



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



[DOKTORA TEZİ]

[NİTRO-ENERJETİK MADDELERİN VE OKSİDATİF BOZUNMA
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU İÇİN SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLER GELİŞTİRİLMESİ]

[Seda UZUNBOY]

[DANIŞMAN
Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ]

[Kimya Anabilim Dalı]

[Analitik Kimya Programı]

[İSTANBUL-2021]

Bu çalışma, [17.08.2021] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programında] [Doktora tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ] (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte

[Prof. Dr.] [Mustafa Reşat APAK]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Sezgin BAKIRDERE]
[Yıldız Teknik Üniversitesi]
[Fen –Edebiyat Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Kevser SÖZGEN BAŞKAN]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa]
[Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Mustafa BENER]
[İstanbul Üniversitesi]
[Fen Fakültesi]

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

ÖNSÖZ

[Lisansüstü eğitim hayatım boyunca desteğini her zaman hissettiğim, çalışmalarım da her daim yol gösteren, varlığıyla beni güçlendiren hem kişisel hem bilimsel anlamda her zaman örnek aldığım saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Reşat APAK’a,

Yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca bana danışmanlık yapan, tüm bilgi ve birikimini paylaştan, sadece danışmanım değil bu süreçte yol arkadaşım olan, güleryüzü ve samimiyetiyle enerjimi her daim arttıran değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ’e,

Tez çalışmam boyunca her daim yardımcı olan, desteğini ve güleryüzünü esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa BENER’e,

Lisans ve lisansüstü eğitim hayatım boyunca birçok kez kendisinden ders aldığım hem akademik anlamda hem de güncel hayata dair birçok şey öğrendiğim, samimiyetini ve güleryüzünü eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kevser SÖZGEN BAŞKAN’a,

Tez çalışmam esnasında her türlü kimyasal ve laboratuvar desteğini sağlayan başta değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşem ARDA’ya ve Analitik Kimya Anabilim Dalı’nın çok değerli hocalarına,

Tez izleme komitemde yer alan, doktora çalışmam boyunca desteği ve güleryüzüyle her zaman yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE’ye,

Tüm hayatım boyunca maddi manevi desteklerini ve sevgilerini arkamda hissettiğim, varlıkları her zaman bana güç veren çok kıymetli ailem, annem Meryem UZUNBOY, babam Murat UZUNBOY, kardeşlerim Muhammed Can UZUNBOY, Eda YAVUZ ve Sema ÖRENGÜL’e,

Lisansüstü eğitim hayatım ve tez çalışmalarım boyunca her zaman desteklerini hissettiğim, her düşüğümde kaldıran hem laboratuvar arkadaşlarım hem de ailemin bir parçası olan sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Aslı Neslihan AVAN ve Arş. Gör. Dr. Asiye Aslıhan AVAN’a, ayrıca tezimin HPLC kısımlarında her daim özveriyle yardımcı olan sevgili arkadaşım Özge KARAKAŞ’a ve Analitik Kimya Anabilim Dalındaki tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Doktora eğitimim esnasında tez çalışmasını 2017-2021 yılları aralığında öncelikli alanlarda “YÖK 100/2000 Doktora Burs Projesi” kapsamında burs sağlayarak destekleyen Yüksek Öğretim Kurulu’na,

Doktora eğitimim esnasında 2019-2021 yılları aralığında “TÜBİTAK 2211A-Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı” kapsamında burs sağlayarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.]

Ağustos 2021

[Seda UZUNBOY]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. NİTROAROMATİK BİLEŞİKLER	4
2.2. NİTRO-AROMATİK PATLAYICILARIN TOKSİSİTESİ	7
2.3. 2,4,6-TRİNİTROTOLUEN (TNT)	9
2.4. TNT BOZUNDURMA PROSESLERİ	12
2.4.1. Fotokataliz Yoluyla Bozundurma	14
2.4.2. Fenton Prosesi	15
2.4.3. Fenton Benzeri Bozunma Prosesleri	17
2.5. TNT VE BOZUNMA ÜRÜNLERİNİN TAYİN VE TESPİTİ	18
2.5.1. Spektrofotometrik Yöntemler	18
2.5.2. Kromatografik Yöntemler	19
2.5.3. Elektrokimyasal Yöntemler	21
2.5.3.1. Amperometrik Gaz Sensörü	22
2.5.3.2. Voltametri Sensörleri	22
2.5.4. İmmünokimyasal Tespit Yöntemleri	22
2.5.4.1. Enzime Bağlı İmmünosorbent Testleri	22
2.5.4.2. Fiber Optik Sensörler	23
2.5.4.3. Deplasman Akış İmmünosensörü	23
3. MALZEME VE YÖNTEM	24
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR	24
3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI	24
3.3.1. Spektrofotometrik TNT Tayini İçin Kullanılan Çözeltiler	24

3.3.1.1. NaOH Çözeltisi:.....	24
3.3.1.2. TNT Standart Çözeltisi:	25
3.3.1.3. Girişim Yapabilecek Olası Maddeler:	25
3.3.2. TNT'nin Metal Katalizli UV ile Bozundurulması İçin Kullanılan Çözeltiler.....	25
3.3.2.1. pH 7,0 Tris Tampon Çözeltisi:.....	25
3.3.2.2. Amonyum Demir(II) Sülfat Hekzahidrat $((NH_4)_2Fe(SO_4).6H_2O)$ Çözeltisi:	25
3.3.2.3. Disodyum Etilendiamin Tetraasetik Asit (Na_2EDTA) Çözeltisi:.....	25
3.3.2.4. Bakır(II) Klorür Dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$) Çözeltisi:.....	25
3.3.2.5. Demir(III) Klorür Hekzahidrat ($FeCl_3.6H_2O$) Çözeltisi:	25
3.3.2.6. pH Denemesi Çözeltileri:.....	25
3.3.3. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Yöntemle Bozundurulması için Kullanılan Çözeltiler.....	26
3.3.3.1. pH 6,0 Asetik Asit/Sodyum Asetat Tamponu:	26
3.3.3.2. Amonyum Demir(II) Sülfat Hekzahidrat $((NH_4)_2Fe(SO_4).6H_2O)$ Çözeltisi:	26
3.3.3.3. Disodyum Etilendiamin Tetraasetik Asit (Na_2EDTA) Çözeltisi:.....	26
3.3.3.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Çözeltisi:	26
3.3.3.5. Potasyum Persülfat ($K_2S_2O_8$) Çözeltisi:	26
3.3.3.6. pH Denemesi Çözeltileri:.....	26
3.3.4. Toprak Örneğinin Hazırlanması	26
3.4. UYGULANAN YÖNTEMLER.....	27
3.4.1. TNT Tayini İçin Geliştirilen Modifiye Spektrofotometrik Tayin Yöntemi	27
3.4.1.1. Setil Piridinyum Klorür Varlığının Etkisi	27
3.4.1.2. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi.....	27
3.4.1.3. NaOH Hacminin Belirlenmesi	28
3.4.1.4. TNT Tayini İçin Geliştirilen Modifiye Yöntemin Uygulanması	28
3.4.1.5. Toprak ve Sulu Ortamlarda Bulunabilecek Olası Basit İyonların Girişim Etkisinin İncelenmesi	28
3.4.2. TNT'nin Kromatografik Tayini.....	29
3.4.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA ve Fe(III)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi	29
3.4.3.1. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi.....	29
3.4.3.2. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi	30
3.4.3.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi.....	30

3.4.3.4. Toprak Ekstraktındaki TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi	31
3.4.3.5. TNT'nin Metal Katalizli UV Bozundurma İşleminin Fe(III)-EDTA Kompleksi Varlığında Gerçekleştirilmesi	32
3.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi.....	32
3.4.4.1. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi	32
3.4.4.2. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Cu(II) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	33
3.4.4.3. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine EDTA Varlığının Etkisi	33
3.4.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi	34
3.4.5. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması İşlemi.....	34
3.4.5.1. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması ve Reaksiyonun Durdurulması.....	34
3.4.5.2. Reaksiyon Süresinin İncelenmesi.....	35
3.4.5.3. pH Etkisi	35
3.4.5.4. Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi	36
3.4.5.5. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi.....	36
3.4.5.6. K ₂ S ₂ O ₈ Konsantrasyonu Etkisi.....	37
3.4.5.7. Fenton Sonrası Kalan TNT'nin HPLC ile Belirlenmesi	37
3.4.5.8. Sulu Çözeltiye Uygulanabilirlik.....	37
3.4.5.9. Toprak Örneğinden Ekstrakte Edilen TNT'ye Uygulanabilirlik.....	38
4. BULGULAR.....	39
4. 1. TNT İÇİN GELİŞTİRİLEN MODİFİYE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN	39
4.1.1. Setil Piridinyum Klorür Varlığının Etkisi	39
4.1.2. Sürenin Belirlenmesi	39
4.1.3. NaOH Konsantrasyonunun Belirlenmesi	40
4.1.4. TNT Tayini için Geliştirilen Modifiye Yöntemin Uygulanması.....	41
4.1.5. Toprak ve Sulu Ortamlarda Bulunabilecek Olası Basit İyonların Girişim Etkisinin İncelenmesi.....	42
4.2. TNT'NİN KROMATOĞRAFİK TAYİNİ.....	42
4.3. TNT'NİN FE(II)-EDTA VE FE(III)-EDTA KATALİZLİ UV BOZUNDURMA İŞLEMİ.....	44
4.3.1. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi.....	45
4.3.2. TNT'nin Demir Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi	45

4.3.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi.....	46
4.3.4. Toprak Ekstraktındaki TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi	48
4.3.5. TNT'nin Metal Katalizli UV Bozundurma İşleminin Fe(III)-EDTA Kompleksi Varlığında Gerçekleştirilmesi	49
4.4. TNT'NİN BAKIR KATALİZLİ UV BOZUNDURMA İŞLEMİ	50
4.4.1. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi	50
4.4.2. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Cu(II) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	51
4.4.3. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine EDTA Varlığının Etkisi	52
4.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi.....	53
4.5. TNT'NİN FENTON/FENTON BENZERİ PROSES İLE BOZUNDURULMASI İŞLEMİ.....	55
4.5.1. TNT'nin Fenton/Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması ve Reaksiyonun Durdurulması	55
4.5.2. Reaksiyon Süresinin İncelenmesi.....	56
4.5.3. pH Etkisi	57
4.5.4. Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi	58
4.5.5. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	60
4.5.6. K ₂ S ₂ O ₈ Konsantrasyonunun Etkisi	61
4.5.7. Sulu Çözeltiye Uygulanabilirlik	63
4.5.8. Toprak Ekstraktından Ekstrakte Edilen TNT'ye Uygulanabilirlik.....	65
4.5.6. İstatistiksel Analizler	65
4.5.6.1. Fenton Reaksiyonu Optimizasyonu ve Modellemesi.....	65
4.5.6.2. Fenton Benzeri Reaksiyonun Optimizasyonu ve Modellemesi	69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Bazı nitro aromatik patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapıları.....	5
Şekil 2.2: Toluenin nitrolonmasına ait reaksiyonların şematik gösterimi (Oklar üzerindeki sayılar kcal mol ⁻¹ biriminden reaksiyon ısılarını göstermektedir).....	10
Şekil 2.3: Fenton benzeri prosesler ile TNT'nin oksidasyon prosesinin şematik gösterimi.	14
Şekil 2.4: TNT ile alkali hidroksit arasındaki reaksiyon sonucu Meisenheimer anyonunun oluşumunun şematik gösterimi.	19
Şekil 4.1: Modifiye edilen spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen Meisenheimer anyonunun kararlılığı.....	40
Şekil 4.2: Asetonitril ile hazırlanmış TNT çözeltisinin farklı konsantrasyonlara uygulanan modifiye edilmiş yöntem sonrası elde edilen spektrum (a: 8,75 µM, b: 17,50 µM, c: 26,25 µM, d: 35,0 µM, e: 52,50 µM, f: 87,50 µM) ve kalibrasyon grafiği ($A = 1,3 \times 10^4 C - 0,0401$; $R^2 = 0,9936$; A: Absorbans ve C: Molar konsantrasyon).....	41
Şekil 4.3: Su ile hazırlanmış TNT çözeltisinin farklı konsantrasyonlara uygulanan modifiye edilmiş yöntem sonrası elde edilen spektrum (a: 8,80 µM, b: 17,60 µM, c: 35,20 µM, d: 52,80 µM, e: 70,40 µM, f: 88,00 µM,) ve kalibrasyon grafiği ($A = 1,4 \times 10^4 C - 0,0146$; $R^2 = 0,9883$; A: Absorbans ve C: Molar konsantrasyon).....	41
Şekil 4.4: Asetonitril ile hazırlanan TNT çözeltisinin HPLC ile elde edilen kromatogramı (a: 14,0 µM, b: 35,0 µM, c: 70,0 µM, d: 105,0 µM, e: 140,0 µM) ve lineer kalibrasyon grafiği ($y = 2,0 \times 10^{10} x - 1,8 \times 10^4$; $R^2 = 0,9999$; y: Pik alanı ve x: Molar konsantrasyon).....	43
Şekil 4.5: Su ile hazırlanan TNT çözeltisinin HPLC ile elde edilen kromatogramı (a: 9,0 µM, b: 18,0 µM, c: 36,0 µM, d: 72,0 µM, e: 108,0 µM) ve lineer kalibrasyon grafiği ($y = 2,0 \times 10^{10} x + 4,6 \times 10^4$; $R^2 = 0,9972$; y: Pik alanı ve x: Molar konsantrasyon).....	43
Şekil 4.6: Farklı sürelerde UV lamba altında bozundurma sonrası kalan TNT için uygulanan yöntem ile elde edilen spektrum (a: UV ışınmasına maruz bırakılmamış örnek, b: 5,0 dk c:15,0 dk, d: 30,0 dk, e: 60,0 dk, f: 75,0 dk, g: 90,0 dk süresince UV ışınına maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT için elde edilen spektrumlar).....	44
Şekil 4.7: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen bozunması (%) (pH 7,0, 30,0 dk 365 nm dalgaboylu UV ışımaya maruz bırakılma durumunda).	46

- Şekil 4.8:** $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işlemi sonrası geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplanan zamana bağlı % bozunma değerleri (pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM).....47
- Şekil 4.9:** Zamana bağlı olarak Fe(II)-EDTA katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[\text{TNT}]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM; $\text{LnC} = -0,0007t - 9,284$; $R^2 = 0,9755$).....47
- Şekil 4.10:** Zamana bağlı olarak Fe(II)-EDTA katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı HPLC ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[\text{TNT}]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM; $\text{Ln C} = -0,0011t - 8,7441$; $R^2 = 0,9620$).....48
- Şekil 4.11:** Toprak örneğinden ekstrakte edilen $7,5 \times 10^{-5}$ M TNT çözeltisinin UV lamba ile bozundurulmadan önce (a) ve bozundurulduktan sonra (b) elde edilen kromotogramı (pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM, TNT için $R_t = 9,4$ dk). 49
- Şekil 4.12:** $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için iki farklı oksidasyon basamağındaki demir tuzlarının farklı konsantrasyonları varlığında yapılan UV bozundurma işlemi sonrası elde edilen % Bozunma değerleri (pH 7,0, 30 dk UV ışıma). 50
- Şekil 4.13:** $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Cu(II) katalizli UV bozundurma işleminin Cu(II) konsantrasyonuna bağlı değişimi (pH 3,0, 30 dk UV ışıması). 52
- Şekil 4.14:** $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT'nin Cu(II) katalizörlüğünde UV bozundurma işlemi sonrası geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile elde edilen zamana bağlı % bozunmanın değişimi ($[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ mM, pH=3,0). 53
- Şekil 4.15:** Zamana bağlı olarak Cu(II) katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[\text{TNT}]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 3,0, $[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ mM; $\text{Ln C} = -0,0014t - 9,1294$; $R^2 = 0,9939$). 54
- Şekil 4.16:** Zamana bağlı olarak Cu(II) katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı HPLC ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[\text{TNT}]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 3,0, $[\text{Cu}^{2+}] = 6,0$ mM; $\text{LnC} = -0,0018t - 8,7457$; $R^2 = 0,9877$).....54
- Şekil 4.17:** $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton reaksiyonunu durdurduktan sonra zamana bağlı olarak görülen değişim (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75$ mM). 55
- Şekil 4.18:** $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton benzeri reaksiyonu durdurduktan sonra zamana bağlı olarak görülen değişim (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,75$ mM). 56
- Şekil 4.19:** $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton reaksiyonu sonucu zamana bağlı olarak elde edilen % Bozunma oranları (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75$ mM). 57

- Şekil 4.20:** $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton benzeri reaksiyon sonucu zamana bağlı olarak elde edilen % Bozunma oranları (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,75$ mM). 57
- Şekil 4.21:** pH'ya bağlı olarak sadece Fe(II)-EDTA varlığında geliştirilen yöntem ile % Bozunma oranları ($[\text{TNT}]_0 = 1,1 \times 10^{-4}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM). 58
- Şekil 4.22:** pH 6,0 ortamında Fenton prosesi ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin % Bozunmasının Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağımlılığı ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0$ mM). 59
- Şekil 4.23:** pH 6,0 ortamında persülfat ile Fenton benzeri reaksiyonla $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin % Bozunmasının Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağımlılığı ($[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0$ mM). 60
- Şekil 4.24:** pH 6,0 ortamında Fenton prosesi ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT % Bozunmasının H_2O_2 konsantrasyonuna bağımlılığı ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM). 61
- Şekil 4.25:** pH 6,0 ortamında Fenton benzeri proses ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT'ye uygulanan yöntem sonrası elde edilen spektrum: (a) TNT ile birlikte sadece $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, (b) sadece TNT olması durumunda, (c) TNT ile birlikte sadece Fe(II)-EDTA, (d) TNT ile birlikte Fe(II)-EDTA- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ olması durumu ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0$ mM). 62
- Şekil 4.26:** pH 6,0 ortamında Fenton benzeri proses ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT % bozunmasının $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonuna bağımlılığı ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 3,0$ mM). 62
- Şekil 4.27:** Fenton prosesine çözücü etkisinin incelenmesi amacıyla farklı çözücüler varlığında Fenton prosesine maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için, modifiye spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen spektrumlar: (a) aseton varlığında, (c) asetonitril varlığında (d) etanol varlığında ve (b) herhangi bir organik çözücü içermeyen ve Fenton prosesine maruz bırakılmamış sulu TNT çözeltisi için elde edilen spektrum ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0$ mM). 63
- Şekil 4.28:** Fenton benzeri prosesi ile TNT bozundurulması üzerine çözücü etkisinin incelenmesi amacıyla farklı çözücüler varlığında Fenton benzeri prosese maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için, modifiye spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen spektrumlar: (a) herhangi bir organik çözücü içermeyen ve Fenton prosesine maruz bırakılmamış sulu TNT çözeltisi için elde edilen spektrum (b) aseton varlığında, (c) asetonitril varlığında, (d) organik çözücü içermeyen, (e) etanol varlığında ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0$ mM). 64
- Şekil 4.29:** Fenton reaksiyonu ile TNT bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA konsantrasyonu-reaksiyon süresi (a), H_2O_2 konsantrasyonu-reaksiyon süresi (b) ve Fe(II)-EDTA konsantrasyonu- H_2O_2 konsantrasyonu (c) etkisi. 68
- Şekil 4.30:** Fenton reaksiyonu ile TNT bozundurulması kapsamında incelenen parametrelere bağlı olarak elde edilen optimum koşullar. 69
- Şekil 4.31:** Fenton benzeri reaksiyon ile TNT bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu-reaksiyon süresi (a), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonu-

reaksiyon süresi (b) ve Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu- $K_2S_2O_8$
konsantrasyonu (c) etkisi.....72

Şekil 4.32: Fenton benzeri reaksiyon ile TNT bozundurulması kapsamında incelenen
parametrelere bağlı olarak elde edilen optimum koşullar. 72



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Modifiye edilen yöntemde yüzey aktif maddenin etkisi ($[\text{NaOH}] = 0,30 \text{ M}$, $[\text{TNT}]_{\text{Org.Faz}} = 54,0 \mu\text{M}$).....	39
Tablo 4.2: Modifiye edilen yöntemde Meisenheimer anyonunun oluşumu üzerine NaOH etkisi ($[\text{TNT}]_{\text{Org.Faz}} = 27,0 \mu\text{M}$)	40
Tablo 4.3: Toprak olasılıkla bulunabilecek basit iyonların varlığında modifiye edilen yöntem ile TNT tayininde görülen % hatalar.	42
Tablo 4.4: Standart TNT çözeltisi için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri	44
Tablo 4.5: $1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işleminin pH'ya bağımlılığı ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40 \text{ mM}$, 15 dk UV ışıma).....	45
Tablo 4.6: Toprak ekstraktından TNT'nin geri kazanılması sonucu hesaplanan % geri kazanım değerleri.	48
Tablo 4.7: Toprak ekstraktına uygulanan her iki yöntem ile hesaplanan % Bozunma oranları ($N = 5$ olmak üzere sonuçlar $\bar{x} \pm ts\sqrt{N}$ formülü kullanılarak hesaplandı).....	49
Tablo 4.8: $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT çözeltisinin iki farklı oksidasyon basamağında demir tuzları kullanılarak yapılan UV bozundurma işlemi sonrası elde edilen % Bozunma oranları ($\text{pH } 7,0$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = [\text{EDTA}] = 0,40 \text{ mM}$).....	50
Tablo 4.9: TNT'nin Cu(II) katalizli UV Bozundurulması işlemi üzerine pH etkisi ($1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT, $[\text{Cu(II)}] = 16,0 \text{ mM}$, 30 dk UV ışıması).....	51
Tablo 4.10: $1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT çözeltisinin Cu(II) katalizli UV bozundurma işlemi üzerine EDTA varlığının etkisi ($[\text{Cu(II)}] = 6,0 \text{ mM}$, 30 dk UV ışıması).	52
Tablo 4.11: Su ile hazırlanmış $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT çözeltisine geliştirilen Fenton ve Fenton benzeri proseslerin uygulanması sonrası elde edilen % Bozunma değerleri ($N = 5$ olmak üzere sonuçlar $\bar{x} \pm ts\sqrt{N}$ formülü ile hesaplandı).....	64
Tablo 4.12: Toprak ekstraktından TNT'nin geri kazanılması sonucu hesaplanan % geri kazanım değerleri.	65
Tablo 4.13: Toprak ekstraktından geri kazanılan $1,1 \times 10^{-4} \text{ M}$ TNT' ye uygulanan yöntem sonrası elde edilen % Bozunma değerleri ($N = 5$ olmak üzere sonuçlar $\bar{x} \pm ts\sqrt{N}$ formülü ile hesaplandı).	65
Tablo 4.14: Fenton reaksiyonu optimizasyonu için FCCD bağımsız faktörleri ve % Bozunma değerleri.....	66

Tablo 4.15: Fenton reaksiyonu için gerçekleştirilen varyans analizi (ANOVA).	67
Tablo 4.16: Fenton benzeri reaksiyonun optimizasyonu için FCCD bağımsız faktörleri ve % Bozunma değerleri.	70
Tablo 4.17: Potasyum persülfat ile yapılan Fenton benzeri reaksiyon için gerçekleştirilen varyans analizi (ANOVA)	71



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
•OH	: Hidroksil radikali
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
K ₂ S ₂ O ₈	: Potasyum persülfat
KMnO ₄	: Potasyum permanganat
O ₃	: Ozon
SO ₄ • ⁻	: Sülfat radikali

Kısaltmalar	Açıklama
AOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
CE	: Kapiler Elektroforez
DNT	:2,4-Dinitrotoluen
ECD	: Elektron Yakalama Dedektörü
EDDS	: Etilendiamin-N,N'-disüksinik asit
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
GC	: Gaz Kromatografisi
HNB	:Hekzanitrobenzen
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LOD	: Tespit Limiti
LOQ	: Ölçüm Limiti
MS	: Kütle Spektrometresi
NPD	: Azot- Fosfor Dedektörü
TNB	:1,3,5-Trinitrobenzen
TNT	: 2,4,6-Trinitrotoluen
USEPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole

ÖZET

[NİTRO-ENERJETİK MADDELERİN VE OKSİDATİF BOZUNMA ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU İÇİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER GELİŞTİRİLMESİ]

[DOKTORA TEZİ]

[Seda UZUNBOY]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[Kimya Anabilim Dalı]

[Danışman : Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ]

[Nitro aromatik bileşikler yapılarında en az bir tane nitro ($-\text{NO}_2$) grubu içeren aromatik halkalı bileşikler olup, kimya endüstrisinde ilaç sanayinden patlayıcı sanayine kadar geniş yelpazede kullanım alanı bulmuştur. Yapılarındaki nitro grubunun artmasıyla toksik ve patlayıcı etkilerinin de arttığı bilinen bir gerçektir. Nitro aromatik bileşiklerin patlayıcı olarak kullanılması çok eski zamanlara dayanmaktadır, özellikle I. Dünya Savaşı'ndan bu yana aktif olarak kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan bilinen en eski patlayıcı da 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)'dir. Nitro aromatik bileşiklerin bu amaçla yaygın kullanımının sonucunda da toprak ve yer altı sularında neden oldukları çevresel kirlilik kaçınılmaz olmuştur. Her ne kadar eser miktarda da olsa toprak ve yer altı sularında bulunan bu patlayıcı madde kalıntıları çeşitli yollarla insanlarla da temas edebilmekte bu noktada çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle bu çeşit patlayıcı maddelerin uzaklaştırılması ya da bozundurulması çevresel açıdan olduğu kadar toplum sağlığı açısından da oldukça önemlidir.

Patlayıcı maddelerin uzaklaştırılması için katı yüzeyde adsorpsiyon yöntemi kullanılabilir. Bu beraber daha yaygın olarak kullanılan ve etkili olan yol ileri oksidasyon prosesleridir. Bu proseslerin başında da Fenton reaksiyonu gelmektedir. Fenton reaksiyonu Fe(II) iyonları varlığında H_2O_2 'nin dekompozisyonuna dayanan bir reaksiyon olup reaksiyon esnasında oldukça reaktif bir radikal tür olan hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretilir. Bu radikal yüksek bir

redüksiyon potansiyeline sahip olup, seçici olmaksızın biyolojik olarak parçalanmaya dirençli pek çok organik bileşiğin bozundurulması çalışmalarında kullanılır. Diğer yandan sülfat radikalleri, hidroksil radikalleri kadar yüksek bir redüksiyon potansiyeline sahiptir ve peroksodisülfat (persülfat), peroksomonosülfat gibi maliyeti düşük, elde edilmesi kolay öncü maddelerden elde edilir. Sözü edilen bu öncü maddelerin saklanması H_2O_2 'ye göre daha kolaydır. Bu nedenle Fenton benzeri yöntemler ile üretilen sülfat radikallerinin klasik Fenton reaksiyonuyla üretilen hidroksil radikallerine alternatif olarak kullanılması oldukça yaygınlaşmış ve nitro-aromatik patlayıcılar da dahil olmak üzere çeşitli dirençli organik bileşiklerin sülfat radikalleri ile bozundurulmasına dayanan çalışmalar son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır. Sülfat radikallerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan madde persülfat olup persülfatın ısı, UV ışıması, geçiş metalleri, ultrasonik etki gibi faktörler ile aktive edilmesiyle sülfat radikalleri üretilmektedir. Patlayıcı maddelerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon ve radikalik türlerin üretimine dayanan proseslerden farklı olarak, yararlanılan bir diğer yöntem de UV ışımasının çeşitli kombinasyonlarının kullanılmasıdır. Özellikle geçiş metallerinin, UV ışıması ile sağlanan fotoredoksu sonucu organik kirleticinin oksidatif bozunmasının gerçekleşebilmektedir.

