



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DUYARSIZ ENERJETİK MADDE 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-On
(NTO) için NANOPARÇACIK ESASLI SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Kader TÜRKEKUL

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Doç.Dr. Ayşem ARDA

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 17/06/ 2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



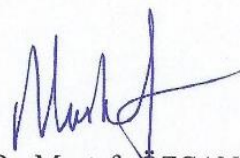
Doç.Dr. Ayşem ARDA (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Esma TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Prof. Dr. Erol ERÇAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 49249 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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

Tezimle aynı ismi taşıyan 49249 sayılı projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımı yürüttüğüm Analitik Kimya Anabilim Dalı kürsüsüne ve burada bulunan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince 114Z131 No'lu 'Magnetit Nanoparçacıklar Katalizörlüğünde Peroksit Temelli Patlayıcıların Tayini için Optik Sensör Geliştirilmesi' başlıklı proje kapsamında bursiyer desteğini sağlayan TÜBİTAK ARDEB Proje Birimine teşekkürlerimi sunuyorum. Tezim süresince çalışmalarım kullandığım NTO'yu SAN-TEZ projesi kapsamında Sabancı Üniversitesi'nde sentezleyen Yard. Doç. Dr. Alpay TARALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2015

Kader TÜRKEKUL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. PATLAYICI MADDELER	3
2.1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması	3
2.2. YÜKSEK ENERJİLİ MATERYALLER	7
2.2.1. “Isıl kararlı” veya “ Sıcağa Dayanıklı” Patlayıcılar	7
2.2.2. Yüksek Performanslı Patlayıcılar	7
2.2.3. Eritip – Dökülebilir Patlayıcılar	8
2.2.4. Patlayıcı Bileşimleri ve Formülasyonları için Enerjetik Bağlayıcılar	8
2.2.5. Duyarsız Yüksek Patlayıcılar (Insensitive High Explosives –IHEs-).....	8
2.3. NTO’NUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	10
2.4. NTO’NUN TAYİN YÖNTEMLERİ.....	11
2.4.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Tayinler.....	11
2.4.2. Kapiler Elektroforez ile Tayinler	12
2.4.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler.....	14
2.5. NANOTEKNOLOJİ	16
2.5.1. Nanoparçacıkların Optik Özellikleri.....	16
2.5.2. Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonans (SPR)	17
2.5.3. Nanoparçacıkların Agregasyonu	19
2.5.4. Nanoparçacıkların Sentezlenmesi.....	20
2.5.5. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu.....	21

2.6. KOLORİMETRİK SENSÖR OLARAK NANOPARÇACIKLAR	21
2.7. TEZ ÇALIŞMASINA YÖN VEREN LİTERATÜRDE MEVCUT ALTIN NANOPARÇACIKLARIN KULLANIMINA İLİŞKİN TAYİN YÖNTEMLERİ	22
2.7.1. Nitrotriazol Bağlı AuNP'ler ile Hg ²⁺ Tayini Yöntemi	22
2.7.2. Cu ²⁺ 'nın AuNP-L-Cys Sensörü ile Spektroskopik Tayini.....	24
3. MALZEME VE YÖNTEM	26
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	26
3.2. KİMYASAL MADDELER	26
3.3. SENSÖRÜN HAZIRLANMASI.....	27
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması	27
3.3.2. Altın Nanoparçacıkların Sentezlenmesi	27
3.3.3. Altın Nanoparçacıkların Modifikasyonu	27
3.4. GELİŞTİRİLEN SENSÖRÜN UYGULANMASI.....	28
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması	28
3.4.2. NTO Sensörünün Uygulanma Prosedürü	28
3.4.2.1. NTO'nun Analiz Prosedürü.....	28
3.4.2.2. NTO'nun Patlayıcı Karışımlarındaki Spektroskopik Tayini	28
3.4.2.3. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon ve Katyonların NTO Tayinine Girişim Etkisinin İncelenmesi.....	29
3.4.2.4. Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ Katyonlarının NTO Tayinine Yaptıkları Girişim Etkisinin Giderilmesi	29
3.5. SPEKTROFOTOMETRİK VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	30
3.6. LC-MS-MS YÖNTEMİ İLE NTO'NUN TAYİNİ	30
4. BULGULAR	32
4.1. NTO'NUN AUNP-L-CYS SENSÖRÜ İLE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİN OPTİMİZASYONU.....	32
4.2. AUNP-L-CYS SENSÖRÜNÜN NTO'YA UYGULANMASIYLA ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	33
4.2.1. NTO Tayin Sonuçları	33
4.2.2. NTO'nun Patlayıcı Karışımlarındaki Tayin Sonuçları	35
4.2.3. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon ve Katyonların NTO Tayinine Girişim Etkisinin İncelenmesiyle Elde Edilen Sonuçlar.....	38
4.3. NTO'NUN LC-MS-MS METODU İLE TAYİNİ.....	39
4.4. NTO ANALİZLERİNDE SPEKTROSKOPİK VE LC-MS-MS YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ t- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI	41

4.4.1. t-ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda NTO Çözeltilerine Sensörün Uygulanması	41
4.4.2. t- ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda NTO Çözeltilerine LC-MS-MS Metodunun Uygulanması.....	42
4.4.3. t- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi	42
4.4.4. F- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi	43
4.4.5. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması.....	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	44
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: NTO sentezi [1].....	10
Şekil 2.2: NTO ile NaOH arasında meydana gelen reaksiyon [21].....	12
Şekil 2.3: 14 nitramin ve nitroaromatik patlayıcı ile NTO'nun elektroferogramı. Pikler (1)HMX, (2) RDX, (3) TNB, (4) DNB, (5) NB, (6) TNT, (7) Tetril, (8) NTO, (9) 2,4-DNT, (10) 2,6-DNT, (11) 3-NT, (12) 4-NT, (13) 3-NT, (14) 2-Am-4,6-DNT, (15) 4-Am-2,6-DNT. NTO haricindeki tüm patlayıcılar 10 mg L ⁻¹ , NTO 15 mg L ⁻¹ konsantrasyondadır.	13
Şekil 2.4: NTO ve türevlerinin elektroforezle ayırım sonuçları. (1) NTO, (2) 5-amino-1,2,4-triazole-3-on, (3) Urazol, (4) 1,2,4-triazol-5-on.	13
Şekil 2.5: HPLC'de Hypercarb kolon kullanılarak NTO ve türevlerinin ayırım kromatogramı. (1) NTO, (2) 5-amino-1,2,4-triazole-3-on, (3) Urazol, (4) 1,2,4-triazol-5-on.	15
Şekil 2.6: 14 Bileşenli sentetik karışımın HPLC-UV kromatogramı.	15
Şekil 2.7: Bir elektromanyetik alan etkisi altında altın nanoparçacıktaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi.	18
Şekil 2.8: NTA-AuNP sensörünün Hg ²⁺ tayin prensibinin tahmini mekanizmasının şematik gösterimi.	23
Şekil 2.9: Farklı Hg ²⁺ konsantrasyonları için elde edilen absorpsiyon spektrumları ve örneklerdeki renk değişimleri.	23
Şekil 2.10: Cu ²⁺ varlığında AuNP-L-Cys sensörünün çekirdek-uydu modeli olarak agregasyonunun şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.11: Farklı Cu ²⁺ konsantrasyonlarındaki absorpsiyonspektrumları. (a) Cu ²⁺ içermeyen çözeltinin spektrumu.....	25
Şekil 4.1: NTO içermeyen örneklerin Cu(NO ₃) ₂ konsantrasyonuna bağlı olarak absorbans değişim grafiği.	32
Şekil 4.2: NTO'nun spektrumları.	34
Şekil 4.3: 2,5-25 mg L ⁻¹ konsantrasyon aralığındaki NTO örneklerine yöntemin uygulanması ile elde edilen çözeltiler.	34
Şekil 4.4: 150 µg L ⁻¹ konsantrasyondaki NTO'nun kromatogramı.	40
Şekil 4.5: 150 µg L ⁻¹ konsantrasyondaki NTO'nun MS spektrumu.	40

Şekil 5.1: L-Cys için asidik disosiyasyon dengeleri ($pK_{a1} = 4$, $pK_{a2} = 6,5$).....	46
Şekil 5.2: NTO sensörünün muhtemel tayin prensibinin şematik gösterimi.	47

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri [12, 13].	6
Tablo 2.2: Bazı yüksek enerjili materyallerin kimyasal yapısı ve isimleri [14].	9
Tablo 2.3: NTO'nun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [18].	11
Tablo 3.1: NTO tayini için LC gradient akış diagramı.	31
Tablo 4.1: NTO çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbans değerleri.	33
Tablo 4.2: NTO-TNT karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.	36
Tablo 4.3: NTO-RDX karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.	36
Tablo 4.4: NTO-HMX karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.	37
Tablo 4.5: NTO-Tetrit karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.	37
Tablo 4.6: Sentetik patlayıcı karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.	37
Tablo 4.7: Toprakta yaygın olarak bulunan anyon ve katyonların 1:1 etanol:su ortamında analizi sonucu elde edilen % geri kazanımlar.	38
Tablo 4.8: Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının girişim etkilerinin giderilmesiyle elde edilen geri kazanımlar.	38
Tablo 4.9: LC-MS-MS metodu oluşturulmasında NTO (130,1 g/mol) için belirlenen ana iyon parçalanma ürünleri ve bu ürünlere ait olan parçalanma enerjileri.	39
Tablo 4.10: LC-MS-MS çalışma denklemi oluşturulurken kullanılan pik alanları.	39
Tablo 4.11: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan spektrofotometrik çalışma verileri.	41
Tablo 4.12: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan LC-MS-MS çalışma verileri.	42
Tablo 4.13: NTO tayininde yararlanılan spektroskopik ve LC-MS-MS yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması.	43

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Absorbans
D	: Bozunma hızı
ϵ	: Molar absorplama katsayısı
σ_b	: Boş çözeltinin standart sapması
PCJ	: Bozunma basıncı
P	: Bileşimin yoğunluğu

Kısaltmalar	Açıklama
APCI	: Atmosferik basınç kimyasal iyonizasyon
AuNP	: Altın nanoparçacık
CompB	: %60 RDX, %39 TNT ve %1 Dolgu Maddesi
CPBr	: Setilpiridinyum bromür
DCHA	: Disikloheksil amin
EDA	: Etilen diamin
EDS	: Elektron dağılımı spektroskopisi
ESI	: Elektron sprey iyonizasyon
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
HMTD	: Hekzametilen triperoksit diamin
HMX	: 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazasiklooktan
HNS	: 2,2',4,4',6,6'-Hekzanitrostilben
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IBMK	: İzobutilmetilketon
LC	: Likit kromatografisi
L-Cys	: L-Sistein
LOD	: Belirtme sınırı (Limit of Detection)
LOQ	: Tayin sınırı (Limit of Quantitation)
MECC	: Miseller elektrokinetik kapiler kromatografi
MS	: Kütle spektrometresi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NTA	: 3-Nitro-1,2,4-triazol
NTO	: 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on
Octol	: %70 HMX ve %30 TNT
PETN	: Pentaeritritol tetranitrat
QToF	: Uçuş zamanlı kuadropol (Quadropol time of flight)
RDX	: 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (heksagen)
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
Sitrat	: Trisodyumsitratdihidrat
SPB	: Yüzey plazmon bandı
SPPs	: Yüzey plazmon polaritonları
SPR	: Yüzey Plazmon Rezonans

SPs	: Yüzey plazmonları
TATP	: Triaseton triperoksit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopisi
Tetril	: 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin
THF	: Tetrahidrafuran
TNT	: Trinitrotoluen
Tris	: Tris(hidroksimetil)aminometan
UV	: Ultraviolet (morötesi)
VOD	: Yüksek yoğunluklu ve yüksek patlama hızlı patlayıcılar

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYARSIZ ENERJETİK MADDE *3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-On* (NTO) için NANOPARÇACIK ESASLI SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Kader TÜRKEKUL

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Ayşem ARDA

RDX, HMX, TNT gibi geçmişten beri yaygın kullanıma sahip patlayıcıların depolanma ve nakliyat sırasında çeşitli kazalara sebep olmalarından dolayı modern ordularda duyarsız enerjetik malzelerin önemi giderek artmaktadır. Bu maddeler üzerine yapılmış çalışmalar genellikle sentez, yapı aydınlatma, termal kararlılık ve bozunmaları üzerinedir. En yaygın kullanılan duyarsız enerjetik malzemelerden olan NTO için tayin yöntemleri oldukça azdır. Bu bağlamda bu tez çalışmasının amacı; NTO için hızlı ve kolay uygulanabilir nanoparçacık temelli kolorimetrik sensör geliştirilmesidir. NTO tayini için geliştirilen nanoparçacık temelli sensörün tayin prensibi, Cu^{2+} katyonu varlığında NTO'nun yük transfer kompleksi oluşturarak bağlandığı AuNP-L-Cys nanoparçacıkların agregasyonuna dayanır. Spektrofotometrik değerlendirme 650 nm'deki absorpsiyon değerinin 520 nm'deki absorpsiyon değerine oranlanması ile yapılmıştır. Agregasyon sonucu 600-700 nm aralığında oluşan yeni absorpsiyon pikini 650 nm'deki absorpsiyon değeri temsil ederken, 520 nm'deki absorpsiyon değeri AuNP-L-Cys sensörüne aittir. Geliştirilen spektroskopik sensörün NTO için molar absorptivite ve LOD (belirtme sınırı) ile LOQ (tayin sınırı) gibi analitik performans özellikleri şöyledir: NTO için $\epsilon = 8,62 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; LOD = 0,25 mg L⁻¹ ve LOQ = 0,85 mg L⁻¹'dir. Bu sensör TNT, RDX, HMX ve tetril içeren patlayıcı karışımlarına uygulanmıştır. Ayrıca toprakta yaygın olarak bulunan Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve K^+ anyon ve katyonlarının sensöre olan girişim etkileri incelenmiştir. Geliştirilen kolorimetrik yöntemin istatistiksel kıyaslaması ve validasyonu amacıyla başvuru literatürde mevcut referans LC-QToF-MS yöntemi LC-MS-MS'e uygun olarak yeniden düzenlenerek NTO tayinine olanak veren ek bir kromatografik yöntem de geliştirilmiştir.

Haziran, 2015, 68 sayfa.

Anahtar kelimeler: 3-nitro-2,4,6-triazol-5-on (NTO), duyarsız enerjetik madde, altın nanoparçacık, kolorimetrik sensör, spektrofotometrik tayin.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

DEVELOPMENT of NANOPARTICLE BASED SENSOR for INSENSITIVE ENERGETIC MATERIAL 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-On (NTO)

Kader TÜRKEKUL

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Ayşem ARDA

Since the storage and transport of conventional sensitive explosives like RDX, HMX, and TNT have given rise to unforeseen accidents, the demand of modern armies for insensitive energetic materials is on the rise. The existing studies on these materials are generally associated with their synthesis, characterization, thermal stability and degradation. There are very few methods of determination for the most widely used insensitive energetic materials such as NTO. In this regard, the aim of this thesis work is the development of a rapid and practical nanoparticle based spectrophotometric sensor for determination of NTO. The detection principle of the developed nanoparticle based colorimetric sensor for NTO is, agglomeration of NTO bonded AuNP-L-Cys (by charge complexation) in presence of Cu^{2+} cation. Spectroscopic evaluation was made by taking the ratio of 650 nm absorption value to 520 nm absorption value. Whereas 650 nm band represents the new formed peak between 600-700 nm as a result of aggregation, 520 nm absorption value belongs to the AuNP-L-Cys sensor. The analytical performance characteristics of the developed sensor for NTO as molar absorptivity (ϵ); limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) are as follows: For NTO, $\epsilon=8,62 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\text{LOD}=0.25 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{LOQ}=0.85 \text{ mg L}^{-1}$. The sensor was applied to various energetic material mixtures containing TNT, RDX, HMX and tetryl. Additionally the interference effects of various anions and cations commonly found in soil such as Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ were studied. During the statistical comparison and method validation with the aid of a literature reference, the existing LC-QToF-MS reference method was adapted to LC-MS-MS analysis, thus an additional chromatographic method was developed enabling NTO determination.

June, 2015, 68 Pages.

Keywords: 3-nitro-2,4,6-triazole-5-on (NTO), insensitive energetic material, gold nanoparticles, colorimetric sensor, spectrophotometric determination.

1. GİRİŞ

Enerjetik materyaller (patlayıcılar, sevk barutları ve piroteknikler) hem askeri uygulamalarda hem de sivil alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde yüksek enerjili materyallerin türlü uygulamaları için kimyasal özellikleri, sentezleri ve diğer dikkat çekici nitelikleri ile ilgili sayısız çalışma yer almaktadır.

Geçmişte, yaygın olarak kullanılan patlayıcılar heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX), oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX) ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) tüm silah uygulamaları için yeterli sayılırdı. Gemilerde, uçak gemilerinde ve mühimmat trenlerinde darbe ve şok ile mühimmatın istenmeyen şekilde ateşlenmesi ile ölümlü kazaların olmasından dolayı bu patlayıcılar daha az çekici hale gelmiştir. Bu yüzden modern ordularda patlayıcılar için gerekli en güçlü gereksinimler iyi bir sıcaklık kararlılığı, darbe ve şok duyarsızlığı ve daha iyi bir performanstır. Fakat bu gereksinimler bazı niteliklerin kaybedilmesine sebep olur.

