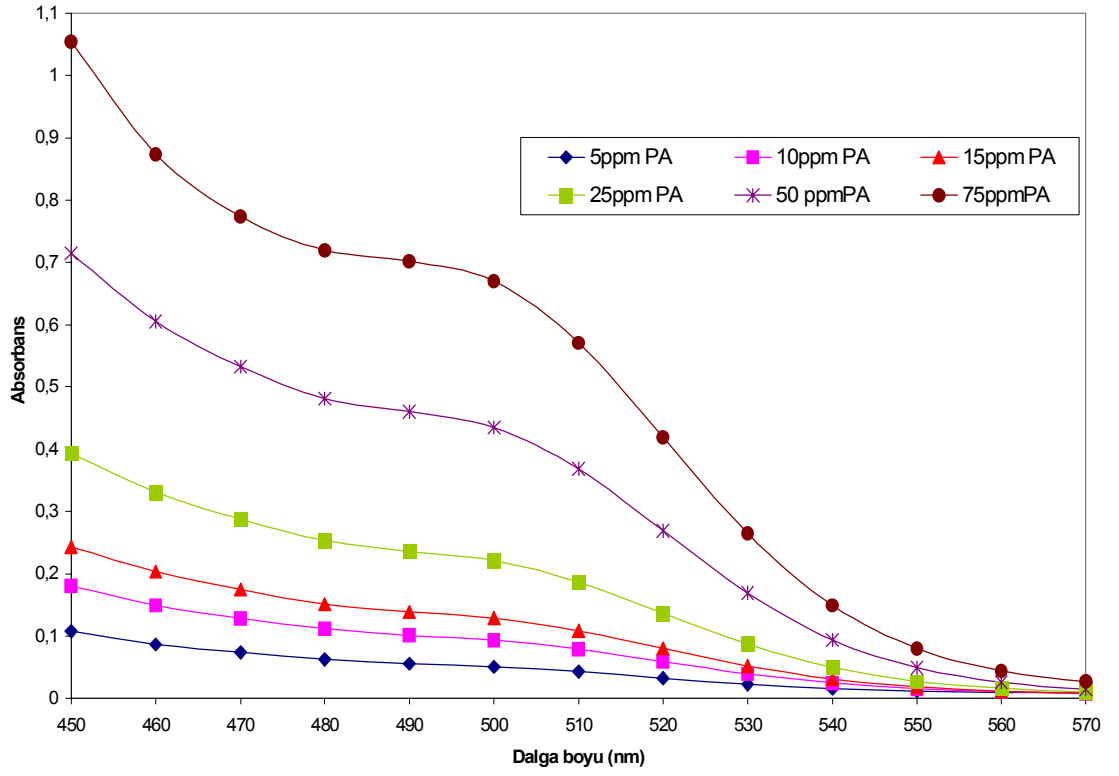
C'_{PA} PA'in son çözeltideki (IBMK ekstraktındaki) ppm ($\mu\text{g ml}^{-1}$) derişimidir. Etkin molar absorptivite ise: $\varepsilon = 3.16 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir.

Bu değerler kullanılarak kalibrasyon doğrusu çizilirse;



Şekil 3.1. Değişik derişimlerdeki PA'in absorbans ile derişim arasında çizilen kalibrasyon doğrusu.

Aşağıdaki şekilde 5-75 ppm derişim aralığında PA'in spektrumları görülmektedir.



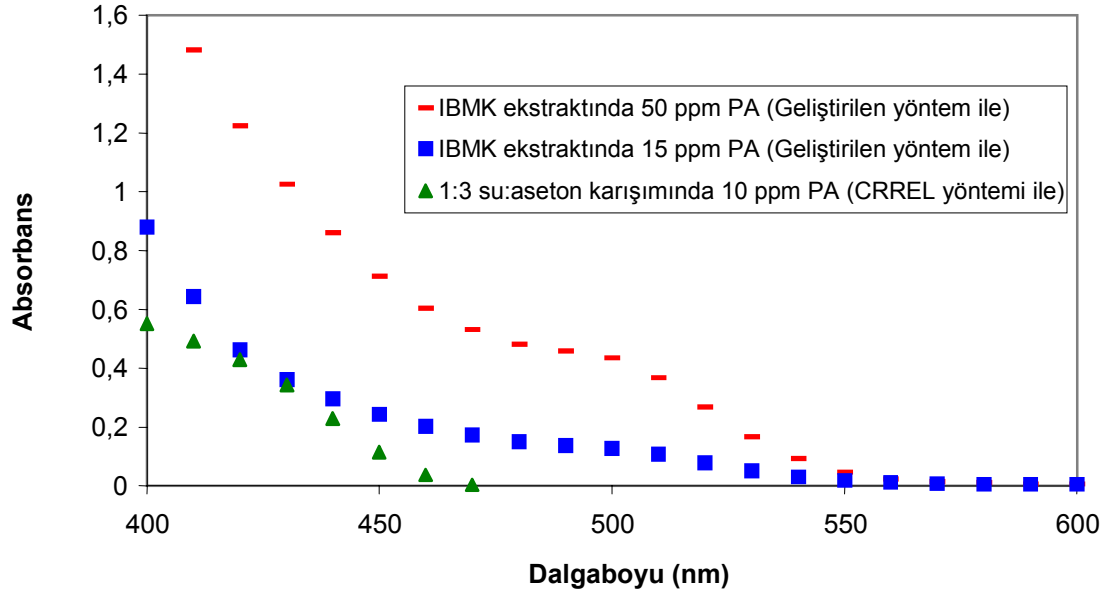
Şekil 3.2. Sulu çözeltide 5-75ppm derişim aralığında PA'in görünür alandaki absorpsiyonunu gösteren spektrumları

PA tayini için kullanılan CRREL yönteminin uygulanmasıyla 1:3 su-aseton çözeltisinde PA'in değişik derişimlerde okunan absorbans değerleri aşağıda verilmiştir:

Tablo 3-2. Değişik derişimlerde CRREL yöntemine göre tayin edilen PA'in 400 nm'deki absorbansları

C_{PA} (ppm)	$A_{400\text{ nm}}$
1	0,04
5	0,26
10	0,55
15	0,84

PA tayini için geliştirilen yöntem ile varolan CRREL yönteminin elde edilen spektrumlarını karşılaştırmak üzere Şekil 3.3'den faydalanılmıştır.



Şekil 3.3. CRREL yönteminde 1:3 su-aseton karışımında ve geliştirilen yöntemde PA-Meisenheimer anyonu ve CP katyonundan oluşturulan iyon assosiyat kompleksinin IBMK ekstraktında PA'nın spektrumları

Toprakta PA tayininde asetonla topraktan ekstrakte edilen PA'nın aseton/su çözeltisinde yöntem uygulandığında aşağıdaki absorbanslar elde edilmiştir:

Tablo 3-3. Geliştirilen yöntem ile toprakta tayin edilen PA'nın topraktan ekstrakte edildikten sonra aseton/su karışımındaki derişimleri ve elde edilen absorbans değerleri

PA'nın derişimi (ppm)	A ₄₉₀
25	0.24
50	0.46

3.2 TNT Analiz Sonuçları

Geliştirilen yöntem PA çözeltilerine uygulandığı gibi 4-40ppm derişim aralığında (IBMK ekstraktındaki derişim aralığı 2,67-26,67 ppm'dir) 1:1-su-aseton ortamında standart TNT çözeltilerine uygulanarak spektrofotometrede 500nm dalgaboyunda yapılan ölçümler sonucunda aşağıdaki değerler elde edilmiştir.

Tablo 3-4. Geliştirilen yöntemle tayin edilen TNT'nin farklı derişimlerde $\lambda=500\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbans değerleri

C_{TNT} (ppm)	$A_{500 \text{ nm}}$
4	0,11
10	0,23
20	0,46
40	0,94

Sulu çözeltideki yukarıda belirtilen başlangıç derişimleri (4-40 ppm) kullanılarak kalibrasyon doğrusu şu denklemle ifade edilir:

$$A_{500} = 2,32 \times 10^{-2} C_{\text{TNT}} + 1,02 \times 10^{-2} \quad (r=0,9995) \quad (3.3)$$

C_{TNT} TNT'nin başlangıç çözeltisinin ppm ($\mu\text{g ml}^{-1}$) cinsinden derişimidir. Kalibrasyon doğrusu IBMK fazındaki TNT ekstraktlarının derişimleri dikkate alınarak şöyle ifade edilir:

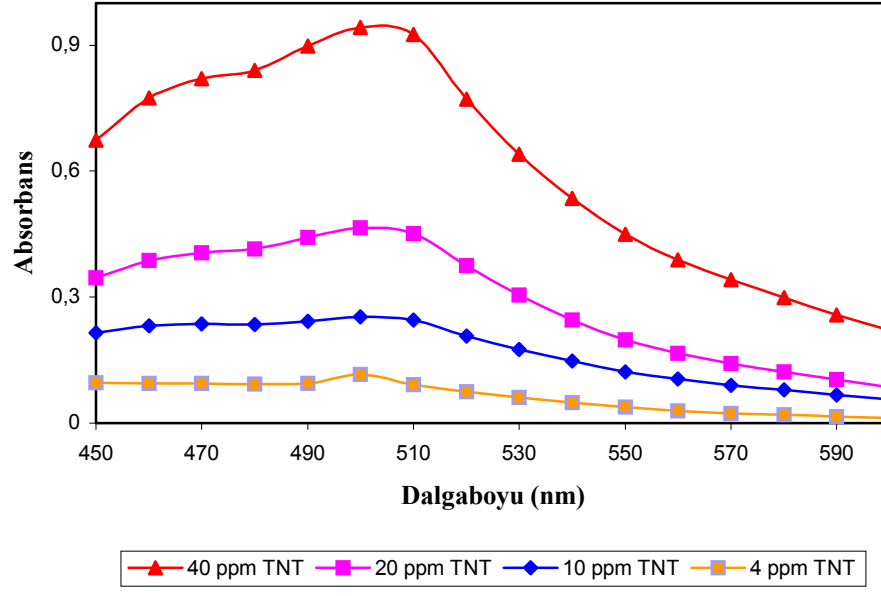
$$A_{500} = 3,48 \times 10^{-2} C'_{\text{TNT}} + 1,02 \times 10^{-2} \quad (r=0,9995) \quad (3.4)$$

IBMK ekstraktındaki son çözeltide TNT için molar absorptivite ise,

$$\varepsilon' = 3.16 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

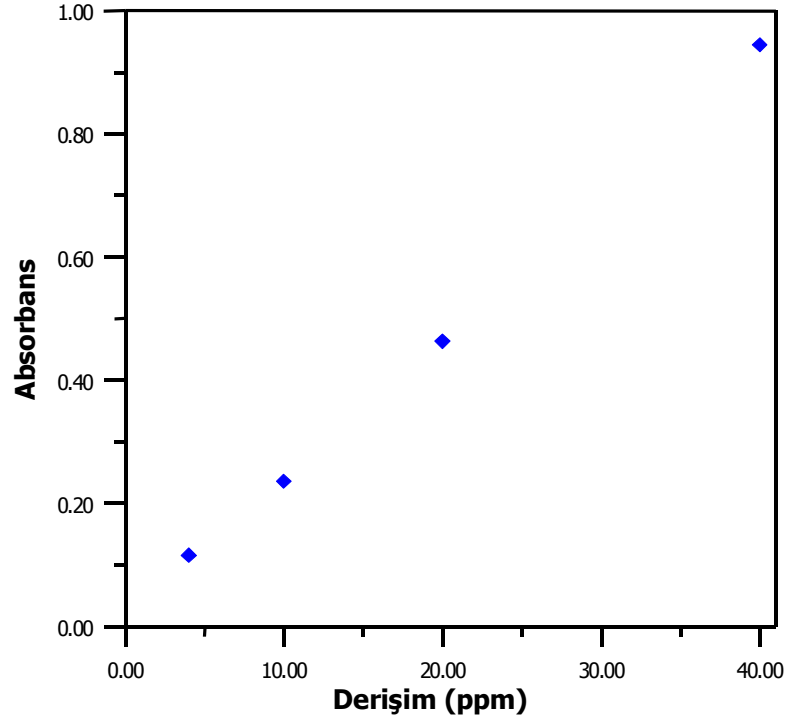
(Error! Style not defined..5)

olup belirtme sınırı ise 0,13 ppm'dir.



Şekil 3.4. Sulu çözeltide 4-40ppm derişim aralığında TNT'nin IBMK ekstraktlarının görünür alandaki absorpsiyonunu gösteren spektrumları

Standart TNT çözeltileri için kalibrasyon doğrusu şöyle gösterilir:



Şekil 3.5. Değişik derişimlerdeki TNT'nin absorbans ile derişim arasında çizilen kalibrasyon doğrusu

Geliştirilen yöntemle kıyaslamaların yapıldığı Jenkins Yöntemi [3,5] TNT'nin standart aseton çözeltilerine (hacimce %4 oranında su içeren aseton çözeltileri) uygulandığında (0,1-15ppm derişim aralığında) 540nm dalga boyunda yapılan ölçümler sonucunda şu değerler elde edilmiştir:

Tablo 3-5. Jenkins yöntemi ile tayin edilen TNT'nin farklı derişimlerde $\lambda=540\text{nm}$ 'de spektrofotometrede okunan absorbans değerleri

$C_{\text{TNT}} \text{ (ppm)}$	$A_{540 \text{ nm}}$
0,1	0,01
1	0,06
8	0,46
10	0,62
15	0,80

Tabloda belirtilen değerler kullanılarak Jenkins yöntemi için kalibrasyon doğru denklemi şöyle ifade edilir:

$$A_{540} = 5,52 \times 10^{-2} C_{\text{TNT}} + 1,47 \times 10^{-2} \quad (r=0,995) \quad (3.6)$$

C_{TNT} çözeltide TNT'nin ppm ($\mu\text{g ml}^{-1}$) cinsinden derişimi olup yöntemin belirtme sınırı $0,12 \mu\text{g ml}^{-1}$ 'dir. Etkin molar absorptivite ise: $\varepsilon = 1,25 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir.

Jenkins yönteminde 3 ayrı 10 ppm TNT çözeltilisinin her birine Na_2SO_3 ilave edilmeden sadece KOH taneleri ilave edilerek deneme yapıldığında 3 ayrı örnek için 540nm'de okunan absorbans değerleri şöyledir:

Tablo 3-6. Jenkins yöntemi ile tayin edilen 3 ayrı 10 ppm TNT örneğinin KOH ile $\lambda=540\text{nm}$ 'de okunan absorbans değerleri

10ppm TNT örnekleri	$A_{540\text{ nm}}$
1.	0,57
2.	0,59
3.	0,58

Jenkins yöntemi daha yüksek dalga boyunda daha yüksek molar absorptiviteye sahip olmasına rağmen yöntemin doğruluğu, yöntem uygulanırken kullanılan KOH tanesinin boyutunun (Jenkins yönteminde KOH'in sulu çözeltisi kullanılmamaktadır) değişmesiyle alkalitenin değişmesinden dolayı, ciddi oranda daha azdır.

Jenkins yöntemi (CRREL) TNT içeren killi toprağa uygulandığında (toprakta 5-50 ppm TNT ve son çözeltide 1-10 μg TNT'ye karşılık gelmektedir) 540nm'de aşağıdaki absorbans değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3-7. Jenkins yöntemi ile toprakta tayin edilen TNT örneklerinin aseton ekstraktlarındaki derişimleri ve $\lambda=540\text{ nm}$ 'de okunan absorbans değerleri

Aseton ekstraktlarında	
TNT derişimi (ppm)	$A_{540\text{ nm}}$
10	0,65
8	0,58
5	0,26
1	0,07

Bu ölçümler dikkate alınarak kalibrasyon eğrisi:

$$A_{540} = 1,36 \times 10^{-2} C_{\text{TNT}} - 0,029 \quad (3.7)$$

olarak, düşük tekrarlanabilirlik ve yüksek bir RSD (relatif standart sapma) ile bulunmuştur (C_{TNT} :topraktaki ppm cinsinden derişim; $r=0,981$). Tabiatıyla bu aseton ekstraktlarının su içeriği %4 olarak optimize edilmiş, süzülen çözeltiler için geçerli olup diğer hallerde absorpsiyon ve hassasiyet daha düşüktür.

Geliştirilen yöntem aynı toprak standartlarına uygulandığında 500 nm’de okunan absorbans değerleri ile yöntem uygulanmadan toprak ekstraktlarının (blank) absorbansları aşağıdadır:

Tablo 3-8. Geliştirilen yöntem ile toprakta tayin edilen TNT örneklerinin aseton ekstraktlarındaki derişimleri ve $\lambda=500$ nm’de okunan absorbans değerleri

Aseton ekstraktlarında		
TNT derişimleri (ppm)	A_{500 nm}	A_{500 nm} blankx10⁻³
10	0,3145	12,8
8	0,2550	10
5	0,1645	4,7
1	0,0700	7,5

Aynı toprak standartlarına uygulanmış olan geliştirilmiş yöntemde tekrarlanabilirlik daha yüksektir:

$$A_{500} = 5,35 \times 10^{-3} C_{TNT} + 3,25 \times 10^{-2} \quad (3.8)$$

(C_{TNT} :topraktaki ppm cinsinden derişim; $r=0,999$)

Her iki yöntemin toprak ekstraktları (liçatlar) için verdiği molar absorplanabilirlik değerleri standart çözeltilerle bulunanlardan yaklaşık 1,15-1,2 kere daha yüksektir. Toprak standart örneklerindeki TNT için LOD değerleri Jenkins yöntemi ve geliştirilen yöntem için sırasıyla 1 ve 2,7 ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) olarak bulunmuştur.