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında bahsi geçen bu yöntemler kullanılarak günümüzde halen yaygın kullanım alanı bulan bir patlayıcı madde olan TNT'nin bozundurulması sağlandı. TNT bozunması, bozundurma işlemi öncesinde ve sonrasında reaksiyon ortamındaki TNT miktarının spektrofotometrik olarak tayini ile takip edildi. Literatürde var olan pek çok TNT bozundurma çalışmalarında, işlem sonrası kalan TNT konsantrasyonunun HPLC, GC, GC-MS gibi ayırma, türevlendirme vb. pek çok ön işleme ihtiyaç duyulan yüksek maliyetli enstrumantal yöntemlerle tayin edildiği bilinen bir gerçektir. Bu çalışmada ise her laboratuvarla kolaylıkla bulunabilen UV-görünür alan spektrofotometresinin kullanımı yadsınamaz bir avantajdır. Yapılan tez çalışmasında TNT'nin oksidatif bozundurulması için üç farklı yöntemden yararlanıldı. Bu yöntemlerden ilki klasik Fenton prosesi olup $Fe(II)$ -EDTA ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon sonucunda $\bullet OH$ oluşturulmasına dayanmaktadır. İkinci yöntemde ise yine Fenton benzeri bir proses ile $Fe(II)$ -EDTA kompleksinin $K_2S_2O_8$ ile reaksiyonundan elde edilen sülfat esaslı radikalik türlerden yararlanıldı. Son yöntem ise $Fe(II)$ -EDTA, $Fe(III)$ -EDTA ve $Cu(II)$ katalizli UV oksidasyonudur. Önerilen tüm yöntemler için en etkin parametrelerin belirlenmesi çalışmaları öncelikle, analitik yöntemlerde yaygın olarak kullanılan ve bir tek parametre değiştirilirken diğerlerinin sabit tutulduğu yaklaşıma uygun olarak gerçekleştirildi. Ardından radikalik türlerin üretimine dayanan bozundurma yöntemleri için reaksiyon koşullarının optimizasyonunda, parametrelerin tümünü bir arada inceleyerek, istatistiksel yöntemler yardımıyla modelleyen, bir yaklaşım olan Yüz Merkezli Kompozit Tasarım (FCDD) programı kullanıldı. Deneysel çalışmaların sonucunda, TNT'nin bozundurulmasında Fenton prosesi ve Fenton benzeri proseslerin UV fotodegradasyonuna oranla daha hızlı parçalanma sağladığı belirlendi. Radikalik türlerin üretildiği Fenton esaslı yöntemlerde TNT'nin yüksek oranda dekompoze olması için 10 dakika yeterli olurken, UV fotodegradasyon çalışmasında bu oranda bir bozundurulma ancak 30 dakikada gerçekleşti. Metal katalizli UV fotodegradasyon işlemi ile $Fe(II)$ -EDTA, $Fe(III)$ -EDTA ve $Cu(II)$ 'nin ayrı ayrı kullanıldığı en uygun şartlarda TNT'nin %80'e yakın bozunması sağlandı. Hidroksil radikallerinin üretildiği Fenton prosesi kullanıldığında yine yaklaşık %80'lik bir bozunma sağlanırken, Fenton benzeri prosedür kullanılarak sülfat esaslı radikallerin üretildiği durumda ise önerilen çalışmada uygulanan klasik Fenton prosesine oranla daha yüksek $Fe(II)$ -EDTA konsantrasyonlarında ancak %80 oranında bozunma gerçekleşti. Önerilen yöntem toprak örneğinden ekstrakte edilen TNT'ye uygulandı. Bu amaçla toprak örneği uygun miktarda patlayıcı madde ile kirletildi ve ardından örnekteki TNT ekstrakte edilerek elde edilen

ekstrakta geliştirilen yöntemler uygulandı. Ayrıca referans yöntem olarak, patlayıcıların tayini için USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından da önerilen HPLC metodu kullanıldı ve birbiriyle tutarlı sonuçlar elde edildi. |

Ağustos 2021, |107| sayfa.

Anahtar kelimeler: |Enerjetik malzemeler, Oksidatif bozunma, Fenton prosesi, 2,4,6-Trinitrotoluen, Hidroksil radikali, Sülfat radikali|



SUMMARY

[DEVELOPMENT OF SPECTROSCOPIC METHODS FOR THE CHARACTERIZATION OF NITRO-ENERGETIC MATERIALS AND THEIR DEGRADATION PRODUCT]

[Ph.D. THESIS]

[Seda UZUNBOY]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemistry]

Supervisor : [Prof. Dr.] [Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ]

[Nitro aromatic compounds are aromatic ring compounds containing at least one nitro (-NO₂) group in their structure, and they have found a wide range of use in the chemical industry, from the pharmaceutical industry to the explosive industry. It is a known fact that with the increase of the nitro group in their structure, their toxic and explosive effects increase. The use of nitro aromatic compounds as explosives dates back to ancient times, especially since World War I, it has been actively used. The oldest known explosive used for this purpose is 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). As a result of the widespread use of nitro-aromatic compounds for this purpose, the environmental pollution they cause in soil and groundwater has become inevitable. Although in trace amounts, these explosive material residues found in soil and underground waters can come into contact with people in various ways, and at this point, they can cause various health problems. For this reason, the removal or decomposition of such explosive materials is very important in terms of public health as well as the environment.

As a result of the widespread use of nitro-aromatic compounds for this purpose, the environmental pollution they cause in soil and groundwater has become inevitable. Although in trace amounts, these explosive material residues found in soil and underground waters can

come into contact with people in various ways, and at this point, they can cause various health problems. For this reason, the removal or decomposition of such explosive materials is very important in terms of public health as well as the environment. Although the adsorption method on the solid surface can also be used for the removal of explosive materials, the more widely used and effective method is advanced oxidation processes. At the beginning of these processes is the Fenton reaction. The Fenton reaction is a reaction based on the decomposition of H_2O_2 in the presence of Fe(II) ions, and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), a highly reactive radical species, are produced during the reaction. This radical has a high reduction potential and is non-selectively used in the degradation of many organic compounds that are resistant to biodegradation.

On the other hand, sulfate radicals have as high a reduction potential as hydroxyl radicals and are obtained from low-cost, easy-to-obtain precursors such as peroxodisulphate (persulfate), peroxomonosulphate. These precursors are easier to store than H_2O_2 . For this reason, the use of sulfate radicals produced by Fenton-like methods as an alternative to hydroxyl radicals produced by the classical Fenton reaction has become quite widespread, and studies based on the degradation of various resistant organic compounds, including nitro-aromatic explosives, with sulfate radicals have gained great momentum in recent years. The most commonly used substance in the production of sulfate radicals is persulfate, and sulfate radicals are produced by activating persulphate by factors such as heat, UV radiation, transition metals, and ultrasonic effect. Unlike processes based on adsorption and generation of radical species for the removal of explosives, another method utilized is the use of various combinations of UV radiation. Oxidative degradation of organic pollutants can occur as a result of photoredox of transition metals, especially by UV irradiation.

In the scope of the thesis study, by using these methods, TNT, which is an explosive substance that is still widely used today, has been decomposed. TNT degradation was followed by spectrophotometric determination of the amount of TNT in the reaction medium before and after the degradation process. It is a known fact that in many TNT degradation studies in the literature, the remaining TNT concentration after processing is determined by high cost instrumental methods such as HPLC, GC GC-MS, which require many pretreatments such as separation, derivatisation, etc. In this study, the use of the UV-Visible Spectrophotometer, which can be easily found in every laboratory, is an undeniable advantage. In the thesis study, three different methods were used for the oxidative degradation of TNT. The first of these, methods is the classical Fenton process, which is based on the formation of $\bullet\text{OH}$ as a result of the reaction between Fe(II)-EDTA and H_2O_2 . In the second method, sulfate-based radical species obtained from the reaction of Fe(II)-EDTA with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ with a Fenton-like process were used. The last tested method is metal-catalyzed UV oxidation using Fe(II)-EDTA , Fe(III)-EDTA and Cu(II) ions. The determination of the most effective parameters for all the proposed methods was primarily carried out in accordance with the approach commonly used in analytical methods, in which one parameter is changed while the others are kept constant. Then, the Face Centered Composite Design (FCDD) program, which is an approach that analyzes all the parameters together and models them with the help of statistical methods, was used in the optimization of the reaction conditions for the decomposition methods based on the production of radicalic species. As a result of the experimental studies, it was determined that the Fenton process and Fenton-like processes provided faster degradation than UV photodegradation in the degradation of TNT. In Fenton-based methods, 10 minutes was sufficient for TNT to decompose at a high rate, whereas in the UV photodegradation study, such a degradation took place only in 30 minutes. With the

metal-catalyzed UV photodegradation process, nearly 80% of TNT was degraded under optimum conditions when all Fe(II)-EDTA and Fe(III)-EDTA and Cu(II) were used separately. When the Fenton process, in which hydroxyl radicals are produced, is used, approximately 80% degradation is achieved, while in the case where sulfate-based radicals are produced using the Fenton-like procedure, only 80% degradation was achieved at higher Fe(II)-EDTA concentrations compared to the classical Fenton process applied in the proposed study. The proposed method was applied to TNT extracted from soil sample. For this purpose, the soil sample was contaminated with an appropriate amount of explosive material, and then the developed methods were applied to the extract obtained by extracting TNT from the sample. In addition, consistent results were obtained by using the HPLC method recommended by USEPA (United States Environmental Protection Agency) for the determination of explosives as a reference method. |

August 2021, [107] pages.

Keywords: [Energetic material, Oxidative degradation, Fenton process, 2,4,6-Trinitrotoluene, Hydroxyl radical, Sulfate radical]

1. GİRİŞ

Aromatik bileşiklerin nitro türevleri patlayıcı olarak pratik açıdan oldukça önem taşır. Genellikle bu nitro bileşiklerin, bir benzen halkasına bağlı en az iki nitro grubundan dolayı patlayıcı özelliklere sahip olduğu kabul edilir. İlk olarak 1887 yılında Berthelot bir nitro grubunun varlığının dahi aromatik bileşiğin termal ayrışmasını kolaylaştırmak için yeterli olduğunu bildirmiştir. Daha sonra nitro bileşiklerinin termal bozunmasının sıcaklıklarını inceleyen bilim insanları tarafından bu bilgi doğrulanmıştır (Urbanski, 1961). Patlayıcı maddeler, özellikle benzen ve toluen bazlı nitroaromatik bileşikler içerir. Bu madde sınıfının muhtemelen en iyi bilinen temsilcisi yirminci yüzyılın başından beri çoğu askeri patlayıcıda ana bileşen olarak kullanılan 2,4,6-trinitrotoluendir (TNT). Patlayıcı karışımlar genellikle patlayıcı kuvvetini sağlayan ilave nitroaromatik bileşenler içerir. Bunlar esas olarak dinitrotoluenler ve poli-nitratlanmış benzenlerdir (Bader ve diğ., 2016).

Patlayıcıların çoğunun toksik olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle, yalnızca mühimmat işçileri ve bunlarla ilgilenen askeri personel için sağlık tehlikesi oluşturmazlar, aynı zamanda genel bir çevre sorunu oluştururlar. Eski patlayıcıların ve mühimmatların imhasının her zaman çevre açısından kabul edilebilir bir şekilde gerçekleştirilmediği bilinmektedir. Eskiden patlayıcı ve mühimmatın toprağa gömüldüğü, patlayıcı ve mühimmat üretiminden kaynaklanan patlayıcı içeren atık suların nehirlerle ve derelere boşaltıldığı da bilinmektedir. Bu nedenle şüpheli alanlarda patlayıcı kontaminasyonunun boyutunu değerlendirmek için, patlayıcıları ve bunların yeraltı sularında ve topraktaki bozunma ürünlerini tespit etmek ve tanımlamak oldukça önemli bir gereksinimdir (Yinon, 2002).

Patlayıcı maddeler kararsız olup ortamdaki güneş ışığı, toprak mikroflorası ve diğer bitki türleri tarafından metabolitlerine dönüştürülebilirler. Çoğu suda zayıf-orta çözünür olduğundan da yer altı toprağından geçerek yeraltı suyu kirlenmesine neden olabilir. Ayrıca suda yaşayan organizmalar, solucanlar ve yerli toprak mikroorganizmaları için de zararlı olduğu bildirilmiştir. Patlayıcıların akıbeti ve bunların varlığıyla ilişkili riskleri öngörebilmek adına bu kimyasalların zehirsizleştirilmesini/iyileştirilmesini sağlayan analitik tekniklerin varlığı oldukça önemlidir (Halasz ve diğ., 2002).

TNT'nin bozundurulması için aktif karbonla sorpsiyon ya da katalitik sorpsiyon gibi fizikokimyasal ya da çeşitli mikrobiyal yöntemler geliştirilmiştir. Mikrobiyal bozunma biyolojik bir iyileştirme prosesidir. Mikrobiyal bozunma önemli bir bozunma prosesi olmakla birlikte kirleticilerin daha az zararlı, biyolojik olarak bozunabilir bileşiklere dönüştürülmesi veya bunların tam mineralizasyonuna yol açarak bozunması için radikal üretimine bağlı ileri oksidasyon prosesleri (AOP) yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Ayoub ve diğ., 2010).

İleri oksidasyon prosesleri dirençli organik kirleticilerle kirlenmiş atık suların iyileştirilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler, hedef bileşikler mineralleştirme olasılıkları nedeniyle ilgi görmüştür. Bu yöntemler arasında Fenton prosesi mevcut en eski ve güçlü oksidasyon proseslerinden olup toprak ve sulardaki çeşitli patlayıcı mühimmat kalıntılarını yok etmek için kullanılabilir (Zoh ve Stenstrom, 2002; Liou ve diğ., 2003). Fenton oksidasyonu Fe(II) iyonları tarafından hidrojen peroksitin (H_2O_2) katalitik dekompozisyonunu içeren etkili bir ileri oksidasyon prosesidir (Bello ve diğ., 2019). Ayrıca dirençli bileşiklerin bozunması için hidrojen peroksidin fotodekompozisyonu (H_2O_2 /UV), ozon fotolizi (O_3 /UV), yarı-iletkenler ile fotokataliz (TiO_2 /UV) ve geçiş metal komplekslerinin fotoredoksundan yararlanılarak gerçekleştirilen fotokimyasal bozunma yöntemleri gibi UV kaynağı ile koordine edilmiş çeşitli ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiştir (Ciesla ve diğ., 2004). Kullanılan bir diğer oksidasyon prosesi ise sülfat radikalinin kullanımına dayanan Fenton benzeri oksidasyondur. Sülfat anyon radikalinin potansiyeli 2,60 V olup, çeşitli organik bileşiklere karşı oldukça reaktiftir (Oh ve diğ., 2011).

Patlayıcıların ve bozunma ürünlerinin hücreler ve dokular üzerinde oldukça büyük hasarlara neden olabilecekleri bilinmektedir. Bu nedenle, patlayıcıların ve bunların bozunma ürünlerinin toprakta ve yer altı sularında düşük çevresel konsantrasyon düzeyinde kesin olarak tanımlanması ve miktarının belirlenmesi önemlidir (Bečanová ve diğ., 2010). Topraktaki patlayıcıların ayrışmaları gerçekleşmeden ve yeraltı suyuna sızmadan önce belirlenmesi için hızlı bir tarama gereklidir (Yinon, 2002). Patlayıcıların analizi için ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından önerilen ve en yaygın kullanılan yöntem UV dedektörlü HPLC'dir (Bečanová ve diğ., 2010).

Çevresel faktörler enerjetik maddeleri deformasyona uğratarak, istenmeyen zamanlarda infilak etmelerine neden olabilir. Deformasyon sonucunda enerjetik maddenin yoğunluk

derecesi, ateşleme ve patlama performansı, duyarlılık, güvenlik gibi özelliklerinde değişim gözlenir.

Tüm bunlar göz önüne alındığında patlayıcı maddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile bozundurulması ve açığa çıkan ara ürünlerin analizi çevresel açıdan önemli bir ihtiyaçtır. Bu alanda yapılan çalışmalar genel olarak gelişmiş enstrümantal yöntemlere dayanmakta olup, oldukça pahalı ekipman ve deneyimli operatörlere ihtiyaç duyulur. Bu anlamda yapılacak spektroskopik çalışmalar ile yalnızca bu ihtiyacın ortadan kaldırılması sağlanmayıp her laboratuvarında kullanılabilecek basit ve ucuz analitik yöntemlerin geliştirilmesi de hedeflenmektedir. Bu anlamda, cihazların kolaylıkla bulunabilmesi, çok özel uzmanlara gerek duyulmaması ve ucuz olması gibi sebepler spektrofotometrik çalışmaların ortak avantajları arasındadır.

Bu kapsamda UV bozundurma, Fenton prosesi ve Fenton benzeri proses olmak üzere farklı yollarla TNT bozundurulma çalışmaları yapıp, spektrofotometrik olarak bozunma oranları hesaplandı. Böylelikle pahalı enstrümantal yöntemlere ihtiyaç duymaksızın çevresel temizliğin takibine fayda sağlayan bir proses geliştirildi.]

2. GENEL KISIMLAR

Patlayıcılar, hızlı bir bozunma ile daha stabil ara ürünler oluştururken yüksek ısı açığa çıkaran ve ısı ya da çevredeki gazların etkisiyle basınç meydana getirebilen maddelerdir. Patlayıcı bir maddenin büyük bir basınç sonucunda daha kararlı maddelere dönüşmesi **patlama** olarak bilinir. Bu olay genellikle yüksek ses ve şiddetli bir ısı yayılması şeklindedir.

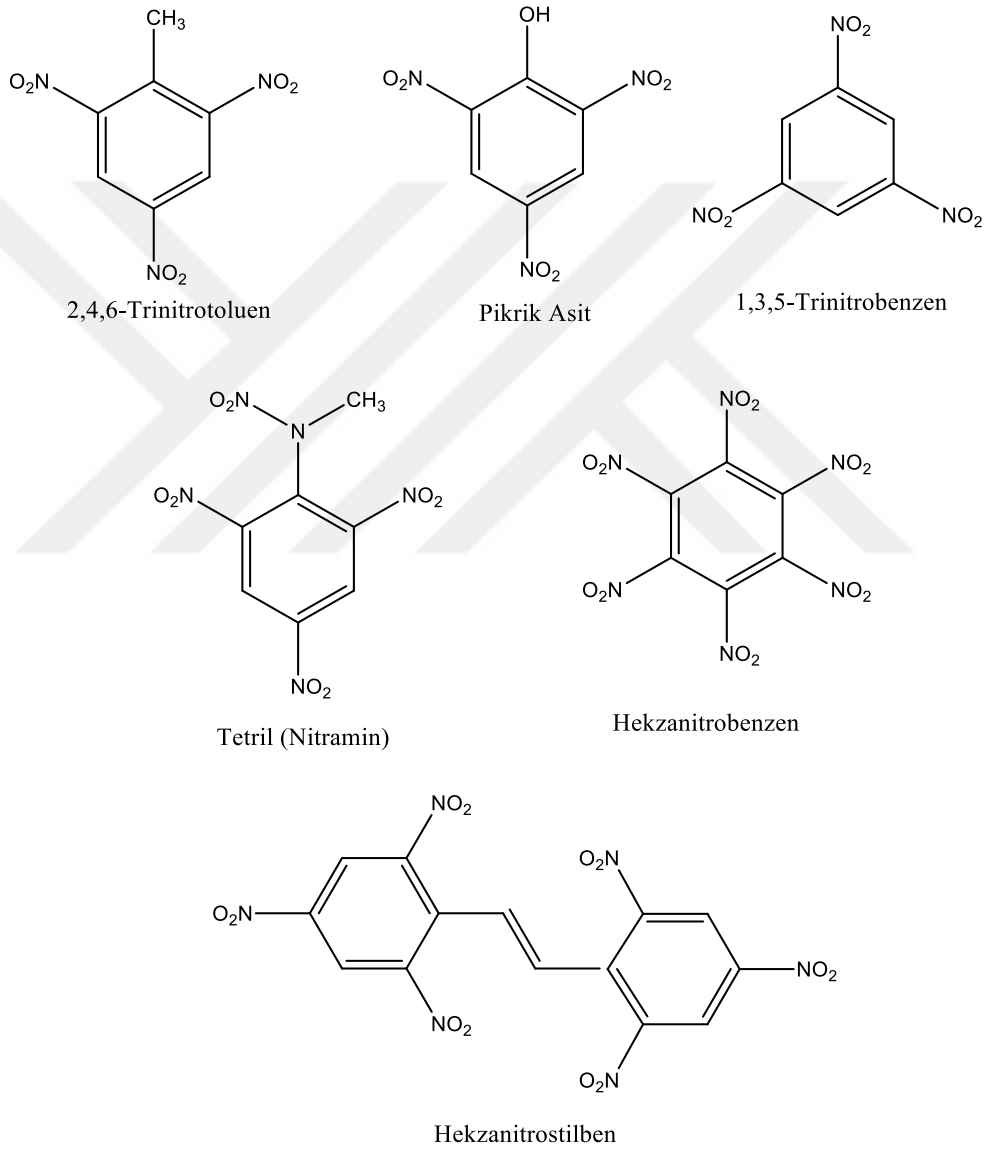
Kurşun veya roket gibi bir katı cismin kontrollü tahrikini sağlayan maddeler **itici** olarak adlandırılırken, hızlı bir şekilde yanma ve kendiliğinden tutuşabilme özelliğine sahip olan maddeler **düşük patlayıcı** olarak bilinir. Düşük patlayıcılar büyük miktarda gaz ve yüksek ısı oluştururlar. **Yüksek patlayıcı** ise hızlı bir kimyasal reaksiyon ile kimyasal bozunmanın gerçekleştiği patlayıcı tipidir (Üzer, 2004).

2.1.NİTROAROMATİK BİLEŞİKLER

Nitroaromatik bileşikler, günümüzde kullanılan en büyük ve en önemli endüstriyel kimyasal maddeler arasında yer almaktadır. Bu bileşikler, aromatik halkaya bağlı en az bir nitro grubundan ($-NO_2$) oluşan organik moleküller olup, büyük çoğunluğu sentetiktir. Nitro grubunun güçlü elektronegatifliği, kısmen pozitif azot atomuna bağlı iki elektron eksikliği olan oksijen atomunun birleşik etkisinden kaynaklanır. Nitro grubu bir benzen halkasına bağlandığında, kendi yük eksikliğini gidermek için halkanın π elektronlarını delokalize edebilir. Böylece sadece moleküle yük sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda nitro grubunu kimyasal sentezlerde önemli bir fonksiyonel grup yapan benzersiz özellikler de verir. Aromatik halkalara bağlanan nitro gruplarının hem konjugasyon durumu hem de rezonans özellikleri, elektrofilleri püskürtmek için hareket eden orto ve para pozisyonlarında kısmen pozitif yüklere neden olur ve sonuç olarak saldırılar açık meta pozisyonlarına yönlendirilir. Ayrıca, nitroaromatik bileşikler Meisenheimer kompleksleri oluşturabilirler. Bu özellikler, bu sınıftaki kimyasalların kararlılığına ve bozulmasına karşı koymaya katkıda bulunan karakteristik özelliklerdir (Ju ve Parales, 2010).

Bununla birlikte, nitroaromatik bileşiklerinin patlayıcı özelliği nitro gruplarının sayısına da bağlıdır. Bir benzen halkası için üç veya daha fazla nitro grubuna sahip olanlar (ve ikisine

sahip olanların bazıları) belirgin şekilde patlayıcı özellikler sergiler (Urbanski, 1961). Nitro grubunun benzersiz kimyası, yüksek enerjili patlayıcılarda birkaç nitroaromatik bileşiğin kullanılmasına yol açmıştır (Şekil 2.1). Bu oksidasyon durumunda (3+), azot atomu elektronları kolaylıkla kabul eder ve böylece nitroaren patlayıcıların kendi kendine oksidanlar gibi davranmasına izin verir. Bu şekilde, bir patlayıcı patladığında bu bileşiklerden enerji hızla salınır (Ju ve Parales, 2010).



Şekil 2.1: Bazı nitro aromatik patlayıcı bileşiklerin kimyasal yapıları.

İki nitro grubuna sahip bileşikler arasında, yalnızca dinitrobenzenler ve dinitrotoluenler patlayıcı olarak tanımlanırken, dinitronaftalinler patlayıcı ve patlayıcı olmayan maddeler arasında sınırda yer alır. Mononitro bileşikleri ise yalnızca daha yüksek nitratlı ürünlerin hazırlanmasında ara ürünler olarak kullanılır. Patlayıcı nitro bileşikleri, yüksek derecede kimyasal stabilite sergiler, darbe ve sürtünmeye karşı düşük hassasiyete sahip olmaları nedeniyle diğer patlayıcılardan ayrılırlar (Urbanski, 1961).

I. Dünya Savaşı'ndan bu yana en önemli askeri patlayıcı olarak bilinen 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bomba ve mermilerde bulunurken 2,4-dinitrotoluen (DNT) itici gazlarda enerji katkı maddesi olarak kullanılır ve TNT'nin öncüsüdür. Renklendirici ve zirai kimyasal olan pikrik asit ise genellikle patlayıcı üretiminde kullanılmıştır (Stucki, 2004; Liou ve diğ., 2003).

TNT ayrıca diğer nitroaromatik patlayıcı bileşiklerin sentezi için başlangıç noktası olarak kullanılır. İki TNT molekülü, arttırılmış termal stabiliteye sahip hekzanitrostilben üretmek üzere metil gruplarının oksidatif bağlanmasıyla birbiriyle reaksiyona girebilir. Ayrıca TNT'nin metil grubunun ortadan kaldırılmasıyla şok duyarlılığı azalmış daha yüksek enerjili bir patlayıcı olan 1,3,5-trinitrobenzen (TNB) üretmeye de elverişlidir. TNB'nin patlayıcı özellikleri, nitro gruplarının kısmen indirgenmesi, ardından benzen halkasının açık pozisyonlarının nitrasyonu ve ardından hekzanitrobenzen (HNB) oluşturmak için yeniden oksidasyonu şeklinde bir dizi reaksiyon ile daha da arttırılabilir. Bununla birlikte, HNB'nin higroskopik doğası, pentanitrofenol, tetranitroresorsinol ve trinitrofloroglisinole hidroliziyle sonuçlanır ve bu nedenle cephanelerde uygulanmasının sınırlandırıldığı bilinmektedir.

Patlayıcılara ek olarak, yaygın olarak kullanılan birçok endüstriyel ve tüketici ürünü, başlangıç malzemeleri olarak nitroaromatik bileşikler kullanılarak üretilir. Nitrobenzen, nitrotoluenler, nitrofenoller ve bunların halojenlenmiş türevleri, çok çeşitli pestisitlerin üretiminde başlangıç bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Nitrofenoller, karbofuran, parathion ve nitrofen gibi bileşiklerin sentezinde kullanılır. Dinitrofenoller, tüm pestisit kategorilerinin (ovisitler; böcek öldürücüler, insektisitler; böcek öldürücüler, herbisitler, fungisitler; mantar öldürücüler, vb.) üretiminde kullanılmıştır.

Birçok ilacın kimyasal kökenleri de nitroaromatik bileşiklere dayanmaktadır. Bir lokal anestezik olan Lidokain'in sentezi, 2,6-dimetilnitrobenzenin 2,6-ksilidine indirgenmesiyle başlayan klasik bir organik kimya laboratuvarı uygulamasıdır. Başka bir ilaç olan analjezik ve

antipiretik olarak kullanılan asetaminofen olarak da bilinen parasetamol, p-nitrofenolün tek aşamalı indirgeyici asetamidasyonu ile üretilir (Ju ve Parales, 2010).

2.2.NİTRO-AROMATİK PATLAYICILARIN TOKSİSİTESİ

Nitroaromatik bileşiklerin toksik etkisi mühimmatlardaki geniş dağılımı nedeniyle büyük önem taşır. Nitroaromatik patlayıcıların tümü insanlar için toksiktir (Stucki, 2004; Liou ve diğ., 2003). DNT'nin toksisitesi TNT'ye benzemekle birlikte memeliler için TNT'den daha toksik iken balıklar için TNT daha toksiktir. TNT'nin toksik etkileri arasında kan düzeyinde değişiklikler, toksik hepatit, siyanoz ve methemoglobinemi sayılabilir. Kontaminasyon soluma, yutma ve deriden emilim şeklinde olabilmektedir. Ayrıca erimiş TNT'den ve bunun tozunun buharlaşmasından kaçınılmalıdır. Siklotrimetilentetranitramin (RDX), siklotetrametilentetranitramin (HMX) ve pentaeritrol tetranitrat (PETN) gibi diğer organik patlayıcılar ise daha düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından toksik etkileri nispeten daha azdır (Stucki, 2004).