İyi sıcaklık kararlılığına ve darbe duyarsızlığına sahip patlayıcıların patlama performansları zayıftır. Bu yüzden günlük kullanımda iyi bir enerji kapasitesine sahip ve en uygun güvenlik (hassasiyeti azaltılmış, şok ve darbe duyarsızlığında) yeni patlayıcı molekülleri sentezlemek öncelikli amaçtır [1].

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

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

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

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

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

Bu tez çalışması kapsamında NTO'nun tayini için seçimli ve kolay uygulanabilen, düşük maliyetli, altın nanoparçacıkların agregasyonuna dayanan kolorimetrik bir sensör geliştirilmiştir.

NTO tayini için geliştirilen nanoparçacık temelli sensörün tayin prensibi, Cu^{2+} katyonu varlığında NTO'nun yük transferi kompleksi oluşturarak bağlandığı AuNP-L-Cys nanoparçacıkların agregasyonuna dayanır. Spektrofotometrik değerlendirme 650 nm'deki absorpsiyon değerinin 520 nm'deki absorpsiyon değerine oranlanması ile yapılmıştır. Agregasyon sonucu 600 - 700 nm aralığında oluşan yeni absorpsiyon pikini 650 nm'deki absorpsiyon değeri temsil ederken, 520 nm'deki absorpsiyon değeri AuNP-L-Cys sensörüne aittir. Geliştirilen sensörün ucuz, hızlı ve kolay uygulanabilir olmasının yanı sıra bu yöntemler NTO'nun bulunması muhtemel patlayıcı karışımlarında da tayinleri için ve toprakta yaygın bulunan bazı anyon ve katyonların girişim etkilerinin giderilmesi için çözümler de sunmaktadır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. PATLAYICI MADDELER

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

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

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

İtici, kurşun veya roket gibi bir katı cismin kontrollü tahrikini gerçekleştirmek için uygun olan patlayıcılardır. Basıncın yakından kontrol edilip sürdürülmesi gerektiği için, bu amaçla genellikle düşük patlayıcılar kullanılmaktadır. İticilerin bileşiminde yüksek oranda patlayıcı bulunmakta olduğundan, belli koşullar altında bunlar da patlayıcılar gibi davranabilmektedir. Bu türden maddelere en önemli örnek baruttur [9].

2.1.1. Patlayıcıların Sınıflandırılması

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

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

- a) Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler)
- b) Yüksek Patlayıcılar (Patlayanlar)
 - I. *Birincil Patlayıcılar*
 - II. *İkincil Patlayıcılar*

a) Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler)

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

b) Yüksek Patlayıcılar (Patlayanlar)

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

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

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

Son 20 yıl içinde analitik kimyada meydana gelen gelişmelerle çok düşük miktardaki patlayıcı miktarlarını tespit edebilmek kriminaloji bilimi için giderek artan bir öneme sahiptir. Rutin analizlerde çok düşük madde miktarlarının tayini şüpheli olduğu düşünülen patlayıcı üreticilerinin belirlenmesini sağlar. İkincil patlayıcıların geniş kullanımından dolayı bunların kalitatif ve kantitatif analizleri önemlidir.

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

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

Kimyasal sınıflandırmada patlayıcılar içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ayrılırsa;

1.Nitro bileşikleri

2.Nitrat esterleri

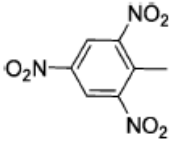
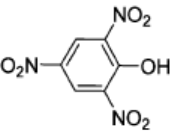
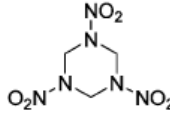
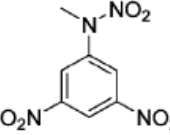
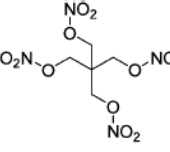
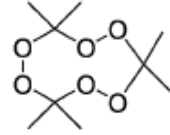
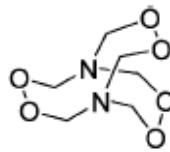
3.Nitraminler

4.Klorat ve perklorat asidi

5.Azotürler

6.Patlama yatkınlığı yüksek maddeler; fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler olmak üzere bir sınıflandırma yapmak mümkündür [10, 11].

Tablo 2.1: Yaygın kullanıma sahip bazı patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapısı ve isimleri [12, 13].

Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,4,6-Trinitrotoluen	TNT	Nitroaromatik
	2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	PA	Nitroaromatik
	1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin (Hekzagen)	RDX	Nitramin
	2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin	Tetrit	Nitramin/nitroaromatik
	2,2-bis(nitroksimetil)-1,3-propandiol-1,3-dinitrat (pentaeritritoltetra nitrat)	PETN	Nitrat ester
	3,3,6,6,9,9-heksametil-1,2,4,5,7,8-hekzaoksasiklononan (Triaseton triperoksit)	TATP	Peroksit
	3,4,8,9,12,13-Hekzaoksa-1,6-diazabisiklo[4.4.4]tetradekan (Hekzametilen triperoksitdiamin)	HMTD	Peroksit

2.2. YÜKSEK ENERJİLİ MATERYALLER

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

- 1) “Isıl kararlı” veya “sıcağa dayanıklı” patlayıcılar
- 2) Yüksek performanslı patlayıcılar, örneğin yüksek yoğunluklu ve yüksek patlama hızlı (high velocity of detonation –VOD-) patlayıcılar
- 3) Eritip-dökülebilir patlayıcılar
- 4) Patlayıcı bileşimleri ve formülasyonları için enerjetik bağlayıcılar
- 5) Duyarsız yüksek patlayıcılar (Insensitive High Explosives –IHEs-)

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

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

2.2.2. Yüksek Performanslı Patlayıcılar

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

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

P_{CJ} = Bozunma basıncı (Paskal)

ρ = Bileşimin yoğunluğu (g cm^{-3})

D = Bozunma hızı (m sn^{-1})

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

2.2.3. Eritip – Dökülebilir Patlayıcılar

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

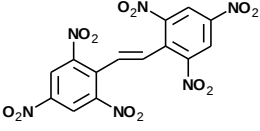
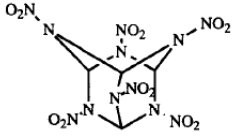
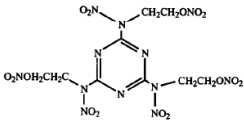
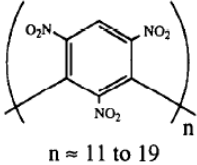
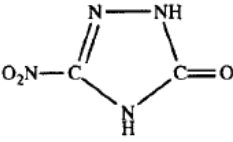
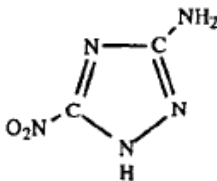
2.2.4. Patlayıcı Bileşimleri ve Formülasyonları için Enerjetik Bağlayıcılar

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

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

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

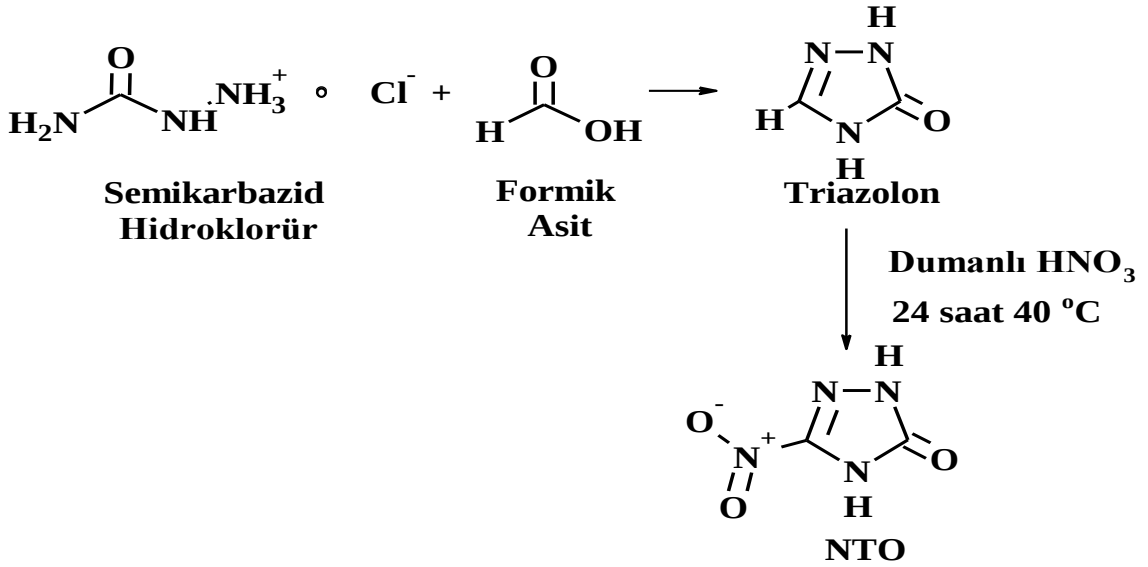
Tablo 2.2: Bazı yüksek enerjili materyallerin kimyasal yapısı ve isimleri [14].

Yapısal Formülü	İsmi	Kısaltması	Sınıfı
	2,2',4,4',6,6'- Hekzanitrostilben	HNS	“Isıl kararlı” veya “Sıcağa dayanıklı” patlayıcı
	Hekzaazanitro adamantan	-	Yüksek performanslı patlayıcı
	Tris aziridin melamin	Tris-X	Eritip-dökülebilir patlayıcılar
	Polinitrofenilenler	PNPs	Patlayıcı bileşimleri ve formülasyonları için enerjetik bağlayıcılar
	3-Nitro-1,2,4-triazol- 5-on	NTO	Duyarsız yüksek patlayıcı
	3-amino-5-nitro1H- 1,2,4-triazol	ANTA	Duyarsız yüksek patlayıcı

2.3. NTO'NUN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

NTO için yapısal görüşler, kimyasal ve patlayıcı özellikleri ve termal davranışları SPEAR, R.J. tarafından 1989'da yayınlanmıştır [15]. NTO'nun sentezi şu şekildedir;

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



Şekil 2.1: NTO sentezi [1].

TATB ve NTO temelli plastik patlayıcılar karşılaştırıldığı zaman aynı hassasiyet seviyesine sahiplerken NTO temelli olanların patlama hızı biraz daha yüksektir. NTO'nun plastik patlayıcılar için hammadde olmasının sebebi parçacık boyutunun TATB'ninkinden daha büyük olmasıdır, örneğin TATB için 9-30 μm iken NTO için 300-500 μm 'dir. Buda NTO'yu döküm teknikleri için uygun yaparken, TATB'yi kaplama ve presleme teknikleri için uygun yapar [16]. NTO'nun metal tuzlarının örneğin K, Cu, ve Pb-NTO sentezleri ve yapısal karakterizasyonları açıklanmıştır. Bunlar özel karakterlere sahiptirler ve birçok alanda uygulama bulmuşlardır [17].

Tablo 2.3: NTO'nun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [18].

	NTO
Görünüm	Renksiz Kristal
Ampirik Formülü	$C_2H_2N_4O_3$
Molekül Ağırlığı	130,1 g mol ⁻¹
Formülasyonun Enerjisi	-689,10 kJ kg ⁻¹
Formülasyonun Entalpisi	-744,60 kJ kg ⁻¹
Oksijen Dengesi	-%24,6
Azot İçeriği	%43,07
Patlama Gazının Hacmi	855 L kg ⁻¹
Patlamanın Isısı	(H ₂ O sıvı): 3148 kJ kg ⁻¹ (H ₂ O gaz): 2993 kJ kg ⁻¹
Yoğunluk	1,91 g cm ⁻³
Erime Noktası	268°C
Darbe Hassasiyeti	≥1200 N m

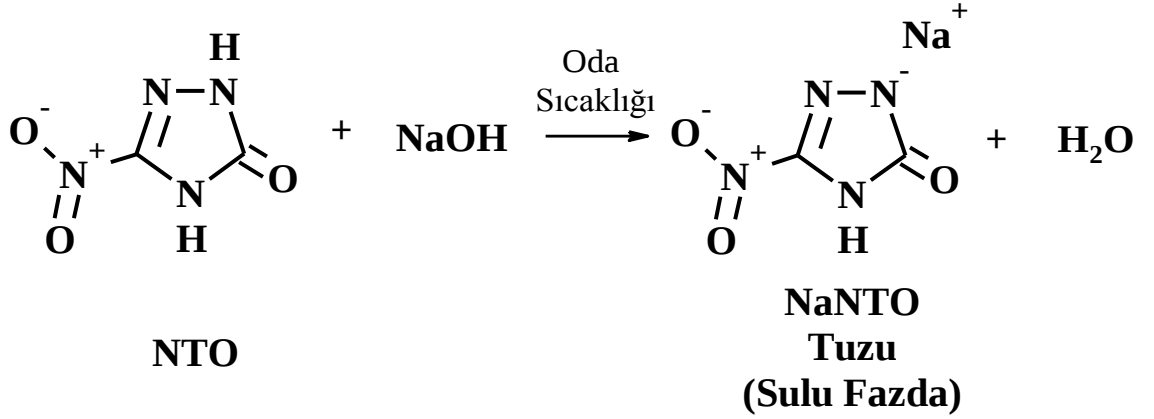
2.4. NTO'NUN TAYİN YÖNTEMLERİ

2.4.1. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Tayinler

Patlayıcı çalışma grubumuz tarafından NTO analizi için geliştirilen spektrofotometrik yöntemin esası NTO'nun yapısında bulunan, sulu ortamda proton vermiş olan –NH grubunun ortamda bulunan NaOH ile reaksiyona girerek asit-baz nötrleşmesiyle, 416 nm'de absorbans piki gözlenebilen sarı renkli Na⁺NTO⁻ tuzu oluşumuna dayanmaktadır.

Çalışmada, NTO ve TNT'nin yan yana tayini için karışım halindeki NTO ve TNT çözeltisine NaOH ilavesiyle NTO, Na⁺NTO⁻ tuzu oluştururken, TNT OH⁻ ile

Meisenheimer anyon formuna [19] dönüşür. Ortama ilave edilen katyonik yüzey aktif madde olan setilpridinyum bromür vasıtasıyla TNT izobutilmetilketon fazına ekstrakte edilir. Su fazında kalan NTO 416 nm’de ve izobutilmetilketon organik fazına geçen TNT ise 461 nm’de okunmaktadır [20]. Na^+NTO^- tuzu oluşum reaksiyonu Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



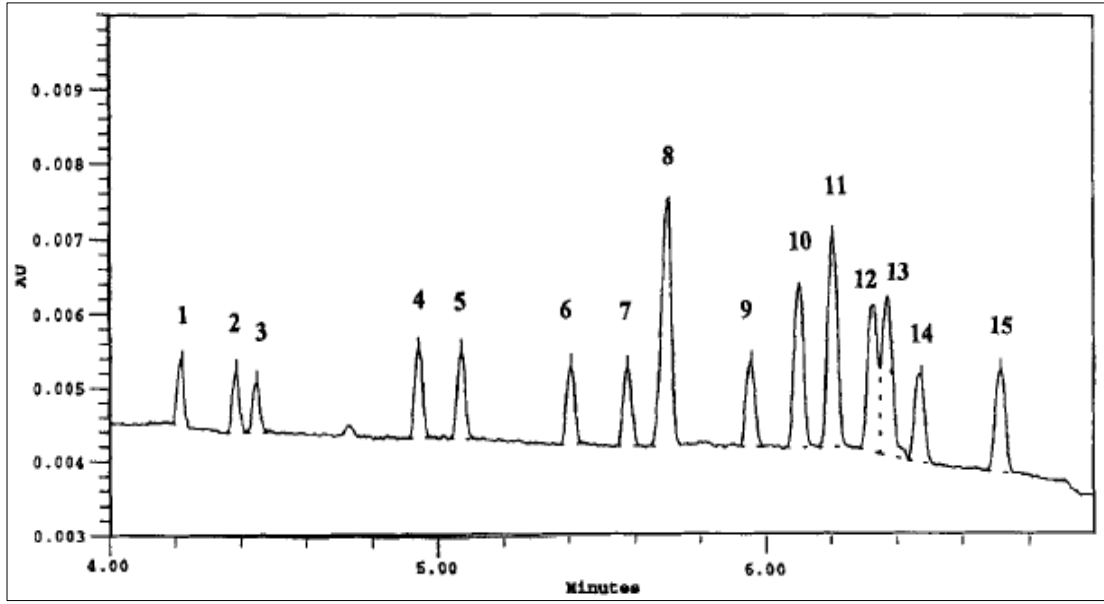
Şekil 2.2: NTO ile NaOH arasında meydana gelen reaksiyon [21].