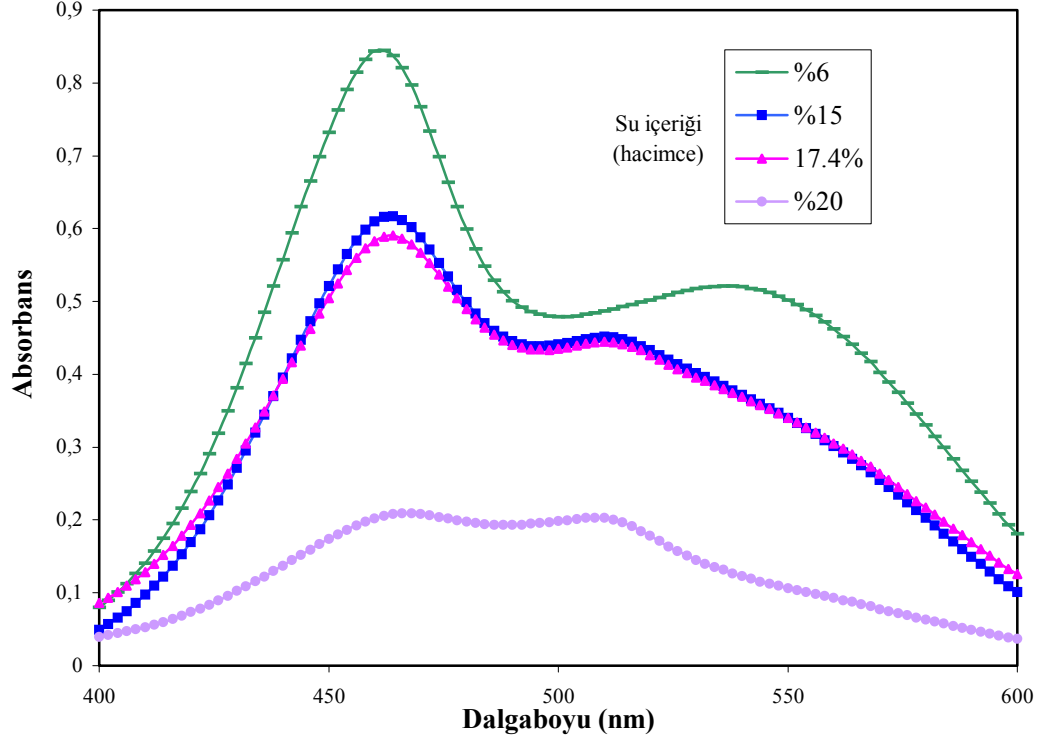
10 ppm asetonlu TNT çözeltisine su içeriği hacimce % 6-25 aralığında olacak şekilde su ilave edilmiştir (% 4 H₂O içeren TNT’nin asetondaki 10 ppm’lik çözeltisi maksimum absorpsiyonu [3,5] 540 nm’de $0,58 \pm 0,02$ şeklindedir. Aşağıdaki tabloda görüldüğü

üzere, artan su içeriği ile 540 nm'deki absorbans ciddi şekilde düşmektedir (doğrusallık söz konusu değildir).

Tablo 3-9. 10 ppm TNT'nin asetondaki çözeltisinde Jenkins yöntemiyle (A_{540} ölçümü) ve geliştirilen yöntemle (A_{500} ölçümü) renk stabilitesinde su içeriğine bağımlılığının incelenmesi

% Su içeriği (hacimce)	A_{540}	$A_{500 \text{ nm}}$
4	0,58	0,27
6	0,52	0,25
15	0,37	0,20
17,4	0,37	0,20
20	0,12	0,26
25	0,10	0,26
50	-	0,34

Bu çözeltilerin spektrumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.6. CRREL yöntemiyle elde edilen, farklı miktarda su içeren asetonlu 10 ppm TNT çözeltisinin spektrumu

TNT analizi için geliştirilen yönteme ve Jenkins yöntemine Cu^{2+} etkisinin incelenmesi sonucunda elde edilen değerler Tablo 3-10'da verilmiştir.

Tablo 3-10 Geliştirilen yönteme Cu^{2+} iyonlarının etkisinin incelenmesi

TNT- Cu^{2+} karışımı	A _{500 nm}
1:1	0,29
1:5	0,30
1:10	0,26
1:20	0,30
1:30	0,27

Tablo 3-11 Jenkins Yönteminde Cu^{2+} iyonlarının etkisinin incelenmesi

TNT- Cu^{2+} karışımı	A _{540 nm}
1:1	0,59
1:5	0,60
1:10	0,48
1:20	0,50
1:30	0,48
1:50	0,58

PA ve TNT tayinine hümik asit etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda ifade edilmiştir:

Tablo 3-12 Geliştirilen yöntemde PA tayinine hümik asit etkisinin incelenmesi

25ppm PA+ % x hümik asit	A _{490 nm}
0,02	0,30
0,2	0,26

Tablo 3-13 Geliştirilen yöntemde ve Jenkins yönteminde TNT tayinine hümkik asit etkisinin incelenmesi

25ppm PA+ % x hümkik asit	A _{500 nm}	A _{540 nm}
0,02	0,43	0,56
0,2	0,43	0,85

3.3 DNP TAYİNİ

3.3.1 PA Varlığında Türev Spektrofotometresiyle DNP Tayini

Farklı derişimlerde DNF ve PA'ın 1000ppm imidazol ligandı varlığında varlığında 2. türev spektrumlarında tayin edilebildikleri 426nm (PA'ın 2.türev absorbanslarının sıfır olduğu düğüm noktası) ve 421nm (DNP'nin 2.türev absorbanslarının sıfır olduğu düğüm noktası) absorbans değerleri şöyledir:

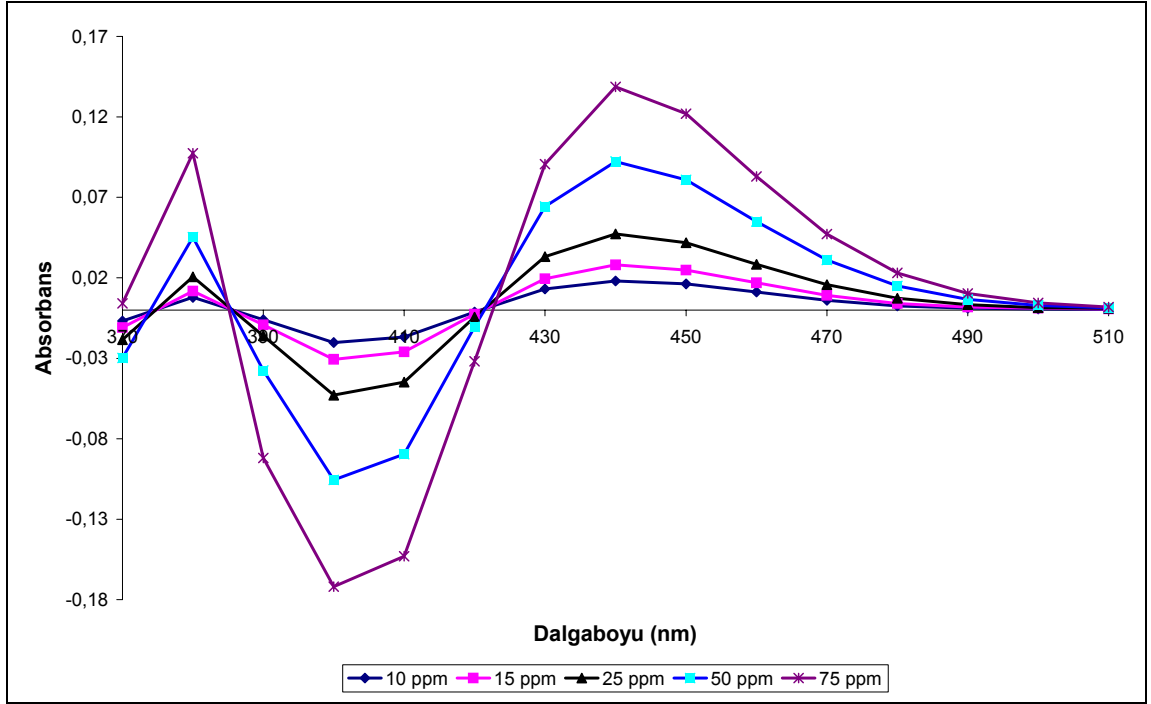
Tablo 3-14 Farklı Derişimlerde DNP ve PA için 426 nm'de ve 421 nm'de 2. Türev Absorbans Değerleri

DNP ve PA derişimleri (ppm)	Türev A _{426 nm} x 10 ⁻³	Türev A _{421 nm} x 10 ⁻³
10	5,3	-3,8
15	7,7	-6,1
25	13,2	-10,4
50	25,8	-22
75	37,2	-36