Nitroaromatik bileşikler akut olarak toksik ve mutajeniktir, ayrıca birçoğu da kanserojendir. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde birkaçı listelenmiştir. Nitroaromatik bileşiklerin kimyasal uygulamalarda yararlı olmasına izin veren aynı özellikler, onları hem insanlar hem de doğa ve doğadaki diğer canlılar için tehlikeli hale getirir. Yapısal ve spektroskopik çalışmalar, nitro grubunun aromatik halka üzerindeki pozisyonunun ve diğer fonksiyonel grupların varlığının, bu kimyasalların mutajenitesini ve kanserojenliğini etkileyebileceğini bulmuştur (Ju ve Parales, 2010).

Nitroaromatik bileşiklerin yaygın kullanımının üzücü bir sonucu, toprak ve yeraltı sularının kirlenmesidir. Bazı nitroaromatik bileşikler kasıtlı olarak çevreye (pestisitler gibi) salınmasına rağmen hem üreticiler hem de kullanıcılar tarafından uygunsuz kullanım ve/veya depolama uygulamaları, dünya çapındaki ülkelerde bunların yanlışlıkla çevreye salınmasına da neden olmuştur (Ju ve Parales, 2010). TNT gibi nitroaromatik bileşiklerle kontamine olmuş bölgelerdeki esas sorun, ekosistem ve canlı organizmalar (insan, fauna ve flora) üzerindeki olası potansiyel etkisidir. İnsanlarla temas ya doğrudan suyun yutulmasıyla ya da dolaylı olarak kirli toprakta yetişen bitkilerin yenmesiyle ya da kirli su ile sulanmasıyla gerçekleşebilir. İnsan sağlığına yönelik olumsuzlukların dışında kirli alanlar, tarımsal üretime ekonomik destek sağlamak veya karasal ekosistemlerin biyolojik çeşitliliğini desteklemek

gibi belirli toprak işlevlerini bozabilir. Ayrıca, bu tür kirliliği kontrol etmek önemlidir. Çünkü TNT yayılarak, akıntı ile su yüzeyine ve sızıntı ile yeraltı suyuna ulaşabilir (Ayoub ve diğ., 2010).

Ancak TNT'nin toksisitesi hakkında bazı fikir ayrılıkları da vardır. Almanya'da maddenin neredeyse hiç toksik olmadığı kabul edilirken, Büyük Britanya'da oldukça toksik bir materyal olarak kabul edilir. Bu farklı görüşlerin nedeni tam olarak açıklanamamakla birlikte TNT'nin içerdiği safsızlıklar olduğu hakkında görüşler bildirilmiştir.

Alman ve Fransız resmi literatüründeki veriler, TNT'nin üretimi ve kullanımının endüstriyel hijyen açısından herhangi bir büyük zorluk taşımadığı şeklindedir. Bununla birlikte, bazı veriler, TNT tarafından bazen ölümcül olan zehirlenme vakalarının meydana geldiğini göstermektedir. 1915-1918 arasındaki dönemde Darmstadt bölgesinde, nitro bileşiklerden kaynaklı (esas olarak TNT) 443 zehirlenme vakasının kaydedildiği ve bunların 13'ünün ölümcül olduğu şeklinde bilgiler de mevcuttur. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki mühimmat fabrikalarından birinde, I. Dünya Savaşı'nın ilk yedi buçuk ayında, 475'i ölümcül olmak üzere 17.000 zehirlenme vakasının meydana geldiği de bildirilen veriler arasındadır. Bu zaman dilimi cephane üretimi dönemi olduğu için TNT kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

TNT'nin toksik etkileri genel itibarıyla aşağıda verildiği şekildedir:

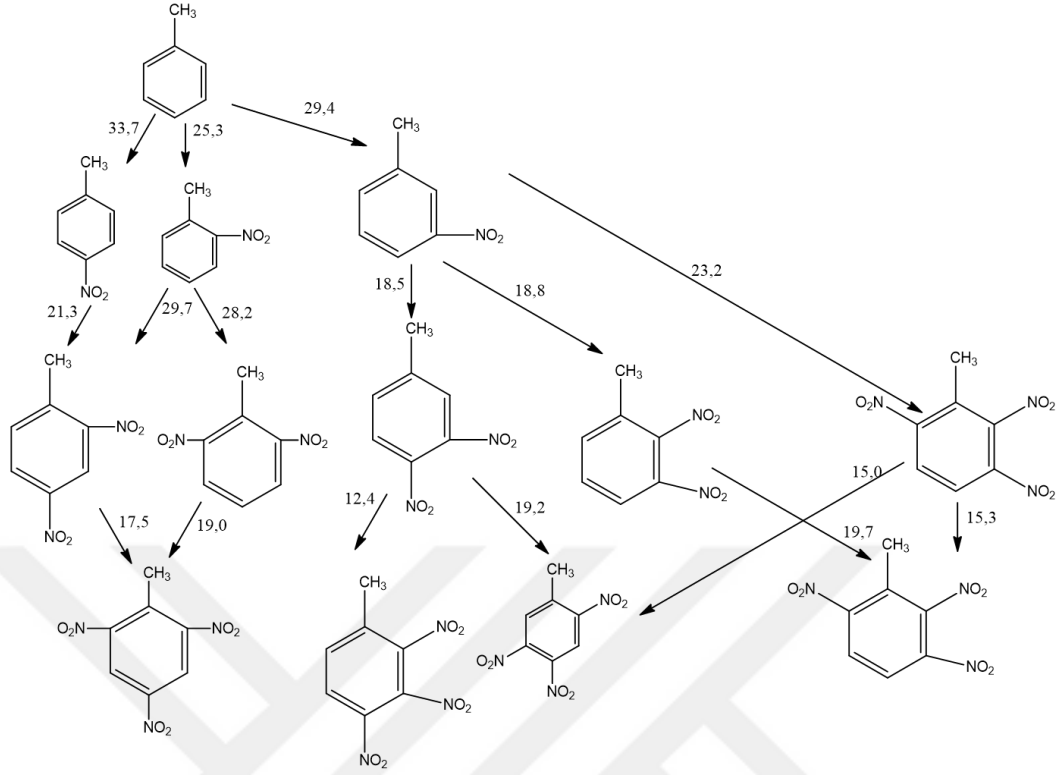
- (1) Sindirim sisteminin tahrişi.
- (2) Methemoglobinemi (ve oksijen eksikliğinin neden olduğu etkiler): Bozulmuş kalp fonksiyonu, karaciğer ve böbrek sorunları ve tüm vasküler sistemde bir işlev bozukluğu.
- (3) Karaciğer dokuları üzerinde, vakaların %25-30'unda ölümle sonuçlanabilen şiddetli sarılığa neden olan zararlı etki.
- (4) Aplastik anemi, kemik iliğinin normal fonksiyonunun bozulmasının neden olduğu kırmızı ve beyaz hücre sayısının düşmesiyle kendini gösterir. Bu vakaların neredeyse tamamı ölümle sonuçlanmaktadır.

Ayrıca ciltten emildiği durumda da zehirlenme vakalarına neden olduğu bilinmektedir (Urbanski, 1961).

2.3.2,4,6-TRİNİTROTOLUEN (TNT)

Toluenin tüm nitro türevleri arasında bir patlayıcı olarak en önemlisi olan TNT, aynı zamanda aromatik bileşiklerden türetilen bileşikler arasında en sık kullanılan yüksek patlayıcıdır (Urbanski, 1961). TNT 2,4 ve 6 pozisyonlarında nitro grubu içeren bir benzen halkasından oluşur (Ayoub ve diğ., 2010). Üretimi basit ve nispeten güvenli olduğu ve yüksek patlayıcı gücüne sahip olduğu için popülerdir. Daha da önemlisi yüksek kimyasal stabilitesi ve darbeye ve sürtünmeye karşı düşük hassasiyeti, kullanımının güvenli olması ve toksisitesinin düşük olması gibi çoğu nitro bileşiklerine kıyasla üstünlükleri vardır.

TNT, toluenin nitrolanması ile sentezlenir (Urbanski, 1961). Nitrasyon, nitroaromatik bileşikler sentezlemek için kullanılan ana reaksiyondur. Nitronyum iyonları (NO_2^+), sülfürik asit ve nitrik asidin karışık reaksiyonundan üretilir ve daha sonra elektrofilik süstitüsyon yoluyla aromatik substratlara eklenir (Ju ve Parales, 2010). Bir metil grubunun varlığı, benzene kıyasla nitrasyonu büyük ölçüde kolaylaştırır. İlk nitro grubunu ekleme reaksiyonu bu nedenle çok hızlı ilerler. Buna ek olarak metil grubu kolaylıkla oksitlenir. Toluenin nitrolanmasına ait reaksiyonlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Urbanski, 1961). Bu şekilde benzen, toluen ve fenol, tüm nitroaromatik bileşiklerin en basiti olan nitrobenzene, nitrotoluenlere ve nitrofenollere dönüştürülür. Koşullar, nitrasyonu orto, meta veya para pozisyonuna yönlendirmek üzere değiştirilebilir (Ju ve Parales, 2010). Sentez boyunca istenmeyen simetrik olmayan izomerler sülfite yıkaması ile uzaklaştırılır ve çok az bir safsızlıkla elde edilir (Ayoub ve diğ., 2010).



Şekil 2.2: Toluenin nitrolonmasına ait reaksiyonların şematik gösterimi (Oklar üzerindeki sayılar kcal mol⁻¹ biriminden reaksiyon ısılarını göstermektedir).

Trinitrotoluenin ilk olarak 1863'te Wilbrand tarafından toluenin bir nitrik ve sülfürik asit karışımıyla kaynama noktasına yakın bir sıcaklıktaki reaksiyonuyla elde edildiği bilinmektedir. Ardından 1870'de Beilstein ve Kuhlberg, aromatik hidrokarbonların nitrasyonu üzerine çalışmışlar ve sonuç olarak α -TNT'ye ek olarak γ izomerini de izole etmişlerdir (Urbanski, 1961).

α -TNT küçük kolonlar şeklinde ya da iğne formunda kristalize olur. Herhangi bir görünür yabancı madde içermeyen açık sarı kristal toz formundadır. TNT'nin erime noktası değeri 80,65°C olarak kabul edilir. α -TNT'nin düşük erime noktası, esas olarak TNT izomerlerinin varlığından ve daha az ölçüde, trinitrobenzen, trinitrokresol, dinitrotoluen gibi diğer safsızlıkların varlığından kaynaklanır.

α -TNT aseton, benzen ve toluen gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünürken sudaki çözünürlüğü daha düşüktür (Urbanski, 1961). TNT'nin sudaki çözünürlüğünün 100-200 mg L⁻¹ olduğu bilinmektedir (Phelan ve Barnet, 2001; Ro ve diğ., 1996). Katı α -TNT'nin özgül ağırlığı 1,654-1,663 g/cm³, erimiş ürünün ağırlığı ise 82°C'de 1,467 g/cm³ olarak bilinir. 1450

ile 4350 kg/cm² arasında değişen basınçlarda sıkıştırılan TNT yoğunluğu 1,54-1,62 g/cm³tür (Urbanski, 1961).

TNT hidrofilik ve hidrofobik arası karakter sergilediğinden dolayı toprak ve sedimentlerde güçlü bir şekilde sorblanmaz. Çevrede göreceli olarak hareketli olması da buna bağlıdır. TNT çok düşük buhar basıncına sahip olduğundan, atmosferden yoksun olarak kabul edilebilir.

Yeraltı suyunda veya toprakta TNT'nin hareketliliği, sediment ve topraklarda hümik asitlerle belirlenen sorpsiyon ve desorpsiyon izoterm modellerinden tahmin edilmiştir. Bu modellenmiş sistemlerden elde edilen sorpsiyon katsayıları, hümik asitler üzerine sorpsiyon için bir pH bağımlılığı göstermiştir, ancak genellikle TNT için oldukça iyi taşınma (düşük tutma/alıkonma) öngörülmektedir (Ayoub ve diğ., 2010).

TNT her iki Dünya Savaşı'nda da yaygın olarak kullanılmasına rağmen, çevre kirliliği ve üretim tesislerindeki kalıcılık sorunları nedeniyle Kuzey Amerika'da üretilmediği bilinmektedir. Bununla birlikte TNT, alüminyum, baryum nitrat gibi kimyasalları veya siklotrimetilentrinitramin (RDX) ve siklotetrametilentetranitramin (HMX) gibi diğer patlayıcıları içeren birçok kompozit patlayıcının ana bileşeni olarak bulunmaktadır (Ju ve Parales, 2010).

TNT'nin 90°C'deki hassasiyeti, oda sıcaklığındaki pikrik asit düzeyindedir. Sıvı TNT'nin kullanılması katı TNT'den daha fazla güvenlik önlemi gerektirir. Ancak erimiş TNT'deki patlamanın yalnızca büyük güçlkle ilerlemesi tehlikeyi azaltır. TNT, amonyum nitrat gibi katı maddeler eklendiğinde daha hassas hale gelir. Kükürt ilavesi ayrıca darbeye karşı hassasiyeti artırır. TNT'nin sürtünmeye duyarlılığı da çok düşüktür. Ancak bu duyarlılık TNT erimiş haldeyken daha yüksek hale gelir.

TNT'nin böylesine önemli avantajları, darbe ve sürtünmeye karşı düşük hassasiyeti, güvenli kullanımı, depolamada önemli ölçüde güvenlik (bileşiğın düşük reaktivitesinden dolayı), imalatta göreceli güvenlik ve nispeten yüksek patlayıcı gücü, TNT'yi yirminci yüzyılın başından günümüze kadar tüm yüksek patlayıcılar arasında en yaygın kullanılan patlayıcı haline getirmiştir.

Büyük kalibreli zırh delici mermiler için, tek başına TNT'nin hassasiyeti çok yüksektir. Bu nedenle ozokerit, arı mumu veya parafin gibi küçük bir miktar (%1-2) duyarsızlaştırıcı

maddeler eklenerek bu hassasiyet azaltılır. Sonuncusu, polar olmayan yapısı nedeniyle en az verimli olanıdır (Urbanski, 1961).

2.4.TNT BOZUNDURMA PROSESLERİ

Mikrobiyal bozunma tanımı gereği biyolojik iyileştirme olup çevresel kirleticileri daha az toksik biçimlere dönüştürmek için canlı organizmaların, özellikle de mikroorganizmaların kullanılmasıdır. İnsan sağlığı ve/veya çevre için tehlikeli maddeleri zehirsizleştirmek/iyileştirmek için doğal olarak oluşan bakteri, mantar veya bitkiler kullanılır. Mikroorganizmalar kirlenmiş bir bölgeye özgü olabildiği gibi başka bir yerden de izole edilebilir ve kirlenmiş bölgeye getirilebilir. Kirletici bileşikler canlı organizmalar tarafından metabolik süreçlerinin bir parçası olarak meydana gelen reaksiyonlar yoluyla dönüştürülür. Bir bileşiğin biyodegradasyonu genellikle çoklu organizmaların etkilerinin bir sonucudur.

İleri oksidasyon proseslerine maruz bırakma yöntemi nitroaromatiklerin giderilmesi için kullanılan en avantajlı yöntemlerden birisidir. Bu proseslerden en bilineni radikal üretiminin gerçekleştirildiği oksidatif degradasyona dayanır. Özellikle hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) güçlü bir oksidasyon aracı olup, diğer oksidasyon araçlarının tersine seçici olmaksızın birçok organik bileşikle reaksiyona girip halka açılmasına, daha az kompleks ve daha az zararlı ara ürünlere dönüşmesine yol açar. İleri oksidasyon proseslerinin bir avantajı da çevresel olarak zararlı olmayıp, kirleticileri bir fazdan diğer faza aktarmaması ya da zararlı ara ürünler oluşturmamasıdır.

Radikal üretiminin yanı sıra H_2O_2 , O_3 , UV, Fenton reaksiyonu ve iyonize radyasyon gibi diğer prosesler de TNT bozundurulması için kullanılagelmiştir. Fenton prosesi ayrıca toksik atıkların bozundurulması için de kullanılmaktadır (Ayoub ve diğ., 2010).

Fenton oksidasyon prosesinde nitroaromatik patlayıcıların reaksiyon hızı aromatik halkadaki nitro grupların sayısına bağlıdır (Li ve diğ., 1998). Heterosiklik nitraminler nitroaromatiklerin benzen halkasındaki elektron zenginliğine sahip değildirler. Bu nedenle bu bileşiklerin Fenton reaksiyonunda elektrofilik yer değiştirme durumu kolaylıkla gerçekleşmez. Bu da nitroaromatiklerin Fenton bozunmasının heterosiklik nitraminlerden daha etkili olduğunu gösterir (Liou ve diğ., 2003).

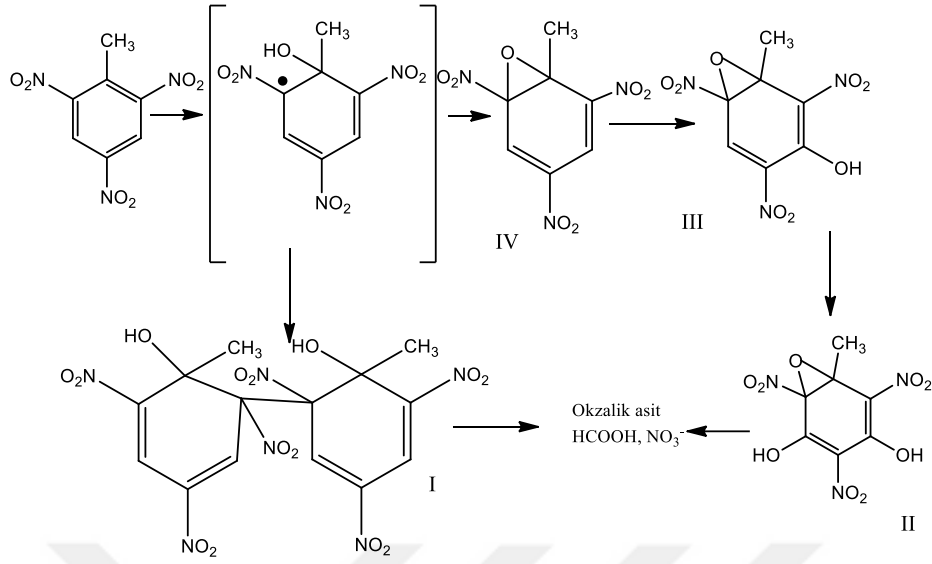
Hidrojen peroksit güçlü bir oksidasyon aracı olmasına rağmen ($E^0=1,80$ V, $pH=0$) nitroaromatik bileşiklerin bozundurulması için tek başına yeterli değildir. Özellikle demir tuzları varlığında hidrojen peroksidin hidroksil radikalleri oluşturduğu ve bu radikallerin atıkları bozunmaya uğrattığı Fenton prosesinin, nitroaromatik atıkların bozundurulması için yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Liou ve diğ., 2004).

Askeri organik patlayıcılar suda düşük çözünürlüğe sahip olduğundan bu tür malzemelerin ayrışması uzun zaman gerektirir. TNT ayrışması sonucu esas olarak amino bileşikler oluşur. 2-amino 4,6-DNT (2-ADNT) ve 4-amino 2,6-DNT (4-ADNT) en yaygın olarak bulunan iki bileşiktir. Tüm organik patlayıcılar ve bunların kalıntıları, mikroorganizmalar, ışık, oksijen ve indirgeyici kimyasalların etkisiyle suda ve toprakta bozunurlar. TNT moleküllerinin çevrede ayrışması ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır ve birçok yıkım ürünü olduğu bilinmektedir (Stucki, 2004). Diğer birçok nitroaromatikler gibi TNT bozundurulması sonucu da asetat, format, okzalit gibi organik ara ürünler oluşur. Nitro grupları da nitrat, nitrit ve amonyum iyonları verir.

Çeşitli ileri oksidasyon prosesleri göz önüne alındığında açığa çıkan ürünler 4 ana grupta toplanabilir:

- (i) Metil grubunun aldehite ve ardından karboksilik aside oksidasyonu ve dekarboksilasyonu sonucu 1,3,5-trinitrobenzen
- (ii) Metil grubunun hidroksil ile yer değiştirmesi sonucu oluşan pikrik asit
- (iii) Pikrik asidin halkasının hidroksilasyonu sonucu 3-hidroksi-2,4,6-trinitrofenol oluşumu
- (iv) Ve bir önceki aşamada bahsi geçen nitro gruplarının hidroksil ile yer değiştirmesi

Diğer oksidasyon prosesleri ise epoksit ve dimer ara ürünlerin oluşumuna yol açar (Ayoub ve diğ., 2011). Olası TNT bozunma mekanizması Şekil 2.3'te verilmiştir. TNT'nin oksidatif bozunması, hidroksil radikallerinin C1 karbonuna saldırması ile başlar. Bu pozisyonu seçmesi ise muhtemelen metil grubunun indükleyici etkisidir. Bunun ardından oluşan radikal tür iki farklı yol çizebilir. İlki dimerizasyon şeklindeyken diğeri epoksit oluşumu ve ileri hidroksilasyon ile aromatik halka açılmasıdır (Matta ve diğ., 2007).



Şekil 2.3: Fenton benzeri prosesler ile TNT'nin oksidasyon prosesinin şematik gösterimi.

2.4.1. Fotokataliz Yoluyla Bozundurma

TNT bozundurma çalışmaları daha çok TNT'nin giderilme hızının artırılması ve geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu anlamda literatürde yapılan çalışmalarda Fenton prosesi ve UV kaynağının kullanıldığı foto-Fenton proseslerinden yararlanılmıştır. Bununla birlikte TiO₂ katalizli UV kaynağının kullanımı ve basit Fe(II) tuzları yerine farklı demir minarellerinin kullanıldığı Fenton benzeri ileri oksidasyon proseslerinden de yararlanılmıştır (Ayoub ve diğ., 2011).

Foto-Fenton prosesi de dirençli organik bileşiklerin degradasyonu için kullanılan etkili yaklaşımlardan birisi olarak bilinir ve Fenton prosesine UV ışınının uygulanmasıyla gerçekleştirilir. UV ışıması uygulamasıyla Fe(II) tekrardan üretilebilir ve bu indirgeme işlemi ayrıca reaksiyon mekanizmasında radikallerin tekrardan üretilmesi için faydalıdır (Liou ve diğ., 2004).

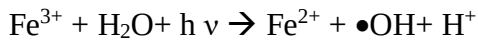


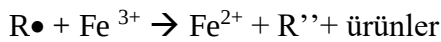
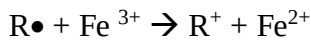
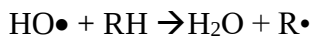
Foto katalitik bozunma işleminin oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve yüksek basınca ihtiyaç duymaması, reaksiyon için gerekli olan oksijenin atmosferden sağlanması, katalizörün ucuz ve zararsız olması, katalizörü uyaran enerjinin güneşten bile elde edilebilir olması organik kirleticilerin zehirsizleştirilmesi için kullanımının avantajları arasındadır (Malato ve diğ., 2009). Geçiş metal iyonlarının kararlılığı, uçuculuğu ve çözünür kompleksler üreterek organik

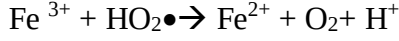
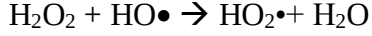
maddelerin çoğunu koordine edebilmeleri gibi özellikleri bunların kullanımının önünü açar. Bu özellikler organik bileşiklerin kimyasal, biyolojik, fotobiyolojik ve fotokimyasal bozundurulması için önemlidir.

Yüksek oksidasyon basamağında bulunan çeşitli metal iyonlarının (Fe(III) ve Cu(II) gibi) foto redüksiyonu organik bileşiğin bozunması ile birlikte gerçekleşebilir. Fotoredoks ve fotokatalitik sistemler çözünmüş organik bileşiklerin atmosferik oksijen ve güneş ışığı aracılığıyla oksidasyonundan sorumludur. Bu şekilde çeşitli kirleticilerin fotodegradasyonunda dolayısıyla çevresel temizliğinde rol oynarlar. Fe(III) varlığında gerçekleştirilen fotodegradasyon işleminde kirletici madde bozunmaya uğrarken Fe(III), Fe(II)'ye indirgenir. Fe(II) atmosferik oksijen sayesinde hızlıca Fe(III) e yükseltgenir. Cu(II) ile gerçekleştirilen fotodegradasyon işlemi de benzer şekilde olup Cu(I)'in oluşumu ile sonuçlanır. Ancak bu işlemin demire nazaran daha uzun zaman aldığı belirtilmiştir (Cieşla ve diğ., 2004).

2.4.2. Fenton Prosesi

Fenton oksidasyonu Fe(II) iyonları tarafından hidrojen peroksitin katalitik dekompozisyonunu içeren etkili bir ileri oksidasyon prosesidir. Eşitliklerde görüldüğü gibi ilk aşamada reaksiyon sonucu hidroksil radikali üretilir (Bello ve diğ., 2019). Bununla birlikte Fenton reaksiyonu sonucu Fe(III) iyonu, hidroksil radikali ve hidroksit anyonu oluşmaktadır (Zoh ve Stenstrom, 2002). Üretilen bu reaktif tür çeşitli kirleticileri seçimli olmaksızın bozunmaya uğratabilecek kadar yüksek oksidasyon potansiyeline (2,80 V) sahip olup, hedef kirleticiyle reaksiyona girerken Fe(II) iyonunu da Fe(III) iyonuna dönüştürür (Bello ve diğ., 2019). Hedef bileşik RH ile gösterilmek üzere, bozunma ve Fe(II) rejenerasyonu denklemlerde gösterilmiştir (Zoh ve Stenstrom, 2002):





Prosesinin kolaylığı, etkili bozunma sunması, Fe(II) ve H₂O₂'nin kolay ulaşılabilir olması Fenton oksidasyonunun en temel avantajlarındanıdır. Bu nedenle çeşitli dirençli bileşiklerin ve ilaç atıklarının olduğu atık suların arıtımı proseslerinde yaygınca kullanılmaktadır (Bello ve diğ., 2019).

Fenton prosesi birçok parametreden etkilenmektedir. Bunların en başında da Fenton reaktifleri ve pH gelmektedir. H₂O₂ konsantrasyonu oluşacak hidroksil radikalini belirleyeceği için oldukça önemlidir. Ancak fazlası da oluşan hidroksil radikali ile tepkimeye girip daha az reaktif olan HO₂• radikalinin oluşumuna yol açabilir. Fe(II) varlığı H₂O₂'nin dekompozisyonunu katalize ettiği için artan konsantrasyonu artan katalitik etki gösterecektir. Ancak Fe(II) konsantrasyonunun fazlası da oluşan hidroksil radikalinin süpürülmesine yol açabilmektedir. Bir diğ er önemli parametre ise ortamın pH değeridir.