2.4.2. Kapiler Elektropherez ile Tayinler

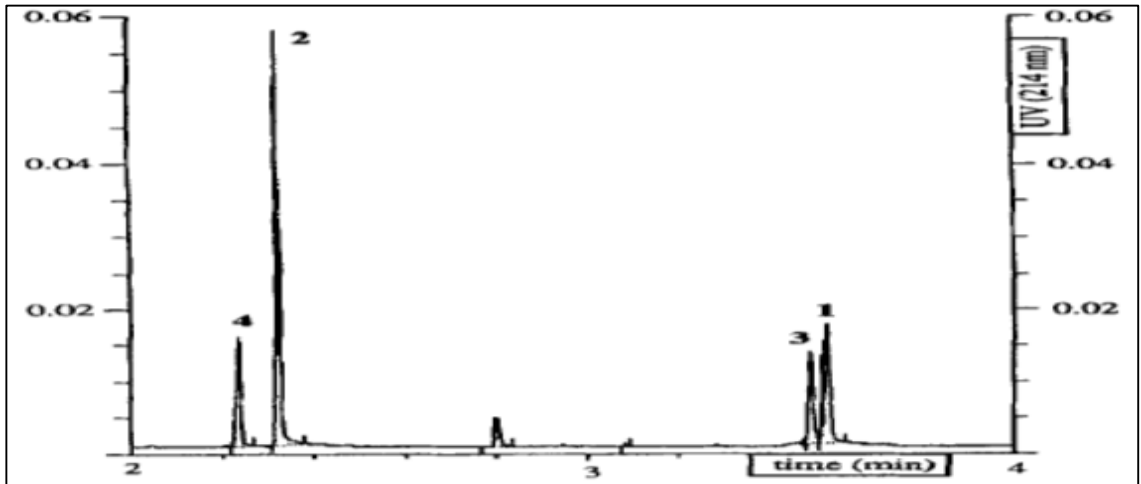
Stuart A. Oehrle [22], NTO karışımlarını analizlemek için kullandığı kapiler elektropherez tekniği miseller elektrophoretik kapiler kromatografidir (MECC).

Bu metotta sodyum dodesilsülfat gibi bir yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Borat, borik asit ve SDS tamponu kullanarak NTO’nun analizi diğer 14 nitroaromatik ve nitramin patlayıcıyla 7 dakikadan daha az sürede yapılmaktadır.

Civa lamba UV tayin için 185 nm’de, pozitif güç kaynağı bütün analizler için 20 kV voltajda kullanılmıştır. Enjeksiyon hidrostatik enjeksiyon modunda yapılmış ve 50 µm x 60 cm boyutlarında poliamid erimiş silika kapiler kullanılmıştır. Bütün bileşenlerin analiz elektroferogramı Şekil 2.3’te görüldüğü gibidir.



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



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

L. Le Campion ve diğerlerinin [23] yaptığı başka bir kapiler elektroforez çalışması NTO ve 1,2,4-triazole-3-on türevlerinin ayrılmasına yöneliktir. Çalışma UV dedeksiyonla 214 nm'de yapılmıştır. Örnekler pnömatik enjeksiyonla modifiye edilmemiş silika kapiler kolona ($57 \text{ cm} \times 50 \text{ }\mu\text{m}$) enjekte edilmiş ve pH 8,3'te 50 mM sodyum borat tamponu kullanılmıştır. Voltaj 30 kV ve sıcaklık 30°C olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

2.4.2. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile Tayinler

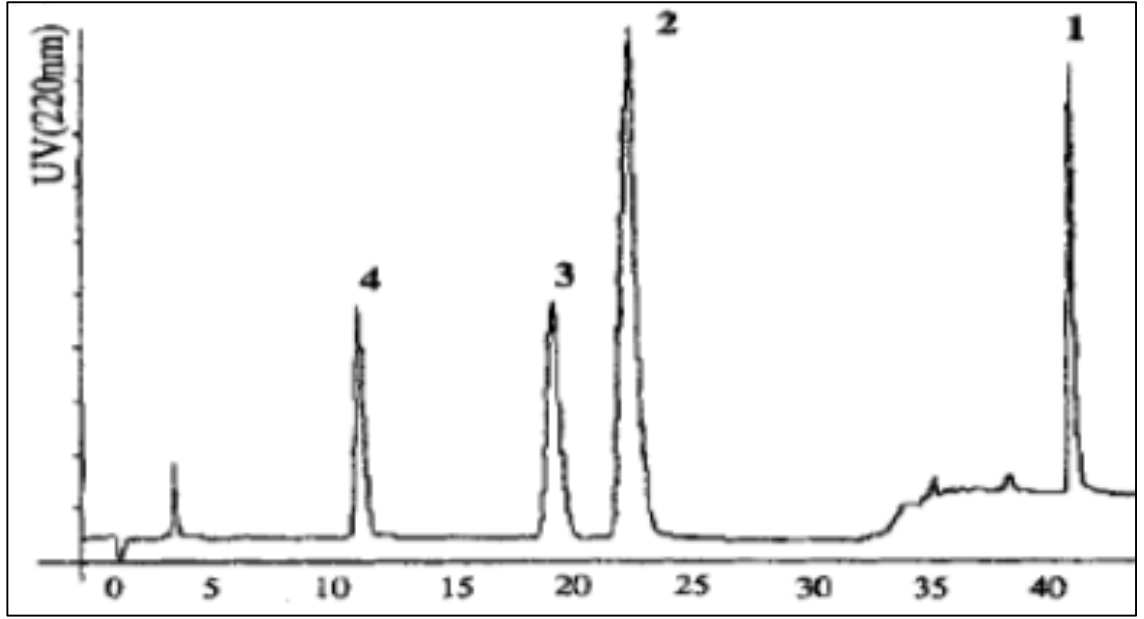
L. Le Campion ve diğerleri [23] NTO'nun muhtemel siklik metabolitlerini (5-amino-1,2,4-triazol-3-on, urazol, 1,2,4-triazol-5-on) HPLC ile çalışmıştır. HPLC için UV dedektörde 220 nm'de üç kolon test edilmiştir:

Hypersil ODS, 5 μ m, 250 mm x 4,6 mm, Symmetry C18, 5 μ m, 250 mm x 4,6 mm, Hypercarb 7 μ m, 100 mm x 4,6 mm. Hypersil kolonda elüsyon suda %0,05'lik TFA ile yapılmıştır.

Symmetry kolon ile elüsyon asetonitrilin sudaki değişik oranlarında, karşı iyon olarak A (suda %0,05 TFA) ve B (suda %15 asetonitril, %0,05 TFA) çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. pH fosforik asit ile ayarlanmıştır. Ayrıca SDS'de karşı iyon olarak kullanılmıştır, fakat bu sefer TFA ile pH ayarlanmıştır.

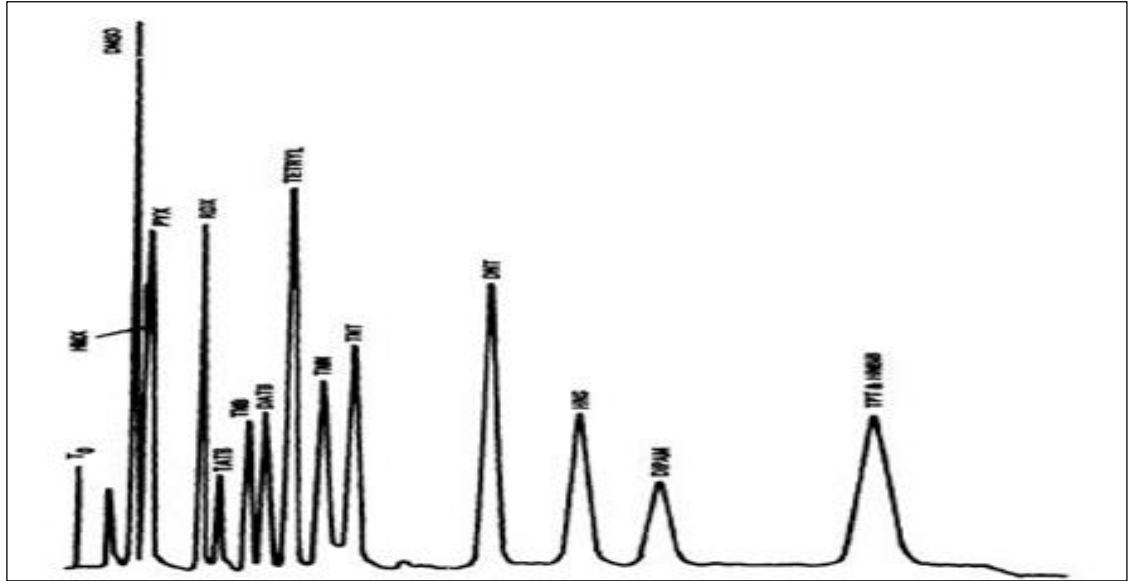
Hypercarb kolon ile elüsyon gradient olarak: $t_{0-25dk.} = \%100$ A, $t_{30-45dk.} = \%100$ B, $t_{50dk.} = \%100$ A şeklinde çalışmıştır. Hypersil ODS ve Symmetry kolonları NTO ve 5-amino-1,2,4-triazol-3-on karışımını başarılı şekilde ayırırken NTO, 5-amino-1,2,4-triazol-3-on, urazol, 1,2,4-triazol-5-on'dan oluşan karışımları ayırmakta başarısız olmuştur.

En iyi ayırımı sağlayan HPLC kolonu Hypercarb kolon olmuştur. Bütün bileşenler düzgün simetrik piklerle birbirinden ayrılmıştır. Enjekte edilen örneğin konsantrasyonunun artması (30-300 mg L⁻¹) pik ayırım gücünü ve alıkonma zamanını etkilememiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: HPLC’de Hypercarb kolon kullanılarak NTO ve türevlerinin ayırım kromatogramı.
(1) NTO, (2) 5-amino-1,2,4-triazole-3-on, (3) Urazol, (4) 1,2,4-triazol-5-on.

Eleonore G. Kayser [24], HPLC ile patlayıcı maddelerin kantitatif analizinde, DMSO’i çözücü olarak kullanmıştır. C₁₈ ters faz kolonda, 2 mL dk⁻¹ izokratik akışta, metanol-su (1:1, v/v) hareketli fazında, 2 µL enjeksiyon hacminde 14 tane patlayıcıyı 254 nm dalga boyunda analizlemiştir. Bu koşullarda elde edilen 14 bileşenli patlayıcı kromatogramı Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: 14 Bileşenli sentetik karışımın HPLC-UV kromatogramı.

2.5. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji nanopartiküllerin sentezi, nanomateriyallerin işlenmesi ve bunların uygulamalarıyla ilgili ileri bir teknolojidir. Partikül büyüklüğü 1-100 nm aralığındaki parçacıklara nanopartiküller ve materyaller denir. $1 \text{ nm} = 10 \text{ Å} = 10^{-9} \text{ metre}$ ve $1 \text{ µm} = 10^{-4} \text{ cm} = 1000 \text{ nm}$ 'dir. Oksit materyaller için, bir oksijen iyonunun çapı ortalama 1,4 Å'dur. Örneğin yedi oksijen iyonu ortalama 10 Å veya 1 nm'dir ki buda nano aralığın alt sınırıdır. Diğer taraftan, ortalama 700 oksijen iyonu üç boyutlu ölçülerde nano aralıktaki materyaller için limit olarak adlandırılır [25].

Son çalışmalar göstermiştir ki bu boyut skalasındaki bir malzemenin özellikleri boyut ve şekline bağlıdır. Bu boyuttaki maddenin özellikleri ne bu maddeyi oluşturan bireysel bileşenlerin ne de yığın haldeki maddenin özelliklerine benzemez. Bu boyutta atomların çoğu yüzeyde ya da yüzeyden bir tabaka uzakta yer alır.

Bu boyutta ara yüzeyden dolayı gözlemlenen yeni özellikler, yığın halindeki veya bireysel atomlarda gözlemlenmez. Özellikler malzemenin doğası yerine yapısının boyutuna bağlı olduğundan tek bir malzeme kullanılarak güvenilir ve devamlı bir değişim sağlanabilir.

Nanoyapılar, ilaç taşıyıcı ajanlar, etiketleme ajanları ve sensörler olarak kullanılmaktadırlar. İstenen boyut, şekil ve dağılımda nanoparçacıklar oluşturulmasındaki zorluk nedeniyle yeni ve hassas tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır [26].

2.5.1. Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nanoparçacıklar, hacimsel yapı malzemelerden daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler sergilemektedirler. Nano yapı parçacıklar gösterdikleri üstün özellikler sayesinde elektrik, elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler.

Sıkça belirtilen nanoparçacık özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyuta bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır [27].

Altın nanoparçacıklar ve bunların yüzey plazmon rezonans absorpsiyonundan kaynaklanan parlak renkleri geniş bir araştırma alanı oluşturur. Nanoparçacığın rengi, nanoparçacığın boyutuna, şekline ve bunların etrafını çevreleyen ortamın dielektrik sabitine bağlıdır.

Nanoparçacığın boyutu veya şekli değiştiğinde gözlenen renk de değişir. Altın küreler karakteristik bir kırmızı renge sahiptir. Son çalışmalar göstermiştir ki renk, yüzey plazmon titreşimi olarak bilinen iletim bandındaki elektronların kolektif osilasyonundan kaynaklanmaktadır. Osilasyon frekansı, genellikle güçlü yüzey plazmon rezonans absorpsiyonuna neden olur ve nanoparçacıkların optik özellikleri çok kuvvetli bir şekilde değişir [26].

2.5.2. Nanoparçacıklarda Yüzey Plazmon Rezonans (SPR)

Plazmonik davranış, bir metaldeki (ya da katkılanmış yarı iletkenlerdeki) iletim elektronlarının kolektif osilasyonu olarak tanımlanan fiziksel bir kavramdır [28]. Metallerin çoğu (alkali metaller, Mg, Al ve Au ve Ag gibi soy metaller), elektronik ve optik özellikleri sadece iletim elektronlarıyla belirlenen serbest elektron sistemleri olarak görülebilir. Drude-Lorentz modelinde böyle bir metal, eşit sayıda pozitif iyon (sabit pozisyonunda) ve iletim elektronu (serbest halde ve oldukça hareketli) içerdiğinden plazma olarak ifade edilir.

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

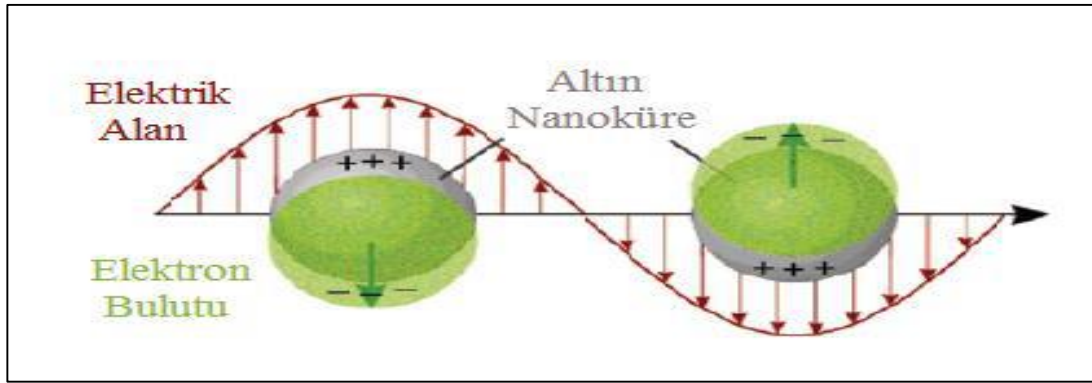
Metal yüzeyini etkileyen bir elektromanyetik dalga belli bir nüfuz etme derinliğine sahip olduğundan (Au için 50 nm'nin altında), sadece yüzeydeki elektronlar önem teşkil eder. Bu elektronların kolektif osilasyonları yüzey plazmon polaritonları (SPPs) olarak isimlendirilir fakat çoğunlukla yüzey plazmonları (SPs) olarak ifade edilir [29].

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

Rezonans olayı, absorpsiyon ve saçılma spektroskopisiyle belirlenir ve şekil, boyut ve hem metal hem de etrafındaki malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bulunur. Bu olay yüzeyde meydana geldiği için yüzey plazmon rezonansı olarak (SPR) ifade edilir [26].

Bu olayın bir örneği olan ışıkla altın nanoparçacığın elektronları arasında meydana gelen etkileşim şekil 2.7’de gösterilmiştir. Meydana gelen bu olayda, parçacık gelen ışığın dalga boyundan çok daha küçük olmalıdır.

Gelen ışığın elektrik alanı, delokalize elektronların metal nanoparçacıktan uzakta bir doğrultuda yer değiştirmesiyle metal nanoparçacıkta bir elektrik dipole neden olur ve böylece bir kenarda net negatif bir yük oluşur. Negatif yükün karşısındaki kenar net pozitif bir yüke sahiptir [29].



Şekil 2.7: Bir elektromanyetik alan etkisi altında altın nanoparçacığındaki serbest elektronların kolektif osilasyonunun şematik gösterimi.

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

Çözücünün değişmesi dielektrik sabitini değiştirecektir, fakat kaplama malzemesi plazmon rezonansındaki kaymanın belirlenmesinde en önemli etkidir. Kimyasal olarak bağlı moleküller, yüzey plazmon absorpsiyon maksimumunda bir kaymaya neden olmaları dolayısıyla tayin edilebilir. Bu ise altın nanoparçacıkların hassas sensörler olarak kullanılmasında esastır [26].

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

Yüzey plazmon absorbansının şiddeti, parçacık boyutuna bağlı band genişliğine ve bandın pozisyonuna bağlıdır. Altın nanoparçacıklar, yüzey plazmon absorpsiyonları nedeniyle belirli hedef moleküllerin tayininde kolorimetrik sensör olarak kullanılmaktadır [30]. Altın nanoparçacıkların lokalize yüzey plazmon rezonansı, iletim bandındaki elektronlar ile elektromanyetik ışıma arasındaki etkileşimle elektronların kolektif osilasyonuna neden olur ve bu şekilde nanoparçacıkların optik özelliklerindeki değişimden sorumludur [31].