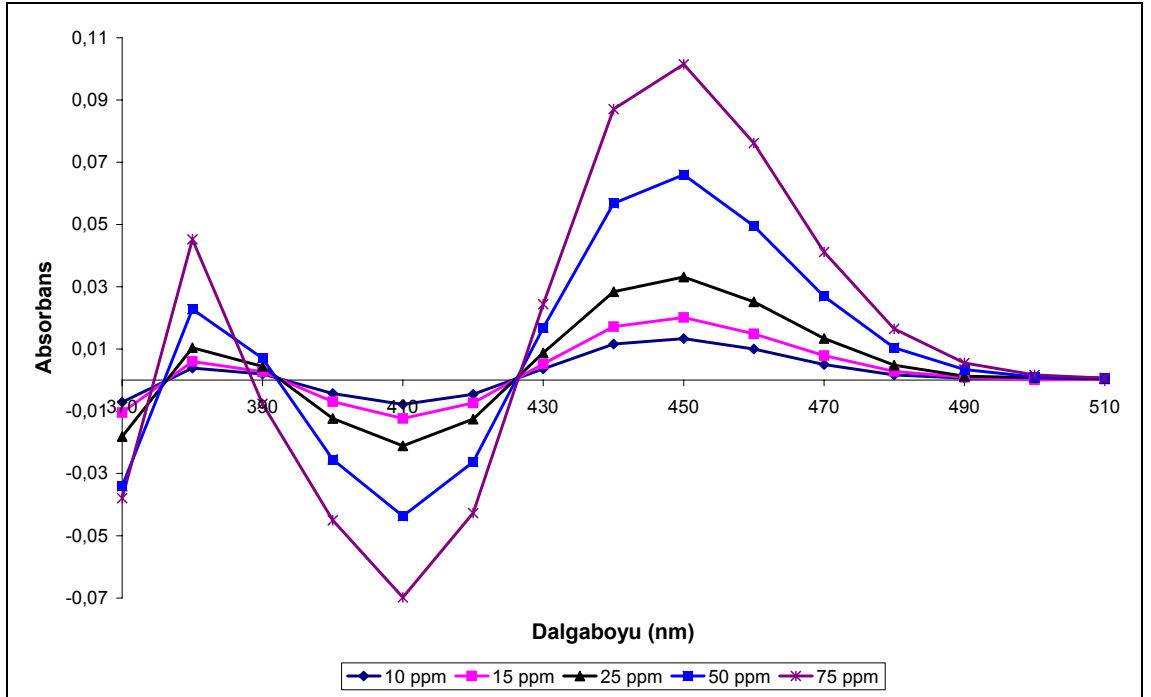
2.Türev spektrumunda 426nm'de tayin edilen DNP'nin doğru denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$^2D_{426} = 4.94 \times 10^{-4} c_{\text{DNP}} (\text{ppm}) + 5.59 \times 10^{-4} \quad r=0,9995$$

(Error! Style not defined..9)

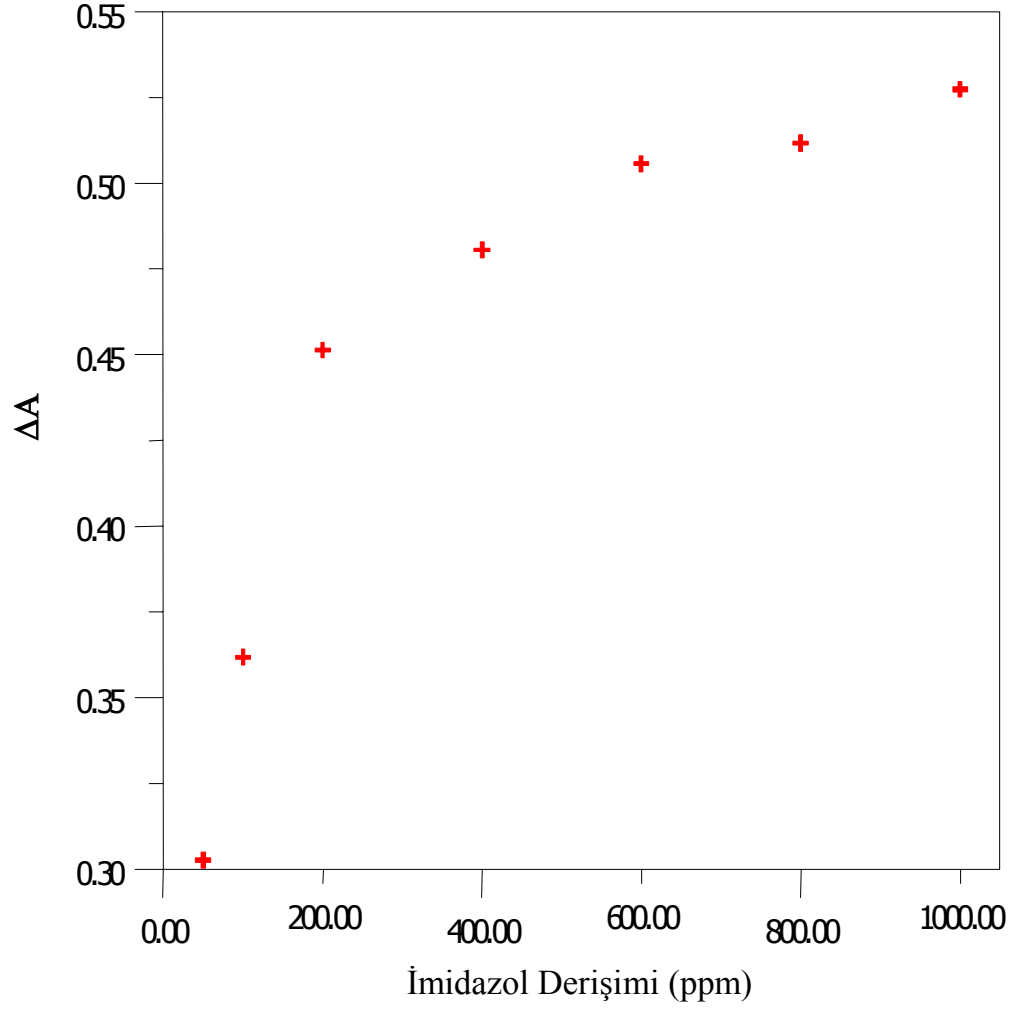


Şekil 3.7 Farklı Derişimlerde Alkollü DNP Çözeltilerinin 1000 ppm İmidazol Ligandı Varlığında 2. Türev Spektrumu



Şekil 3.8 Farklı Derişimlerde Alkollü PA Çözeltilerinin 1000 ppm İmidazol Ligandı Varlığında 2. Türev Spektrumu

3.3.2 Dinitrofenolün Temel Spektrofotometrik Tayini



Şekil 3.9. Alkolde 25 ppm DNP + farklı derişimlerde imidazol karışım çözeltilerine ait ΔA değerinin (imidazol içeren ve içermeyen çözeltilerin 400 nm'deki absorbans farkları, ΔA) imidazol derişiminin (ppm) fonksiyonu olarak gösterilmesi

Şekil 3.9 'dan faydalanarak DNP tayini için uygun ligand (imidazol) derişiminin 1000 ppm olmasına karar verildi.

Şekil 3.9 ' da 1000 ppm ligand (imidazol) derişimleri için ΔA 'nın bir miktar düştüğü gözleendiğinden, 400 nm'de 1000 ppm ve 0 ppm imidazol içeren DNP ve PA çözeltilerinin değışken derişimlerde verdiği absorbans farkları kaydedilmiş olup bu yeni

ΔA değerleri analit derişiminin (DNP veya PA) bir fonksiyonu olarak çizildi (şekil 3.10).