Homojen Fenton oksidasyonu işlemleri genellikle demirin hidroksitler şeklinde çökmesini önlemek ve yüksek bir etkinlik sağlayabilmek adına dar bir asidik bölgede (2,8 - 3,5) gerçekleştirilmekte olup, işlem esnasında önemli miktarda asit eklenmelidir. Dolayısıyla işlemin ardından nötralleştirme işlemine gerek duyulmaktadır. Bu nedenle bu dar bölgede çalışmak önemli bir kısıtlama olup pratik ve ekonomik olarak da dezavantajlıdır. Heterojen katalizörlerin kullanımı ile yüksek pH düzeylerinde çalışma imkânı sağlansa da bu şartlar homojen Fenton oksidasyonu kadar etkin değildir. Bu nedenle pH değerini arttırabilecek böylece pratik ve ekonomik avantajlar sunabilecek stratejilerin geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Bu amaçla gerçekleştirilen stratejilerden en önemlisi de demir iyonu ile kararlı kompleksler oluşturabilen bileşiklerin ortama ilave edilmesidir. Bu şekilde demirin çözeltide kalması sağlanır ve çökmesi engellenebilmektedir. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA), etilendiamin-N,N'-disüksinik asit (EDDS), okzalat, sitrat ve nitrilotriasetikasit gibi sentetik kelatlayıcılar demir ile kararlı kompleksler oluşturan ve nötral pH düzeyinde bile katalitik aktiviteyi koruyabilen yaygın kullanılan kelatlayıcılardır. Sitrat ve okzalat kompleksleri daha

çok zayıf asidik pH düzeylerinde (5 civarı) çalışırken EDTA ve EDDS daha geniş pH aralığında stabil demir kompleksleri oluşturabilmektedir (Bello ve diğ., 2019).

2.4.3. Fenton Benzeri Bozunma Prosesleri

Organik kirleticilerin parçalanması için yapılan iyileştirme teknolojileri arasında kimyasal oksidasyon proseslerinden faydalanılmaktadır. Güçlü oksidan olmaları dolayısıyla KMnO_4 , H_2O_2 ve O_3 laboratuvar ve saha çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Oh ve diğ., 2010). Oksidatif bozunma için kullanılabilen reaktiflerden biri olan H_2O_2 (1,78 V) çok reaktif olduğu için yer altı ıslahında kirleticiye ulaşana kadar tüketilme ihtimali vardır. Ona alternatif olarak düşünülen diğer oksidanlara bakıldığında O_3 güçlü bir oksidandır (2,07 V). Ancak suda kısmen çözünür olup, elektronca zengin kısımlarla seçici olarak reaksiyon vermesi bakımından kullanımı kısıtlıdır. KMnO_4 da yeteri kadar güçlü bir oksidandır (1,68 V). Suda çözünürlüğü de yüksek olmasına karşın oldukça seçici olduğundan fazla kullanılamamaktadır (Oh ve diğ., 2010; Oh ve diğ., 2011).

Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeline (2,01 V) sahip olması, seçimli olmaması, suda çözünür olması ve oda sıcaklığında kararlı olması gibi avantajları nedeniyle son zamanlarda ilgiyi üzerine çekmiştir. Isı enerjisi, geçiş metal iyonlarının varlığı, UV radyasyonu, ultrasonik radyasyon, katodik indirgeme gibi teknikler sülfat radikali üretmek üzere persülfatı aktive eder (Chen ve Huang, 2019; Oh ve diğ., 2011). Sülfat anyon radikalinin potansiyeli 2,60 V olup, persülfata nazaran termodinamik olarak daha güçlü bir oksidandır. Bu sebeple geniş bir aralıkta çeşitli organik bileşiklere karşı oldukça reaktiftir. Persülfatın aktivasyonu sonucu esas olarak sülfat anyon radikali üretilmiş olsa da hidroksil radikali de üretilebilir ve organik bileşiğin oksidasyonu prosesinde rol alabilir (Oh ve diğ., 2011).



Hidroksil radikali ile sülfat radikalinin standart redoks potansiyelleri birbirine yakın olmasına rağmen, sülfat radikalinin organik bileşiklere karşı reaksiyonu elektron transfer mekanizmasına dayanırken, hidroksil radikali daha çok aromatik halkaya hidrojen eklenmesi ya da çıkarılması mekanizmasına dayanır. Üç elektron çekici nitro grubunun varlığında sülfat

radikalinin TNT aromatik halkasına eklenmesi önemli ölçüde engellenmektedir (Matta ve diğ., 2007).

2.5.TNT VE BOZUNMA ÜRÜNLERİNİN TAYİN VE TESPİTİ

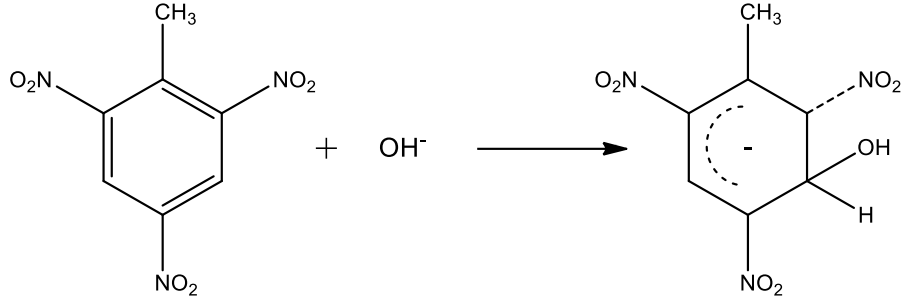
Terörist gruplar ve bireyler tarafından artan patlayıcı kullanımıyla birlikte, kolluk kuvvetleri ve güvenlik görevlileri bagajda, postada, araçlarda, uçaklarda, yolcularda bulunabilecek gizli patlayıcıları tespit etme sorunu ile karşı karşıyadır. Gizli patlayıcıları tespit etmek için kullanılanlara benzer mobil ve el tipi patlayıcı dedektörleri, bu tür kalıntıların tespit edilmesinde çok yardımcı olabilir.

Yeraltı suyunun kalitesini izlemek, insan ve hayvan popülasyonlarının zehirlenmesini önlemek için toksik patlayıcılarla kirlendiğinden şüphelenilen alanlarda patlayıcı izlerinin ve bunların bozunma ürünlerinin yerinde çevresel tespiti ve izlenmesi gereklidir (Yinon, 2002).

2.5.1. Spektrofotometrik Yöntemler

Nitroaromatik bileşikler, nitro gruplarının güçlü elektron çekme etkisi nedeniyle elektron açısından yetersizdir. Elektron eksikliği olan aromatik halkalar nükleofillerle anyonik kompleksler oluşturabilir. Oluşturulan Meisenheimer kompleksleri, nitroaromatik tespiti için kullanılabilen mor-kırmızımsı bir renk gösterir.

Patlayıcıların kolorimetrik tespiti için nitroaromatiklerle reaksiyona girebilen ve rengini değiştirebilen çeşitli kimyasallar kullanılagelmiştir. Patlayıcılarla reaksiyona girdikten sonra, gözlenen renk değişimi görsel olarak tanımlanabilir ve Ultraviyole-Görünür Alan Absorpsiyon Spektrometresi ile ölçülebilir (Liu ve diğ., 2011). Bu kimyasallardan en bilineni ve uygulananı alkali hidroksitlerdir. Pikrik asit (PA veya trinitrofenol) veya TNT, turuncu-kırmızı renkli Meisenheimer anyonunu oluşturmak için sulu-organik karışım çözeltilerinde NaOH ile reaksiyona girebilir. Bu reaksiyon, TNT testi için mevcut CRREL spektrofotometrik yönteminin temelini oluşturur. Ne yazık ki, Jenkins'in kolorimetrik yöntemi (CRREL yöntemi olarak da bilinir), çözelti filtrelenmedikçe aseton-su çözeltisinde sabit bir renk içermez (Üzer ve diğ., 2004). Meisenheimer kompleks oluşumunun TNT ve bir amin arasındaki reaksiyondan da ileri geldiğini gösteren çalışmalar da mevcuttur (Hughes ve diğ., 2015).



Şekil 2.4: TNT ile alkali hidroksit arasındaki reaksiyon sonucu Meisenheimer anyonunun oluşumunun şematik gösterimi.

Nitro-aromatik bileşiklerin tayini ayrıca florimetrik yöntemler ile de yapılabilmektedir. Bu yöntemler konjuge polimerlerin floresan söndürmesi, güçlü ışıltama özellikleri ve TNT moleküllerine yüksek geçirgenlikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Floresan söndürmenin temel mekanizması, karşılık gelen uyarılmış florofordan nitro-aromatik patlayıcı moleküllere ışıkla uyarılan verici-alıcı elektron transfer sürecine dayanır. Nitroaromatik moleküller aromatik halka üzerinde bulunan güçlü elektron çekici nitro grupları sayesinde iyi bir elektron alma kapasitesine sahiptir.

Özel uyarılmış durumları nedeniyle, fosforesan kompleksleri, floresan materyallerden çok daha uzun ömür gösterir. Fosforlu kompleksler, kimyasal algılama için yaygın olarak kullanılmaktadır. TNT ile floresan söndürmenin elektron transfer süreci göz önüne alındığında, uzun ömürlü küçük moleküler fosforlu malzemeler TNT algılama için faydalıdır. Çünkü üçlü uyarılmış durumların ışımsal olmayan bir yoldan ayrışması daha kolaydır. Fei ve diğ. (2014) TNT'nin fotoluminesans bazlı tayini için yüksek verimli kırmızı fosforesan iridyum (III) kompleksine dayanan yöntem geliştirmişlerdir. Sentezledikleri fosforesans özellik gösteren iridyum (III) kompleksinin TNT varlığında fosforesan şiddetinin söndürülmesini incelemişlerdir ve sonuç olarak da benzer fosforlu bileşiklerin nitro aromatik patlayıcıların tayini için uygun olduğunu bildirmişlerdir (Fei ve diğ., 2014).

2.5.2. Kromatografik Yöntemler

Nitroaromatik, nitramin ve nitrat esteri türevi patlayıcıların çevresel akıbetine ve bunların mevcudiyetiyle ilgili risklere ilişkin öngörü sağlayabilmek için, bu tür kimyasalları ve bunların dönüşüm ürünlerini çeşitli çevresel ortamlarda analiz edebilen analitik araçların mevcut olması gerekir. Özel durumlarda gaz kromatografisi (GC), kapiler elektroforez (CE) ve ince tabaka kromatografisi kullanılmış olsa da yüksek performanslı sıvı kromatografisi

(HPLC), nitroaromatik bileşiklerin kantitatif tayini için en iyi analitik araç olmayı sürdürmüştür (Bečanová ve diğ., 2010).

Termal olarak kararsız olan bu analitler genel olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile tespit edilseler de ticari olarak temin edilebilen geniş delikli kapiler kolonlar gaz kromatografisini de rutin kullanıma uygun hale getirmiştir. GC ile alev iyonizasyon dedektörü (FID), kütle spektrometresi (MS), azot- fosfor dedektörü (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD) ve termal enerji analizörü (TEA) gibi dedektörlerin kullanımıyla yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlanabilmektedir. Özellikle elektron çekici nitro grupların varlığı da yöntem ve dedektör seçiminde etkili olabilmektedir. Toprak ve sularda eser miktarda bu tip patlayıcıların varlığı özellikle katı faz ekstraksiyonunu takiben GC kullanımı ile pratik olarak tespit edilebilmektedir (Walsh, 2001).

GC, HPLC, GC/MS ve iyon hareketlilik spektrometresi (IMS) gibi bazı analitik yöntemler, patlayıcıların saha analizlerinde kullanılmak üzere uyarlanmıştır. Bununla birlikte, bazı patlayıcı dedektörler, sahada patlayıcıların çevresel tespiti ve/veya taranması için özel olarak geliştirilmiştir. Elektron yakalama dedektörlü GC, kemilüminesans dedektörlü GC, IMS ve MS sahada kullanılan cihazlardır.

TEA, GC'den ayrıştırılan nitro-patlayıcı analitin bir piroliz cihazına sokulduğu, azota özgü bir dedektördür. Nitro grupları içeren bileşikler, serbest kalan NO_2 'nin katalitik indirgenmesiyle bir nitrosil radikali, $\text{NO}\bullet$, üretmek üzere ayrışırlar. $\text{NO}\bullet$ ozonla oksitlendiği bir reaksiyon odasına geçerek elektronik olarak uyarılmış azot dioksit, NO_2^* , oluşturur ve bu uyarılmış tür yakın kızılötesi bölgede kemilüminesans ışığın yayılmasıyla temel durumuna geri döner. Yayılan ışık, bir fotoçoğaltıcı tarafından tespit edilir. Işık yoğunluğu $\text{NO}\bullet$ konsantrasyonu ve dolayısıyla nitro-bileşik konsantrasyonu ile orantılıdır.

IMS, bir numune giriş sistemi, bir atmosferik basınç iyon kaynağı ve ardından bir iyon molekülü reaktörü, iyon sürüklenme spektrometresi ve bir dedektör içerir. Analit iyonları reaktörde oluşturulur ve bir elektrik alanı tarafından hareketliliklerine göre ayrıştırıldıkları sürüklenme bölgesine enjekte edilir. İyon hareketlilik spektrumu, sürüklenme süresinin bir fonksiyonu olarak bir iyon akımı grafiğinden oluşur. Sürüklenme süresi iyonik kütleye bağlıdır, bu durumda daha ağır iyonlar daha yavaş bir hızda hareket eder. Bu nedenle daha uzun bir sürüklenme süresine sahiptir (Yinon, 2002). IMS'nin, taşınabilirliği ve hızlı tepki

süresi nedeniyle umut verici bir çözüm olduğu bildirilmiştir. Ayrıca IMS, güçlü tepkileri nedeniyle patlayıcılar için hassas bir dedektördür (Matz ve diğ., 2001).

MS'de analitlerin tanımlanması, analitin oluştuğu iyonize atomların ve moleküllerin iyonizasyonu ve kütle analizi ile yapılır. Kütle analizinin ilkesi, vakumdaki bir kuvvet alanındaki yüklü bir parçacığın kütle/yük oranına (m/z) bağlı olmasıdır. MS patlayıcı dedektörlerinde kullanılan iyonlaşma yöntemleri atmosferik basınç iyonizasyonu (API), atmosferik akkor deşarj iyonizasyonu (ASGDI) ve atmosferik örnekleme fotoiyonizasyonudur. Kütle analizörü genellikle iyon tuzağı, dört kutuplu veya uçuş zamanlıdır.

Tandem kütle spektrometresi (MS/MS) patlayıcıların tespit edilmesinde seçiciliği arttırmak için yaygın olarak kullanılmıştır. MS/MS'de, iyonize numune kütle analizinden sonra, önceden seçilmiş bir öncü iyon, helyum veya azot gibi etkisiz bir gazla çarpışır ve çarpışma sonucu bir ayrışma (CID) gözlenir. Bu şekilde üretilen fragman iyonları, toplu olarak analiz edilir ve kaydedilir. MS/MS-CID kütle spektrumu, öncü iyonun "parmak izi" ni sağlar ve analiz edilen numunenin tanımlanmasında ek bir seçicilik boyutu sağlar (Yinon, 2002).

MS ve elektrokimyasal dedektör (ED) ile birleştirilmiş HPLC de daha az sıklıkla patlayıcıların tespit ve belirlenmesinde kullanılmış olsa da daha önce de bahsedildiği gibi USEPA tarafından UV dedektörlü HPLC kullanımı önerilmiştir. Daha önce yayınlanan patlayıcı belirleme yöntemleri, mobil fazı asetonitril veya metanol olan C18 RP-HPLC kullanımına odaklanmıştır. Asetonitril, metanole nazaran hem sağlık açısından hem de çevresel açıdan daha zararlı olduğundan asetonitril kullanımından kaçınan yöntemler tercih edilir (Bečanová ve diğ., 2010).

2.5.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal (amperometrik) algılama, daha yüksek hassasiyet derecesi sunması ve mikroçip platformunda büyük bir minyatürleştirme ve entegrasyon potansiyeline sahip olması nedeniyle nitroaromatik patlayıcıların analizi için tercih edilen yöntemdir (Pumera, 2006). Patlayıcıların tespiti için elektrokimyasal teknikler, bu yöntemlerin sunduğu yüksek hassasiyet ve kullanım kolaylığı nedeniyle son zamanlarda önem kazanmaktadır. Bu amaçla modifiye edilmiş karbon nanotüp, nano-gözenekli organosilikalar ve kopolipeptit katkılı polianilin nanofiberler, AuNP'ler üzerinde kendi kendine birleştirilmiş alkanitioller, kimyasal

buhar biriktirme yoluyla bor katkılı elmas elektrot içeren elektrotların üretimi için farklı yöntemler kullanmıştır. TNT'nin elektrokimyasal tespiti için tek, birkaç ve çok tabakalı grafen nanoribonlar ve grafit mikropartikül bazlı elektrotlar kullanılmıştır (Sablok ve diğ., 2013).

2.5.3.1. Amperometrik Gaz Sensörü

Amperometrik gaz sensörlerinde, belirli bir potansiyelde çalışma (veya algılama) ve karşıt (veya yardımcı) elektrotlar arasındaki akım farkı kaydedilerek ölçüm yapılır. Gaz sensörleri doğrudan TNT buharını ölçmek için yeterince hassas olmadığından, pirolize giren TNT'nin karakteristik katalitik bozunma ürünlerinin tespit edildiği bir sistem geliştirilmiştir (Yinon, 2002).

2.5.3.2. Voltametri Sensörleri

Son yıllarda kare dalga voltametri, çok hassas ve hızlı olduğu için su ve topraktaki patlayıcıların belirlenmesi için oldukça sık kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Yöntemin nitroaromatik ve nitramin bazlı patlayıcıların belirlenmesinde faydalı olduğu bildirilmiştir (Zimmermann ve Broekaert, 2005).

Suda ve toprakta TNT'nin tespiti için döngüsel voltametri ve kare dalga voltametri bazlı potansiyometrik sensörler geliştirilmiştir. Yöntem TNT konsantrasyonuyla doğru orantılı olduğu bulunan pik akımlarına karşılık gelen potansiyelleri belirlemek için sırasıyla döngüsel voltamogramlar ve kare dalga voltamogramların kaydedilmesine dayanır.

2.5.4. İmmünokimyasal Tespit Yöntemleri

İmmünolojik testler, bir hedef analit ile spesifik bir antikor arasındaki reaksiyona dayanan immünokimyasal tespit yöntemleridir. Miktar belirleme, bir renk değişikliğinin izlenmesiyle veya radyoaktivite/floresans ölçümüyle gerçekleştirilir.

2.5.4.1. Enzime Bağlı İmmünosorbent Testleri

Enzime bağlı immünosorbent testinin (ELISA) temeli, antikorun analit ile sonuçta ortaya çıkan immün kompleks için spesifitesine dayanır. TNT ve diğer nitro bileşikler için ELISA geliştirilmiştir. Bu yöntem, su ve toprakta TNT'nin hızlı saha taraması için taşınabilir bir cihazda kullanılmıştır.

2.5.4.2. Fiber Optik Sensörler

Fiber optik biyosensör, bir fiber optik probun yüzeyinde gerçekleştirilen rekabetçi bir floreoimmunoteste dayanmaktadır. Fiber yüzey üzerine immobilize edilen antikorlar, floresan olarak etiketlenmiş TNT analogunu (veya RDX analogunu) bağladığında, azalan dalgadaki lazer ışığı floroforu uyararak bir sinyal oluşturur. Numunede bulunan TNT (veya RDX) bu tür bir bağlanmayı önler ve böylece sinyali azaltır.

2.5.4.3. Deplasman Akış İmmünosensörü

Biyosensör, yeraltı suyu ve topraktaki TNT ve RDX seviyelerini ölçmek için analit moleküllerinin antikor tanımasını ve ardından aşağı akış floresan tespitini kullanır. Sistem, bir akış sistemine dahil edilen mikroreaktör kolonlarına eklenen kaynaşık silika kılcal damarları veya aktifleştirilmiş gözenekli membranları (üzerine TNT veya RDX antikorlarının immobilize edildiği ve etiketli antijenle doyurulduğu) içerir. Hedef analit, mikroreaktörün yukarı akışına sokulurken, etiketli antijenin yer değiştirmesi bir florometre ile aşağı akışta izlenir. Tespit edilen yeri değiştirilmiş etiketli antijenin konsantrasyonu, sisteme sokulan hedef analitin konsantrasyonu ile orantılıdır (Yinon, 2002). |

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Kimyasal maddelerin tartımı için Radwag AS 220/C/2 hassas terazi, kimyasal maddeleri çözündürmek için Elmasonic marka ultrasonik banyo, çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan destile suyun üretimi için GFL 2008 su sistemi, elde edilen çözeltilerin daha iyi karışmasını sağlamak için Velp Scientifica ZX3 marka girdap karıştırıcı cihazı, gerekli yerlerde kullanılmak üzere santrifüj işlemleri için de Electro-Mag marka santrifüj cihazı, pH ölçümleri için HANNA HI 221 pH metre kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümler için 10 mm ışık yollu bir çift kuartz küvet ile Varian Cary 100 Bio model UV-görünür alan spektrofotometresi kullanıldı. TNT'nin UV destekli bozundurulması işlemleri için UVP Blak-ray, B-100AP (100 watt, 365 nm, 230 V 50 Hz) UV lamba kullanıldı. HPLC işlemleri için Sigma-Supelco C18 kolon (4,6×250 mm, 5 µm), Waters 1525 Binary HPLC pompa, In-Line degazer, 2998 PDA dedektörden oluşan HPLC cihazı kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bakır (II) klorür dihidrat, amonyum demir (II) sülfat hekza hidrat, asetonitril, etanol Merck firmasından, etilen diamin tetraasetik asit disodyum tuzu (Na_2EDTA) Sigma firmasından, trizma, sodyum asetat, hidroklorik asit, hidrojen peroksit, potasyum persülfat, asetik asit, metanol Sigma-Aldrich firmasından ve sodyum hidroksit Riedel de Haën firmasından temin edildi. TNT ise Makine Kimya Enstitüsünden alındı. Katı faz ekstraksiyonu için OASIS HLB 3cc (60 mg) ekstraksiyon kartuşu kullanıldı. Kullanılan toprak örneği “temiz kumlu toprak” olup RTC firmasına aittir.

3.3. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. Spektrofotometrik TNT Tayini İçin Kullanılan Çözeltiler

3.3.1.1. NaOH Çözeltisi: NaOH konsantrasyonu 3,0 M olacak şekilde uygun miktarda katı madde tartılarak destile su içerisinde çözündürüldü.

3.3.1.2. TNT Standart Çözeltisi: TNT çözeltileri amaca uygun olarak üç farklı çözücü ile hazırlandı. UV bozundurma denemeleri için TNT, konsantrasyonu $7,0 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde asetonitril ile çözündürüldü. Fenton bozundurma işlemi için ise konsantrasyonu $4,4 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde uygun miktarda tartılan katı madde etanol ile çözündürüldü. TNT'nin su ile hazırlanması durumunda ise 100 mL'lik su hacmi için 4,0 mg TNT tartılıp 2 gece manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözünme sağlandı. Bu durumda konsantrasyon $1,8 \times 10^{-4}$ M'dır.

3.3.1.3. Girişim Yapabilecek Olası Maddeler: NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, CuCl₂.2H₂O, Ca(NO₃)₂, MgSO₄. 7H₂O, Pb(NO₃)₂, KCl 5000 ppm olacak şekilde su ile hazırlandı.

3.3.2. TNT'nin Metal Katalizli UV ile Bozundurulması İçin Kullanılan Çözeltiler

3.3.2.1. pH 7,0 Tris Tampon Çözeltisi: Toplam konsantrasyonu 1,0 M olacak şekilde uygun miktar Trizma tartılarak su ile hazırlandı, hacim tamamlanmadan önce derişik HCl (12,0 M) ile pH=7,0' ye ayarlandı, ardından hacim saf su ile tamamlandı.

3.3.2.2. Amonyum Demir(II) Sülfat Hekzahidrat ((NH₄)₂Fe(SO₄).6H₂O) Çözeltisi: Amonyum demir(II) sülfat konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde 0,1961 g katı madde tartılarak 1,0 mL 1,0 M HCl ile çözündürölüp hacim saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

3.3.2.3. Disodyum Etilendiamin Tetraaseteik Asit (Na₂EDTA) Çözeltisi: $2,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözelti hazırlamak için uygun miktarda katı madde tartılarak destile su ile çözündürölerek hacme tamamlandı.

3.3.2.4. Bakır(II) Klorür Dihidrat (CuCl₂.2H₂O) Çözeltisi: Bakır(II) klorür konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde uygun miktarda katı madde tartılıp destile su ile çözündürölerek hazırlandı.

3.3.2.5. Demir(III) Klorür Hekzahidrat (FeCl₃.6H₂O) Çözeltisi: Konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde uygun miktarda katı madde tartılarak 1,0 mL 1,0 M HCl ile çözündürölüp hacim saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

3.3.2.6. pH Denemesi Çözeltileri: pH 2,0 ve 3,0 ortamı HCl ile sağlanırken, 4,0, 5,0 ve 6,0 ortamını sağlamak için asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanıldı. Bu amaçla son konsantrasyonu 0,5 M olacak şekilde uygun miktarlarda asetik asit ve sodyum asetat karıştırıldı, son pH kontrol edildi. pH 7,0 ise uygun miktarda tartılan Trizmanın derişik HCl (12,0 M) ile ayarlanması ile hazırlandı.

3.3.3. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Yöntemle Bozundurulması için Kullanılan Çözeltiler

3.3.3.1. pH 6,0 Asetik Asit/Sodyum Asetat Tamponu: Son konsantrasyonu 0,5 M olacak şekilde uygun miktarlarda sodyum asetat ve asetik asit çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edildi.

3.3.3.2. Amonyum Demir(II) Sülfat Hekzahidrat $((NH_4)_2Fe(SO_4).6H_2O)$ Çözeltisi: Amonyum demir(II) sülfat $4,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde, 0,3921 g katı madde tartılarak 1,0 mL 1,0 M HCl ile çözündürülüp hacim saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

3.3.3.3. Disodyum Etilendiamin Tetraaseteik Asit (Na_2EDTA) Çözeltisi: $4,0 \times 10^{-2}$ M konsantrasyonunda çözelti hazırlamak için uygun miktarda katı madde tartılarak destile su içerisinde çözündürüldü.

3.3.3.4. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Çözeltisi: 0,1 M'lık H_2O_2 çözeltisi hazırlamak amacıyla %30'luk derişik hidrojen peroksit çözeltisi uygun oranda saf su ile seyreltildi.

3.3.3.5. Potasyum Persülfat $(K_2S_2O_8)$ Çözeltisi: Potasyum persülfat konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde uygun miktarda katı madde tartılıp destile su içerisine çözündürülerek hazırlandı.

3.3.3.6. pH Denemesi Çözeltileri: pH 3,0 ortamı Glisin-HCl tamponu ile sağlanırken 4,0, 5,0 ve 6,0 ortamı için asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanıldı. Bu amaçla son konsantrasyonları 0,5 M olacak şekilde uygun miktarlarda asetik asit ve sodyum asetat çözeltileri karıştırıldı, son pH kontrol edildi. pH 7,0 ve 8,0 tamponları için son konsantrasyonları 0,5 M olacak şekilde uygun miktarlarda primer/sekonder fosfat çözeltileri karıştırıldı, son pH kontrol edildi.

3.3.4. Toprak Örneğinin Hazırlanması

TNT'nin metal katalizli UV bozundurma işleminin toprak ekstraktına uygulanabilirliğini test etmek için 2,0 g toprak örneği tartıldı. Üzerine asetonitril ile hazırlanmış $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık TNT çözeltisinden 2,5 mL eklenerek toprak örnekleri 2 gün boyunca kurumaya bırakıldı. Ardından konsantrasyonu 1:10 oranında seyrelecek şekilde, porsiyonlar halinde asetonitril ilavesiyle ekstraksiyon işlemi yapılarak TNT geri kazanıldı. Fenton ve Fenton benzeri bozunma işlemleri için ise 2,0 g toprak örneği tartıldı, $2,2 \times 10^{-2}$ M etanol ile hazırlanmış TNT

çözeltilisinin 1,0 mL'si ile kirletildi, örnekler 2 gün kurutulduktan sonra 1:5 oranında seyrelcek şekilde ve porsiyonlar halinde etanol ile ekstrakte edilerek TNT geri kazanıldı.