Metalik doğasından dolayı altın nanoparçacıklar, kolaylıkla polarize olabilen çok sayıda elektrona sahiptir. Bu elektronlarla ışığın etkileşimi sonucu yüzey plazmon absorpsiyonu meydana gelir. Altın nanoparçacıkların (kırmızı renkli) yüzey plazmon absorpsiyonu 520 nm dalgaboyu civarındadır [32]. Yüzey plazmon absorbansının şiddeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, eş büyüklüklü dağılımına, nanoparçacığı çevreleyen ortamın bileşimine ve nanoparçacıklar ile stabilize edici ligandlar arasındaki etkileşime bağlıdır [33- 34].

Parçacık boyutu, nanoparçacıkların optik özelliklerini değiştiren önemli faktörlerdendir. Parçacık boyutu arttığında plazmon band frekansı azalır veya bu band daha uzun dalga boylarına kayar [35]. Metal nanoparçacıkların etrafını saran ortamın kırılma indisi yüzey plazmon bandlarının frekansını etkiler. Genellikle ortamın yüksek kırılma indisi düşük plazmon frekansı meydana getirir [33].

2.5.3. Nanoparçacıkların Agregasyonu

Metal nanoparçacıkların agregasyonu, daha düşük plazmon frekanslarına ve plazmon absorpsiyonunda daha uzun dalgaboylarına kaymaya neden olur [36]. Altın nanoparçacıkların agregasyonu, hedef moleküllerin tayininde kullanılabilen altın nanoparçacıkların optik özelliklerinde değişime neden olur (yüzey plazmonlarında kırmızıya kayma veya gözle görülebilecek kırmızı-mavi renk değişimi) [37].

Altın nanoparçacıklar 520 nm civarında görünür bölgede geniş bir absorpsiyonbandı verir. SPB gelen ışığın elektromanyetik alanıyla ilişkili olarak nanoparçacıkların yüzeyindeki elektronların oluşturduğu titreşimden kaynaklanır.

AuNP'lerin fonksiyonel organik moleküllerle yüzey etkileşimi yüzey plazmon band frekansında (veya dalgaboyunda) kaymalara neden olmaktadır [37]. Altın nanoparçacıklara bağlanan moleküllerin analit molekülleriyle kısmen veya tamamen yer değiştirmesi sonucu yüzey potansiyeli düşer ve agregasyona sebep olur. AuNP'lerin optik özelliklerindeki değişimden yararlanılarak kolorimetrik sensör uygulamaları gerçekleştirilmektedir.

Agregasyon intensitede (şiddette) bir azalmaya ve 520 nm'de karakteristik SPB'de kırmızıya kaymaya neden olur. Ayrıca agregasyon devam ederse 720 nm'de lokalize SPB gözlenir ve bu spektral değişimlerle çözeltideki renk değişimi kırmızıdan maviye doğru kayar [37].

2.5.4. Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

Metal nanoparçacıkların hazırlanmasında kimyasal ve fiziksel birçok teknik geliştirilmiştir. Bu teknikler arasında bir indirgeyici ajan kullanarak kimyasal indirgeme, elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme ve ısıtarak buharlaştırma gibi teknikler vardır.

Altın (III) türevlerinin indirgenmesiyle altın nanoparçacıkların hazırlanmasında en çok bilinen ve kullanılan klasik sentez yöntemlerinden biri, 1951'de Turkevitch tarafından ortaya konan HAuCl_4 'ün sudaki çözeltisinin sitrat ile indirgenmesiyle oluşan küresel altın nanoparçacık sentez yöntemidir [38]. Bu yöntemle çapı 20 nm civarında altın nanoparçacıklar hazırlanır. Bu yöntemde kullanılan sitrat molekülleri, hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak rol oynar.

Frens, bu yöntemi geliştirerek 1973 yılında kontrollü oluşum aracılığıyla istenilen boyutta (16-147 nm aralığında) altın nanoparçacıklar hazırlamak amacıyla indirgeyici/stabilize edici ajanların oranlarının (trisodyum sitratın altın türevlerine oranının) değiştirildiği bir yöntem önermiştir [39]. 1994 yılında geliştirilen Brust-Schiffrin yöntemine göre; dar bir boyut dağılımında çok küçük nanoparçacıklar (1-5 nm) sentezlenmiştir [40].

Bu yöntemle altın nanoparçacıkların sentezinde, altın tuzu öncelikle uygun bir yüzey aktif madde kullanılarak organik faza alınır. Sonra sulu faza sodyum borhidrür ilave edilir. Sodyum borhidrür indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Altının yüzey aktif maddeye oranı ve reaksiyon sıcaklığı, parçacık boyutunu ve dağılımını kontrol eder [41].

2.5.5. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Nanoparçacıklar genellikle boyutları, şekilleri, yüzey alanları ve dağılımlarına göre karakterize edilirler [42]. Bu özelliklerin homojenliği birçok uygulamada önem teşkil etmektedir. Nanoparçacıkların karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan teknikler şunlardır: UV-görünür bölge spektrofotometrisi, dinamik ışık saçılımı (DLS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), toz difraksiyonu (X-ışını kırınımı) (XRD) ve dağılımlı spektroskopi (EDS) [43 - 44].

UV-görünür bölge spektroskopisi yaygın olarak kullanılan tekniklerdendir [45]. 2-100 nm boyut aralığındaki çeşitli metal nanoparçacıkların karakterize edilmesi için genellikle 300-800 nm dalgaboylarında ışık kullanılır. Altın 500-550 nm aralığındaki dalgaboylarında spektrofotometrik absorpsiyon ölçümleri alınır [46].

2.6. KOLORİMETRİK SENSÖR OLARAK NANOPARÇACIKLAR

Türkçede algılayıcı olarak geçen sensörler örnek içinde tayin edilmek istenen analitin konsantrasyonunu veya aktivitesini ölçmeye yarayan sistemlerdir. Kimyasal bilgi, analitten kaynaklanan kimyasal reaksiyondan ya da araştırılan sistemin fiziksel özelliklerinden elde edilir [47].

Optik kimyasal sensörler düşük maliyeti, minyatürize edilebilirliği ve mükemmel esnekliği sayesinde yirmi yıldan fazla süredir kullanılmaktadır. Genellikle bu sensörler çeşitli reaktiflerin uygun membranlara tutturulması ile oluşturulmaktadır. Günümüzde kullanılan mevcut optik kimyasal sensörlerde renk oluşumu immobilize ligand ile metal arasındaki reaksiyondan sağlanmaktadır [48]. Kolorimetrik optik sensörler genellikle, analit için seçici olan reaktif ile analitin reaksiyonu sonucunda meydana gelen belirgin renk değişimine bağlı olarak geliştirilmektedir. Reaktif uygun bir matriks üzerinde tutturulmuş durumda bulunmalıdır.

Optik sensörlerde reaktifin tutturulmuş durumda bulunması için kovalent olarak bağlama, reçine ile elektrostatik etkileşme, PVC (polivinil klorür) membranlara dahil edilme ve nasyon filmler tarafından yakalama gibi yöntemler kullanılmaktadır [49].

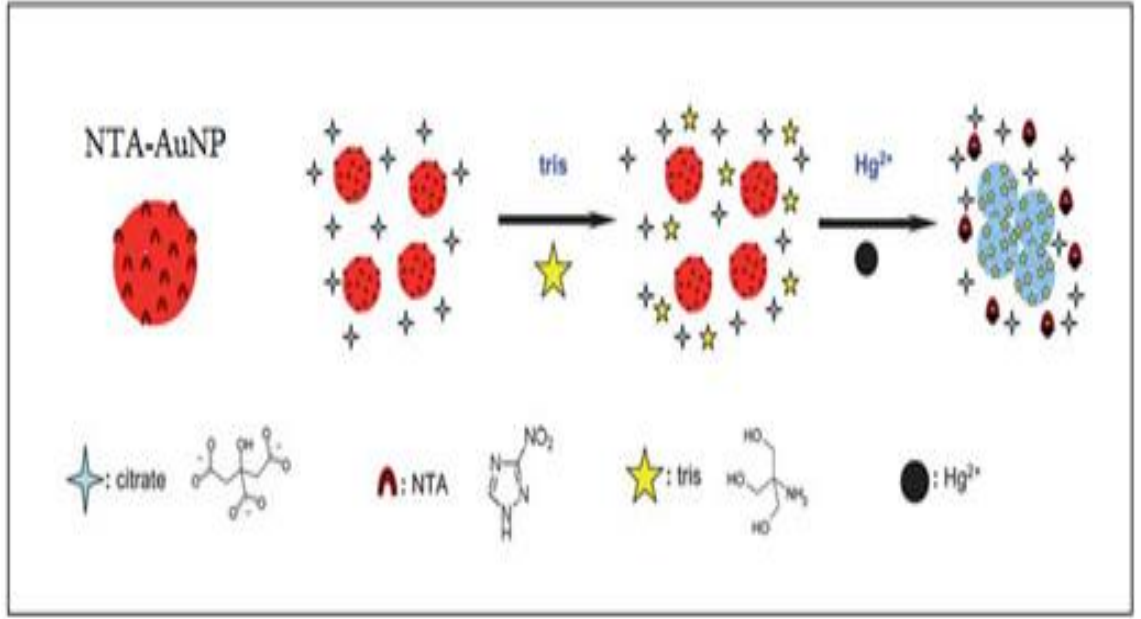
Altın nanoparçacıklar yüksek absorpsiyon katsayıları nedeniyle önemli kolorimetrik sensörler olarak kullanılmaktadırlar. Yüzey plazmon piklerinin çevresel değişimlere olan hassasiyeti nedeniyle altın yüzeyinde bağlayıcı malzemenin optik olarak tayini sağlanır. Böyle bir optik sensörün hassasiyeti, nanoparçacıkların boyutuna, şekline, yapısına ve nanoparçacıkları çevreleyen ortama güçlü bir şekilde bağlıdır. Altın nanoparçacıklar belli hedef bileşiklerin tayininde kolorimetrik sensör olarak kullanılmaktadır [37].

2.7. TEZ ÇALIŞMASINA YÖN VEREN LİTERATÜRDE MEVCUT ALTIN NANOPARÇACIKLARIN KULLANIMINA İLİŞKİN TAYİN YÖNTEMLERİ

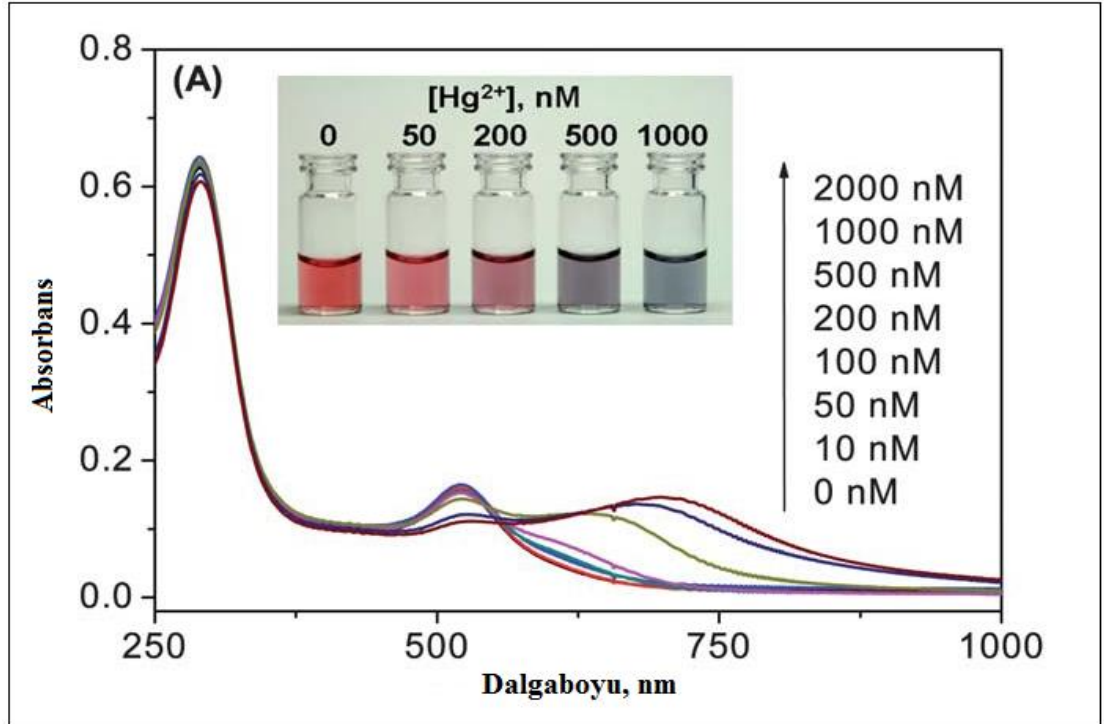
2.7.1. Nitrotriazol Bağlı AuNP'ler ile Hg²⁺ Tayini Yöntemi

Xiaojun Chen [51] klasik sitrat indirgeme yöntemiyle sentezledikleri yaklaşık 13 nm boyutundaki AuNP'lere hiçbir satrifüj ve ayırma işlemi uygulamadan 3-nitro-1,2,4-triazole (NTA) ile muamele ederek Hg²⁺ için NTA - AuNP sensörünü geliştirmişlerdir. Çalışmada altın nanoparçacıklara bağlı NTA'nın pH=8 tris tamponu varlığında Hg²⁺ katyonu ile koordinasyon kompleksi oluşturması sonucu nanoparçacıkların agregasyonu ile Hg²⁺ konsantrasyonuna bağlı renk değişimleri spektroskopik olarak incelenmiş ve Hg²⁺ için seçiciliği yüksek, basit ve hızlı uygulanabilen bir sensör geliştirmiştir.

Geliştirilen Hg²⁺ sensörünün tahmini tayin prensibi Şekil 2.8'de gösterildiği gibidir. Buna göre NTA bağlı altın nanoparçacıklar sitrat varlığında stabilizasyonlarını korumaktadırlar sisteme tris tamponu eklenmesi ile NTA'nın parçacık yüzeyinden ayrılarak yerine tris bağlandığı, matrikse geçen NTA'nın ve sisteme eklenen Hg²⁺ ile koordinasyon kompleksi oluşturarak nanoparçacıkların yüzey etkileşimlerini değiştirdiği ve stabilizasyonlarını bozarak agregasyona neden olduğu görülmektedir. Agregasyon sonucu renk kırmızıdan maviye doğru değişim gösterir ve bu durum Hg²⁺'nin spektroskopik tayinine olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.8: NTA-AuNP sensörünün Hg^{2+} tayin prensibinin tahmini mekanizmasının şematik gösterimi.



Şekil 2.9: Farklı Hg^{2+} konsantrasyonları için elde edilen absorpsiyonspektrumları ve örneklerdeki renk değişimleri.

Spektroskopik verileri değerlendirirken, analitik sinyali AuNP miktarından bağımsız kılmak için, kör dahil olmak üzere 650 nm’deki absorbans değerinin 520 nm’deki absorbans değerlerine oranını alarak absorbans değerlerini normalleştirmiş ve doğrudan Hg^{2+} konsantrasyonuna bağlı olmasını sağlamışlardır ve bunu ‘sinyal kazanımı’ olarak adlandırmışlardır, hesap yöntemi denklem 2.2’de gösterilmiştir.

$$Sinyal\ kazanımı = \left(\frac{A_{650}}{A_{520}} \right)_{Hg^{2+}} - \left(\frac{A_{650}}{A_{520}} \right)_{kör} \quad (2.2)$$

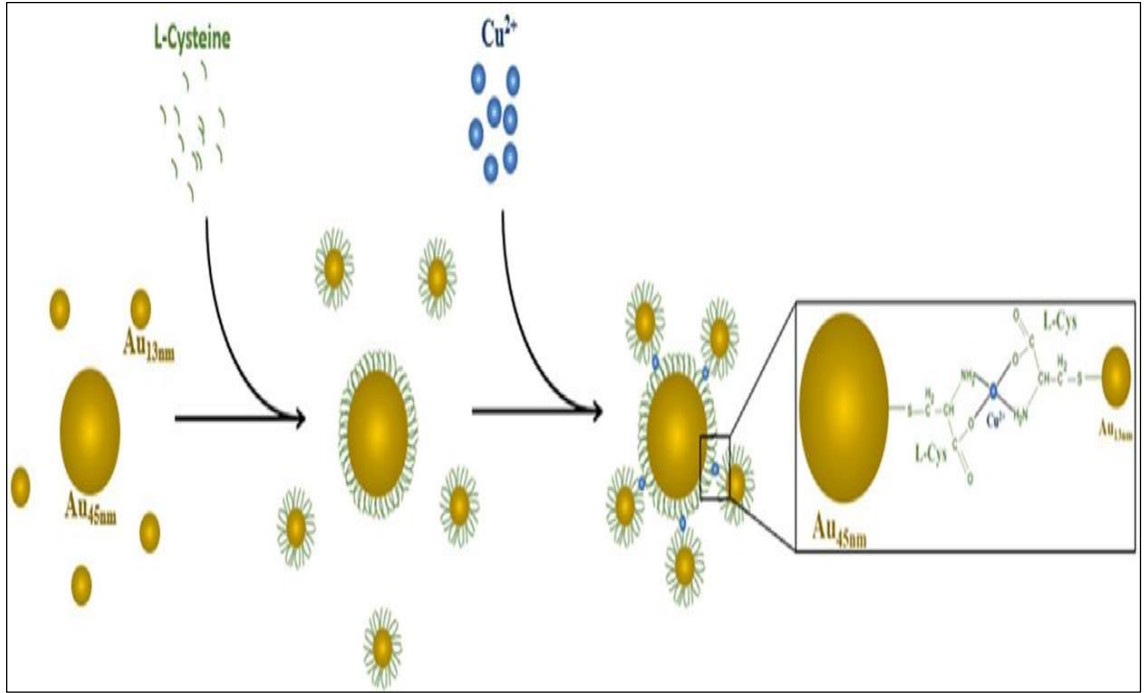
2.7.2. Cu^{2+} ’nın AuNP-L-Cys Sensörü ile Spektroskopik Tayini

Z. Weng ve arkadaşları [52] Cu^{2+} tayini için klasik sitrat indirgeme yöntemi ile farklı miktarlarda sitrat kullanarak yaklaşık 13 nm ve 45 nm boyutlarında iki farklı büyüklükte AuNP sentezleyip, bunları 1:1 oranda karıştırıp L-Cys ile muamele ederek Cu^{2+} tayini için bir sensör geliştirmişlerdir.