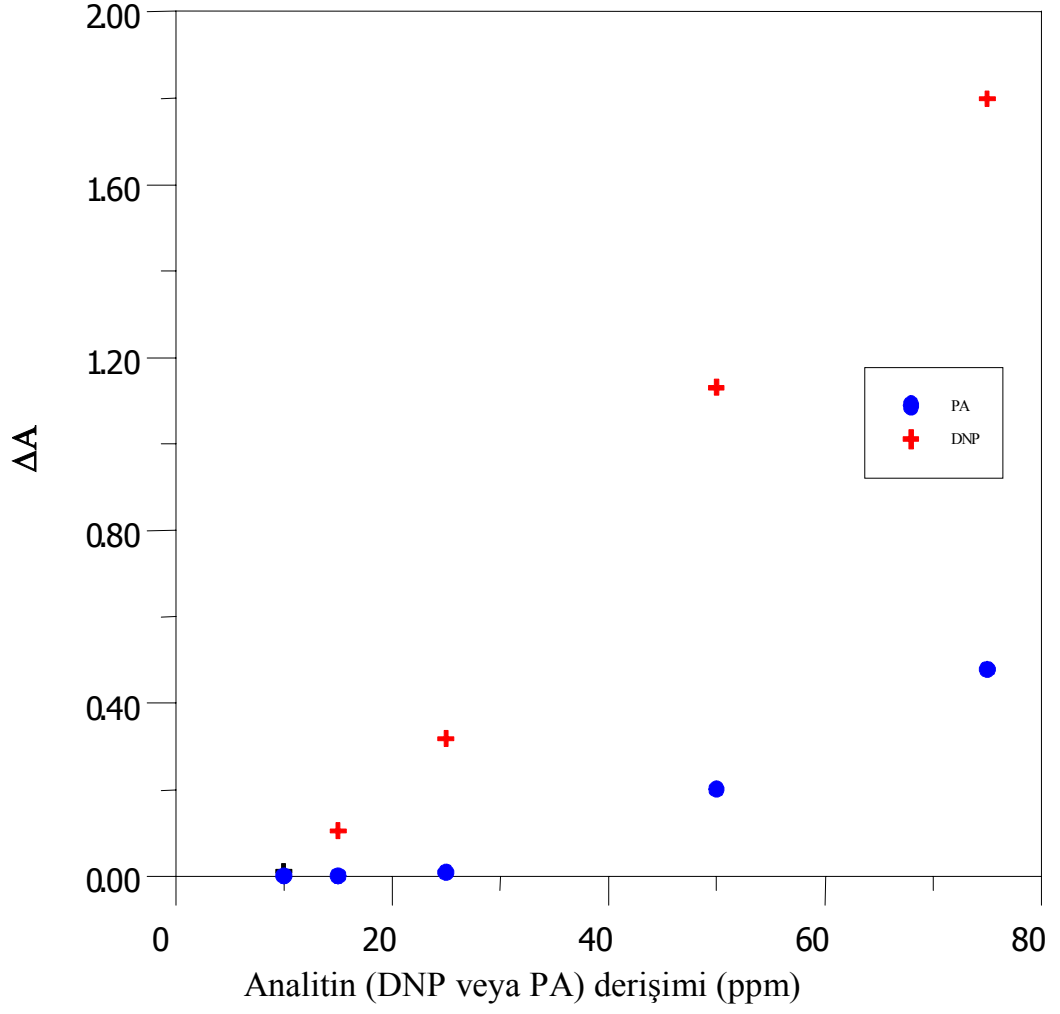
10-75 ppm derişim aralığında farklı derişimlerde DNP ve PA'nın 1000 ppm imidazol ligandı içeren ve içermeyen çözeltilerin 400 nm dalga boyunda okunan absorbansları ve absorbans farkları aşağıda tablolarda belirtilmektedir.

Tablo 3-15 Farklı Derişimlerde DNP'nin İmidazol İçeren ve İçermeyen özeltilerinin 400 nm'deki Absorbans Değerleri ve ΔA Değerleri

DNP derişimleri (ppm)	İmidazollü özeltide $A_{400} \times 10^{-2}$	İmidazolsüz özeltide $A_{400} \times 10^{-2}$	$\Delta A \times 10^{-2}$
10	35,56	34,51	1,05
15	47,36	36,91	10,45
25	71	39,15	31,85
50	54,82	41,88	112,94
75	21,11	42,27	178,84

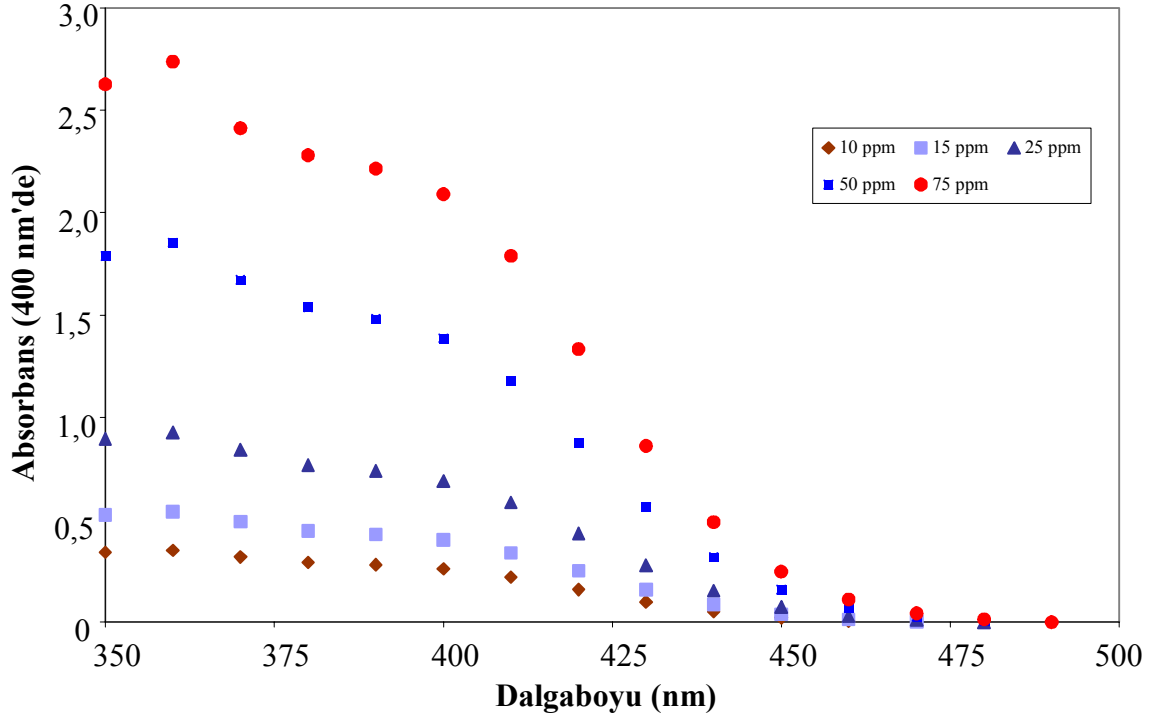
Tablo 3-16 Farklı Derişimlerde PA'nın İmidazol İçeren ve İçermeyen özeltilerinin 400 nm'deki Absorbans Değerleri ve ΔA Değerleri

PA derişimleri (ppm)	İmidazollü özeltide $A_{400} \times 10^{-2}$	İmidazolsüz özeltide $A_{400} \times 10^{-2}$	$\Delta A \times 10^{-2}$
10	23,82	23,78	0,04
15	35,38	35,26	0,12
25	55,05	54,19	0,86
50	114,2	94,21	20,03
75	174,9	127,54	47,81



Şekil 3.10. ΔA (DNP veya PA'nın imidazol içeren 1000 ve 0 ppm'lik çözeltilerinin 400 nm'deki absorbans farkı) ile analit derişimi (ppm) arasındaki ilişki

1000 ppm'lik imidazol çözeltilisiyle eşit miktarlarda karıştırılan çeşitli derişimlerdeki alkollü DNP çözeltilerine ait spektrumlar Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Eşit hacimlerde 1000 ppm imidazol çözeltisiyle karıştırılmış farklı derişimde alkollü DNP çözeltilerinin spektrumları

3.3.3 NP Tayini

DPA'nın sülfürik asit içindeki çözeltisiyle mononitrofenollerin tayini sulu çözeltide mavi renk oluşumuna dayanmaktadır. Kullanılan reaktif, 1 g DPA'nın 100 mL derişik sülfürik asitte çözünmesiyle hazırlanmaktadır. Reaktif ilave edilmiş NP çözeltisinin renk değişimi 5 dakikada olmaktadır. PA ve DNP'nin mevcut olmadığı durumda DPA/H₂SO₄'nin pozitif organik testi nitrofenolün (NP) varlığını göstermektedir.

4 TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 PA VE TNT TAYİNİ

Toprakta veya sulu çözeltide PA ve TNT tayinleri için geliştirilen yöntemler, PA ve TNT'den bazik ortamda oluşan turuncu-kırmızı renkli Meisenheimer anyonlarının iyon asosiyat formlarının katyonik yüzey aktif olan CPC kullanılarak IBMK fazında solvent ekstraksiyonu ile stabil kılınması ve bunu takiben organik fazda absorpsiyon ölçümüne dayanmaktadır. Bu çalışma literatürde belirtilen, toprak ekstraktlarında özellikle Meisenheimer ya da Janowsky anyon formlarına dayalı [11,40] ve son derece sulu faz bileşimine bağımlı TNT ölçümlerine ya da toprakta PA ölçümleri için Meisenheimer anyonunu kullanmayan [14] CRREL yönteminde önemli bir gelişmedir. Geliştirilen saha çalışmalarına uygulanabilir ekstraktif-fotometrik yöntem, toprakta ve suda TNT ya da PA'e uygulanabilir olup, geleneksel laboratuarlarda kolaylıkla uygulanamayan oldukça pahalı ve karmaşık enstrümental yöntemlere iyi bir alternatiftir.

CRREL metoduna [7] göre PA tayini, Pikrik asidin toprak ekstraktından iyon değişimiyle ayrılmasına ve pikrat iyonları nedeniyle sarı renkli çözeltinin 1:3 su-aseton karışımında ve 400 nm dalga boyunda absorbans vermesine dayanır. Pikrik asidin aseton-sudaki asidik dissosasyonu nedeniyle yük transferi kuvvetli baz varlığına gereksinim duymaksızın, seçilen solvent ortamı yeterli bulunmuştur. Bununla birlikte, metot toprakta bulunan enterfere edici diğer maddeler, pikrik asidin göstermiş olduğu iyon değişimi tutunması/elüsyonu ve aynı zamanda sarı renkli çözelti vermeleri nedeniyle enterfere olmaya açıktır.