3.4. UYGULANAN YÖNTEMLER

3.4.1. TNT Tayini İçin Geliştirilen Modifiye Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

TNT tayini için, Üzer ve diğ. (2004) tarafından geliştirilen ve NaOH ile Meisenheimer anyonu oluşturularak, oluşturulan ürünün setilpiridinyum bromür varlığında izobütilmetilketon fazına alınmasına dayanan spektrofotometrik yöntem modifiye edildi. Modifiye edilen yeni yöntemde organik faz olarak daha kolay bulunabilir ve daha polar olan asetonitril den yararlanıldı. Sırasıyla yüzey aktif maddenin yöntem üzerine etkisi incelendi ve en uygun NaOH konsantrasyonu belirlendi. Ardından en etkin reaksiyon süresi belirlendi ve yöntemin sulu çözelti ve toprak ekstraktına uygulanabilirliği test edildi.

3.4.1.1. Setil Piridinyum Klorür Varlığının Etkisi

Üzer ve diğ. (2004) tarafından daha önce geliştirilen yöntemde NaOH varlığında oluşturulan Meisenheimer anyonunun setilpiridinyum bromür varlığında izobütilmetilketon fazına çekildiği bildirilmiştir. Bu nedenle Meisenheimer anyonunun modifiye edilen haliyle asetonitril fazına çekilebilmesi esnasında yüzey aktif maddenin etkisi incelendi. Bu amaçla setilpiridinyum klorür $1,0 \times 10^{-2}$ M olacak şekilde su ile hazırlandı. 0,60 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi üzerine 2,5 mL asetonitril, x mL setil piridinyum klorür ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek hacim saf su ile 5,0 mL ye tamamlandı. Ardından oluşan ürün asetonitril fazına çekilerek organik fazın spektrumu alındı. Meisenheimer anyonuna ait karakteristik pikin görüldüğü 520 nm'de absorbanslar okundu.

3.4.1.2. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Lineer kalibrasyon grafiklerinin elde edilmesi işlemine geçilmeden önce en etkin reaksiyon süresi belirlendi. NaOH ilavesiyle renk hızlıca oluştuğu için bu rengin dolayısıyla oluşan ürünün kararlılığı incelendi. Bu amaçla 0,60 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi üzerine 2,5 mL asetonitril ilave edildi. Daha sonra üzerine 1,4 mL su ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek, NaOH ilavesinin ardından 520 nm dalgaboyunda düzenli aralıklarla absorbans değerleri ölçüldü. Absorbans değerlerinde zamana bağlı değişim olup olmadığı incelendi.

3.4.1.3. NaOH Hacminin Belirlenmesi

NaOH miktarının belirlenmesi için $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinden alınan 0,30 mL'lik hacim üzerine, 2,5 mL asetonitril ilave edildi. Ardından x mL 6,0 M NaOH ve (1,9-x) mL su ilave edilerek hacim saf su ile 5,0 mL ye tamamlandı. Ardından asetonitril fazı ayrılarak spektrumları alındı. Meisenheimer anyonunun ait karakteristik pikin maksimum absorpsiyon dalgaboyu olan 520 nm'de absorbanslar okundu.

3.4.1.4. TNT Tayini İçin Geliştirilen Modifiye Yöntemin Uygulanması

Reaksiyon süresi ve NaOH hacmi belirlendikten sonra belirlenen koşullar altında TNT için kalibrasyon doğrusu elde edildi. Bu amaçla öncelikle asetonitril ile hazırlanmış standart TNT çözeltisi kullanıldı. TNT asetonitril ile çözündürülerek $7,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunda çözeltisi hazırlandı. Ardından TNT'nin asetonitrilli çözeltisinden alınan x mL üzerine (2,5-x) mL asetonitril, 2,0 mL su ve 0,50 mL 3,0 M NaOH bu sıra ile ilave edildi. NaOH ilavesiyle oluşan Meisenheimer anyonu doğrudan asetonitril fazına çekilerek asetonitril fazının spektrumu alındı, TNT'nin son konsantrasyonu ile bu konsantrasyonlara karşılık gelen absorbans değerleri ($\lambda_{\max} = 520$ nm) arasında lineer kalibrasyon doğrusu çizildi.

Ayrıca TNT'nin su örneklerinde tayin edilebilirliğini test etmek amacıyla modifiye spektrofotometrik yöntem su ile hazırlanan TNT çözeltilerine uygulandı. Bu amaçla TNT çözeltisi $1,8 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde (doyguluk altı derişimde) su içinde çözündürülerek hazırlandı. Ardından x mL TNT çözeltisi, (2,0-x) mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek ekstraksiyon sonrası asetonitril fazının spektrumu alındı.

3.4.1.5. Toprak ve Sulu Ortamlarda Bulunabilecek Olası Basit İyonların Girişim Etkisinin İncelenmesi

Yöntemin toprak ve su örneklerinde TNT tayinine uygulanması planlandığından bu ortamlarda bulunması muhtemel, girişim yapabilecek iyonların etkisi incelendi. Bu amaçla anyon ve katyonların TNT'ye nazaran 100 kat derişik olacak şekilde hazırlanmış çözeltileri reaksiyon ortamına ilave edilerek modifiye spektrofotometrik yöntem bu anyon/katyonların varlığında tekrarlandı. Bu amaçla konsantrasyonları 5000 ppm olacak şekilde hazırlanan NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, CuCl₂.2H₂O, Ca(NO₃)₂, MgSO₄.2H₂O, Pb(NO₃)₂, KCl çözeltilerinden alınan 0,5 mL, asetonitrilde çözündürülerek hazırlanmış 50,0 ppm'lik TNT çözeltisinin 0,50 mL'si üzerine ilave edildi. Ardından bu karışıma 1,5 mL su, 2,0 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH bu sıra ile ilave edilerek organik fazın absorbansı 520 nm dalgaboyunda okundu.

3.4.2. TNT'nin Kromatografik Tayini

Modifiye spektrofotometrik TNT tayininin doğrulama işlemi için standart yöntem olarak HPLC analizinden yararlanıldı. Bu amaçla daha önce de bahsedildiği gibi USEPA tarafından önerilen yöntem esas alındı. Liou ve Lu (2007) tarafından geliştirilen HPLC metodu bazı modifikasyonlar ile uygulandı. Buna göre mobil faz %50 metanol (MeOH)/destile su (v/v) karışımı, akış hızı ise 0,8 mL dk⁻¹ olarak belirlendi. Dedektör olarak fotodiyot dizisi (PDA) ve ölçüm dalgaboyu olarak $\lambda=254$ nm kullanıldı.

Öncelikle HPLC yöntemiyle TNT'nin standart kalibrasyon doğrusunun elde edilmesi için, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan TNT çözeltileri HPLC cihazına enjekte edilerek ilgili pikler elde edildi. Ardından TNT'nin son konsantrasyonu ile bu konsantrasyonlara karşılık gelen pik alanları arasında standart kalibrasyon grafikleri çizildi. Stok olarak hazırlanan TNT'nin asetonitrilli çözeltisi $7,0 \times 10^{-4}$ M, sulu çözeltisi ise $1,8 \times 10^{-4}$ M olarak hazırlandı.

3.4.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA ve Fe(III)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi

Su ile çözündürülerek hazırlanan TNT çözeltisi için lineer kalibrasyon doğrusu oluşturulduktan sonra, TNT çözeltisinin UV ışıması ile bozundurulması işlemi yapıldı. Bu amaçla su ile hazırlanan $1,8 \times 10^{-4}$ M'lık TNT çözeltisinden 3,0 mL alındı, üzerine 2,0 mL su ilave edilerek hacim 5,0 mL'ye tamamlandı. Bu şekilde son konsantrasyonu $1,1 \times 10^{-4}$ M olan örnek çözeltisi maksimum ışımaya dalgaboyu 365 nm olan UV lamba altına konularak UV ışınlarına maruz bırakıldı. Işımaya maruz bırakılan örnekten farklı zamanlarda alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril, 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek oluşan Meisenheimer anyonu organik faza çekildi ve referansa karşı spektrumu alındı. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için aynı işlemler bu kez UV ışımasına maruz bırakılmamış çözeltilere uygulandı.

3.4.3.1. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi

TNT'nin farklı zamanlarda bozundurulması işleminin ardından bu bozundurmaya hızlandırmak için Fe(II)-EDTA kompleksinden yararlanıldı. Bu amaçla önce etkin çalışma pH'sı belirlendi. Son konsantrasyonu 0,50 M olacak şekilde farklı pH'larda bir seri tampon çözelti hazırlanarak bu çözeltiler varlığında işlemler tekrarlandı.

Bu amaçla 1,0 mL tampon çözelti, 3,0 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M'lık sulu TNT çözeltisi, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bu sıra ile karıştırılarak hacim

5,0 mL'ye tamamlandı ve çözeltiler 15 dakika süre ile UV ışınmasına maruz bırakıldı. Sürenin sonunda örnek çözeltilerin her birinden 1,0 mL'lik kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek reaksiyon karışımı girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbanı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. Ayrıca UV ışınmasına maruz bırakılmamış farklı pH'lardaki örnek çözeltiler için de aynı işlemler gerçekleştirildi. Aynı şartlarda hazırlanmış ancak UV ışınmasına maruz bırakılmamış örnekler için okunan absorban değerlerinden yararlanılarak % bozunmalar hesaplandı. Bu şekilde demir katalizörlüğünde TNT çözeltisinin UV bozunmasının pH'ya bağımlılığı test edildi.

3.4.3.2. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan pH belirleme işleminden sonra Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonunun etkisi incelendi. Herhangi bir çökmenin meydana gelmemesi için denemeler Fe(II) iyonuna eşit konsantrasyonda EDTA varlığında gerçekleştirildi. Bu amaçla 1,0 mL pH 7,0 Tris tamponu ve 3,0 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi üzerine farklı hacimlerde Fe(II)-EDTA ilave edilerek hacim 5,0 mL'ye tamamlandı. Ardından çözeltiler 30 dk süre ile UV ışınlarına maruz bırakıldı. Aynı şartlarda UV ışınlarına maruz bırakılmayan çözeltiler de hazırlanarak 30 dakikanın sonunda buradan alınan örneklerle modifiye edilmiş haliyle TNT tayini yöntemi uygulandı. Bu amaçla UV ışınmasına maruz bırakılmış ve bırakılmamış örnek çözeltilerin her birinden alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek reaksiyon karışımları girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbanı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. UV ışınmasına maruz bırakılmış ve bırakılmamış örnekler için okunan absorban değerlerinden yararlanılarak % bozunmalar hesaplandı.

3.4.3.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi

pH ve Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu belirlendikten sonra geliştirilen bozundurma işleminin zamana bağlı değişimi ve reaksiyon kinetiği incelendi. Bu amaçla daha önce bu deneme için belirlenen koşullara uygun olarak; 1,0 mL 0,50 M pH 7,0 Tris tamponu, 1,0 mL $7,0 \times 10^{-4}$ M'lık asetonitrilli TNT çözeltisi, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA ve 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II) bu sıra ile eklenerek hacim 5,0 mL'ye tamamlandı. Ardından reaksiyon

karişımları farklı sürelerde 365 nm dalgaboylu UV ışınlarına maruz bırakıldı. Ardından bu karişımlardan alınan 1,0 mL’lik hacimlere geliştirilen modifiye spektrofotometrik yöntem uygulandı. Aynı şekilde, son hacmi 5,0 mL olan ve Fe(II)-EDTA içerecek şekilde UV ışması yardımıyla bozundurulma işlemi uygulanmış karişım çözeltilerinden alınan uygun hacimler HPLC cihazına enjekte edilerek daha önce belirlenen koşullarda analizleri gerçekteştirildi. Ayrıca UV ışmasına maruz bırakılmaksızın TNT ve tüm reaktifleri içeren karişım çözeltileri hazırlanılarak aynı şekilde yöntem uygulandı ve HPLC cihazına enjekte edildi. Elde edilen absorbens değerleri ve pik alanları yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

Farklı zamanlarda yapılan bu bozundurma sonrası kalan TNT miktarları hesaplandıktan sonra reaksiyon kinetiği incelendi. Bu amaçla sırasıyla önce TNT konsantrasyonu (C_{TNT}) ve zaman (t) arasında, ardından $\ln C_{TNT}$ ile t arasında ve son olarak da $1/C_{TNT}$ ile t arasında grafikler çizildi. Çizilen grafiklerin lineerliği incelendi.

3.4.3.4. Toprak Ekstraktındaki TNT’nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi

Bölüm 3.3.4’ te anlatıldığı gibi toprak örneği TNT ile kirletilip kurutulduktan sonra TNT toprak örneklerinden ekstraksiyon ile geri alındı. % Geri kazanım hesabı yapılarak herhangi bir kayıp olup olmadığı incelendi. Bu amaçla Lambert-Beer kanunu uyarınca maksimum kesinlik için ideal olan 0,40-0,50 aralığında absorbens değeri verecek şekilde hazırlanan toprak ekstraktına spektrofotometrik yöntem uygulandı, örnekler aynı zamanda HPLC cihazına da verildi. Bu şekilde denel olarak bulunan absorbens değeri ve teorik olarak hesaplanan absorbens ve pik alanı değerleri kullanılarak % geri kazanımlar hesaplandı.

Ardından elde edilen ekstraktlar için Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işlemi gerçekteştirildi. Bu amaçla 0,75 mL ekstrakt, 1,0 mL pH 7,0 Tris tamponu, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II) ilave kariştırılarak hacim 5,0 mL’ye tamamlandı ve UV lamba kullanılarak bozunmaya maruz bırakıldı. 30 dakikanın sonunda karişım çözeltilisinden alınan 1,0 mL’lik kısım üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek girdap kariştırıcı ile kariştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbensı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için aynı şartlardaki denemeler UV lamba olmaksızın tekrarlandı. Spetrofotometrik yöntemin doğrulamasının yapılabilmesi için referans yöntem olarak belirlenen HPLC uygulaması da belirtilen deneysel koşullarda gerçekteştirildi.

3.4.3.5. TNT'nin Metal Katalizli UV Bozundurma İşleminin Fe(III)-EDTA Kompleksi Varlığında Gerçekleştirilmesi

Daha önce de belirtildiği gibi aerobik koşullar altında Fe(II)-EDTA'nın Fe(III)-EDTA'ya hızlıca okside olduğu bilindiğinden çalışma kapsamında Fe(II)-EDTA varlığında yapılan UV bozundurma işlemi Fe(II)-EDTA yerine Fe(III)-EDTA kullanılarak tekrarlandı. Daha önce belirtildiği gibi 1,0 mL pH 7,0 Tris tamponu, 3,8 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,10 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek son hacim saf su ile 5,0 mL'ye tamamlandı ve karışım 30 dk UV ışımasına maruz bırakıldı. Aynı şartlarda UV lambaya maruz bırakılmaksızın denemeler tekrarlandı. Ardından örneklerin her birinden 1,0 mL'lik hacimler çekilerek üzerlerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbanı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. Bu işlemin ardından farklı hacimlerde Fe(III)-EDTA varlığında denemeler tekrarlandı. 1,0 mL pH 7,0 Tris tampon çözeltisi, 3,8 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi ve farklı hacimlerde Fe(III)-EDTA ilave edilerek hacim 5,0 mL ye tamamlandı ve reaksiyon karışımı 30 dk süreyle UV ışımasına maruz bırakıldı. Aynı şartlarda UV lambaya maruz bırakılmayan çözeltiler de hazırlandı. Ardından her birinden 1,0 mL'lik kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbanı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. Bozundurmada önce ve sonra yöntem uygulanarak elde edilen absorban değerleri yardımıyla % bozunma oranları hesaplandı.

3.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi

3.4.4.1. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi

TNT'nin Cu(II) katalizli UV bozunma işleminde öncelikle pH denemesi yapıldı. Bu amaçla pH 2,0, 3,0, 4,0 ve 5,0 ortamlarında çalışıldı. pH 2,0 ve 3,0 doğrudan HCl çözeltisi ile sağlanırken, pH 4,0 ve 5,0 için asetik asit/sodyum asetat tamponu kullanıldı. pH 4,0 ve 5,0 için 0,50 M'lık tampon çözeltilerden 1,0 mL alındı; pH 2,0 ve 3,0 için ise sırasıyla 0,10 M ve 0,010 M'lık HCl'den 0,5 mL'lik hacimler alındı. Su ile hazırlanmış 3,0 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M'lık TNT çözeltisi üzerine 0,20 mL 0,4 M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eklenerek hacim saf su ile 5,0 mL ye tamamlandı ve karışım çözeltileri 30 dakika süresince 365 nm dalgaboylu UV ışımasına maruz bırakıldı. 30 dakika sonunda UV lambanın altından alınan örnekler için spektrofotometrik yöntem daha önce anlatılan şekilde uygulandı. Bu amaçla her bir karışım

çözeltisinden 1,0 mL'lik kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için aynı şartlardaki denemeler UV lamba olmaksızın da tekrarlandı.

3.4.4.2. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Cu(II) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

TNT'nin Cu(II) katalizli bozundurma işleminde pH belirlendikten sonra en etkin Cu(II) iyonu konsantrasyonu belirlendi. Bu amaçla 0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M HCl, 3,8 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi ve $5,0 \times 10^{-2}$ M x mL Cu(II) çözeltileri bu sıra ile karıştırılarak son hacim saf su ile 5,0 mL ye tamamlandı. Ardından reaksiyon karışımı 30 dakika süresince 365 nm dalgaboylu UV ışınmasına maruz bırakıldı. 30 dakikanın sonunda örnekler için yöntem daha önce belirtilen şekilde uygulandı. Bu amaçla her bir karışım çözeltisinden bozundurma öncesi ve sonrası alınan 1,0 mL'lik kısımlar üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. UV ışınına maruz bırakılmış ve bırakılmamış örnekler için okunan absorbans değerlerinden yararlanılarak % bozunmalar hesaplandı.

3.4.4.3. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine EDTA Varlığının Etkisi

pH ve Cu(II) konsantrasyonunun belirlenmesinin ardından reaksiyon üzerine kelatlayıcı ajan olan EDTA'nın etkisi incelendi. Cu(II) miktarı, maksimum bozunmanın sağlandığı 6,0 mM olarak sabit tutulup, 1,0-6,0 mM aralığında değişen konsantrasyonlarda EDTA varlığında denemeler tekrarlandı. Bu amaçla 0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M HCl, 3,0 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi, x mL $5,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,30 mL 0,1 M Cu(II) çözeltileri bu sıra ile karıştırılarak son hacim saf su ile 5,0 mL' ye tamamladı. Ardından reaksiyon karışımı 30 dakika süre ile UV ışınmasına maruz bırakıldı. Aynı şekilde UV ışınmasına bırakılmamış çözeltilere de yöntem uygulandı. Her bir karışım çözeltisinden çekilen 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH bu sıra ile ilave edilerek reaksiyon karışımı girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. UV ışınmasına maruz bırakılmış ve bırakılmamış örnekler için okunan absorbans değerlerinden yararlanılarak % bozunmalar hesaplandı.

3.4.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi

pH ve Cu(II) iyonu konsantrasyonu belirlendikten sonra geliştirilen bozundurma işleminin zamana bağlı değişimi ve reaksiyon kinetiği incelendi. Bu amaçla daha önce belirlendiği şekilde 0,50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M HCl, 1,0 mL $7,0 \times 10^{-4}$ M'lık asetonitrilli TNT çözeltisi, 0,60 mL $5,0 \times 10^{-2}$ M Cu(II) bu sıra ile karıştırılarak son hacim saf su ile 5,0 mL'ye tamamlandı. Ardından reaksiyon karışımı farklı sürelerde 365 nm dalgaboylu UV ışınmasına maruz bırakıldı.

Farklı sürelerle UV ışınmasına maruz bırakılan reaksiyon karışımlarından alınan 1,0 mL'lik hacimlere geliştirilen spektrofotometrik yöntem uygulandı. Aynı örnekler için HPLC yöntemi de daha önce belirtilen şekilde uygulandı. UV lamba olmaksızın diğer tüm reaktifleri ve TNT'yi içeren karışım çözeltisine de aynı şekilde yöntem uygulandı ve HPLC cihazına enjekte edildi. Elde edilen absorbans değerleri ve pik alanları yardımıyla % bozunma hesaplandı.

Farklı süreler boyunca uygulanan bozundurma işlemi sonrası bozunmadan kalan TNT miktarları hesaplandı ve ardından reaksiyon kinetiği incelendi. Bu amaçla sırasıyla önce TNT konsantrasyonu (C_{TNT}) ve zaman (t) arasında, ardından $\ln C_{TNT}$ ile t arasında ve son olarak da $1/C_{TNT}$ ile t arasında grafikler çizildi. Çizilen grafiklerin lineerliği incelendi.

3.4.5. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması İşlemi

3.4.5.1. TNT'nin Fenton ve Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması ve Reaksiyonun Durdurulması

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonların durdurulması için buz banyosundan yararlanıldı. Bu amaçla 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), 2,2 mL su, 0,30 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M $H_2O_2/K_2S_2O_8$ ilave edilerek karışım 10 dakika boyunca oda sıcaklığında bekletildi, süre sonunda reaksiyon karışımları buz banyosuna koyuldu. Buz banyosunda bekletilen örneklerden farklı zamanlarda alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton

reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbans değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

3.4.5.2. Reaksiyon Süresinin İncelenmesi

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar için sürenin belirlenmesi amacıyla 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), 2,2 mL su, 0,30 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M $H_2O_2/K_2S_2O_8$ bu sıra ile karıştırıldı. $H_2O_2/K_2S_2O_8$ ilavesinden sonra belli zamanlarda her birinden 1,0 mL'lik kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbans değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

3.4.5.3. pH Etkisi

Sürenin belirlenmesinin ardından pH denemesi yapıldı. pH'ları 3,0 ile 8,0 arasında değişen ve bileşenlerinin toplam konsantrasyonları 0,5 M olacak şekilde bir dizi tampon çözelti hazırlandı. pH 3 için glisin/HCl, pH 4,0 – 6,0 için asetik asit/sodyum asetat, pH 7,0 – 8,0 için primer/sekonder fosfat karışımları kullanıldı.

pH etkisini belirlemek için öncelikle Fe(II)-EDTA içermeyen ancak H_2O_2 içeren TNT çözeltisine yöntem uygulandı. Bu amaçla 1,0 mL 0,50 M tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), 0,20 mL 0,10 M H_2O_2 çözeltisi bu sıra ile karıştırılarak hacim saf su ile 4,0 mL'ye tamamlandı. 10 dakika oda sıcaklığında bekletilen reaksiyon karışımı reaksiyonu durdurmak için buz banyosuna bırakıldı. Eş zamanlı olarak H_2O_2 içermeyen ancak Fe(II)-EDTA içeren karışımlar da hazırlandı. 1,0 mL 0,50 M tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), 0,40 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,40 mL $2,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II) çözeltisi bu sıra ile ilave edilerek son hacim 4,0 mL'ye tamamlandı. 10 dakika oda sıcaklığında bekletilen karışım reaksiyonu durdurmak için buz banyosuna bırakıldı. Ardından her birinden 1,0 mL'lik kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek reaksiyon karışımı girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı

şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbands değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

3.4.5.4. Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton prosesi ile TNT bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonunun etkisi incelendi. Bu amaçla 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), x mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, x mL $2,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), (2,7-2x) mL su, 0,20 mL 0,1 M H_2O_2 bu sıra ile ilave edilerek reaksiyon karışımı 10 dakikanın oda sıcaklığında bekletildikten sonra buz banyosu yardımıyla reaksiyon durduruldu. Buradan 1,0 mL'lik hacimler alınarak modifiye spektrofotometrik TNT tayini uygulandı. Bu amaçla her örnekten alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbandsı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbands değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

Persülfat varlığında gerçekleştirilen Fenton benzeri bozunma prosesi için en uygun Fe(II)-EDTA konsantrasyonu belirlendi. Bu amaçla 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), x mL $2,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, x mL $2,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), (2,7-2x) mL su, 0,20 mL 0,10 M $K_2S_2O_8$ ilave edilerek 10 dakikanın sonunda reaksiyon durduruldu. Buradan alınan 1,0 mL'lik kısımlarda modifiye spektrofotometrik TNT tayini uygulandı. Bu amaçla her bir karışım çözeltisinden alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbandsı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbands değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

3.4.5.5. H_2O_2 Konsantrasyonunun Etkisi

pH ve Fe(II)-EDTA konsantrasyonu belirlendikten sonra bir diğer önemli parametre olan H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi incelendi. 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi (referans için EtOH), 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), (2,5-x) mL su ve x mL $1,0 \times 10^{-2}$ M H_2O_2 çözeltisi bu

sıra ile ilave edilerek 10 dakikanın sonunda reaksiyon durduruldu. Ardından buradan alınan 1,0'er mL'lik hacimlere modifiye spektrofotometrik TNT tayini uygulandı. Bu amaçla her bir örnekten alınan 1,0 mL'lik kısımlar üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbans değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı.

3.4.5.6. $K_2S_2O_8$ Konsantrasyonu Etkisi

Daha önce belirlenen pH ve Fe(II)-EDTA konsantrasyonunda bu kez potasyum persülfat ile TNT bozundurulması işlemi yapıldı. 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/sodyum asetat tampon çözeltisi, 0,10 mL $4,4 \times 10^{-3}$ M TNT çözeltisi, 0,30 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA, 0,30 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II), ve x mL $1,0 \times 10^{-2}$ M $K_2S_2O_8$ çözeltisi bu sıra ile ilave edilerek hacim saf su ile 4,0 mL'ye tamamlandı, 10 dakikanın sonunda reaksiyon durdurularak buradan alınan 1,0'er mL'lik kısımlarda modifiye TNT tayini gerçekleştirildi. Bu amaçla buradan alınan 1,0 mL üzerine sırasıyla 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek organik fazın spektrumu 520 nm'de okundu.

3.4.5.7. Fenton Sonrası Kalan TNT'nin HPLC ile Belirlenmesi

Fenton sonrası kalan TNT'nin HPLC ile tayin edilmesi sırasında Fenton reaktiflerinden gelen etkinin en aza indirilmesi için katı faz ekstraksiyonu işlemi uygulandı. Bu amaçla OASIS HLB ekstraksiyon kartuşu önce 1,0 mL metanol sonra da 1,0 mL su geçirilerek şartlandırıldı. Ardından spektrofotometrik yöntem uygulanan tüm çözeltiler HPLC'ye verilmeden önce bu kartuştan geçirildi. Kartuşa tutunan TNT, metanol ile elüe edildi.

3.4.5.8. Sulu Çözeltiye Uygulanabilirlik

TNT'nin sulara bulunabilme ihtimali nedeniyle geliştirilen Fenton ve Fenton benzeri prosesler su ile hazırlanmış TNT çözeltisine uygulandı. Bu amaçla 0,50 mL 1,0 M pH 6,0 asetik asit/ sodyum asetat tamponu, 2,4 mL $1,8 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi, 0,10 mL su ya da organik çözücü, 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA (Fenton benzeri reaksiyon için 0,30 mL), 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II) (Fenton benzeri reaksiyon için 0,30 mL), ve 0,20 mL 0,10 M $H_2O_2/K_2S_2O_8$ çözeltileri bu sıra ile karıştırılarak, karışım 10 dakika süresince oda sıcaklığında bekletildi ve süre sonunda reaksiyon durdurularak buradan alınan 1,0 mL'lik kısımlarda modifiye spektrofotometrik TNT tayini uygulandı. Bu amaçla her birinden 1,0 mL'lik

kısımlar çekilerek üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbans değerleri yardımıyla % bozunmalar hesaplandı. Ayrıca son hacmi 4,0 mL olan Fenton karışımı ve Fenton uygulanmamış TNT çözeltisi için katı faz ekstraksiyonu işlemi yapıldıktan sonra örnekler daha önce belirlenen şartlarda HPLC cihazına enjekte edilerek doğrulama işlemi yapıldı.