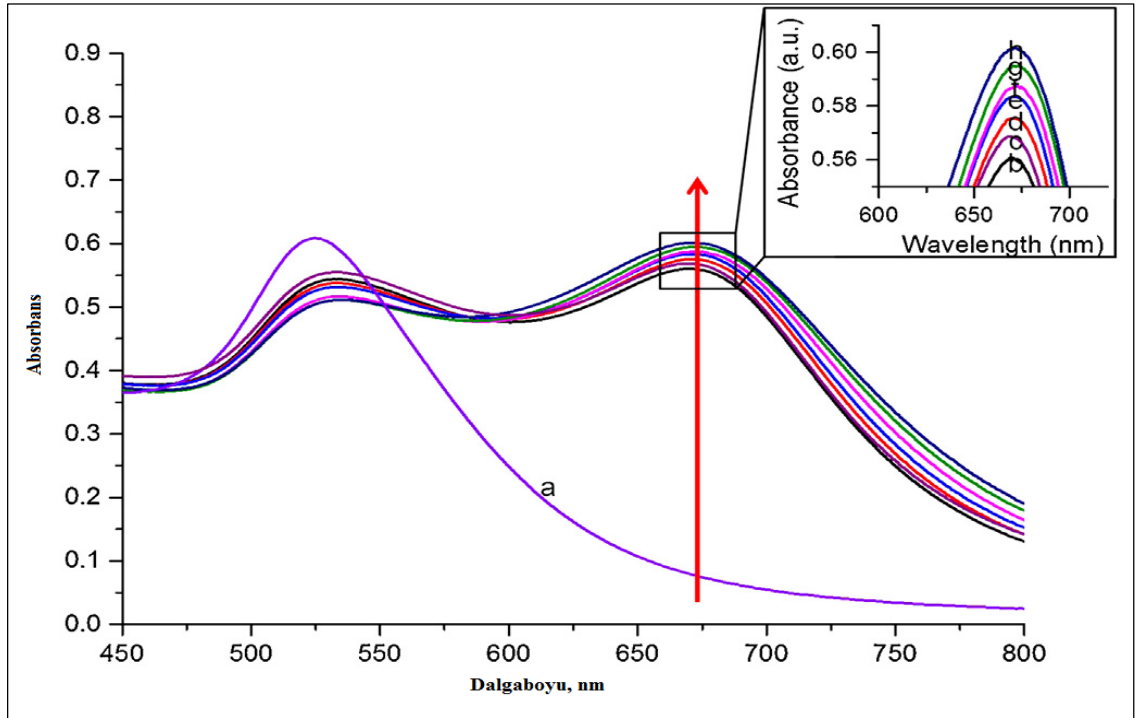
Tiyol gruplarından AuNP’lere bağlanan L-Cys molekülleri Cu^{2+} katyonu varlığında büyük partikülleri küçük nanopartiküllerin çevrelediği bir yapı oluşturarak (çekirdek uydu modeli) agregasyona neden olduğu göstermiştir. Bu yapı L-Cys’nin asidik karakterli karboksil fonksiyonel grupları ve bazik karakterli amin fonksiyonel gruplarına Cu^{2+} katyonunun bağlanarak koordinasyon kompleksi oluşturması ile oluşumu Şekil 2.11’de şematize edildiği gibidir.

Agregasyon sonucu renk kırmızıdan maviye doğru değişim gösterir ve bu durum Cu^{2+} ’nın spektroskopik tayinine olanak sağlamaktadır. Sisteme artan konsantrasyonlarda Cu^{2+} ilavesi sonucu 520 nm’deki sensöre ait absorbans pikinde azalma ve Cu^{2+} konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösteren yeni oluşan 680 nm’deki absorpsiyonpikinde de artış gözlenmiştir.

Agregasyon sonucu kayan absorbans bandında 680 nm’deki absorbas değerini değişimi esas alınarak spektroskopik ölçümler yapılmıştır. Farklı Cu^{2+} konsantrasyonlarındaki absorpsiyon spektrumları Şekil 2.11’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.10: Cu²⁺ varlığında AuNP-L-Cys sensörünün çekirdek-uydu modeli olarak agregasyonunun şematik gösterimi.



Şekil 2.11: Farklı Cu²⁺ konsantrasyonlarındaki absorpsiyonspektrumları. (a) Cu²⁺ içermeyen çözeltinin spektrumu.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada kullanılan cihazlar; çözeltilerin hazırlanması aşamasında Wiseclean ultrasonik banyo, Merck Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su cihazı, Shimadzu AUX320 marka terazi, nanoparçacık sentezi ve modifikasyonu aşamasında, Mettler Toledo Seven Compact pH metre, İKA C-MAG manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, Hettich-Universal 320 santrifüj cihazı, absorbans ölçümleri için Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometre.

LC-MS-MS çalışmaları için Shimadzu-8040 model LC-MS-MS cihazı ve RESTEK Ultra AQ C18 kolon kullanılmıştır.

3.2. KİMYASAL MADDELER

NTO çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan HPLC saflıkta etanol Sigma-Aldrich, altın nanoparçacık sentezi ve modifikasyonunda kullanılan sodyumsitratdihidrat (sitrat) Sigma-Aldrich, L-Sistein (L-Cys) ve tetrakloro aurat asidi (HAuCl_4) çözeltisi Aldrich, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve (NaOH) Merck markadır. Toprakta yaygın olarak bulunan anyon ve kationların girilşim etkisini taklit etmek amacıyla kullanılan CaCl (kalsiyum klorür), NaNO_3 (sodyum nitrat), Na_2SO_4 (sodyum sülfat), CaCO_3 (kalsiyum karbonat), MgCO_3 (magnezyum karbonat) Merck markadır.

LC-MS-MS çalışmalarında kullanılan metanol Merck, amonyum asetat Sigma-Aldrich markadır.

Çalışmada kullanılan NTO San-Tez projesi kapsamında sentezlenmiş olup Sabancı Üniversitesi'nden temin edilmiştir.

Patlayıcı karışımları için kullanılan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasiklohekzan (RDX), 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazasikloheptan (HMX) ve 2,4,6-trinitrofenilmetilnitramin (tetril) Makine Kimya Endüstrisi Kurumundan temin edilmiştir.

3.3. SENSÖRÜN HAZIRLANMASI

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

AuNP sentezinde kullanılan HAuCl_4 çözeltisi 1 mM konsantrasyonda olacak şekilde %17'lik HAuCl_4 çözeltisinden ultra saf su ile seyreltilerek taze olarak hazırlanmıştır.

pH ayarlanmasında kullanılan NaOH çözeltisi 0,1 M olacak şekilde hazırlanmış, sentezde kullanılan 38,8 mM'lık sitrat çözeltisi ultra saf su ile günlük olarak hazırlanmıştır.

Modifikasyonda kullanılan L-Cys çözeltisi 0,2 mM olacak şekilde ultra saf su ile taze olarak hazırlanmıştır.

3.3.2. Altın Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

40 mL 1mM'lık HAuCl_4 çözeltisi'nin pH'ı 0,1M'lık NaOH çözeltisi ile pH=4'e ayarlandıktan sonra çözeltinin son hacmi 50 mL'e tamamlanmıştır. Çözelti 250 mL'lik bir reaksiyon balonuna alınıp 250 devir/dakika hızda karıştırılarak 15 dakika reflüks altında kaynatılmıştır, ardından 38.8 mM'lık sitrat çözeltisinden 5 mL eklenerek 15 dakika reflüks altında sentez gerçekleştirilmiştir.

Bu aşamada soluk sarı renkli HAuCl_4 çözeltisinin rengi önce koyu mavi daha sonra bordo-kırmızı renge döner 15 dakika sonunda, sentezlenen çözelti reflüks altında 250 devir/dakika hızla karıştırılarak soğutulmuştur. Sentezlenen AuNP çözeltisinin absorbansı 520 nm'de ölçülmüştür.

3.3.3. Altın Nanoparçacıkların Modifikasyonu

Sentezlenen AuNP 5 mL'lik porsiyonlar halinde santrifüj tüplerine alınmış, 10000 devir/dakika hızla 20 dakika santrifüj edildikten sonra üst kısımdaki çözelti atılmıştır. Santrifüj tüplerinin üzerine 100'er μL 0,2 mM L-Cys eklenip karıştırılmış ve modifikasyonun tamamlanması için oda koşullarında 1 gece bekletilmiştir.

18 saat sonunda 5'er mL ultra saf su ile dispers edilen AuNP-L-Cys partikülleri birleştirilerek analiz için kullanılmıştır. AuNP-L-Cys çözeltisinin absorbansı 520 nm'de ölçülmüştür.

3.4. GELİŞTİRİLEN SENSÖRÜN UYGULANMASI

3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

NTO, TNT, RDX, HMX ve tetril çözeltileri, HPLC saflıktaki etanolde 500 mg L⁻¹ konsantrasyondaki taze stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış ve +4 °C’de saklanmıştır.

Cu(NO₃)₂ çözeltisi sudaki 1000 mg L⁻¹ konsantrasyondaki stok çözeltisinden 25 mg L⁻¹ olacak şekilde (Cu²⁺ son konsantrasyonu 7,5 mg L⁻¹ olacak şekilde) ultra saf su ile seyreltilerek hazırlanmış ve +4 °C’de saklanmıştır. Altın nanoparçacıklar 3.2.2. kısımda belirtilen prosedürde günlük olarak taze hazırlanmış ve modifiye edilmiştir.

3.4.2. NTO Sensörünün Uygulanma Prosedürü

3.4.2.1. NTO’nun Analiz Prosedürü

AuNP-L-Cys çözeltisinden 2 mL alınmış ve üzerine 2,5-25 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında (ilk konsantrasyon) etanolde hazırlanmış NTO çözeltilerinden 1,5 mL katılıp 15 dakika beklendikten sonra 0,5 mL 25 mg L⁻¹ konsantrasyondaki Cu(NO₃)₂ çözeltisinden katılmış ve 15. dakikada suya karşı absorbans ölçümü yapılmıştır. (NTO son konsantrasyon aralığı 0,94-9,4 mg L⁻¹).

3.4.2.2. NTO’nun Patlayıcı Karışımlarındaki Spektroskopik Tayini

NTO ve TNT’den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımları hazırlanmıştır. Etanolde hazırlanan bu karışımlara NTO’nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbans ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm’deki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmıştır.

NTO ve RDX’ten oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımları hazırlanmıştır. Etanolde hazırlanan bu karışımlara NTO’nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbans ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm’deki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmıştır.

NTO ve HMX’ten oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımları hazırlanmıştır. Etanolde hazırlanan bu karışımlara NTO’nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbans ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm’deki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmıştır.

NTO ve Tetril'den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımları hazırlanmıştır. Etanolde hazırlanan bu karışımlara NTO'nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbands ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır.

NTO ve TNT oranı %50-50, %65-35, %40-60 olan TNTO, GD-1 ve South Africa1 sentetik patlayıcı karışımlarına NTO'nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbands ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır.

3.4.2.3. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon ve Katyonların NTO Tayinine Girişim Etkisinin İncelenmesi

Toprakta yaygın olarak bulunan Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} içeren stok çözeltileri 500 mg L^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde suda hazırlanmış ve her biri 1:1 oranda olacak şekilde etanoldeki NTO ile karıştırılıp 1:1 etanol:su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlara NTO'nun analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmıştır. Suyu karşı absorbands ölçümleri yapılarak 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır.

3.4.2.4. Ca^{2+} ve Mg^{2+} Katyonlarının NTO Tayinine Yaptıkları Girişim Etkisinin Giderilmesi

Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının NTO tayinine olan girişimlerinin giderilmesi için bu katyonların etanoldeki sınırlı çözünürlüklerinden faydalanılmıştır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının etanoldeki doymuş çözeltileri filtrelenerek NTO'nun 30 mg L^{-1} konsantrasyondaki etanoldeki çözeltisi ile 1:1 hacim oranında karıştırılarak hazırlanmıştır.

Mg^{2+} katyonunun etanolde çözünen kısmı NTO tayini için girişim göstermezken Ca^{2+} katyonunun etanolde çözünen kısmı girişim gösterdiğinden Ca^{2+} içeren NTO çözeltisine, $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ son konsantrasyonda olacak şekilde EDTA çözeltisi eklenip Ca-EDTA kompleksi oluşturularak girişim etkisi giderilmiştir.

3.5. SPEKTROFOTOMETRİK VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Geliştirilen sensör (AuNP-L-Cys çözeltisi) kırmızı renkte olup 520 nm’de absorbands vermektedir. Farklı konsantrasyonlardaki NTO çözeltileri için analiz prosedürü uygulandığında çözeltiler mordan maviye kayan bir renk skalasında izlenir buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda 600-700 nm aralığında yeni bir pik oluşumu gözlemlenir. Agregasyonuna bağlı olarak gözlemlenen bu piklerin maksimum absorbands değerinin sabit bir dalgaboyunda gözlemlenmesi mümkün olmadığından agregasyona bağlı plazmon rezonanstaki değişimi spektrofotometrik olarak temsilen 650 nm’deki absorbandslar esas alınmıştır.

Kör çözelti dahil olmak üzere tüm okumalar suya karşı yapılmıştır. 650 nm’deki absorbands arttıkça 520 nm’deki absorbansta azalma gözlenir buna bağlı olarak bu pikler birbirine oranlanarak, kör çözeltinin absorbandsı örnek absorbandslarından çıkarılıp düzeltilmiş absorbands değerleri denklem 3.1’de gösterilen şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Düzeltilmiş Absorbans} = \left(A_{650nm} / A_{520nm} \right)_{\text{örnek}} - \left(A_{650nm} / A_{520nm} \right)_{\text{kör}} \quad (3.1)$$

3.6. LC-MS-MS YÖNTEMİ İLE NTO’NUN TAYİNİ

500 mg L⁻¹ etanol ortamındaki NTO stok çözeltisinden 10-50-100-150-200 µg L⁻¹ konsantrasyon aralığında metanolde hazırlanan NTO çözeltilerine uygulanan LC-MS-MS çalışma koşulları:

Kolon: RESTEK Ultra AQ C18 3µm x 100 x 2.1 mm

Hareketli faz A = Suda 2,5 mmol L⁻¹ amonyum asetat

Hareketli faz B = Metanolde 2,5 mmol L⁻¹ amonyum asetat

Kolon fırını sıcaklığı : 40°C

Enjeksiyon hacmi: 5 µL

Elüsyon: Gradient (Tablo 3.1’de gösterildiği gibi)

Tablo 3.1: NTO tayini için LC gradient akış diagramı.

Zaman (dk)	Akış hızı (ml dk⁻¹)	Hareketli faz A	Hareketli faz B
0.00	0,3	95	5
5.00	0,3	5	95
8.00	0,3	5	95
8.10	0,3	95	5
10.00	0.3	95	5

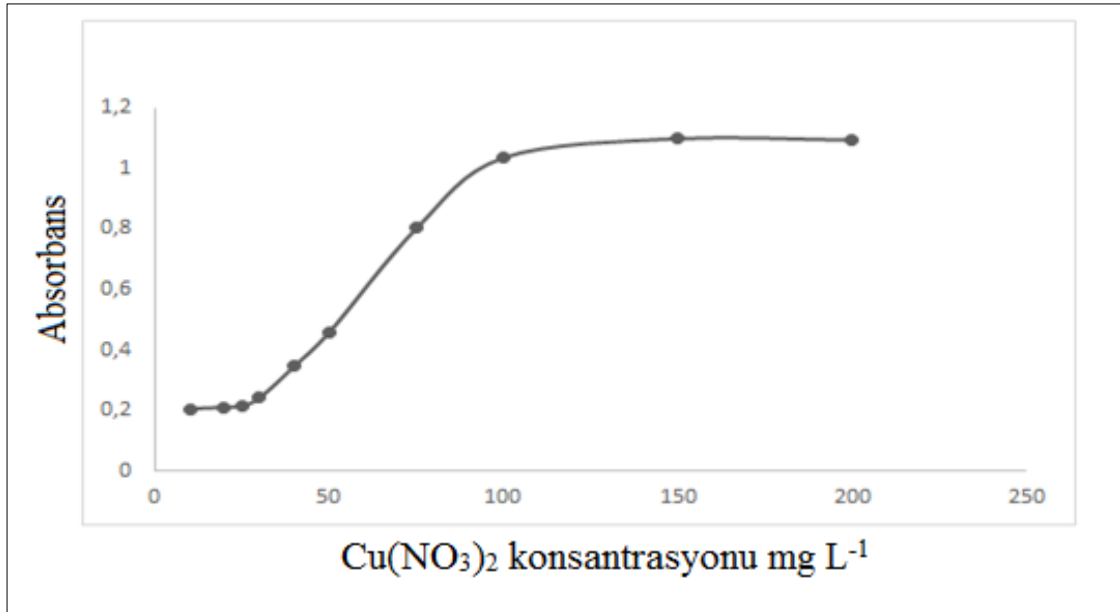
Yukarıda belirtilen koşullarda çalışılan NTO örneklerinden elde edilen pik alanları ile çalışma konsantrasyonları arasında çalışma grafiği hazırlanmıştır. Aynı konsantrasyonda (15 mg L⁻¹) farklı stoklardan 150 µg L⁻¹ konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmış 5 ayrı NTO örneği bu yöntemle analiz edilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. NTO'NUN AUNP-L-CYS SENSÖRÜ İLE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİN OPTİMİZASYONU

AuNP-L-Cys sensörünün NTO tayini için en uygun çözelti ortamını belirlemek için aseton, asetonitril, etanol ve ultra saf su olmak üzere farklı çözücüler denenmiş, nanoparçacıkların kırmızı rengini koruduğu (boyutlarının yaklaşık sabit kaldığı) en uygun ortamın $18,32 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ iletkenlikteki ultra saf su olduğu belirlenmiştir.