CRREL metodu, görünür bölgede kullanışlı olmayan UV bölgeye kadar tekdüze bir spektrum verirken geliştirilen ekstraktif-fotometrik yöntem 490 nm'de belirgin bir omuz vermekte olup kantitatif ölçüm sağlamaktadır (Şekil 3.3). Geliştirilen metotta kullanılan böyle bir karakteristik spektrum, topraktan gelen bileşiklerin vermiş olduğu

sarı ekstraktlar (ör. hümik asit) nedeniyle oluşan interfere olma etkisini ortadan kaldırmak için çok faydalıdır. Aksi takdirde orijinal CRREL metodunda belirtildiği gibi background düzeltmelerinin yapılması gerekmektedir.

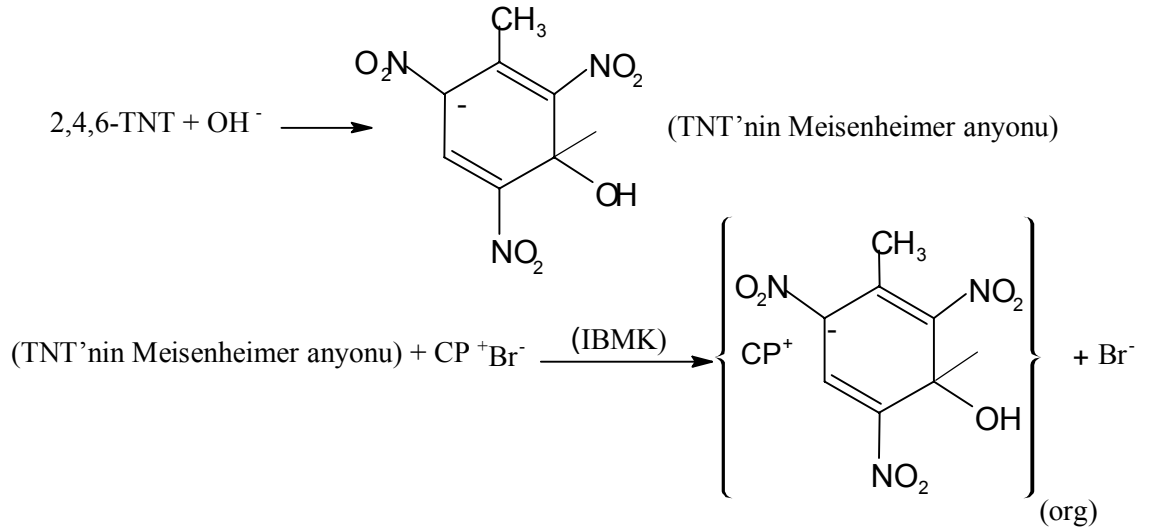
PA tayini için geliştirilen ekstraktif-fotometrik yöntem, alkali ortamda bir Meisenheimer-Janowsky anyonunun oluştuğu ve CPB ile IBMK içine ekstrakte edildiği TNT tayin yöntemiyle benzerlik göstermektedir. CRREL ve EnSysRISc yöntemleri hedef analit olan TNT'yi dinitro analoglarından (DNT'ler) farklılandıramayabilirken [1], PA için geliştirilen yöntem benzer bir reaksiyonu kullanmakta olup bu analiti düşük (ör. DNP) analoglarından ayırabilme kabiliyetine sahiptir. PA için geliştirilen yöntem çok daha basit, daha ucuz ve daha az zahmetli olup Thorne ve Jenkins [7] tarafından önerilen yöntem, toprak hümatları için iyon değiştirici adsorpsiyon, yıkama, elüsyon, renk gelişimi ve background düzeltilmesi alternatif saha analizi gibi tekrarlayan işlem çevrimleri gerektirmektedir. Geliştirilen yöntemde maksimum absorpsiyon veren dalga boyu, CRREL yöntemine [7] göre karşılaştırıldığı zaman göze çarpan şekilde kırmızıya kaymakta olup bu durum uygulanan ekstraktif-fotometrik yöntemle birleştirildiği zaman, önemli bir üstünlük sağlamak ve sarı ekstraktlar oluşturan hümik asitler gibi toprak materyallerinden girişimleri gidermekte [7] belirgin bir avantaj meydana getirmektedir. Bu çalışmada, TNT veya PA'dan meydana gelen Meisenheimer-Janowsky anyonlarının kritik bir NaOH derişimi ve iyon katılma (ör. Meisenheimer anyonu-CP katyon çifti) bileşiğinin çözücüyle ekstrakte edilmesi kritik bir CPB derişimi altında mümkün olmakla birlikte, yüzey aktif maddenin aşırısı bulunduğu çözünürlük problemleriyle karşılaşmaktadır. Dolayısıyla, tavsiye edilen yöntemde belirtilen reaktif derişimleri yüksek duyarlılık için optimum özelliğe sahiptir.

Uygun hacimde % 0.2'lik hümik asidin sulu alkali çözeltisinden pikrik asidin 25 ppm'lik 1:3 su aseton çözeltisine ilave edildiğinde sarı çözelti turuncu-kahve renge dönmüştür (ör. CRREL metodunun 400 dalga boyundaki absorbansından %50 daha yüksek bulundu). Aynı miktar hümik asit çözeltisinden, geliştirilen yöntemdeki 25 ppm PA çözeltisine ilave edildiğinde, CPB/IBMK ile ekstrakte edilen ve ekstraktın 490 nm dalga boyundaki absorbansı 0.24 olup hümik asidin içinde olmadığı benzer bir standarttan sapma olmadığı görülmüştür. Bu, hümik asitlerin makromoleküllü karboksilik asitler olması nedeniyle PA deneyi için yüksek pH'da çok değerlikli

anyonlar olduğunu ve bu sebeple geliştirilen metottan PA ile birlikte herhangi bir girişim yapıcı etki göstermediğini ortaya koymaktadır.

PA için başarılı LOD düzeyi, TNT/PA ile kirlenen toprakların öncelikli iyileştirme hedefleriyle mükemmel bir uyum içerisinde. Topraktaki PA analizi için geliştirilen ekstraktif-fotometrik metodun toprağa emdirilmiş pikrik asidin kurutulup ve homojenize edilen topraktan (beyaz kil) aseton-su ile yıkanabilmekte ve çok küçük pozitif nicel hatalar vermektedir.

TNT'nin ekstraktif-fotometrik tayinini takiben Meisenheimer anyonunun oluşumu için önerilen reaksiyon aşağıdaki gibi verilmektedir. IBMK, suyla karışmaz bir keton olarak, bir karbanyon vermek üzere aromatik halkaya katılabilir ve Janowsky kompleksinin oluşumuyla sonuçlanabilir. Bu yüzden IBMK, Jenkins yönteminin uçucu olan ve yanabilirlik riski taşıyan çözücüsü olan asetonun yerini almıştır. Bunun da ötesinde CRREL ve EnSysRISc metotlarında örnek başına 15-20 USD gibi yüksek maliyetlerle karşılaştırıldığında, solventlerin destilasyonla geri kazanılabilmesi nedeniyle maliyet dikkat çekici oranda düşürülebilmektedir.



Şekil 4.1. TNT'den Meisenheimer anyonunun organik faza ekstraksiyonu

Jenkins yönteminde, çok az miktarda su en uygun reaktif katı KOH ve Na₂SO₃ ile temas süresini uzatacak şekilde çözünürlük problemlerine neden olmakta iken aşırı miktarda su rengin kararlılığını ve şiddetini olumsuz etkilemekte olduğundan, asetonun su içeriği

kritik bir parametreyi oluşturmaktadır [3,5]. Jenkins yönteminde son çözeltide su içeriğinin üst sınırı %17,4 olarak ayarlanmış olup geliştirilen yöntem, renk IBMK ekstraktında oluşturulduğundan, sistem sudan hiçbir şekilde etkilenmez. Geliştirilen yöntem, ortamda yeterli miktarda su bulunması nedeniyle reaktifin çözünmemesi gibi bir problem oluşturmamaktadır. Dolayısıyla, tavsiye edilen yöntemde, toprağın <%10 nem içerecek şekilde önceden kurutulmasının gerektiği EnSysRISc ticari kolorimetrik yönteminden farklı olarak, göreceli olarak kirlenmiş örneklerde ciddi miktarda TNT kaybına neden olduğu bildirilen fırında ön kurutma işlemine ihtiyaç kalmamaktadır [1]. CRREL ve EnSysRISc yöntemleri, background düzeltilmesi gerektiren hümik asit varlığından olumsuz etkilenmesine rağmen [1,3,5], geliştirilen yöntem hümatlardan etkilenmemektedir (bu maddeler ortamın yüksek pH değeri nedeniyle çok değerlikli anyonlar olarak bulunduklarından IBMK'ya ekstrakte olmazlar). Bunun yanı sıra, Jenkins yönteminde ilk olarak oluşan Meisenheimer-Janowsky anyonlarının reaktifle artan temas süresi ile daha ileri reaksiyonlar vererek muhtemel dianyonlar oluşturmaları [5], dianyonların yüksek hidrasyon enerjileri nedeniyle ekstrakte olmayabilecekleri göz önüne alındığında, geliştirilen yöntem için bir tehdit oluşturmamaktadır. Geliştirilen yöntemin doğrusalılık aralığı ve tekrarlanabilirliği CRREL yöntemindekilere göre çok daha üstün olup, belirtme sınırı kirlenmiş toprağın temizlenme işlemlerinde karar verme açısından çok avantaj sağlamaktadır[5].