3.4.5.9. Toprak Örneğinden Ekstrakte Edilen TNT'ye Uygulanabilirlik

Geliştirilen Fenton sistemleri toprak örneğinden ekstrakte edilen TNT'ye uygulandı. Bu amaçla toprak örnekleri TNT ile kirletilerek TNT toprak örneğinden ekstrakte edildi ve ekstrakta yöntem uygulandı. İşleme başlamadan önce ayrıca TNT geri kazanımı hesaplandı. Bu amaçla hem spektrofotometrik hem de HPLC ile hesaplanan deneysel konsantrasyon değerleri teorik konsantrasyon değeri ile kıyaslanarak % geri kazanımlar bulundu. Ardından 1,0 mL 0,50 M pH 6,0 asetik asit/ sodyum asetat tamponu, 0,10 mL ekstrakt, 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M EDTA (Fenton benzeri reaksiyon için 0,30 mL), 0,20 mL $4,0 \times 10^{-2}$ M Fe(II) (Fenton benzeri reaksiyon için 0,30 mL), ve 0,20 mL 0,10 M $H_2O_2/K_2S_2O_8$ çözeltisi ilave edilerek hacim destile su ile 4,0 mL'ye tamamlandı. 10 dakikanın sonunda reaksiyon durdurularak buradan alınan 1,0'er mL'lik kısımlarda modifiye spektrofotometrik TNT tayini gerçekleştirildi. Bu amaçla her bir örnekten alınan 1,0 mL'lik hacimler üzerine 1,0 mL su, 2,5 mL asetonitril ve 0,50 mL 3,0 M NaOH ilave edilerek karışım girdap karıştırıcı ile karıştırıldı. Fazların ayrılması beklenerek asetonitril fazının absorbansı 520 nm dalgaboyunda referansa karşı okundu. % Bozunmanın hesaplanabilmesi için deneme aynı şekilde Fenton reaktifleri olmaksızın tekrarlandı. Buradan elde edilen absorbans değerleri yardımıyla % bozunma hesaplandı. Ayrıca son hacmi 4,0 mL olan Fenton karışımı ve Fenton uygulanmamış TNT çözeltisi için katı faz ekstraksiyonu işlemi yapıldıktan sonra örnekler daha önce belirlenen şartlar çerçevesinde HPLC cihazına enjekte edilerek doğrulama işlemi yapıldı. |

4. BULGULAR

4.1. TNT İÇİN GELİŞTİRİLEN MODİFİYE SPEKTROFOTOMETRİK TAYİN

4.1.1. Setil Piridinyum Klorür Varlığının Etkisi

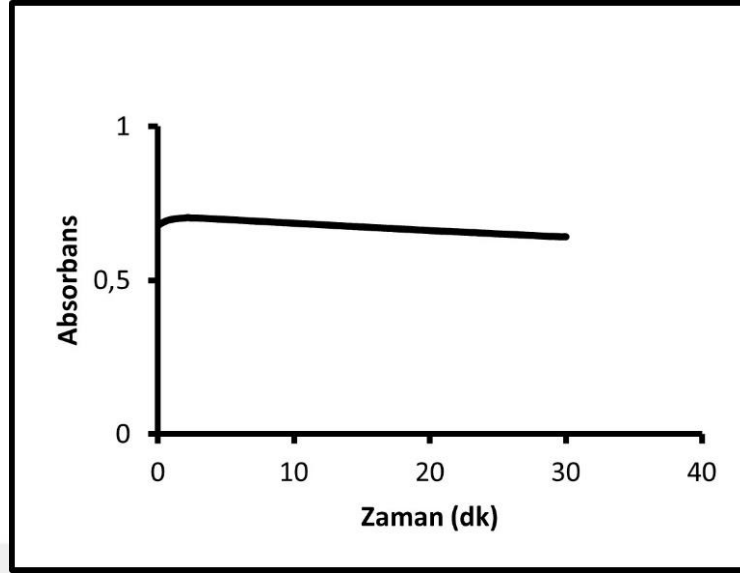
Bölüm 3.4.1.1’de anlatıldığı gibi yüzey aktif maddenin etkisi incelendi. Farklı hacimlerde setil piridinyum klorür varlığında yapılan denemelerde elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de toplandı. Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi yüzey aktif madde varlığının asetonitril fazına geçen Meisenheimer anyonu üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı saptandı. Bu durumda asetonitrilin polarlığının bu işlem için tek başına yeterli olduğu sonucuna varıldı. Bundan sonraki denemelere yüzey aktif madde olmaksızın devam edildi.

Tablo 4.1: Modifiye edilen yöntemde yüzey aktif maddenin etkisi ($[\text{NaOH}] = 0,30 \text{ M}$, $[\text{TNT}]_{\text{Org.Faz}} = 54,0 \text{ } \mu\text{M}$).

$C_{\text{CPC}} (\text{M})$	A_{520}
-	$0,598 \pm 0,050$
$4,0 \times 10^{-4}$	$0,594 \pm 0,058$
$1,0 \times 10^{-3}$	$0,562 \pm 0,037$
$2,0 \times 10^{-3}$	$0,505 \pm 0,050$
$3,0 \times 10^{-3}$	$0,548 \pm 0,056$

4.1.2. Sürenin Belirlenmesi

Bölüm 3.4.1.2’de anlatıldığı gibi süre denemesi yapıldı. Oluşan Meisenheimer anyonuna ait absorbens zamana bağlı olarak ölçüldü. Sonuç Şekil 4.1’de verildiği gibi olup, zamana bağlı olarak alınan absorbens grafiği göz önüne alındığında 0-30 dakika aralığında absorbansta önemli bir değişim olmadığı görüldüğünden absorbensin 5,0 dakika sonunda okunmasına karar verildi.



Şekil 4.1: Modifiye edilen spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen Meisenheimer anyonunun kararlılığı.

4.1.3. NaOH Konsantrasyonunun Belirlenmesi

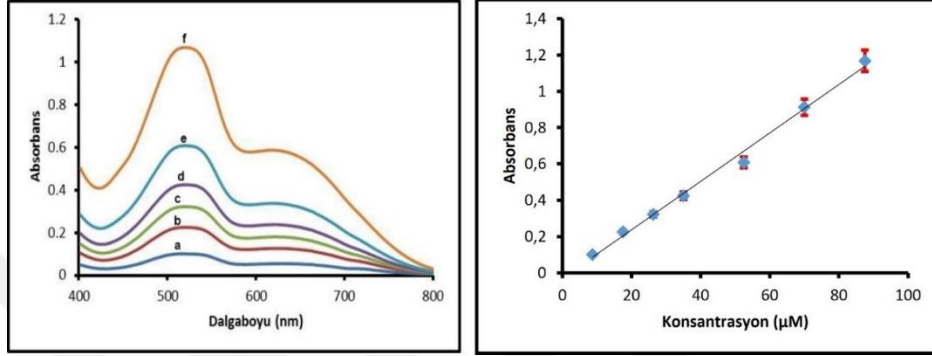
Bölüm 3.4.1.3'te anlatıldığı gibi NaOH konsantrasyonu belirlendi. NaOH çözeltisinin son konsantrasyonuna karşılık elde edilen absorbanlar Tablo 4.2'de verildiği gibi olup, NaOH konsantrasyonu 0,12 M olduğunda faz ayrımı görülemezken, daha sonra 0,30 M ile 1,20 M aralığında artan konsantrasyonla birlikte önemli bir artış olmadığı görüldü. Bu nedenle bundan sonraki denemelere son konsantrasyonu 0,30 M olacak şekilde devam edildi.

Tablo 4.2: Modifiye edilen yöntemde Meisenheimer anyonunun oluşumu üzerine NaOH etkisi ($[TNT]_{Org,Faz}=27.0 \mu M$)

C NaOH (M)	A ₅₂₀
0,12	-
0,30	0,298±0,040
0,60	0,322±0,048
0,84	0,304±0,056
1,20	0,408±0,050

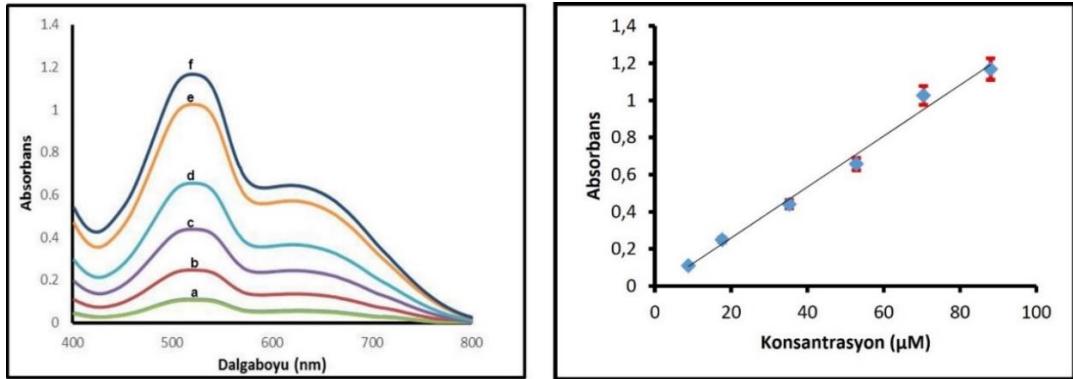
4.1.4. TNT Tayini için Geliştirilen Modifiye Yöntemin Uygulanması

Bölüm 3.4.1.4'te anlatıldığı gibi asetonitril ile hazırlanan TNT çözeltisine modifiye edilen haliyle spektrofotometrik yöntem uygulandı. Meisenheimer anyonuna ait karakteristik dalgaboyu olan 520 nm'de okunan absorbanslar organik fazdaki son konsantrasyona karşı grafiğe alındı. Elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.2'de verildiği gibidir.



Şekil 4.2: Asetonitril ile hazırlanmış TNT çözeltisinin farklı konsantrasyonlara uygulanan modifiye edilmiş yöntem sonrası elde edilen spektrum (a: 8,75 μM, b: 17,50 μM, c: 26,25 μM, d: 35,0 μM, e: 52,50 μM, f: 87,50 μM) ve kalibrasyon grafiği ($A = 1,3 \times 10^4 C - 0,0401$; $R^2 = 0,9936$; A: Absorbans ve C: Molar konsantrasyon).

Ardından ilgili bölümde anlatıldığı gibi su içerisinde hazırlanmış TNT çözeltisinden bir seri hazırlanarak geliştirilen modifiye spektrofotometrik yöntem uygulandı. TNT çözeltisinin organik fazdaki son konsantrasyonuna karşılık 520 nm dalgaboyunda okunan absorbanslar grafiğe alınarak Şekil 4.3'te verilen kalibrasyon grafiği elde edildi.



Şekil 4.3: Su ile hazırlanmış TNT çözeltisinin farklı konsantrasyonlara uygulanan modifiye edilmiş yöntem sonrası elde edilen spektrum (a: 8,80 μM, b: 17,60 μM, c: 35,20 μM, d: 52,80 μM, e: 70,40 μM, f: 88,00 μM,) ve kalibrasyon grafiği ($A = 1,4 \times 10^4 C - 0,0146$; $R^2 = 0,9883$; A: Absorbans ve C: Molar konsantrasyon).

4.1.5. Toprak ve Sulu Ortamlarda Bulunabilecek Olası Basit İyonların Girişim Etkisinin İncelenmesi

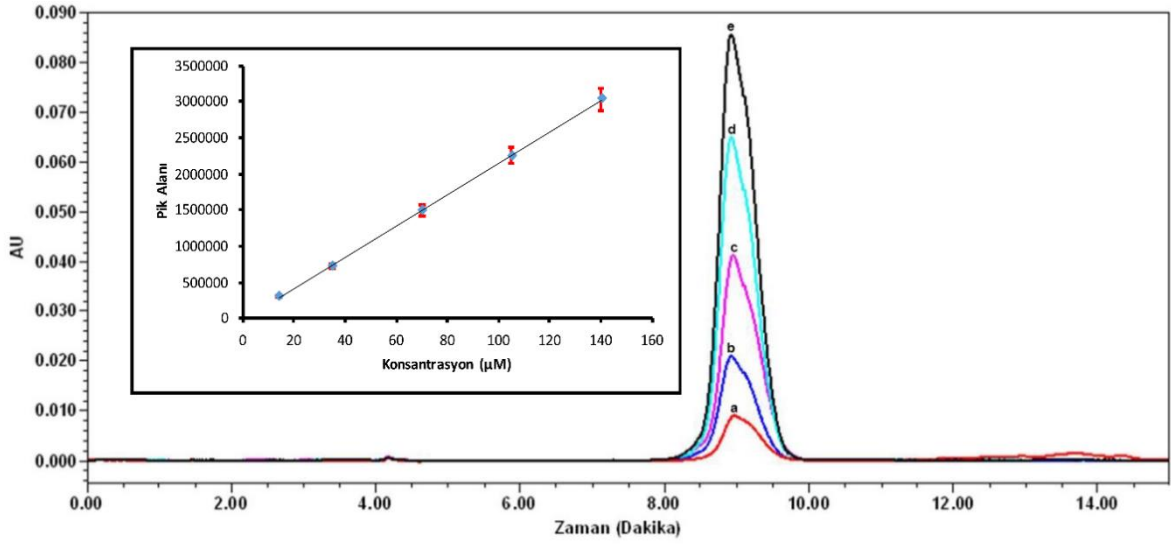
Bölüm 3.4.1.5'te anlatıldığı gibi toprakta bulunması muhtemel girişim yapıcı bilinen basit anyon ve katyonların varlığında TNT'nin spektrofotometrik tayini gerçekleştirildi. Bu bileşiklerin varlığında ve yokluğunda uygulanan yöntem sonrası elde edilen hata oranları Tablo 4.3'te verildiği gibi olup, test edilen iyonların yöntem üzerinde girişim etkilerinin olmadığı sonucuna varıldı.

Tablo 4.3: Toprakta olasılıkla bulunabilecek basit iyonların varlığında modifiye edilen yöntem ile TNT tayininde görülen % hatalar.

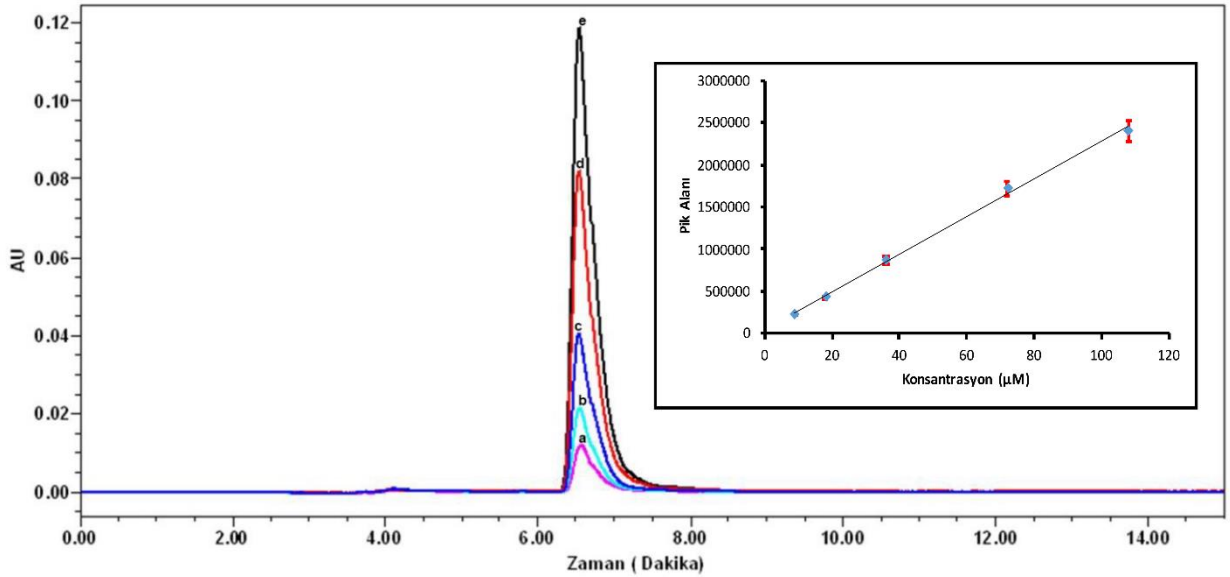
Olası İnterferan	% Hata
Cl ⁻	1,50±0,50
NO ₃ ⁻	5,71±0,96
SO ₄ ²⁻	5,21±0,90
Cu ²⁺	-0,72±0,05
Ca ²⁺	-3,13±0,07
Mg ²⁺	-3,10±0,06
Pb ²⁺	-2,37±0,05
K ⁺	2,15±0,04

4.2. TNT'NİN KROMATOĞRAFİK TAYİNİ

Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı gibi USEPA tarafından patlayıcı analizi için önerilen yöntem modifiye edilerek kromatografik TNT tayini için kullanıldı. Yöntem hem asetonitril ile hazırlanan TNT çözeltisine hem de su ile hazırlanan TNT çözeltisine uygulandı. Elde edilen kromatogramlar aşağıdaki şekilde verildiği gibi olup, her iki durum için de benzer kalibrasyon denklemleri elde edildi.



Şekil 4.4: Asetonitril ile hazırlanan TNT çözeltisinin HPLC ile elde edilen kromatogramı (a: 14,0 µM, b: 35,0 µM, c: 70,0 µM, d: 105,0 µM, e: 140,0 µM) ve lineer kalibrasyon grafiği ($y = 2,0 \times 10^{10} x - 1,8 \times 10^4$; $R^2 = 0,9999$; y: Pik alanı ve x: Molar konsantrasyon).



Şekil 4.5: Su ile hazırlanan TNT çözeltisinin HPLC ile elde edilen kromatogramı (a: 9,0 µM, b: 18,0 µM, c: 36,0 µM, d: 72,0 µM, e: 108,0 µM) ve lineer kalibrasyon grafiği ($y = 2,0 \times 10^{10} x + 4,6 \times 10^4$; $R^2 = 0,9972$; y: Pik alanı ve x: Molar konsantrasyon).

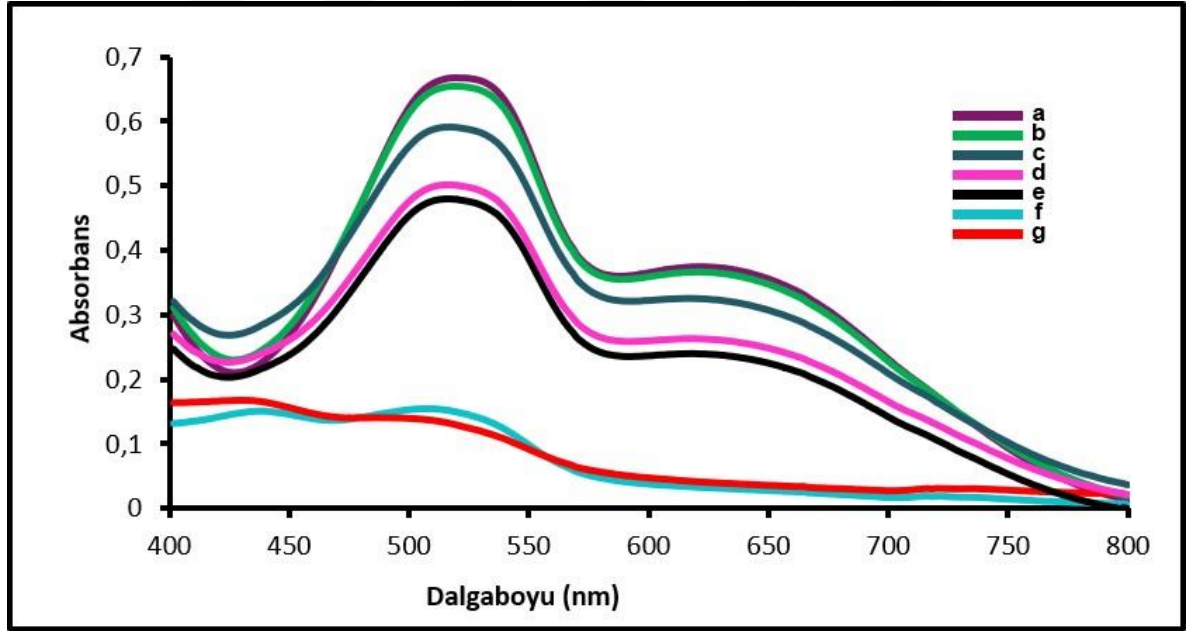
Asetonitril ile hazırlanmış standart TNT çözeltisi için LOD ve LOQ değerleri hem spektrofotometrik yöntemle hem de HPLC analiziyle hesaplanmış olup, sonuçlar tabloda verildiği gibi bulunmuştur.

Tablo 4.4: Standart TNT çözeltisi için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

	LOD (μM)	LOQ (μM)	Lineer Aralık (μM)
Spektrofotometrik Yöntem	2,62	8,73	8,75-87,50
HPLC	2,1	7,0	14,0-140

4.3. TNT'NİN FE(II)-EDTA VE FE(III)-EDTA KATALİZLİ UV BOZUNDURMA İŞLEMİ

TNT'nin Fe(II)-EDTA ve Fe(III)-EDTA katalizli UV bozundurma işlemine geçmeden önce Bölüm 3.4.3'te anlatıldığı gibi yalnızca UV ışığının bozundurma etkisi incelendi. Farklı sürelerde UV lambaya maruz bırakılan örnekler için modifiye spektrofotometrik yöntem daha önce anlatıldığı şekilde uygulandı ve spektrumlar alındı. Elde edilen spektrum Şekil 4.6'da gösterildi. Herhangi bir metal katalizörlüğü olmadığı durumda Meisenheimer anyonuna ait karakteristik pikin 90 dakika gibi uzun bir süre sonunda kaybolduğu görüldü.



Şekil 4.6: Farklı sürelerde UV lamba altında bozundurma sonrası kalan TNT için uygulanan yöntem ile elde edilen spektrum (a: UV ışığına maruz bırakılmamış örnek, b: 5,0 dk c:15,0 dk, d: 30,0 dk, e: 60,0 dk, f: 75,0 dk, g: 90,0 dk süresince UV ışığına maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT için elde edilen spektrumlar).

4.3.1. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi

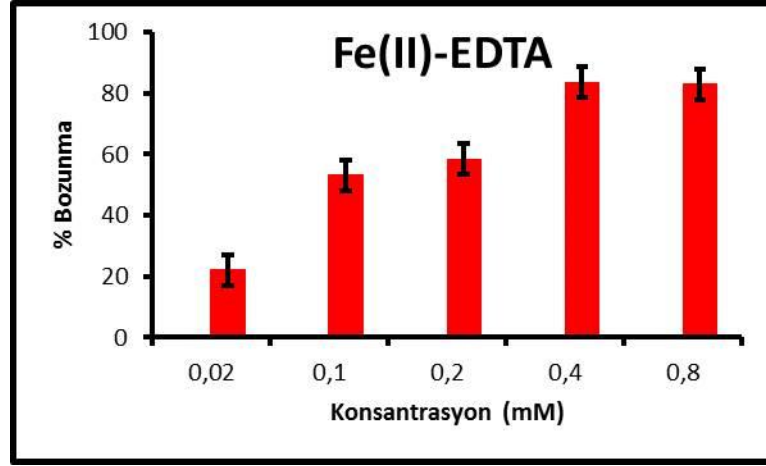
TNT'nin UV aracılığıyla bozundurulmasını hızlandırmak için farklı pH tamponları varlığında Fe(II)-EDTA kompleksinden yararlanıldı. Bölüm 3.4.3.1'de anlatıldığı şekilde yapılan denemeler sonrası, farklı pH'lardaki örnekler için UV ışımasına maruz bırakılmamış ve bırakılmış örnekler için okunun absorbanslar (sırasıyla A_0 ve A) yardımıyla % bozunmalar hesaplandı. Elde edilen bozunma oranları Tablo 4.5'te toplandı. pH 7,0'nin bu bozunma işlemi için en uygun değer olduğuna karar verildi. Daha sonraki denemelerde pH 7,0 Tris tamponu kullanıldı.

Tablo 4.5: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işleminin pH'ya bağımlılığı ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM, 15 dk UV ışıma).

pH	A_0	A	% Bozunma
3,6	0,652	0,465	$28,7 \pm 0,10$
4,0	0,649	0,437	$32,7 \pm 1,03$
5,0	0,675	0,399	$40,9 \pm 1,43$
6,0	0,631	0,273	$56,7 \pm 1,65$
7,0	0,596	0,244	$59,1 \pm 1,09$
8,0	0,590	0,242	$59,0 \pm 2,07$

4.3.2. TNT'nin Demir Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi

Bölüm 3.4.3.2'de anlatıldığı gibi TNT'nin UV ışıması ile bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA kompleksinin etkisi incelendi. Farklı hacimlerde Fe(II)-EDTA varlığında yapılan denemeler sonucunda elde edilen bozunma oranları Şekil 4.7'de verildiği gibi olup $2,0 \times 10^{-2}$ M 0,10 mL (5,0 mL'lik karışım çözeltisindeki son konsantrasyonu 0,40 mM) kullanılmaları durumunda maksimum bozunmaya ulaşıldığı, bu konsantrasyonun üzerinde önemli bir artışın olmadığı görüldü.

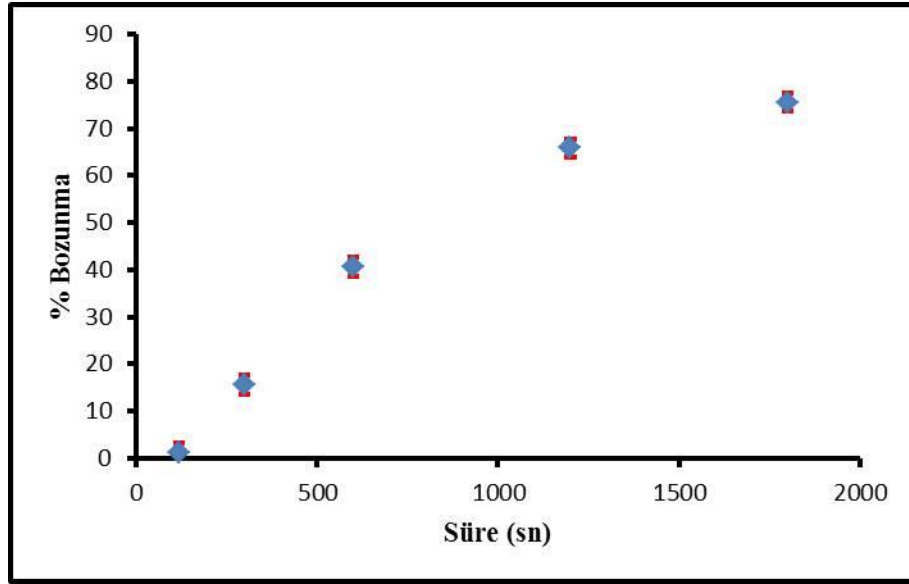


Şekil 4.7: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen bozunması (%) (pH 7,0, 30,0 dk 365 nm dalgaboylu UV ışımaya maruz bırakılma durumunda).

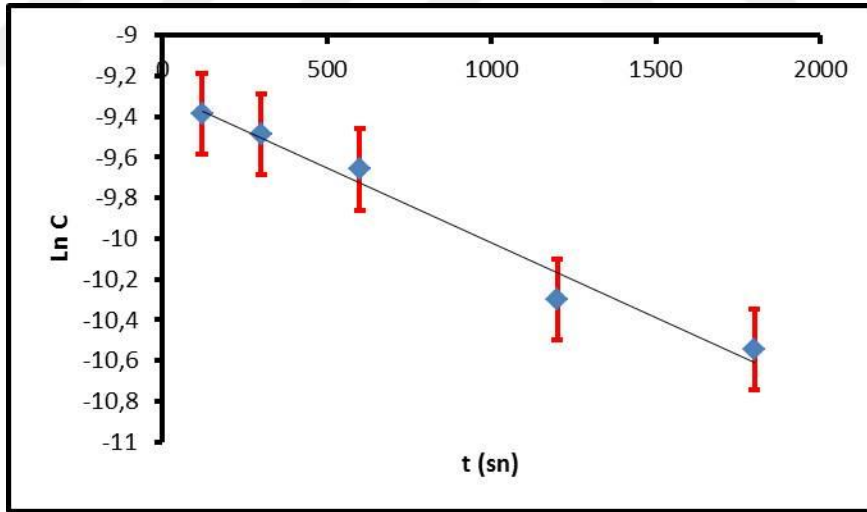
4.3.3. TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi

TNT'nin Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işleminin zamana bağlı değişimi Bölüm 3.4.3.3'te anlatıldığı şekilde incelendi. Farklı süreler boyunca UV ışımaya maruz bırakılan örnekler geliştirilen modifiye spektrofotometrik TNT tayini yöntemi uygulandı. Aynı zamanda bu örnekler HPLC uygulaması da yapıldı.