NTO sensörünün spektrofotometrik analizinde, agregasyona bağlı renk değişimini sağlayan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ reaktifinin optimum konsantrasyonunun belirlenmesinde $10 - 200 \text{ mg L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında NTO içermeyen örneklerle denemeler yapılmış, tayin sınırının en alt düzeyde olduğu ve NTO konsantrasyonuna bağlı absorbands değişimlerinin en iyi gözlemlendiği optimum $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonu 25 mg L^{-1} olarak belirlenmiştir. NTO içermeyen AuNP- L- Cys çözeltilerine artan konsantrasyonlarda Cu^{2+} eklenmesiyle absorbandlarda görülen değişim Şekil 4. 1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.1: NTO içermeyen örneklerin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ konsantrasyonuna bağlı olarak absorbands değişim grafiği.

Sensörün NTO uygulanmasının kinetik incelemesi yapılmış, farklı konsantrasyondaki NTO çözeltilerinin absorbans değerlerinin 1 saat sonunda aynı değere ulaştığı gözlemlendiğinden 15. dakikada absorbans ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada NTO'nun analiz prosedürü şu şekilde gerçekleştirilmiştir;

2 mL AuNP-L-Cys + 1,5 mL örnek çözeltisi veya etanol (15 dakika bekleme) + 0,5 mL 25 mg L⁻¹'lik Cu(NO₃)₂ (15 dakika bekleme)

Ayrıca Cu²⁺ reaktifini NTO analitinden sonra katılması (işlem sırası) önemlidir, aksi halde AuNP'lere yüklü L-Cys molekülleri ile Cu²⁺ koordinasyon bağları oluşturarak bu taneciklerin aglomerizasyonuna (analitsiz sonuç almaya) sebep olur.

4.2. AUNP-L-CYS SENSÖRÜNÜN NTO'YA UYGULANMASIYLA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

4.2.1. NTO Tayin Sonuçları

2,5-25 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığında etanolde hazırlanmış NTO çözeltileri için çalışma doğrusu oluşturmada kullanılan 650 ve 520 nm'deki absorbans değerleri ve düzeltilmiş absorbans değerleri [(A_{650nm}/A_{520nm})_{örnek} - (A_{650nm}/A_{520nm})_{kör}] Tablo 4.1'de verildiği gibidir.

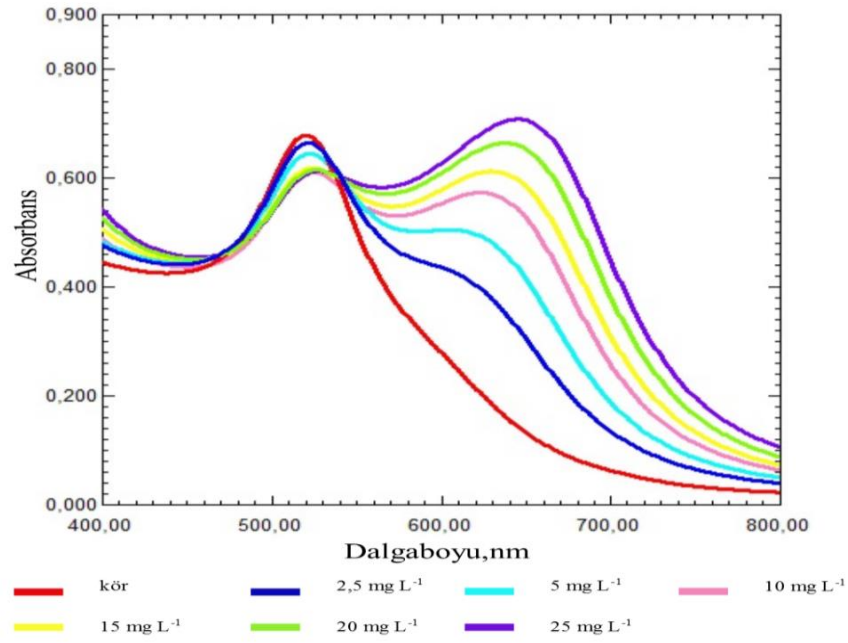
Tablo 4.1: NTO çalışma grafiklerinin oluşturulması için kullanılan absorbans değerleri.

NTO Başlangıç Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	Son Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	A ₅₂₀	A ₆₅₀	A _{650nm} /A _{520nm}	Absorbans
0 (kör)	0 (kör)	0,848	0,282	0,332	0
2,5	0,938	0,832	0,439	0,527	0,195
5	1,875	0,824	0,507	0,615	0,283
10	3,750	0,818	0,609	0,744	0,412
15	5,625	0,802	0,703	0,876	0,545
20	7,500	0,790	0,771	0,977	0,645
25	9,375	0,790	0,865	1,095	0,763

Tablo 4.1'de verilen absorbans değerleri ile elde edilen kalibrasyon doğru denklemi şu şekilde ifade edilir.

$$A = 6,63 \times 10^{-2} C_{\text{NTO}} + 1,53 \times 10^{-1} \quad (r = 0,9977)$$

Verilen doğru denkleme ilişkin son konsantrasyonlar 0,94-9,4 mg L⁻¹ aralığındadır. Molar absorplama katsayısı $\epsilon = 8,62 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dir. LOD 0,25 mg L⁻¹ LOQ 0,85 mg L⁻¹'dir. (Doğru denklemi $A = mC + n$, A = absorbans, C = konsantrasyon, m = eğim, n = kayım ve σ_{bl} = boş çözeltinin standart sapması olmak üzere; belirtme sınırı (LOD) = $3 \sigma_{bl} / m$ ve Tayin sınırı (LOQ) = $10 \sigma_{bl} / m$ 'dir. Çalışmada gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliğin belirlenebilmesi için gün içi beş farklı örnek için ve beş ayrı günde yöntem uygulanıp absorbans ölçümleri yapılarak gün içi ve günler arası % bağıl standart sapma (% RSD) değerleri hesaplanmıştır. Gün içi %RSD = 2,6, günler arası % RSD = 3,7'dir. NTO için elde edilen spektrumlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: NTO'nun spektrumları.



Şekil 4.3: 2,5-25 mg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki NTO örneklerine yöntemin uygulanması ile elde edilen çözeltiler.

4.2.2. NTO'nun Patlayıcı Karışımlarındaki Tayin Sonuçları

NTO ve TNT'den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımlarının absorbands ölçümleri yapıp 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.2'de görüldüğü gibidir. Geri kazanım değerleri 1:10 NTO:TNT karışımı dışında kabul edilebilir değerlerdedir ve % 101-119 aralığındadır.

NTO ve RDX'ten oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımlarının absorbands ölçümleri yapıp 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.3'te görüldüğü gibidir. Geri kazanım değerleri kabul edilebilir değerlerdedir ve %100-110 aralığındadır.

NTO ve HMX'ten oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımlarının absorbands ölçümleri yapıp 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.4'te görüldüğü gibidir. HMX geri kazanıma pozitif ya da negatif etki etmemiş, ortalama geri kazanım %100 olarak belirlenmiştir.

NTO ve tetril'den oluşan 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 sentetik karışımlarının absorbands ölçümleri yapıp 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.5'te görüldüğü gibidir. Geri kazanım değerleri kabul edilebilir değerlerdedir ve %100-101 aralığındadır.

NTO ve TNT oranı %50-50, %65-35, %40-60 olan TNTO, GD-1 ve South Africa1 sentetik patlayıcı karışımlarının absorbands ölçümleri yapıp 520 ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.6'da gösterildiği gibidir. Geri kazanım değerleri kabul edilebilir değerlerdedir ve %100-105 aralığındadır.

Tablo 4.2: NTO-TNT karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (ilk konsantrasyon)	Kütle oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
15 mg L⁻¹ NTO	-	0,543	-
15 mg L⁻¹ NTO + 15 mg L⁻¹ TNT	1:1	0,552	101
15 mg L⁻¹ NTO + 30 mg L⁻¹ TNT	1:2	0,572	105
15 mg L⁻¹ NTO + 75 mg L⁻¹ TNT	1:5	0,582	107
15 mg L⁻¹ NTO + 150 mg L⁻¹ TNT	1:10	0,650	119

Tablo 4.3: NTO-RDX karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (ilk konsantrasyon)	Kütle oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
15 mg L⁻¹ NTO	-	0,553	-
15 mg L⁻¹ NTO + 15 mg L⁻¹ RDX	1:1	0,554	100
15 mg L⁻¹ NTO + 30 mg L⁻¹ RDX	1:2	0,557	101
15 mg L⁻¹ NTO + 75 mg L⁻¹ RDX	1:5	0,579	105
15 mg L⁻¹ NTO + 150 mg L⁻¹ RDX	1:10	0,606	110

Tablo 4.4: NTO-HMX karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (ilk konsantrasyon)	Kütle oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
15 mg L ⁻¹ NTO	-	0,539	-
15 mg L ⁻¹ NTO + 15 mg L ⁻¹ HMX	1:1	0,539	100
15 mg L ⁻¹ NTO + 30 mg L ⁻¹ HMX	1:2	0,534	100
15 mg L ⁻¹ NTO + 75 mg L ⁻¹ HMX	1:5	0,547	100
15 mg L ⁻¹ NTO + 150 mg L ⁻¹ HMX	1:10	0,539	100

Tablo 4.5: NTO-Tetrit karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.

Patlayıcı Karışımı (ilk konsantrasyon)	Kütle oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
15 mg L ⁻¹ NTO	-	0,554	-
15 mg L ⁻¹ NTO + 15 mg L ⁻¹ Tetrit	1:1	0,553	100
15 mg L ⁻¹ NTO + 30 mg L ⁻¹ Tetrit	1:2	0,552	100
15 mg L ⁻¹ NTO + 75 mg L ⁻¹ Tetrit	1:5	0,550	101
15 mg L ⁻¹ NTO + 150 mg L ⁻¹ Tetrit	1:10	0,556	101

Tablo 4.6: Sentetik patlayıcı karışımlarının analizi sonucu elde edilen geri kazanımlar.

Sentetik Patlayıcı Karışımının Adı	NTO-TNT Yüzdeleri	Absorbans	% Geri Kazanım
NTO	%100 NTO	0,578	-
TNTO	%50 NTO - %50 TNT	0,578	100
GD-1	%65 NTO - %35 TNT	0,581	101
South African1	%40 NTO - %60 TNT	0,607	105

4.2.3. Toprakta Yaygın Olarak Bulunan Anyon ve Katyonların NTO Tayinine Girişim Etkisinin İncelenmesiyle Elde Edilen Sonuçlar

Toprakta yaygın olarak bulunan Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} ve 1:1 kütle oranında NTO içeren 1:1 etanol:su ortamındaki çözeltilerin absorbands ölçümleri yapılarak ve 520 nm ve 650 nm'deki absorbands değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbands değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri Tablo 4.7'de gösterildiği gibidir.

Tablo 4.7: Toprakta yaygın olarak bulunan anyon ve katyonların 1:1 etanol:su ortamında analizi sonucu elde edilen % geri kazanımlar.

Toprakta Yaygın Bulunan İyonları İçeren NTO Çözeltileri	Kütle Oranı	Absorbans	% Geri Kazanım
NTO	1:1	0,493	100
NTO + Cl^-	1:1	0,535	108
NTO + NO_3^-	1:1	0,462	94
NTO + SO_4^{2-}	1:1	0,510	103
NTO + Mg^{2+}	1:1	0,835	169
NTO + Ca^{2+}	1:1	0,853	173
NTO + K^+	1:1	0,530	107

Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının NTO tayinine olan girişimlerinin giderilmesi için bu toprak alkali tuzlarının etanoldeki sınırlı çözünürlüğünden faydalanılmış ve Ca^{2+} girişim etkisinin giderilmesinde EDTA kullanılarak elde edilen % geri kazanımlar Tablo 4.8'de gösterildiği gibidir.

Tablo 4.8: Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarının girişim etkilerinin giderilmesiyle elde edilen geri kazanımlar.

	Absorbans	% Geri kazanım
15 mg L ⁻¹ NTO	0,549	100
15 mg L ⁻¹ NTO + Ca^{2+}	0,639	117
15 mg L ⁻¹ NTO + Ca^{2+} + EDTA	0,557	101
15 mg L ⁻¹ NTO + Mg^{2+}	0,551	100

4.3. NTO’NUN LC-MS-MS METODU İLE TAYİNİ

Literatürde var olan metod üzerinde değişiklikler yapılarak oluşturulan LC-MS-MS [53] metodu kullanılarak NTO analizleri yapılmıştır. Elektron sprey iyonizasyon (ESI) kaynağı kullanılarak negatif iyonlaştırma sonucu NTO için belirlenen ana iyon ve parçalanma ürünleri ve bu ürünlerin parçalanma enerjileri Tablo 4.9’da gösterildiği gibidir. NTO’nun LC-MS-MS metodu ile elde edilen kromatogramı Şekil 4.4 ve elde edilen spektrumu Şekil 4.5’te gösterildiği gibidir.

Tablo 4.9: LC-MS-MS metodu oluşturulmasında NTO (130,1 g/mol) için belirlenen ana iyon parçalanma ürünleri ve bu ürünlere ait olan parçalanma enerjileri.

Ana iyon (precursor ion)	Parçalanma Ürünü (Product ion)	Parçalanma enerjisi (CE)
129,1	55	11
129,1	45,9	40
129,1	39,9	42

LC-MS-MS metodu çalışma grafiği oluşturmak için 500 mg L⁻¹ konsantrasyondaki NTO çözeltisinden metanolle seyreltilen 10-50-100-150-200 µg L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki NTO örnekleri kullanılarak çalışma grafiği hazırlanmış, elde edilen pik alanları Tablo 4.10’ da gösterilmiştir.

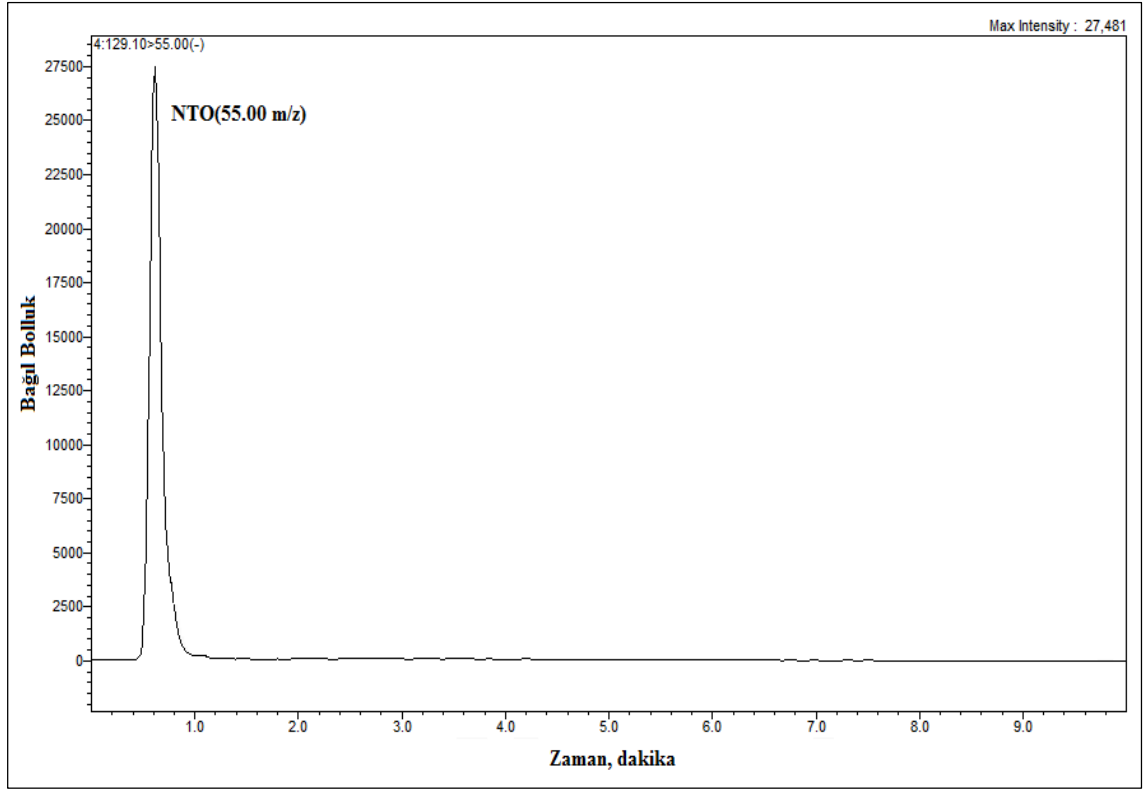
Tablo 4.10: LC-MS-MS çalışma denklemi oluşturulurken kullanılan pik alanları.