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, Jenkins (CRREL) yönteminin suya karşı toleransı düşük olduğundan kolorimetrik tayinin temelini oluşturan yük transfer bantları su varlığında gizlenme eğilimi göstermektedir. Asetonlu ortamda artan su içeriği rengin şiddetini ve dayanma süresini azaltmaktadır. Bu yüzden Jenkins yöntemi önceden belirlenenden fazla H₂O içeren ekstraktlara ve TNT'nin sulu çözeltilerine uygulanamamaktadır. Buna karşılık, geliştirilen yöntemde 10 ppm'lik ilk derişime sahip TNT çözeltisiyle, ortamın su içeriği %6'dan 50'ye kadar artırıldığında, 500 nm'de $0,24 \pm 0,02$ absorbans elde edilmiştir. Dolayısıyla, geliştirilen yöntem son derece nemli topraklara ve sulu çözeltilere uygulanabilme avantajını getirmektedir.

Jenkins yönteminde vazgeçilmez bir reaktif olan Na₂SO₃'ün rolü ayrıntılarıyla incelenmiştir. Na₂SO₃ kullanılan ve kullanılmayan üç adet 10 ppm'lik TNT standart çözeltisi benzer absorbans değerleri vermiştir ($A_{540} = 0,58 \pm 0,02$). Bu yüzden, sülfitin

aromatik halkaya (TNT'nin Meisenheimer anyonu) bağlanabilen bir indirgeme aracı olarak görev yapması kuşkuludur. SO_3^{2-} anyonunun muhtemelen sulu ortamda (örneğin $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$) bazikliğe katkısı aşağıdaki formülle hesap edilebilir:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a_2} + pK_w + \log C_{\text{SO}_3^{2-}}) \quad (4.1)$$

Burada pK_{a_2} H_2SO_3 'ün ikinci asitlik sabiti, pK_w suyun otoprotoliz sabiti, $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ de sülfitin molar derişimidir (25 mL çözeltide 0,2 g). Ölçülen pH yaklaşık 9,1 olduğundan, reaktif olarak Na_2SO_3 yerine Na_2HPO_4 (sağladığı pH H_3PO_4 'ün ikinci ve üçüncü asitlik sabiti olan pK_{a_2} ve pK_{a_3} 'ün aritmetik ortalamasına neredeyse eşittir) veya uygun bir $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ çözeltisiyle [$\text{pH} = pK_{a_2} + \log (C_{\text{CO}_3^{2-}} / C_{\text{HCO}_3^-})$] kullanıldığı zaman benzer bir pH değeri yakalanabilmektedir. Son formülde pK_{a_2} H_2CO_3 'ün ikinci asitlik sabiti olup $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ ve $C_{\text{HCO}_3^-}$ de sırasıyla karbonat ve bikarbonatın molar derişimleridir. Her durumda elde edilen absorbans (deneysel hata sınırları içinde) Jenkins yönteminde kullanılan $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ile beklenen absorbansa yakın bulunmuştur. Diğer taraftan, Na_2SO_3 yerine yalnızca NaHCO_3 kullanıldığında A_{540} değeri ciddi anlamda düşmüştür. Bunun sebebi sulu bir çözeltide yalnızca HCO_3^- ile hesaplanan pH değerinin yaklaşık 8,3 olmasıdır (Na_2SO_3 ile elde edilenden daha düşük). Dolayısıyla, uygulanan deneysel koşullar ile muhtemelen bir Janowsky anyonunun oluşmasına neden olacak yüksek dereceden yük transferini meydana getiren Na_2SO_3 nedeniyle oluşan ilave bir indirgeyici etki gözlenmemekte olup, sülfitin etkisinin Meisenheimer anyonu oluşumunu kolaylaştıran KOH 'tan ileri geldiği sanılmaktadır.

Dinitrotoluen (DNT) tayininde, $-\text{NO}_2$ gruplarına bağlanmak suretiyle bozucu etki gösterdiği bilinen Cu(II) varlığında [3], Jenkins yöntemiyle TNT analizinde hafifçe inip çıkan absorbans değerleri vermekte olup (10 ppm TNT'nin analizinde 30 katına kadar Cu(II) gibi) Cu(II) orijinal yöntemde bozucu bir katyon olarak bildirilmiştir [3]. Geliştirilen yöntemde, Cu(II) 30 katına kadar olan miktarlarda ihmal edilebilir derecede absorbans sapmaları göstermekte iken, 10 ppm TNT'nin IBMK'ye 50 katı derişim sınırında ekstraksiyonunu engellemiştir. Bu durumun muhtemelen Cu(II) ile KOH arasında meydana gelen reaksiyon nedeniyle ortamın bazikliğini tüketerek TNT'nin

ekstrakte edilebilir Meisenheimer anyonunun oluşmasını engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toprak hümatları, ister serbest, ister metal bağlı olsun, az miktarda su içeren toprak örneklerinin aseton ekstraktlarına geçtiği sürece Jenkins'in TNT analizinde pozitif bozucu etki gösterebilmektedir. Hümik asidin %0,2 sulu alkali çözeltisi 10 ve 20 ppm TNT çözeltisine yeter miktarda ilave edildiğinde Jenkins yönteminde %50'den fazla pozitif bozucu etki meydana gelirken (A_{540} 0,56'dan 0,85'e yükselmektedir), geliştirilen ekstraktif-fotometrik yöntemde IBMK ekstraktlarının absorbansı (A_{500}) sırasıyla 0,24 ve 0,47 olarak bulunmuştur (bunlar hümik asidin bulunmadığı durumda beklenen değerlerdir). Hümatların geliştirilen yöntemde bozucu etkileri bulunmamaktadır. Bu maddeler polimerik fenollerden oluşmakta olup ortamın yüksek pH değerinde karboksilli asitlerin çok değerli anyonlar olarak bulunması beklenir. Bir değerlikli olan TNT anyonu ile setilpiridinyum katyonunun tercih edilen ekstraksiyonuna, çok değerlikli anyonların yüksek hidrasyon enerjileri nedeniyle bozucu etkide bulunması pek mümkün değildir.

4.2 DNP TAYİNLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

1000 ve 0 ppm imidazol içeren DNP ve PA çözeltileri arasındaki fark analit derişimine karşı çizildiğinde oldukça lineer bir eğri verdiği görülmüş olup Şekil 3.10'da verilmiştir. 10-25 ppm arasında PA ΔA /derişim eğrisi açısından DNP'nin miktarlandırılmasını etkilememektedir. Yüksek derişimdeki PA ikili karışımları için, Şekil 3.10 yardımıyla hesaplanan ΔA değeri ile PA geliştirilmiş ekstraktif-fotometik metot ile önceden tayin edilebilir. Şekil 3.10 kullanılarak, aradaki farktan DNP nedeniyle ortaya çıkan ΔA değeri bulunabildiğinden, bu bileşiğin tayini mümkün olmaktadır. 25 ppm derişim seviyesine kadar pikrik asidin girişim yapmadığını doğrulamak için ayrı bir karışım (25 ppm DNP + 25 ppm PA) 1000 ppm imidazol ile eşit hacimlerde karıştırılmış ve Şekil 3.10'daki eğrinin ΔA değişimine karşı DNP derişim eğrisinin çizilmesiyle, tam 25 ppm DNP'nin hesaplanması mümkün olmuştur.

DNP tayini için geliştirilen spektrofotometrik yöntem DNP ve elektron verici imidazol arasında moleküller arası yük transfer komplekslerinin oluşumu üzerine kurulmuştur.

Her ne kadar benzer bir kompleks o-tolidin ile gerçekleşebilse de imidazol bu işlevi daha iyi yerine getirmektedir. DNP'nin kendisi, analitik tayini için, her ne kadar imidazol reaktifinin fazlasında şiddetlense de, seçilen ortamda sarı renkli bir çözelti verir.

Asıl çözeltide PA olduğu zaman aynı zamanda moleküller arası yük transferi nedeniyle de bir sarı renk verir. Ancak DNP'den kaynaklanan önemli bir farklılık, bu moleküller arası yük transfer bandının imidazol reaktifinin ilavesine karşın düşük PA derişimleriyle karşılaştırıldığında yoğunlaşmamasıdır. Bu nedenle DNP'nin varlığı, molekül içi değil, yalnızca moleküller arası yük transfer bantlarının, reaktif ilavesiyle şiddetlerinin artacağı beklendiğinden, analitin tek başına verdiği absorbansla kıyaslandığında analit-imidazol karışımının 400 nm'deki absorbansının artmasıyla doğrulanabilir.