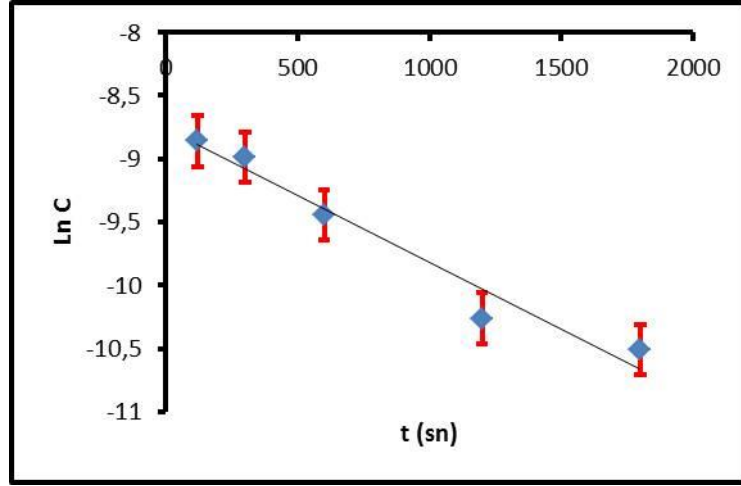
Zamana bağlı olarak elde edilen bozunma oranları Şekil 4.8'de verildi. Ayrıca reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla elde edilen absorbans ve pik alanları daha önce elde edilen kalibrasyon denklemlerinde yerine konularak konsantrasyonlar hesaplandı, ardından zamana bağlı olarak konsantrasyon grafikleri çizildi, reaksiyon kinetiğinin pseudo 1. mertebeye uyduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.8: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fe(II)-EDTA katalizli UV bozundurma işlemi sonrası geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplanan zamana bağlı % bozunma değerleri (pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM).



Şekil 4.9: Zamana bağlı olarak Fe(II)-EDTA katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[\text{TNT}]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM; $\text{Ln} C = -0,0007t - 9,284$; $R^2 = 0,9755$).



Şekil 4.10: Zamana bağlı olarak Fe(II)-EDTA katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı HPLC ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[TNT]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 7,0, $[Fe^{2+}] = [EDTA] = 0,40$ mM; $Ln C = -0,0011t - 8,7441$; $R^2 = 0,9620$).

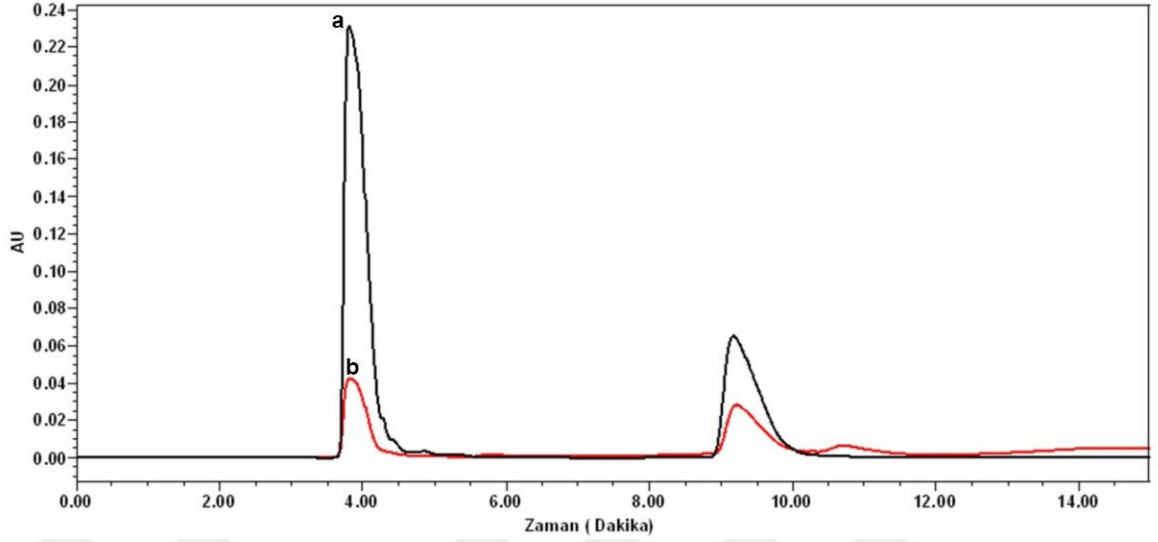
4.3.4. Toprak Ekstraktındaki TNT'nin Fe(II)-EDTA Katalizli UV Bozundurma İşlemi

İçeriği bilinen toprak örneği anlatıldığı şekilde asetonitril ile hazırlanan bilinen konsantrasyondaki TNT çözeltisi ile kirletildikten sonra tekrar asetonitril ile ekstrakte edilerek TNT geri kazanıldı. Ekstraktın TNT içeriği hem spektrofotometrik yöntem hem de HPLC yöntemi ile belirlendi, % geri kazanım değerleri tabloda verildiği gibi bulundu.

Tablo 4.6: Toprak ekstraktından TNT'nin geri kazanılması sonucu hesaplanan % geri kazanım değerleri.

	% Geri Kazanım
Spektrofotometrik Yöntem	106,3±1,3
HPLC Analizi	107,9±2,5

Ardından deneysel kısımda anlatıldığı gibi 0,75 mL ekstrakt için bozundurma işlemi yapıldı ve uygulanan spektrofotometrik yöntem ve HPLC uygulamaları ile elde edilen absorbans/pik alanları değerleri kullanılarak bozunma oranı hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'te verildiği gibi olup hem spektrofotometrik yöntem ile hem de HPLC ile bulunan değerlerin birbirine yakın olduğu görüldü.



Şekil 4.11: Toprak örneğinden ekstrakte edilen $7,5 \times 10^{-5}$ M TNT çözeltisinin UV lamba ile bozundurulmadan önce (a) ve bozundurulduktan sonra (b) elde edilen kromotogramı (pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM, TNT için $R_t = 9,4$ dk).

Tablo 4.7: Toprak ekstraktına uygulanan her iki yöntem ile hesaplanan % Bozunma oranları (N= 5 olmak üzere sonuçlar $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ formülü kullanılarak hesaplandı).

	Bozunmadan Önce Pik Alanı/Absorbans	Bozunmadan Sonra Pik Alanı/Absorbans	% Bozunma
HPLC	$(2,20 \pm 0,01) \times 10^6$	$(0,40 \pm 0,02) \times 10^6$	81,82 $\pm$ 5,60
Spektrofotometrik Yöntem	0,414 $\pm$ 0,039	0,105 $\pm$ 0,049	74,64 $\pm$ 6,80

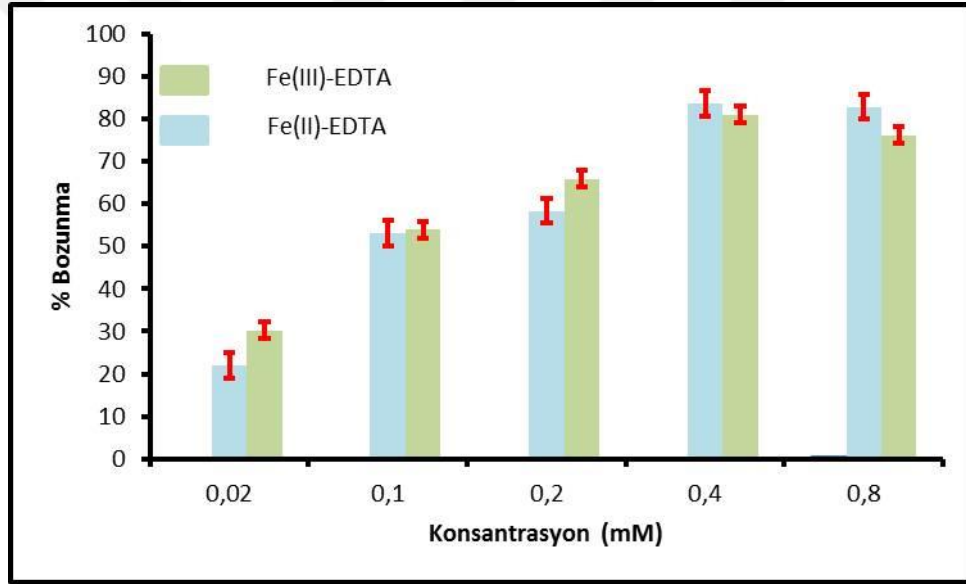
4.3.5. TNT'nin Metal Katalizli UV Bozundurma İşleminin Fe(III)-EDTA Kompleksi Varlığında Gerçekleştirilmesi

Fe(II)-EDTA kompleksinin havanın oksijeni ile kolayca Fe(III)-EDTA'ya yükseltgendiği bilinen bir gerçektir. Bu nedenle yapılan bozundurma işlemi Fe(III)-EDTA kompleksi varlığında tekrarlandı, belirlenen deneysel koşullar kapsamında Bölüm 3.4.3.5'de anlatıldığı şekliyle Fe(III)-EDTA katalizli UV bozundurma işlemi yapıldı. Fe(III)-EDTA varlığında yapılan bozundurma işlemi sonrası elde edilen sonuç Tablo 4.8'da toplandı. Fe(II)-EDTA varlığında yapılan bozundurma işlemi sonrası elde edilen bozunma oranıyla hemen hemen

aynı sonuçların elde edildiği görüldü. Sonuçların birbirine yakınlığı Fe(II)-EDTA kompleksinin işlem esnasında havanın oksijeni ile Fe(III)-EDTA yükseltgenmiş olabileceği şeklinde yorumlandı. Artan konsantrasyonda Fe(III)-EDTA varlığında da artan konsantrasyondaki Fe(II)-EDTA varlığında elde edilen bozunma oranlarına yakın sonuçlar çıktığı görüldü.

Tablo 4.8: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin iki farklı oksidasyon basamağında demir tuzları kullanılarak yapılan UV bozundurma işlemi sonrası elde edilen % Bozunma oranları (pH 7,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = [\text{EDTA}] = 0,40$ mM).

Demir Bileşiği	% Bozunma
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$83,62 \pm 3,89$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$81,12 \pm 4,76$



Şekil 4.12: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için iki farklı oksidasyon basamağındaki demir tuzlarının farklı konsantrasyonları varlığında yapılan UV bozundurma işlemi sonrası elde edilen % Bozunma değerleri (pH 7,0, 30 dk UV ışıma).

4.4. TNT'NİN BAKIR KATALİZLİ UV BOZUNDURMA İŞLEMİ

4.4.1. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine pH Etkisi

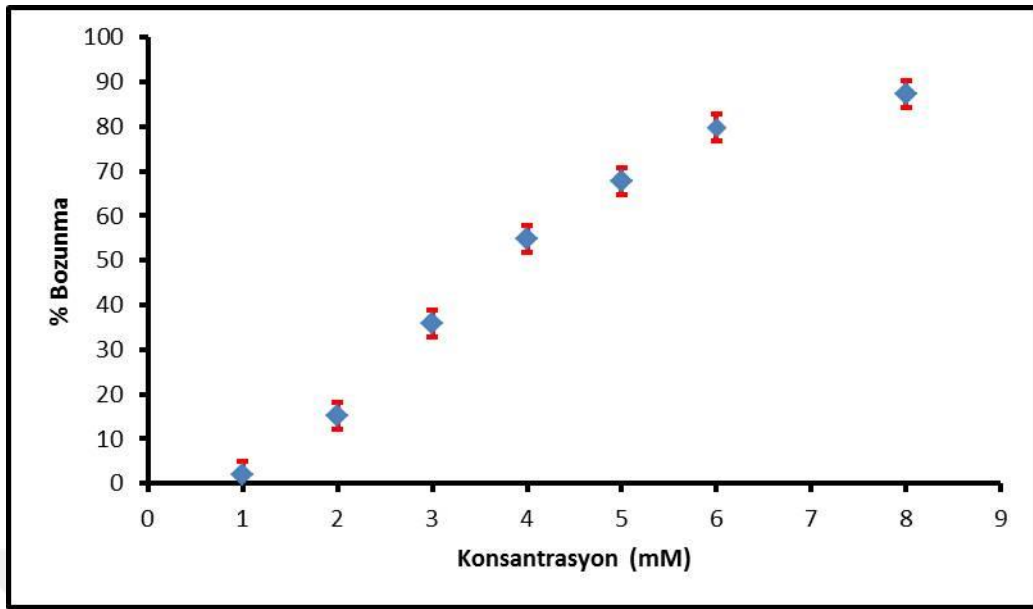
Bölüm 3.4.4.1'de anlatıldığı gibi öncelikle pH denemesi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'de verildiği gibi olup, TNT için en yüksek bozunmanın pH 3,0'de sağlandığı görüldü. Bu nedenle daha sonraki denemelere pH 3,0'te devam edildi.

Tablo 4.9: TNT'nin Cu(II) katalizli UV Bozundurulması işlemi üzerine pH etkisi ($1,1 \times 10^{-4}$ M TNT, [Cu(II)]= 16,0 mM, 30 dk UV ışıması).

pH	% Bozunma
2,0	11,41±0,37
3,0	61,02±1,75
4,0	29,80±1,47
5,0	11,19±0,21

4.4.2. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine Cu(II) İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

pH denemesinden sonra en uygun Cu(II) konsantrasyonu belirlendi. Bölüm 3.4.4.2'de anlatıldığı gibi yapılan denemeler sonrası farklı konsantrasyonlarda Cu(II) varlığında TNT'nin UV bozundurma işleminde, Cu(II) konsantrasyonuna karşılık gelen % bozunma değerleri grafiğe alındı. Elde edilen grafik Şekil 4.13'te verildiği gibi olup 6,0 mM Cu(II) iyonu varlığında maksimum değere ulaşıldığı, bu konsantrasyonun üzerinde önemli bir değişiklik olmadığı sonucuna varıldı.



Şekil 4.13: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Cu(II) katalizli UV bozundurma işleminin Cu(II) konsantrasyonuna bağlı değişimi (pH 3,0, 30 dk UV ışıması).

4.4.3. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşlemi Üzerine EDTA Varlığının Etkisi

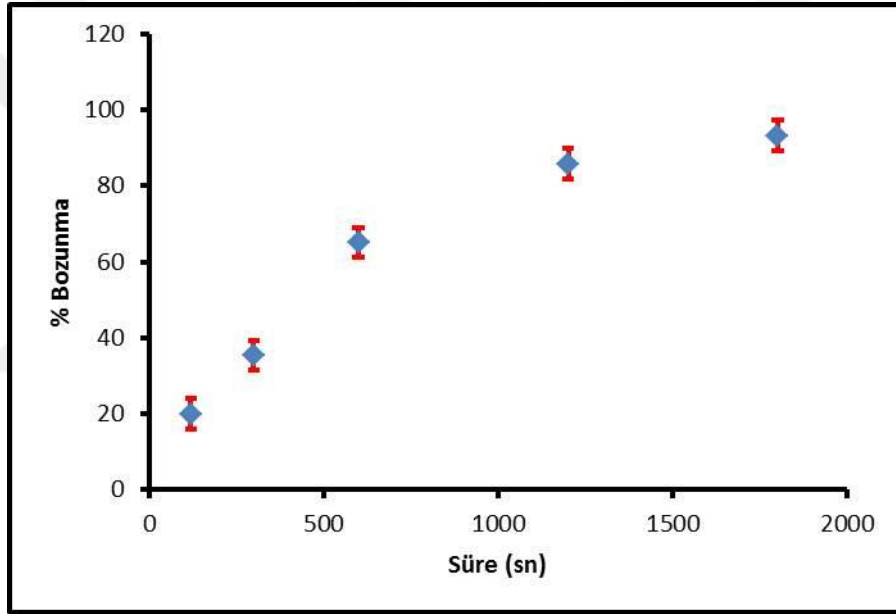
Cu(II) iyonu konsantrasyonu 6,0 mM olarak belirlendikten sonra EDTA etkisi araştırıldı. Bu amaçla TNT çözeltisi 1,0-6,0 mM aralığında değişen konsantrasyonlarda Cu(II)-EDTA varlığında UV ışımaya maruz bırakılarak elde edilen % bozunma değerleri hesaplandı. Sonuçlar aşağıdaki tabloda verildiği gibi olup, EDTA'nın artan konsantrasyonlarında TNT'nin bozunma oranının azaldığı görüldü. Bundan sonraki denemelere EDTA olmaksızın devam edildi.

Tablo 4.10: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Cu(II) katalizli UV bozundurma işlemi üzerine EDTA varlığının etkisi ([Cu(II)]= 6,0 mM, 30 dk UV ışıması).

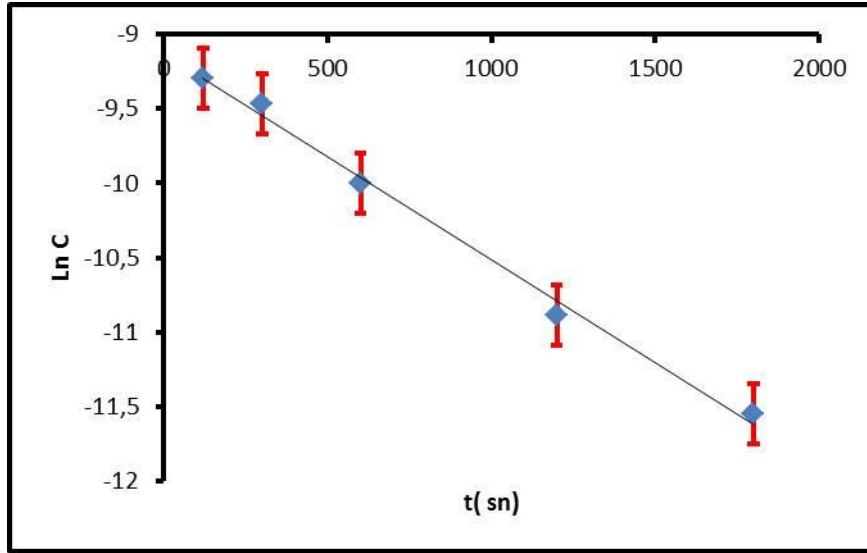
EDTA Kons. (mM)	% Bozunma
1,0	52,26±1,63
2,0	27,40±2,20
3,0	13,48±0,49
4,0	12,40±1,17
5,0	6,35±0,92
6,0	6,72±0,39

4.4.4. TNT'nin Bakır Katalizli UV Bozundurma İşleminin Zamana Bağlı Değişimi

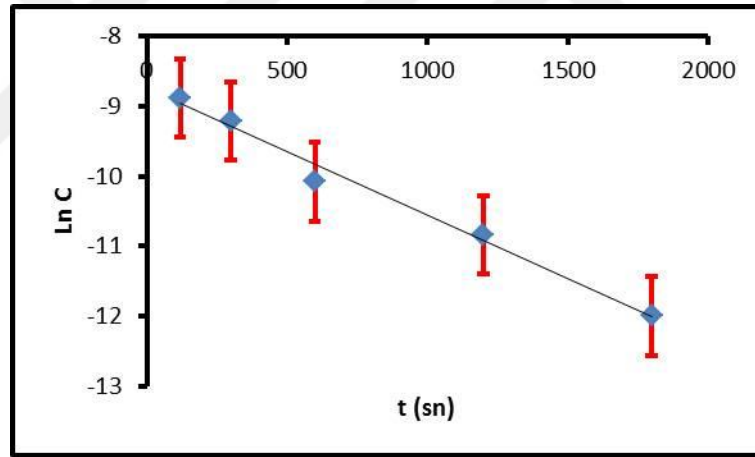
TNT'nin Cu(II) katalizli UV bozundurma işleminin zamana bağlı değişimi Bölüm 3.4.4.4'te anlatıldığı şekilde incelendi. Farklı süreler boyunca UV ışımasına maruz bırakılan örnek karışımlarına geliştirilen spektrofotometrik yöntem uygulandı. Aynı zamanda bu örneklerle modifiye edilen haliyle HPLC uygulaması da yapıldı. Zamana bağlı olarak elde edilen bozunma oranları Şekil 4.14'te verilmiştir. Ayrıca reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla elde edilen absorbans ve pik alanları daha önce elde edilen kalibrasyon denklemlerinde yerine konularak konsantrasyonlar hesaplandı. Ardından zamana bağlı olarak konsantrasyon grafikleri çizildi, reaksiyon kinetiğinin psedo 1. mertebeye uyduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.14: $1,4 \times 10^{-4}$ M TNT'nin Cu(II) katalizörlüğünde UV bozundurma işlemi sonrası geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile elde edilen zamana bağlı % bozunmanın değişimi ($[Cu^{2+}] = 6,0$ mM, pH=3,0).



Şekil 4.15: Zamana bağlı olarak Cu(II) katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[TNT]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 3,0, $[Cu^{2+}] = 6,0$ mM; $Ln C = -0,0014t - 9,1294$; $R^2 = 0,9939$).

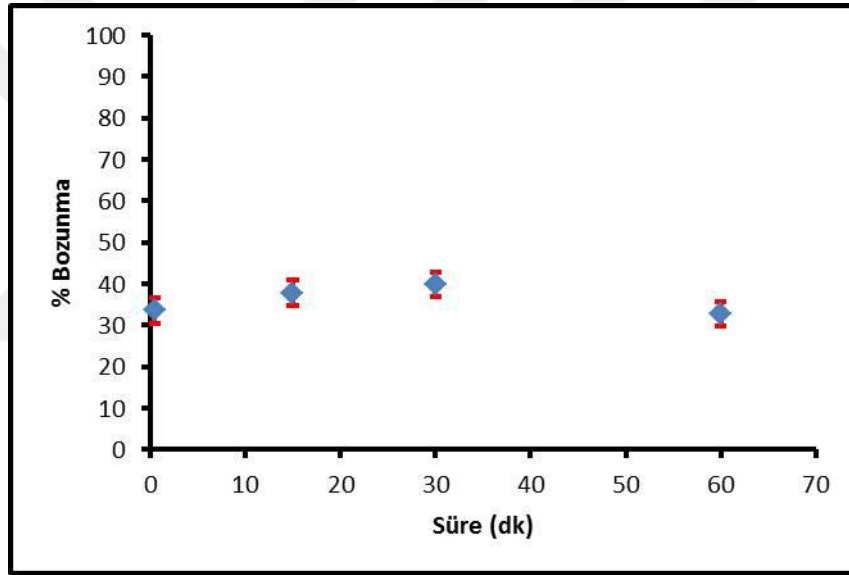


Şekil 4.16: Zamana bağlı olarak Cu(II) katalizli UV bozunma sonrası kalan TNT miktarı HPLC ile hesaplandığı durumda zamana karşı Ln C grafiği ($[TNT]_0 = 1,4 \times 10^{-4}$ M, pH 3,0, $[Cu^{2+}] = 6,0$ mM; $Ln C = -0,0018t - 8,7457$; $R^2 = 0,9877$).

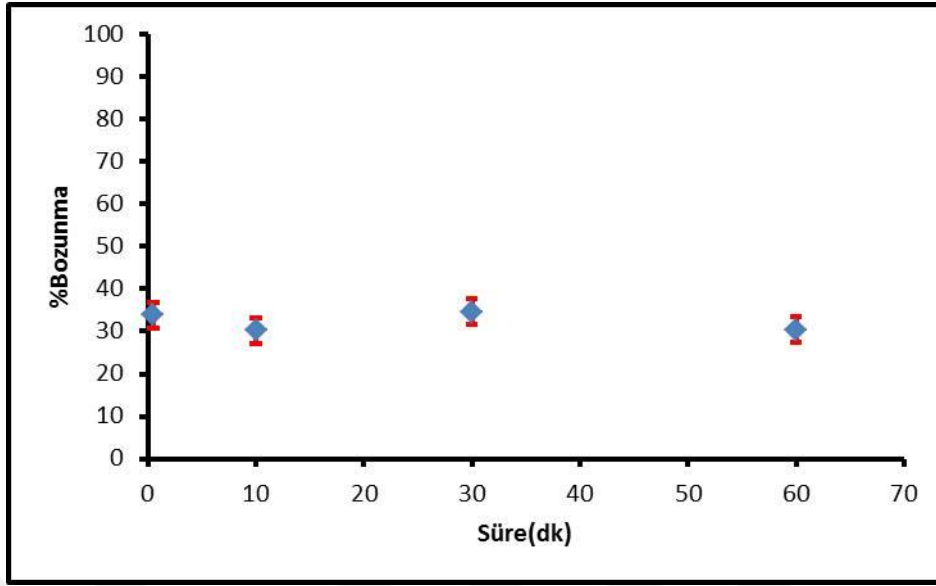
4.5. TNT’NİN FENTON/FENTON BENZERİ PROSES İLE BOZUNDURULMASI İŞLEMİ

4.5.1. TNT’nin Fenton/Fenton Benzeri Proses ile Bozundurulması ve Reaksiyonun Durdurulması

Bölüm 3.4.5.1’de anlatıldığı gibi Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlarının durdurulması için buz banyosundan yararlanıldı. Fenton karışımları buz banyosuna konulduktan sonra belli aralıklarla alınan örneklere uygulanan yöntem sonrası elde edilen grafik Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiş olup, absorbansın 60 dakika süre ile yaklaşık sabit kalması reaksiyonun buz banyosu kullanılarak durdurulduğu şeklinde yorumlandı.



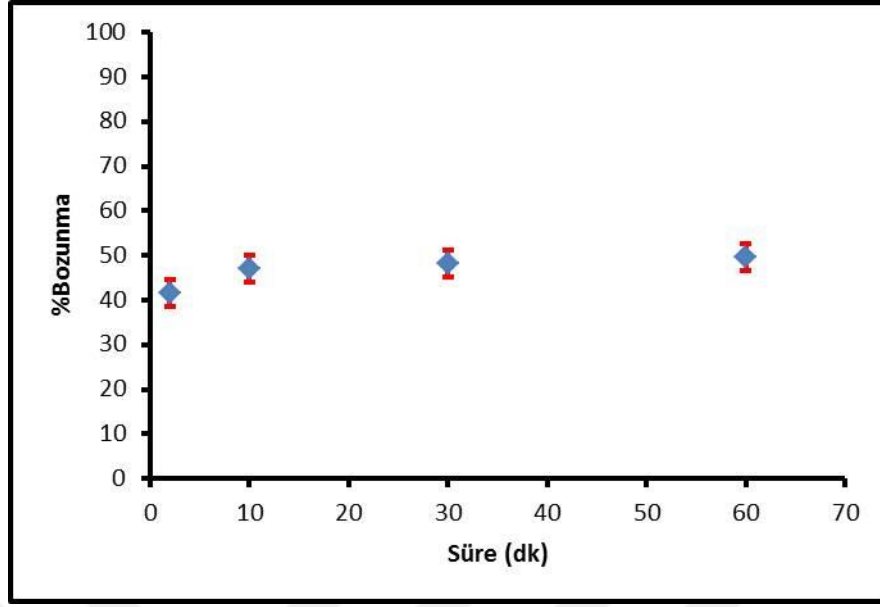
Şekil 4.17: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton reaksiyonunu durdurduktan sonra zamana bağlı olarak görülen değişim (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75$ mM).