NTO konsantrasyonu (µg L ⁻¹)	Pik alanı
10	0,217x10 ⁵
50	0,867x10 ⁵
100	1,580x10 ⁵
150	2,269x10 ⁵
200	3,020x10 ⁵

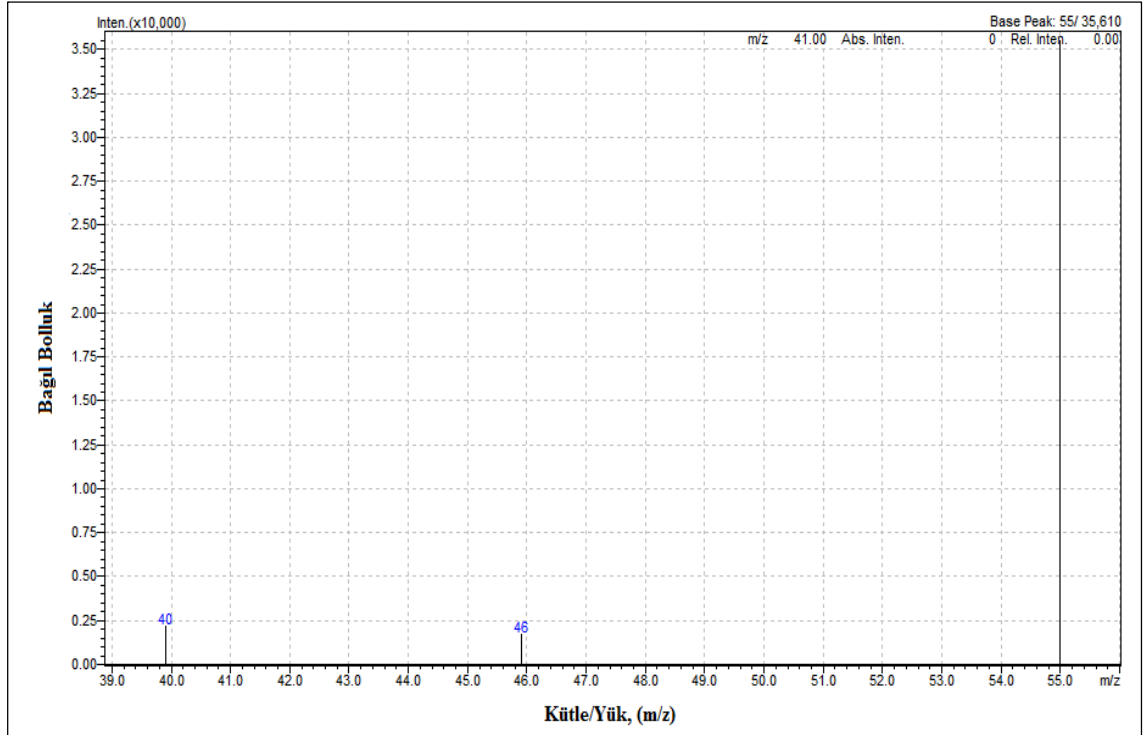
Tablo 4.10’deki pik alanlarına göre oluşturulan doğru denklemi şu şekildedir:

$$\text{Pik alanı} = 1,46 \times 10^3 C_{\text{NTO}} + 1,03 \times 10^5 \quad (r = 0,9996)$$

NTO’nun LC-MS-MS metodu ile analizi sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.4 ve elde edilen spektrum Şekil 4.5’te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.4: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyondaki NTO'nun kromatogramı.



Şekil 4.5: 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyondaki NTO'nun MS spektrumu.

4.4. NTO ANALİZLERİNDE SPEKTROSKOPİK VE LC-MS-MS YÖNTEMLERİ İLE ELDE EDİLEN ANALİTİK BULGULARIN ORTALAMALARININ t-VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI

4.4.1. t-ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda NTO Çözeltilerine Sensörün Uygulanması

15 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında 5 farklı stoktan (500 mg L⁻¹) hazırlanmış NTO çözeltilerine NTO analiz prosedürü (3.4.2.1.) uygulanmasıyla elde edilen 520 nm ve 650 nm'deki absorbans değerleri kullanılarak hesaplanan düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplanmış ve bu düzeltilmiş absorbans değerleri ile kalibrasyon doğru denklemi kullanılarak konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır (Tablo 4.11). Elde edilen bu konsantrasyon değerleri LC-MS-MS bulgularıyla kıyaslanarak (Tablo 4.12) t- ve F- testleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.13 'de görülmektedir.

Tablo 4.11: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan spektrofotometrik çalışma verileri.

	A _{520nm}	A _{650nm}	A _{650nm} /A _{520nm}	Absorbans	NTO konsantrasyonu (beklenen 15 mg L ⁻¹)
kör	0,819	0,257	0,314	-	-
1	0,755	0,636	0,842	0,528	15,148
2	0,750	0,625	0,834	0,520	14,810
3	0,753	0,625	0,830	0,516	14,654
4	0,759	0,619	0,818	0,502	14,071
5	0,756	0,633	0,837	0,523	14,943

4.4.2. t- ve F- Testleri için 5 Farklı Stoktan Hazırlanan Aynı Konsantrasyonda NTO Çözeltilerine LC-MS-MS Metodunun Uygulanması

150 µg L⁻¹ konsantrasyonlarında 5 farklı stoktan (500 mg L⁻¹) metanolde hazırlanmış NTO örneği LC-MS-MS metodu ile analiz edilmiştir. Elde edilen pik alanları ile çalışma doğrusu kullanılarak NTO konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Elde edilen NTO konsantrasyonları spektroskopik seyrelme faktörü ile çarpılarak NTO analiz prosedüründe (3.4.2.1.) kullanılan NTO konsantrasyonuna yaklaştırılmış ve mg L⁻¹ cinsinden değerleri hesaplanmıştır. LC-MS-MS metodu uygulanması sonucu elde edilen pik alanları, NTO konsantrasyonları ve yaklaştırılmış NTO konsantrasyonları Tablo 4.12’de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: t- ve F- testlerinin hesaplanmasında kullanılan LC-MS-MS çalışma verileri.

	Pik Alanı	NTO Konsantrasyonu (beklenen 150 µg L ⁻¹)	Yaklaştırılmış NTO konsantrasyonu (beklenen 15 mg L ⁻¹)
1	2,36x10 ⁵	154,93	15,493
2	2,22x10 ⁵	145,20	14,520
3	2,27x10 ⁵	148,48	14,848
4	2,31x10 ⁵	151,15	15,115
5	2,29x10 ⁵	149,97	14,997

4.4.3. t- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi

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

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

t- testi:

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

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

4.4.4. F- Testinin Uygulanması için Hesap Yöntemi

F testi:

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

(s^2 = varyans)

4.4.5. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların İstatistiksel Kıyaslanması

NTO tayininde yararlanılan spektroskopik ve LC-MS-MS yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması Tablo 4.13'te verilmiştir.

Tablo 4.13: NTO tayininde yararlanılan spektroskopik ve LC-MS-MS yöntemlerinde elde edilen sonuçların istatistiksel karşılaştırılması.

Yöntem	Ort. Kons. (mg L ⁻¹)	Std. Sapma	Örn. Std. Sapma	t	t _{Tablo}	F	F _{Tablo}
Spektrofotometrik	14,725	0,365	0,343	1,241	2.306	1,308	6,39
LC-MS-MS	14,994	3,19					

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

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Askeri ve sivil amaçlarla yaygın kullanıma sahip RDX, HMX ve TNT gibi patlayıcılar özellikle mühimmat sevkiyatı sırasında darbe ve şok ile istenmeyen şekilde patlamalarıyla ölümlü kazalara sebep olduklarından günümüzde cazibelerini giderek yitirmektedirler. 1960'lardan beri sentezleri üzerinde çalışılan duyarsız enerjetik malzemeler hakkında yapılan literatür araştırmaları, genelde bu malzemelerin sentez, yapı aydınlatma, termal kararlılık ve bozunmaları üzerinedir. Öte yandan nanoteknoloji ve nanomateriyaller günümüzde analitik uygulamalarda oldukça önemli bir yer edinmiştir. Özellikle altın nanoparçacıkların eşsiz optik özellikleri spektroskopik sensörler olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.

Duyarsız enerjetik materyallerden en yaygın kullanılan NTO için hızlı, duyarlı spektrofotometrik ve kromatografik analiz yöntemleri literatürde oldukça kısıtlıdır, ayrıca bu konuda geliştirilmiş herhangi bir kolorimetrik sensör bulunmamaktadır. Bu noktadan hareketle NTO için nanoparçacık esaslı spektroskopik bir sensör ve ayrıca kromatografik bir yöntem geliştirilmiştir. NTO analizi için geliştirilen sensör yöntemini doğrulamak amacıyla literatürde var olan LC-QToF-MS metodu [53] LC-MS-MS'e uygun olarak modifiye edilmiştir ve NTO'nun kantitatif tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir.

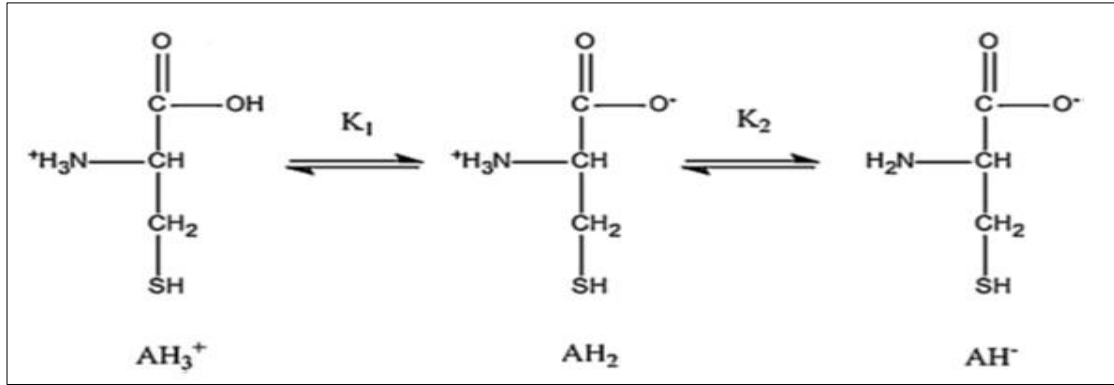
NTO sensörü oluşturmak için nanoparçacıkların kullanılması düşüncesinin esası Chen ve çalışma grubunun [51] Hg^{2+} için geliştirdikleri altın nanoparçacık temelli sensöre dayanmaktadır. Çalışmada Hg^{2+} tayini için NTO'ya benzer bir moleküler yapıya sahip olan NTA'yı nanoparçacıklarla muamele ederek pH 8 tris tamponlu ortamda Hg^{2+} tayin edilmiştir. Çalışmada Au(III)'nın sitrat ile indirgenmesiyle oluşturulan Au nanoparçacıklar NTA ile muamele edilip, triazol halkasındaki azot atomlarının altın nanoparçacıkların yüzeyine bağlanmasıyla tris tamponlu ortamda belirgin bir stabilite sağladığı öne sürmüştür. Triazol halkasının nanoparçacıklara yüksek afinite göstermesi ve aynı zamanda Hg^{2+} ile koordine olabilmesinden faydalanarak Hg^{2+} için kolorimetrik tayin yöntemi geliştirmiştir.

Benzer bir düşünceyle altın nanoparçacık ve metal iyonları kullanılarak NTO için bir sensör geliştirme amaçlanmış, benzer koşullarda NTA yerine NTO kullanılarak çeşitli denemeler yapılmış, nanoparçacıkların agregasyonu sonucu renk değişimi yakalansa da NTO'nun analitik incelenmesine olanak sağlayacak kararlılıkta ve tekrarlanabilirlikte bir analiz prosedürü geliştirilememiştir.

NTO'nun zayıf asidik karakteri sonucu sulu ortamda protonunu vererek anyonik formda olacağı göz önünde bulundurularak geliştirilecek sensörün katyonik karakterli bir modifikasyon aracıyla altın nanoparçacıkların modifiye edilmesi gerektiği düşüncesiyle setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), poliakrilamid (PAA) gibi modifiye edici araçlar kullanılmıştır. Ancak CTAB gibi bir yüzey aktif maddenin çalışmalarda yarattığı zorluk ve tekrarlanabilirlik problemleri nedeniyle sonuç alınamamış, PAA ile yapılan çalışmalarda ise istenilen hassasiyet yakalanamamıştır.

Sonuç olarak literatürde yer alan benzer çalışmalara dayanarak L-Cys ile modifikasyon sonucu başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir. L-Cys gibi basit bir aminoasidin bu çalışmaya olan uygunluğu, moleküler yapısında bulunan SH- grubunun nanoparçacıklara gösterdiği kuvvetli ilgi nedeniyle kolaylıkla altına bağlanabilmesinden ve yapısında bulunan NH_2 grubunun NTO ile etkileşime girebilme kabiliyetinden kaynaklanmaktadır.

Weng ve arkadaşları L-Cys modifiye altın nanoparçacıkların asidik ortamda katyonik formda [52] olduğunu ortaya koymuşlardır L-Cys'nin asidik disosiyasyon denklemi Şekil 5.1'de gösterildiği gibidir. Bu bilgiye dayanarak, NTO'nun zayıf asidik özellikte oluşu ve sulu ortamda anyonik formda bulunmasından yola çıkarak AuNP-L-Cys ve NTO arasında yük-transfer kompleksi oluşacağı öngörülmüştür. Buna ek olarak NTO'nun triazol grubunun Cu^{2+} ile koordine olacağı ve nanoparçacıkların aglomere olmasını sağlayacağı düşünüldükçe NTO için bir sensör tasarımı gerçekleştirilmiştir.



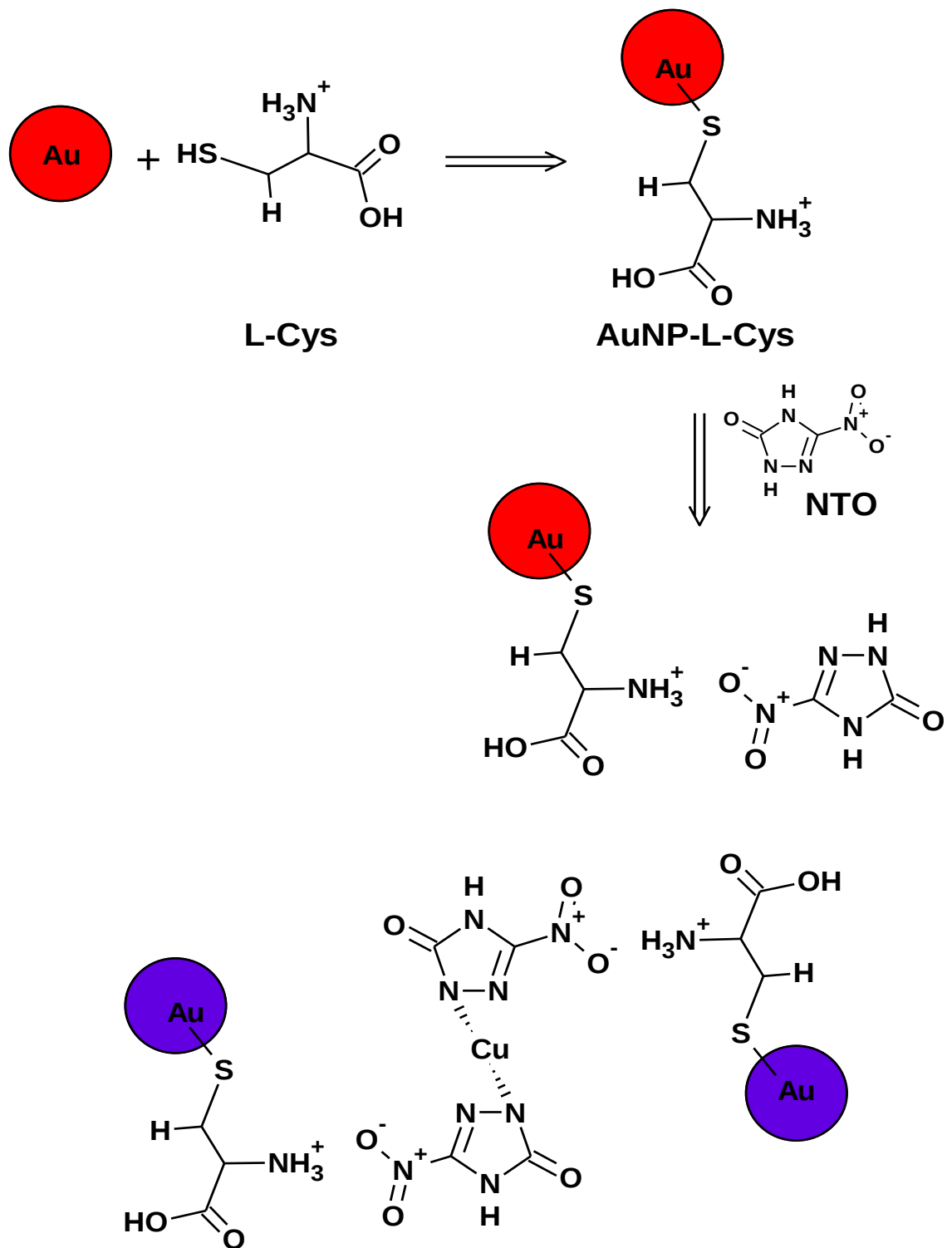
Şekil 5.1: L-Cys için asidik disosiyasyon dengeleri (pK_{a1} = 4, pK_{a2} = 6,5).