Bu durum DMF'nin tetraetilamonyum hidroksit içindeki çözeltisinde bulunan dinitro bileşiklerinden farklı olarak, 2,4,6-TNT, PA, trinitropiren ve tetranitropiren gibi polinitro bileşiklerinin renk oluşumu için fluoren veya butanon gibi elektron veren ligandlara ihtiyaç duymadığını belirten önceki bir literatür ile uyum içindedir [40]. Bu gözlem 10-75 ppm DNP arasında aşağıda belirtilen denkleme sahip 426 nm'deki absorbansın ikinci türevinin (²D) ölçülmesiyle kantitatif olarak daha iyi bir şekilde tayin edilebilir (doğrusal korelasyon katsayısı r=0,9995 olmak üzere):

$$^2D_{426} = 4.94 \times 10^{-4} c_{DNP} (\text{ppm}) + 5.59 \times 10^{-4} \quad (4.2)$$

Bu doğrunun eğiminin ve dolayısıyla analitik hassasiyetin yeter derecede yüksek olmadığını belirtmek gerekir. Tabiatıyla, CRREL tarafından ikinci hedef analit olarak belirtilen DNP'nin kantitatif tayini, aynı sınıftan bir nitro bileşiği olan PA ile birlikte, kirlenmiş saha iyileştirme çalışmalarının izlenmesinde önem kazanmaktadır.

5 KAYNAKLAR

1. CROCKETT A.B., JENKINS T.F., CRAIG H.D., SISK W.E., 1998, *Overview of on-site analytical methods for explosives in soil*, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 98-4.
2. MEISENHEIMER J., 1902, Über Reactionen aromatischer Nitro-körper, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 323, 205-213.
3. JENKINS T.F, WALSH M.E., 1992, Development of field screening methods for TNT, 2,4-DNT and RDX in soil, *Talanta*, 39, 419
4. MEDARY R.T., 1992, Inexpensive, rapid field screening test for 2,4,6-trinitrotoluene in soil, *Anal. Chim. Acta*, 258, 341-346.
5. JENKINS T.F., 1990, *Development of a simplified field method for the determination of TNT in soil*, US Army Corps Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 90-38.
6. CRAIG H.D., SISK W.E, NELSON M.D., DANA W.H., (23-24 May 1995), *Bioremediation of Explosives-Contaminated Soils*, 10 th. Annual Conf. On Hazardous Waste Research, Great Plains Rock Mountain Hazardous Substance Res. Centre, Manhattan, Kansas, Proceedings.
7. THORNE P.G., JENKINS T.F., 1995, *Development of a Field Method for Quantifying Ammonium Picrate and Picric Acid in Soil and Water*, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 95-20.

8. COOK, J. R., 2001, *The Chemistry and Characteristics of Explosive Materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
9. YINON, J., 1999, *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713.
10. FÖRST, W., 1965, *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, Urban&Schwarzenberg-München, 16. Band, s. 56-109.
11. a) HELLER, C.A., SRENL, S.R., ERICKSON, E.E., 1982, Field detection of 2,4,6-Trinitrotoluene in water by ion-exchange resins, *Anal. Chem.*, 54, 286.
 b) ERICKSON, E.D., KNIGHT, D.J., BURDICK, D.J., GRENI, S.R., 1984, Naval Weapons Center, Report NWC TP 6569, China Lake, California.
12. JENKINS, T.F., SCHUMACHER, P.W., 1990, *Evaluation of a Field Kit For Detection of TNT in Water and Soils*, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 90-20.
13. STEVANOVIC, S., MITROVIC, M., 1990, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 40, 69.
14. ZHANG, Y., SEITZ, R., GRANT, C.L., SUNBERG, D.C., 1989, A clear, amine-containing poly(vinyl chloride) membrane for in situ optical detection of 2,4,6-trinitrotoluene, *Anal. Chim. Acta*, 217, 217-227.
15. JENKINS, T.F., WALSH, M.E., 1998, *Current Protocols in Analytical Chemistry*, Editör: V: Lopez-Avila, Wiley, Basım Yeri: Unit 2D.2 (ISBN:)
16. HEWITT, A.D., JENKINS, T.F., 1999, *On-site Method for Measuring Nitroaromatic and Nitramine Explosives in Soil and Groundwater Using GC-NPD: Feasibility Study*, US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory, Special Report 99-9,.

17. JENKINS, T.F., WALSH, M.E., 1998, *Current Protocols in Analytical Chemistry*, Editör: V. Lopez-Avila, Wiley, Basım Yeri, Unit 2D.2. Cilt ve Sayfa no.
18. JENKINS, T.F., SCHUMACHER, P.W., MASON, J.G., THORNE, P.G., 1996, *On-site analysis for high concentrations of explosives in soil*, CRREL Special Report 96-10, US Army Corps of Engineers.
19. JENKINS, T.F., WALSH, M.E., SCHUMACHER, P.W., MIYARES, P.H., BAUER, C.F., GRANT, C.L., 1989, *J. AOAC*, 72, 890.
20. SNELL, F.D., ETRE, L.S., 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Interscience Publishers, Cilt 12, s. 405-471.
21. TORAL, M. I., RICHTER, P., CAVIERES, M., GONZALES, W., 1999, Simultaneous determination of o- and p- nitrophenol by first derivative spectrophotometry, *Environmental Monitoring and Assessment*, 54, 191-203.
22. İsimsiz, (1988), International Programme on Chemical Safety (IPCS) #1342, s.1-2.
23. İsimsiz, (1986), International Programme on Chemical Safety (IPCS) #0464, s1-2.
24. MEYER, R., 1987, *Explosives*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, p. 269-271.
25. LAYTON, D., MALLON, B., MITCHELL, W., HALL, L., FISH, R., PERRY, L., SNYDER, G., BOGEN, K., MALLOCH, W., HAM, C., DOWD, P., 1987, *Conventional weapons demilitarization: A health and environmental effects data base assessment. Explosives and their co-contaminants final report. Phase II*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, s. 1-20.
26. CHANG, C.W., ANDERSON, J.U., 1968, *Flocculation of clays and soils by organic compounds*, Soil Science Society of America Proceedings, 32, 23-27.

27. BARRAL, E., 1915, Picric Acid and Malingering, *Chem. Abstr.*, 10, 2100.
28. BARNABAS, J., 1954, Identification of Phenols by Circular Paper Chromatography, *Chemical Abstracts*, 49, 10128.
29. BAGNATO, L., GRASSO, G., 1986, Two-dimensional thin-layer chromatography for the separation and identification of nitro derivatives in explosives, *J. Chromatog.*, 357, 440-444.
30. LLOYD, J., 1985, Microcolumn clean-up and recovery techniques for organic explosive compounds and for propellants traces in firearms discharge residues, *J. Chromatog.*, 330, 121-129.
31. VOYKSNER, R.D., YINON, J., 1986, Trace analysis of explosives by thermospray high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatog.*, 354, 393-405.
32. ANDERSON, D., TSANG, S.F., JACKSON, T., MARSDEN, P., 1993, Dinoseb analysis in the field and the laboratory. *Proceedings of the 9th Annual Waste Testing and Quality Assurance Symposium Proceedings*, American Chemical Society, s. 347-359.
33. SAITO, G., MATSUNAGA, Y., 1972, Charge-Transfer Absorption in the Solid Aromatic Diamine Complexes with Picrates, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2214-2215.
34. SAITO, G., MATSUNAGA, Y., 1973, Charge-transfer and Proton-transfer in the Formation of Molecular Complexes. IV. Picric Acid Complexes with Benzidine and Its Derivatives, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 714-718.
35. SAITO, G., MATSUNAGA, Y., 1974, Charge-transfer and Proton-transfer in the Formation of Molecular Complexes. VIII. Benzidine-2,4-Dinitrophenol Complexes, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47(4), 1020-1021.

36. MATSUNAGA, Y., SAITO, G., SAKAI, N., 1974, Charge-transfer and Proton-transfer in the Formation of Molecular Complexes. X. Picric Acid Complexes with 2,5-Dichloroaniline, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47(11), 2873-2874.
37. APAK, R., 1994, *Koordinasyon Kimyasına Giriş*, Fakülteler Matbaası, , ISBN: 975-404-326-4, s. 107-108.
38. GÜNDÜZ, T. 1998, *Koordinasyon Kimyası*, Gazi Kitabevi, ISBN: 975-7313-30-0, s. 304-306.
39. OJEDA, C.B., ROJAS, F.S., CANO PAVON, J.M., 1995, Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry (Review), *Talanta*, 42, 1195-1214.
40. SAWICKI, E., STANLEY, T.W., 1960, Detection and colorimetric determination of polynitro aromatic compounds, *Anal. Chim. Acta*, 23, 551.

6 ÖZGEÇMİŞ

22.08.1976 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlk öğrenimini Eyüp Zekai Dede İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Fatih Kız Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında ÖSYM'nin yapmış olduğu merkezi yerleştirme sınavını kazanarak İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1999 yılında mezun olarak aynı yıl İ. Ü. Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'na araştırma görevlisi olarak atandı ve Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Kasım 1999'dan beri aynı anabilim dalında araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.