Sensörün işlevselliğindeki en önemli parametre, agregasyonu sağlayan metal katyonun belirlenmesi ve bu katyonun ortamdaki son konsantrasyonudur. Bu noktada literatürde yapılmış bazı çalışmalarda altın nanoparçacıklar yardımıyla Hg²⁺ ve Cu²⁺ katyonlarının tayininin yapılabildiği bilinmektedir [51-52]. Bu çalışmada Hg²⁺’den daha az toksik olması sebebiyle Cu²⁺ katyonunun kullanılması tercih edilmiştir.

Nanoparçacıkların metal katyonlarına olan duyarlılığı nedeniyle NTO tayini yapılabilmesi için Cu²⁺ konsantrasyonunun belirlenmesi sensörün başarılı olmasında en önemli etkidir. Bu noktada kritik bir Cu²⁺ konsantrasyonu söz konusudur ve ortamdaki Cu²⁺ miktarı tek başına altın nanoparçacıkları aglomere etmeyecek kadar az, ancak NTO varlığında agregasyonu sağlayacak kadar çok olmalıdır. Doğal olarak işlem sırası da önemlidir, çünkü Cu²⁺, NTO’dan önce katılırsa AuNP-L-Cys taneciklerini aglomere edecektir.

Kritik Cu²⁺ konsantrasyonunu belirlemek amacıyla NTO içermeyen örneklerle yapılan çalışmada Cu²⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak absorbanlardaki değişim Şeki 4.1’de gösterilmiştir. Nanoparçacıkların pembe rengini koruduğu (aglomere olmadığı) son konsantrasyon olan 25 mg L⁻¹ Cu(NO₃)₂ miktarı, kritik konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Seçilen bu Cu(II) konsantrasyonunda belirli bir konsantrasyon aralığındaki NTO için tayin imkanı olup olmadığı araştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak tüm bu etkileşimler yardımıyla NTO tayinine olanak sağlayan nanoparçacık temelli bir sensör geliştirilmiştir. NTO sensörünün muhtemel tayin prensibi Şekil 5.2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.2: NTO sensörünün muhtemel tayin prensibinin şematik gösterimi.

Geliştirilen sensörde nanopartiküllerin doğası gereği agregasyon sonucu oluşan yeni piki temsilen 650 nm'deki absorpsiyondeğerleri esas alınıp absorbans değerini nanopartikül miktarından yani agregasyon derecesinden bağımsız kılmak üzere yapılan ve oransal bir sensöre özgü hesap yöntemi denklem 3.1' de gösterildiği gibidir ve hesap yoluyla elde edilen düzeltilmiş absorbans değerleri ile oluşturulan çalışma denklemi aşağıda verilmiştir.

$$A = 6,63 \times 10^{-2} C_{\text{NTO}} + 1,53 \times 10^{-1} \quad (r = 0,9977)$$

NTO ile birlikte TNT, RDX, HMX ve tetril gibi patlayıcıların yan yana bulunma durumlarında NTO tayinini ne kadar etkileyeceklerini bulmak üzere karışım çözeltilerinde analizler yapılmıştır. Tüm bu patlayıcılar NTO benzeri zayıf asidik karakter göstermediğinden sensöre cevap vermeyeceği öngörülmüştür. Elde edilen % geri kazanımlar (1:10 NTO:TNT karışımı hariç) %100-110 aralığındadır (Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5).

Askeriyede kullanılan %50 NTO - %50 TNT karışımının TNTTO, % 65 NTO - % 35 TNT karışımının GD-1 ve % 40 NTO - % 60 TNT karışımının da South African 1 adıyla anıldığı bilinmektedir. Geliştirilen sensör belirtilen bileşimlerde hazırlanmış sentetik karışımlara uygulanmıştır. Bu karışım çözeltilerinde NTO tayininde elde edilen geri kazanımlar %100-105 aralığındadır (Tablo 4.6).

Toprakta yaygın olarak bulunan Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} anyon ve katyonlarının geliştirilen yöntemde yaratabileceği girişim etkileri incelenmiş ve Ca^{2+} ve Mg^{2+} hariç geri kazanımlar % 94-108 aralığında elde edilmiştir (Tablo 4.7). Ca^{2+} katyonunun NTO tayinine girişim etkisinin giderilmesi için bu katyonun etanoldeki eser çözünürlüğünden faydalanılmıştır. Etanolde çözünen kısım ile NTO karışımından oluşan çözeltiye $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ son konsantrasyonda olacak şekilde EDTA çözeltisi eklenerek Ca-EDTA kompleksi oluşturulmuş ve bu ortamda yöntem uygulanarak NTO tayin edilmiş ve bu şekilde girişim etkisi giderilmiştir. Burada kullanılan EDTA konsantrasyonunun ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) kritik bir değerde olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü ortamda bulunan Cu^{2+} katyonunun da EDTA ile kompleks oluşturması mümkündür ve bu durumun nanoparçacıkların agregasyonunu engellediği görülmüştür. Bu nedenle EDTA için kritik konsantrasyon $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Mg^{2+} katyonunun

etanolda çözünürlüğü Ca^{2+} iyonuna göre neredeyse yok denecek kadar azdır ve bu ortamda NTO bulunduğunda Mg^{2+} katyonunun NTO tayinine bir girişim etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu koşullarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} için geri kazanımlar sırasıyla % 100 ve % 101 olarak bulunmuştur (Tablo 4.8).

Geliştirilen NTO spektrofotometrik yöntemini kıyaslamak amacıyla literatürde LC-MS-MS tayin yöntemi bulunmadığından LC-QToF/MS yöntemi LC-MS/MS'e uygun olarak yeniden düzenlenmiştir. Esasen temelde her iki LC/MS sisteminde iyonlaştırma ve dedeksiyon prensipleri aynıdır, ancak QToF sistemi daha üstün bir ayırım kabiliyetindedir ve daha karmaşık matrislerde çalışmak mümkündür. Bu bağlamda literatürdeki çalışma daha geniş kapsamlı olduğundan ve cihazların teknik donanımlarındaki farklılıklar nedeniyle LC-MS-MS metodu NTO tayini için düzenlenmiş ve $10\text{-}200\ \mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında çalışma grafiği hazırlanmıştır. Uygulanan LC-MS/MS metodu aynı zamanda geliştirilen spektroskopik yöntemin güvenilirliğinin istatistiksel olarak kıyaslanmasında kullanılmıştır. NTO için kıyaslanan yöntemler arasında doğruluk ve kesinlik açısından t- ve F- testleri ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür.

Ülkemizde sıklıkla kullanılan TNT, RDX, HMX, tetril gibi duyarlı patlayıcı maddeler yanında askeri amaçlı kullanımı yeni planlanmakta olan NTO gibi duyarsız patlayıcı maddelerin bir arada tayinleri için seçimli ve duyarlı bir sensör geliştirmenin, ülkemizde savunma sanayinin stratejik hedeflerinin gerçekleştirilmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

Duyarlı ve duyarsız patlayıcıların ilk üretildikleri andan itibaren depolama süreçlerinde ve nispeten uzun sayılabilecek raf ömürlerinde maruz kalabilecekleri bileşimsel (kompozisyonel) değişimler, bunların performans özelliklerini etkileyecektir. Bu bağlamda tez kapsamında yapılan çalışmaların, günümüzde Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'nun seri üretime geçireceği ve kullanacağı NTO'nun miktar tayininin hassas bir şekilde gerçekleştirilmesinde önemli olduğu düşünülmektedir. Geliştirilen yöntem duyarlılığı ve seçimliliği bakımından NTO'nun tayini için üretim, kullanım, depolama ve atık sürecinde her aşamada kullanılabilir bir yöntem olarak önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. SIKDER, A.K., SIKDER, N., 2004, A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 1-15.
- [2]. SHİPP, K.G., 1964, Reaction of substituted polynitrotoluenes: synthesis of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro stilbene, *Journal of Organic Chemistry*, 29, 2620–2623.
- [3]. BEMENT, L.J., 1970, Applications of temperature resistant explosives to NASA missions, *Proceedings of the Symposium On Thermally Stable Explosives*, Whiteoak, MD, USA, NOL.
- [4]. YUXİ-ANG, O., BOREN, C., JİARONG, L., SHAUN, D., JİANJUAN, L., HUİPİNG, J., 1994, *Synthesis of Nitro Derivatives of Triazoles, Heterocycles*, 38 (7), 1651-1664.
- [5]. BECUWE, A., DELCLOS, A., 1989, Use of oxynitrotriazole to prepare an insensitive high explosive, *Proceedings of the Ninth International Symposium On Detonation Pwal, Office of the Chief of Naval Research, Arlington, VA*, 1008–1013.
- [6]. LEE, K.Y., COBURN, M.D., 1988, 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive, Los Alamos National Laboratory, Australia.
- [7]. LEE, K.-Y, CHAPMAN, L.B., COBURN, M.D., 1987, 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one, less sensitive explosive, *Journal of Energetic Mater*, 5, 27–34.
- [8]. BECUWE, A., 1987, *The use of 5-oxa-3-nitro-1,2,4-triazole as an explosive and explosives containing this substance*, Fr. Demawde, France 2584066.
- [9]. COOK, J. R., 2001, *The chemistry and characteristics of explosive materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.
- [10]. YINON, J., 1999, *Forensic and environmental detection of explosives*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, New York, ISBN: 0471983713.
- [11]. AKHAVAN, J., 2004, The chemistry of explosives, 2nd ed., *The Royal Society of Chemistry*, Cornwall, ISBN: 0-85404-640-2, 23.
- [12]. GAURAV, D., MALIK, A. K., RAI, P. K., 2007, High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 37, 227–268.
- [13]. GERMAIN, M. E., KNAPP, M. J., 2009, Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chemical Society Reviews*, 38, 2543–2555.

- [14]. AGRAWAL, J. P., 1998, Recent Trends In High-Energy Materials, *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, 1-30.
- [15]. SPEAR, R.J., LOUEY, C.N., WOLFSON, M.G., 1989, A preliminary assessment of NTO as an insensitive high explosive, MRL-TR-89-18 *Materials Research laboratory*, Victoria, Australia, 38
- [16]. BECUWE, A., DELCLOS, A., 1993, Low sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 18, 1–10.
- [17]. XIE, Y., HU, R.Z., WANG, X.Y., FU, X.-Y., 1991, Thermal behavior of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) and its salts, *Proceedings of the 17th International Pyrotech Seminar (Combined with the Second Beijing International Symposium On Pyrotechnics and Explosives)*, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, 1, 509–514.
- [18]. MEYER, R., KÖHLER, J., HOMBURG, A., 2002, *Explosives*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN 3-527-30267-0, 126-134.
- [19]. MEISENHEIMER, J., 1902, Über Reactionen aromatischer Nitro-körper, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 323, 205-213.
- [20]. CAN, Z., UZER, A., TEKDEMIR, Y., ERCAG, E., TURKER, L., APAK, R., 2012 Spectrophotometric and Chromatographic Determination of Insensitive Energetic Materials: HNS and NTO, in the Presence of Sensitive Nitro-Explosives, *Talanta*, 90, 69–76.
- [21]. SINGH, G., KAPOOR I. P., S., MANNAN S., M., TIWARI S., K., 1998, Studies on energetic compounds: Part 6 synthesis of ring-substituted arylammonium salts of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one(NTO), *Journal of Energetic Materials*, 16: 1, 31-43.
- [22]. OEHRLE, A. S., 1997, Analysis of 3-Nitro- 1,2,4-Triazole-5-One (NTO) in Explosive Mixtures by Capillary Electrophoresis, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22, 1-3.
- [23]. LE CAMPION, L., ADELIN, M. T., OUZZANI, J., 1997, Separation of NTO Related 1,2,4-Triazole-3-One Derivatives by a High Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22, 233-237.
- [24]. KAYSER, E. G., 1982, Analysis Methods for Explosive Materials - I. Polynitro Compounds, *Naval Surface Weapons Center – Research and Technology Department*, <http://www.dtic.mil/cgibin/GetTRDoc?AD=ADA119397&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 12 Nisan 2015].
- [25]. BANDYOPADHYAY, A.K., 2008, General Introduction, *Nano Materials*, New Age International (ed), chapter 1, NewAge International (P) Ltd., New Delhi, 110002, 21.

- [26]. EUSTIS, S., EL-SAYED, M. A., 2006, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical Society Reviews*, 35, 209–217.
- [27]. LIVERI, V.T., 2006, *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*, Springer-Verlag, New York, ISBN-10: 0-387-26427- 2, 68-72.
- [28]. KATZ, E., WILLNER, I., 2004, Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 6042–6108.
- [29]. XIA, Y., HALAS, N. J., 2005, Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures, *MRS Bulletin*, 30, 338-347.
- [30]. MIE, G., 1908, Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Annalen der Physik*, 25 (3), 377-445.
- [31]. KREIBIG, U., VOLMER, M., 1995, *Optical properties of metal clusters*, Springer- Verlag, Berlin.
- [32]. SIEGEL, J., KVITEK, O., ULBRICH, P., KOLSKA, Z., SLEPICKA, P., SVORCIK, V., 2012, Progressive approach for metal nanoparticle synthesis, *Materials Letters*, 89, 47– 50.
- [33]. KELLY, L. K., CORONADO, E., ZHAO, L., SCHATZ, G. C., 2003, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668-677.
- [34]. PILENI, M. P., 1998, Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices, *New Journal of Chemistry*, 693-702.
- [35]. EL-SAYED, M., LINK, S., 2000, Shape and size dependence of radiative, nonradiative and photothermal properties of gold nanocrystals, *International Reviews in Physical Chemistry*, 19 (3), 409-453.
- [36]. MOORES, A., GOETTMANN, F., 2006, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New Journal of Chemistry*, 30, 1121- 1132.
- [37]. KIM, T., LEE, C.-H., JOO, S.-W., LEE, K., 2008, Kinetics of gold nanoparticle aggregation: Experiments and modeling, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 238–243.
- [38]. TURKEVICH, J., STEVENSON, P.C., HILLIER, J., 1951, Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55–74.

- [39]. FRENS, G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature*, 241, 20–22.
- [40]. BRUST, M., WALKER, M., BETHELL, D., SCHIFFRIN, D. J., WHYMAN, R. J., 1994, Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a twophase liquid-liquid system, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 801–802.
- [41]. DANIEL, M.C., ASTRUC, D., 2004, gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104, 293–346.
- [42]. JIANG, J., OBERDÖRSTER, G., BISWAS, P., 2009, Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies, *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 77–89.
- [43]. FELDHEIM, D.L., FOSS, C.A., 2002, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, Boca Raton, FL: CRC Press, 14, 338.
- [44]. SHAHVERDI A.R., SHAKIBAIE, M., NAZARI, P., 2011, *Basic and practical procedures for microbial synthesis of nanoparticles*, *Metal nanoparticles in microbiology*, In: Rai, M., Duran, N. (ed.), Berlin: Springer, 177–197.
- [45]. MITTAL, A. K., CHISTI, Y., BANERJEE, U. C., 2013, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnology Advances*, 31, 346–356.
- [46]. RUACH-NIR, I., BENDIKOV, T.A., DORON-MOR, I., BARKAY, Z., VASKEVICH, A., RUBINSTEIN, I., 2007, Silica-stabilized gold island films for transmission localized surface plasmon sensing, *Journal of the American Chemistry Society*, 129, 84–92.
- [47]. SHANKAR, S. S., RAI, A., AHMAD, A., SASTRY, M., 2004, Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth, *Journal of Colloid Interface Science*, 275, 496–502.
- [48]. DIAMOND, D., 1998, *Principles of Chemical and Biological Sensors*, Wiley Interscience, New York, 0-471-54619-4, 195–223.
- [49]. NEWCOMBE, D.T., CARDWELL, T.J., CATTRALL, R.W., KOLEV, S.D., 1999, An optical redox chemical sensor based on ferroin immobilised in a nafion membrane, *Analytica Chimica Acta*, 401, 137–144.
- [50]. KAWALEC, A., JASEK, K., PASTERNAK, M., 2008, Measurements results of SAW humidity sensor with nafion layer, *European Physical Journal-Special Topics*, 154, 123–6.
- [51]. CHEN, X., ZU, Y., XIE, H., KEMASA, A. M., GAO, Z., 2011, Coordination of mercury(II) to gold nanoparticle associated nitrotriazole towards sensitive colorimetric detection of mercuric ion with a tunabledynamic range, *Analyst*, 136, 1690.

- [52]. WENG, Z., WANG, H., VONGSVIVUT, J., LI, R., GLUSHENKO, A.M., HE, J., CHEN, Y., BARROW, C.J., YANG, W., 2013, Self-assembly of core-satellite gold nanoparticles for colorimetric detection of copper ions, *Analytica Chimica Acta*, 803, 128–134.
- [53]. TATA, D., COLLINS, P., MCKINLEY, A., 2013, Fast Liquid Chromatography Quadrupole Time-Of-Flight Mass Spectrometry LC-QToF-MS Method For The Identification Of Organic Explosives And Propellants, *Forensic Science International*, 233, 63–74.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	KADER TÜRKEKUL
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	27.11.1988, SİLİSTRE
Telefon	05349276730
E-mail	kader_turkekul@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İÜ/ Kimya Anabilim Dalı/ Analitik Kimya Programı	2015
Lisans	İ.Ü. / Mühendislik Fakültesi / Kimya Bölümü	2012
Lise	Edirne Anadolu Lisesi	2006