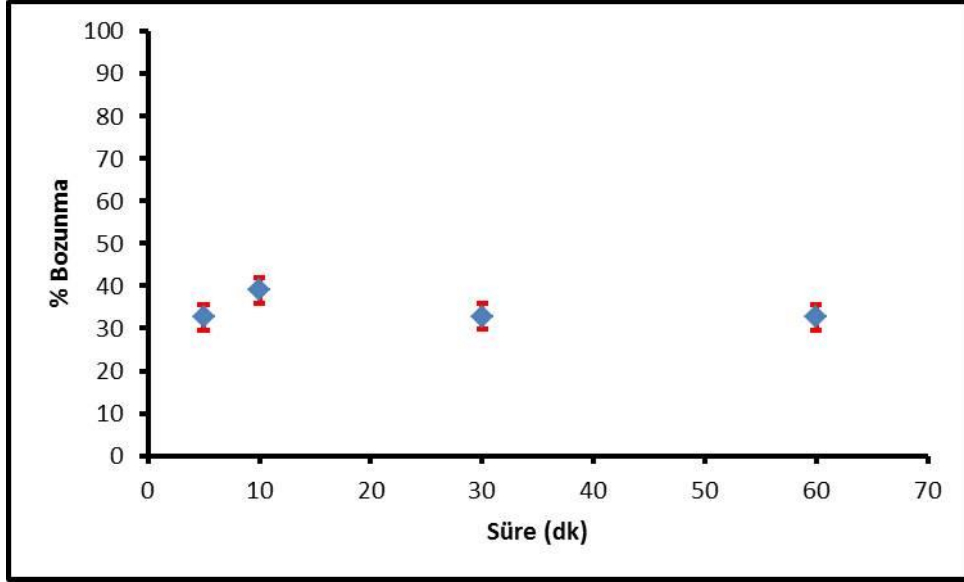
Şekil 4.18: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton benzeri reaksiyonu durdurduktan sonra zamana bağlı olarak görülen değişim (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,75$ mM).

4.5.2. Reaksiyon Süresinin İncelenmesi

Bölüm 3.4.5.2’de anlatıldığı gibi Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonların süreleri incelendi. Farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda reaksiyon süresine bağlı olarak çizilen % bozunma grafiği Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verildiği gibi olup, reaksiyon süresi 10 dakika olarak belirlendi.



Şekil 4.19: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton reaksiyonu sonucu zamana bağlı olarak elde edilen % Bozunma oranları (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75$ mM).

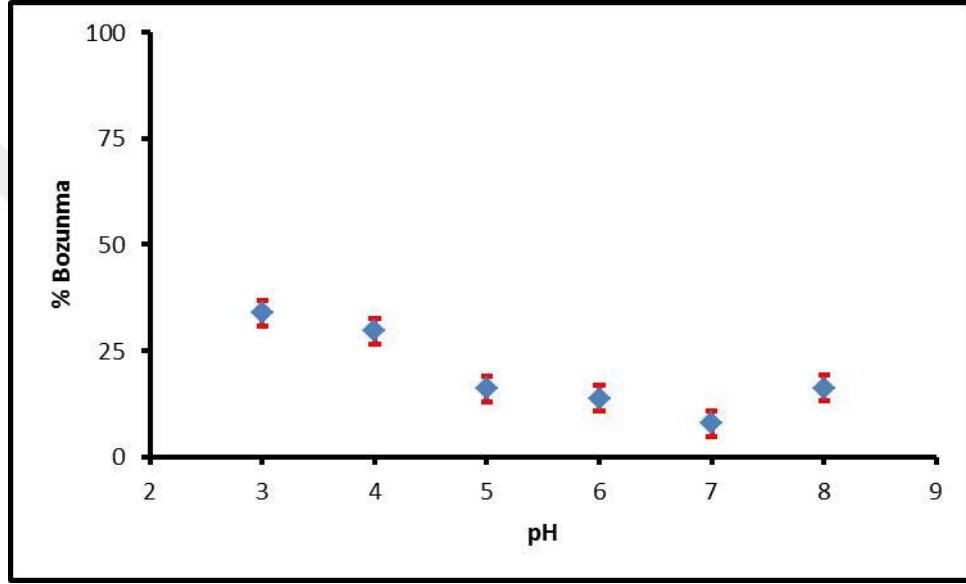


Şekil 4.20: $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin Fenton benzeri reaksiyon sonucu zamana bağlı olarak elde edilen % Bozunma oranları (pH 6,0, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,75$ mM).

4.5.3. pH Etkisi

TNT bozundurma işlemine pH'nın etkisinin incelenmesi amacıyla denemeler Bölüm 3.4.5.3'te anlatılan şekilde yapıldı. Fenton reaktiflerinin tek başlarına TNT'yi en az etkilediği pH değeri belirlendi. Yalnızca H₂O₂ varlığının çalışılan tüm pH değerlerinde pH'nın herhangi bir şekilde TNT bozunması üzerinde etkisinin olmadığı, yalnızca Fe(II)-EDTA varlığında

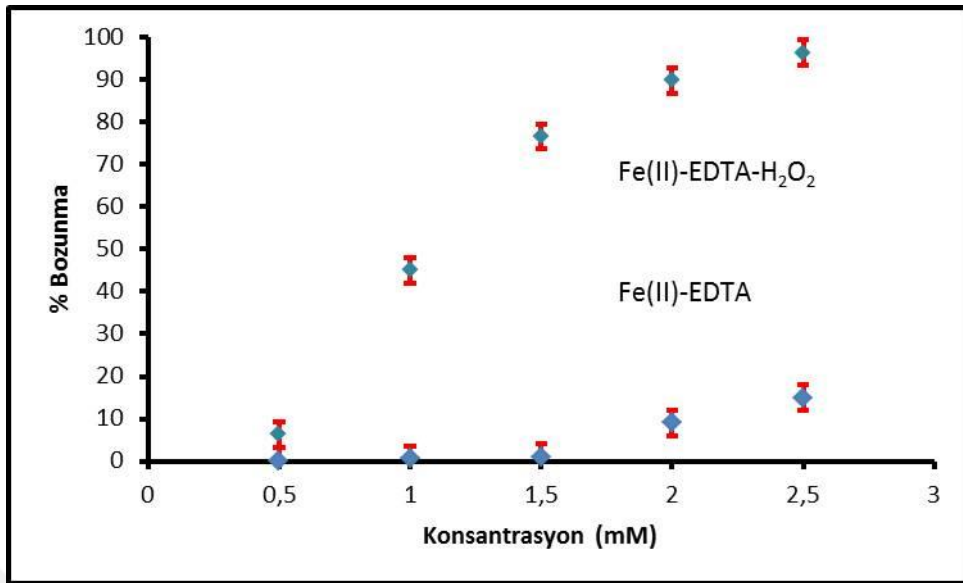
TNT bozundurulması üzerinde pH'nın önemli bir etkisi olduğu görüldü. Fe(II)-EDTA varlığında TNT'nin çok az da olsa bozunmaya uğramasının nedeni Fe(II)-EDTA kompleksi ve hava oksijeni (veya suda çözünmüş olan O_2) varlığında az da olsa reaktif oksijen türlerinin oluşma olasılığı olarak yorumlanabilir. Düşük pH değerlerinde Fe(II)-EDTA varlığında TNT'den kaynaklı Meisenheimer anyonuna ait karakteristik absorbansın azaldığı görüldü. Fe(II)-EDTA varlığının TNT'yi minimum etkilediği ve stabil sonuçların alındığı pH 6,0 ortamı en uygun pH olarak seçildi.



Şekil 4.21: pH'ya bağlı olarak sadece Fe(II)-EDTA varlığında geliştirilen yöntem ile % Bozunma oranları ($[TNT]_0 = 1,1 \times 10^{-4}$ M, $[Fe^{2+}] = [EDTA] = 2,0$ mM).

4.5.4. Fe(II)-EDTA Kompleksinin Konsantrasyonunun Etkisi

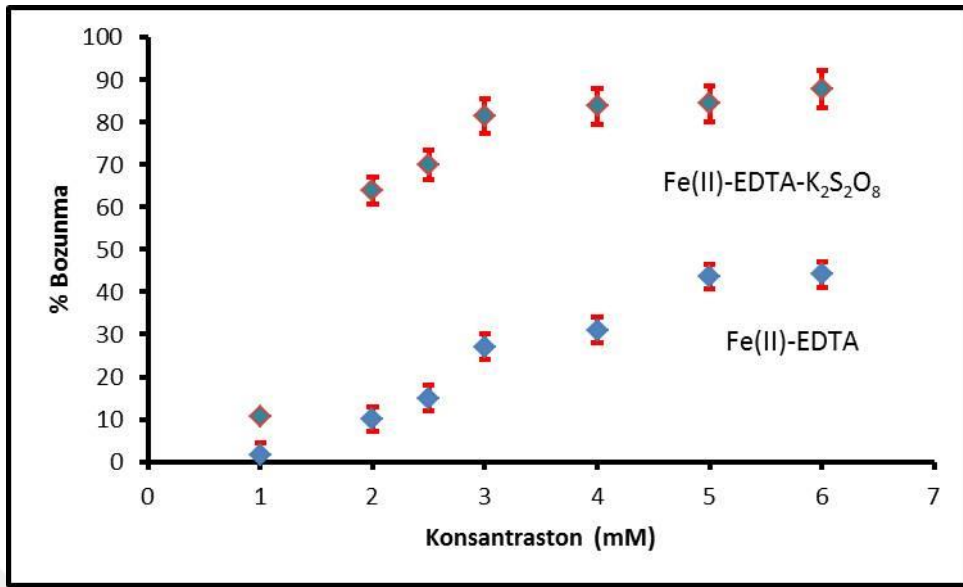
Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla denemeler Bölüm 3.4.5.4'te anlatıldığı şekilde yapıldı. Sonuçlar Şekil 4.22'de gösterildiği gibi olup, % bozunma değerinin artan Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görüldü. Fenton ortamında 2,0 mM Fe(II)-EDTA varlığında yüksek oranda bozunma sağlanmış olup, bu konsantrasyonun üzerinde bozunmada önemli bir artış olmadığı görüldü. Daha sonraki denemeler için Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu 2,0 mM olarak belirlendi.



Şekil 4.22: pH 6,0 ortamında Fenton prosesi ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin % Bozunmasının Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağımlılığı ($[H_2O_2] = 5,0$ mM).

$K_2S_2O_8$ ve Fe(II)-EDTA varlığında gerçekleştirilen Fenton benzeri bozundurma prosesinde bozundurma işlemi için Fenton prosesine kıyasla daha yüksek konsantrasyonda Fe(II)-EDTA kompleksine ihtiyaç duyulduğu görüldü.

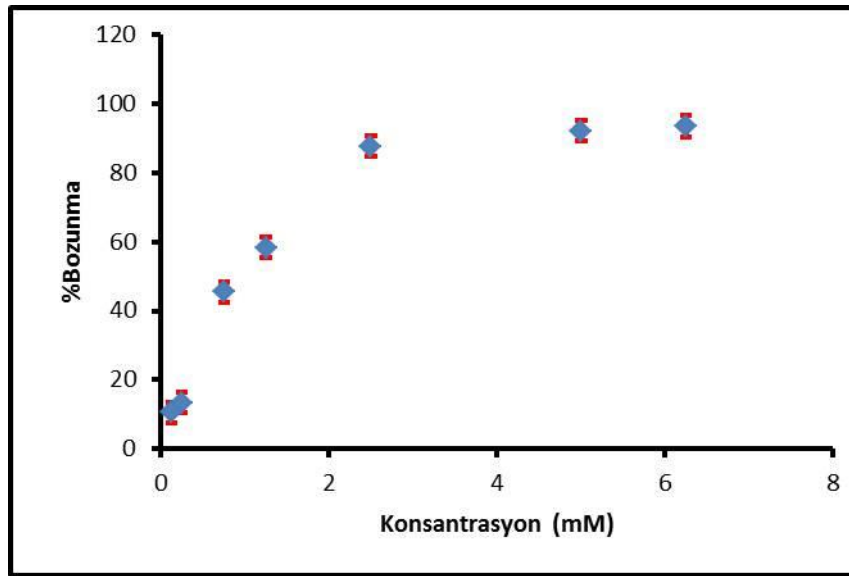
Persülfat ile Fenton benzeri bozundurma prosesi için Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonuna karşılık elde edilen % bozunma değerleri Şekil 4.23'te görüldüğü gibi grafiğe alındı. Artan Fe(II)-EDTA konsantrasyonuyla birlikte % bozunmanın arttığı, 3,0 mM'dan sonra TNT bozunmasında önemli oranda artış olmadığı görüldü. Bu nedenle bundan sonraki denemeler için Fe(II)-EDTA konsantrasyonu 3,0 mM olarak belirlendi.



Şekil 4.23: pH 6,0 ortamında persülfat ile Fenton benzeri reaksiyonla $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisinin % Bozunmasının Fe(II)-EDTA konsantrasyonuna bağımlılığı ($[K_2S_2O_8] = 5,0$ mM).

4.5.5. H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

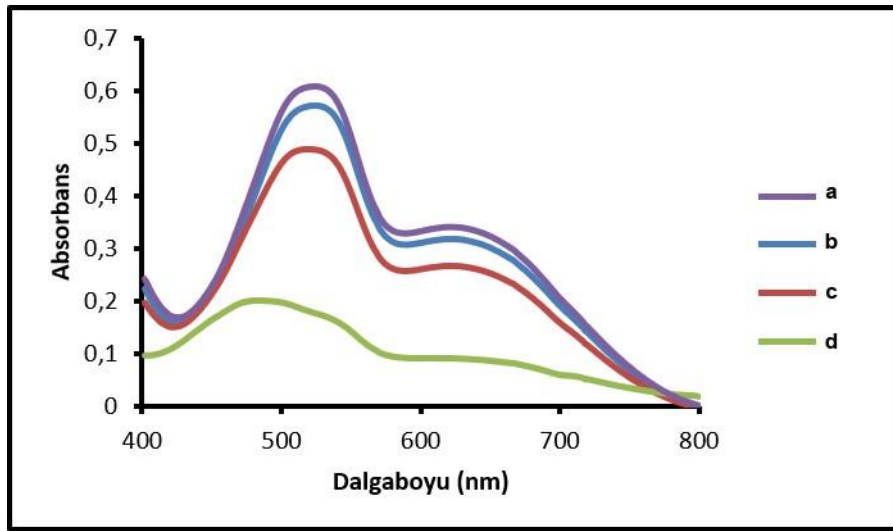
H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi Bölüm 3.4.5.5'te anlatılan şekilde incelendi. Sonuçlar Şekil 4.24'te verildiği gibi olup, artan H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak % bozunma değerinin arttığı görüldü. Fe(II)-EDTA son konsantrasyonları 2,0 mM olacak şekilde yapılan denemede Fenton ortamında son konsantrasyonu 5,0 mM olacak şekilde H₂O₂ bulunduğunda en yüksek bozunmaya ulaşıldığı, bu konsantrasyonun üzerinde önemli bir artışın olmadığı görüldü. En etkili H₂O₂ konsantrasyonu, Fenton ortamındaki son konsantrasyonu 5,0 mM olarak belirlendi.



Şekil 4.24: pH 6,0 ortamında Fenton prosesi ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT % Bozunmasının H_2O_2 konsantrasyonuna bağımlılığı ($[Fe^{2+}] = [EDTA] = 2,0$ mM).

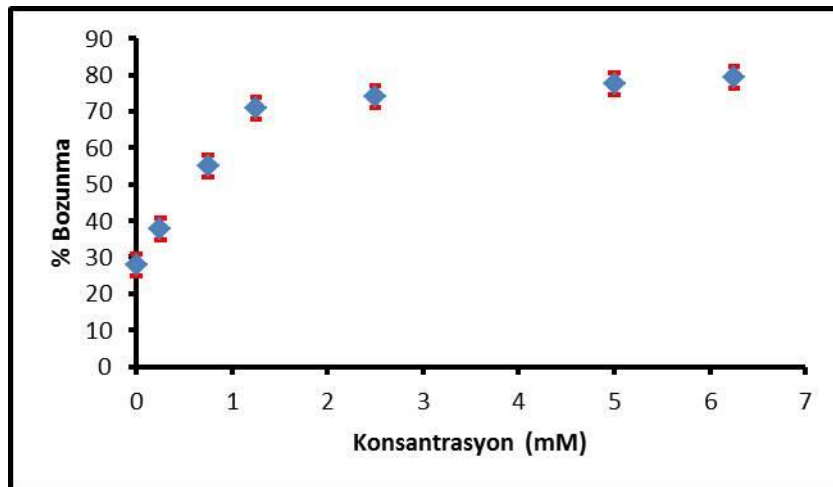
4.5.6. $K_2S_2O_8$ Konsantrasyonunun Etkisi

Fenton benzeri oksidasyon prosesi ile TNT'nin bozundurulmasını sağlamak için oksidan olarak potasyum persülfat kullanıldı. Fenton benzeri oksidasyon için daha önce de belirlendiği gibi pH 6,0 ortamında çalışıldı. Bu pH değerinde Fe(II)-EDTA ve $K_2S_2O_8$ varlığının ayrı ayrı TNT bozundurulması üzerine etkisinin incelendiği spektrum aşağıdaki şekilde verildi. Şekilden de görüldüğü gibi tek başına Fe(II)-EDTA olması durumunda % bozunma 14,3 olurken, Fenton benzeri oksidasyon prosesi ile 68,7 oranında bozunma sağlanmıştır.



Şekil 4.25: pH 6,0 ortamında Fenton benzeri proses ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT'ye uygulanan yöntem sonrası elde edilen spektrum: (a)TNT ile birlikte sadece $K_2S_2O_8$, (b)sadece TNT olması durumunda, (c) TNT ile birlikte sadece Fe(II)-EDTA, (d) TNT ile birlikte Fe(II)-EDTA- $K_2S_2O_8$ olması durumu ($[Fe^{2+}] = [EDTA] = 2,0$ mM, $[K_2S_2O_8] = 5,0$ mM).

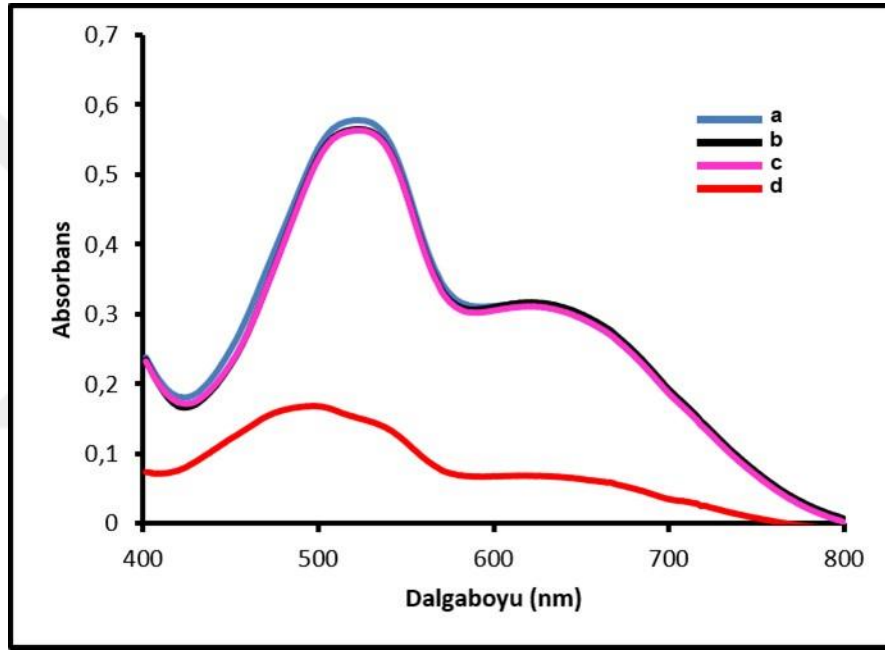
Ardından Bölüm 3.4.5.6'da bahsedildiği gibi $K_2S_2O_8$ için en etkin konsantrasyon belirlendi. Elde edilen sonuçlardan çizilen grafik Şekil 4.26'da verildiği gibi olup, artan konsantrasyonla birlikte % bozunmanın arttığı görüldü, maksimum bozunmanın sağlandığı 5,0 mM üzerindeki konsantrasyonlarda önemli bir artış olmadığı sonucuna varıldı.



Şekil 4.26: pH 6,0 ortamında Fenton benzeri proses ile $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT % bozunmasının $K_2S_2O_8$ konsantrasyonuna bağımlılığı ($[Fe^{2+}] = [EDTA] = 3,0$ mM).

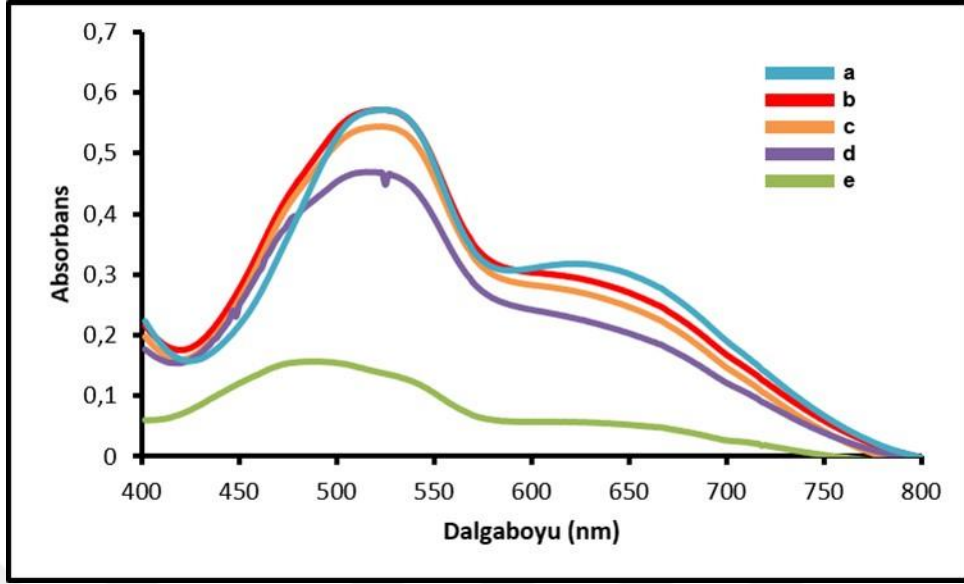
4.5.7. Sulu Çözeltiye Uygulanabilirlik

Bölüm 3.4.5.7’de anlatıldığı şekliyle su ile hazırlanmış TNT çözeltisine yöntem uygulanarak, sulu TNT çözeltisinin Fenton prosesi ile bozundurulması ve Fenton prosesi üzerine organik çözücü etkisi incelendi. Elde edilen spektrum Şekil 4.27’de verildi. Şekilden de görüldüğü gibi su ile hazırlanmış TNT çözeltisine yöntem uygulandığı durumda Fenton prosesi ile bozunma sağlanamamıştır. Bununla birlikte TNT örneklerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan aseton ve asetonitril içermesi durumunda da Fenton prosesi ile bozunma sağlanamazken ancak ortamda etanol olması durumunda bozunmanın sağlandığı görülmüştür.



Şekil 4.27: Fenton prosesine çözücü etkisinin incelenmesi amacıyla farklı çözücüler varlığında Fenton prosesine maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için, modifiye spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen spektrumlar: (a) aseton varlığında, (c) asetonitril varlığında (d) etanol varlığında ve (b) herhangi bir organik çözücü içermeyen ve Fenton prosesine maruz bırakılmamış sulu TNT çözeltisi için elde edilen spektrum ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0$ mM).

En etkin $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ konsantrasyonu belirlendikten sonra Fenton benzeri proses ile TNT bozundurulmasının sulu çözeltiye uygulanabilirliği incelendi. Daha önce de bahsedildiği gibi sulu çözeltide hazırlanan TNT içeren Fenton benzeri karışım çözeltisine farklı çözücüler ilave edilerek yapılan deneme sonrası elde edilen spektrum şekilde verildiği gibi olup, ancak ortamın etanol içermesi durumunda bozunmanın gerçekleştiği sonucuna varıldı.



Şekil 4.28: Fenton benzeri prosesi ile TNT bozundurulması üzerine çözücü etkisinin incelenmesi amacıyla farklı çözücüler varlığında Fenton benzeri prosese maruz bırakılmış $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisi için, modifiye spektrofotometrik yöntem sonrası elde edilen spektrumlar: (a) herhangi bir organik çözücü içermeyen ve Fenton prosesine maruz bırakılmamış sulu TNT çözeltisi için elde edilen spektrum (b) aseton varlığında, (c) asetonitril varlığında, (d) organik çözücü içermeyen, (e) etanol varlığında ($[\text{Fe}^{2+}] = [\text{EDTA}] = 2,0$ mM, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5,0$ mM).

Tablo 4.11: Su ile hazırlanmış $1,0 \times 10^{-4}$ M TNT çözeltisine geliştirilen Fenton ve Fenton benzeri proseslerin uygulanması sonrası elde edilen % Bozunma değerleri (N= 5 olmak üzere sonuçlar x ortalama $\pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ formülü ile hesaplandı).

	Bozundurulmadan Önceki Pik Alanı/Absorbans	Fenton ile Bozundurulduktan Sonraki Pik Alanı/Absorbans	% Bozunma	Fenton Benzeri İle Bozundurulduktan Sonraki Pik Alanı/Absorbans	% Bozunma
HPLC	$(2,30 \pm 0,13) \times 10^{-6}$	$0,33 \pm 0,02 \times 10^{-6}$	$85,65 \pm 1,30$	$(0,44 \pm 0,02) \times 10^{-6}$	$80,87 \pm 2,06$
Spektrofotometrik Yöntem	$0,524 \pm 0,050$	$0,099 \pm 0,050$	$81,11 \pm 3,05$	$0,116 \pm 0,030$	$77,86 \pm 1,68$

4.5.8. Toprak Ekstraktından Ekstrakte Edilen TNT'ye Uygulanabilirlik

Bölüm 3.4.5.8'de anlatıldığı gibi öncelikle toprak ekstraktının geri kazanımı aşağıdaki formül uyarınca hesaplandı. Ekstraktın TNT içeriği hem spektrofotometrik hem de HPLC ile belirlendi, % geri kazanım değerleri tabloda verildiği gibi bulundu.

Tablo 4.12: Toprak ekstraktından TNT'nin geri kazanılması sonucu hesaplanan % geri kazanım değerleri.

% Geri Kazanım	
Spektrofotometrik Yöntem	104,9±2,5
HPLC Analizi	90,0±1,7

Ardından toprak ekstraktına Fenton prosedürleri uygulandı. Fenton uygulanmış ve uygulanmamış karışım çözeltilerine hem spektrofotometrik yöntem hem de HPLC yöntemi uygulandı. Elde edilen absorpsiyon/pik alanları değerleri kullanılarak bozunma oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.13'da verildiği gibi bulundu:

Tablo 4.13: Toprak ekstraktından geri kazanılan $1,1 \times 10^{-4}$ M TNT' ye uygulanan yöntem sonrası elde edilen % Bozunma değerleri (N= 5 olmak üzere sonuçlar $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$ formülü ile hesaplandı).

	Bozundurulmadan Önceki Pik Alanı/Absorbans	Fenton ile Bozundurulduktan Sonraki Pik Alanı/Absorbans	% Bozunma	Fenton Benzeri İle Bozundurulduktan Sonraki Pik Alanı/Absorbans	% Bozunma
HPLC	$(2,70 \pm 0,25) \times 10^6$	$(0,58 \pm 0,10) \times 10^6$	$78,52 \pm 1,23$	$(0,40 \pm 0,09) \times 10^6$	$85,20 \pm 2,56$
Spektrofotometrik Yöntem	$0,672 \pm 0,040$	$0,156 \pm 0,060$	$70,10 \pm 2,30$	$0,190 \pm 0,030$	$71,73 \pm 2,43$

4.5.6. İstatistiksel Analizler

4.5.6.1. Fenton Reaksiyonu Optimizasyonu ve Modellemesi

Fenton reaksiyonunun üç değişkeni olan reaksiyon süresi, Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonunun optimizasyonu için Yüz Merkezli Kompozit Tasarım (FCDD) yöntemi kullanıldı. Bağımsız değişkenler ve bu şartlar altında cevap olarak

alınan % bozunma oranları Tablo 4.14’de verildi. X_1 , X_2 ve X_3 sırasıyla reaksiyon süresi, Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonunu ifade etmektedir. Tablo 4.15 ise Fenton reaksiyonu optimizasyonunda ilgili değişkenler kullanılarak yapılan varyans analizini (ANOVA) göstermektedir.

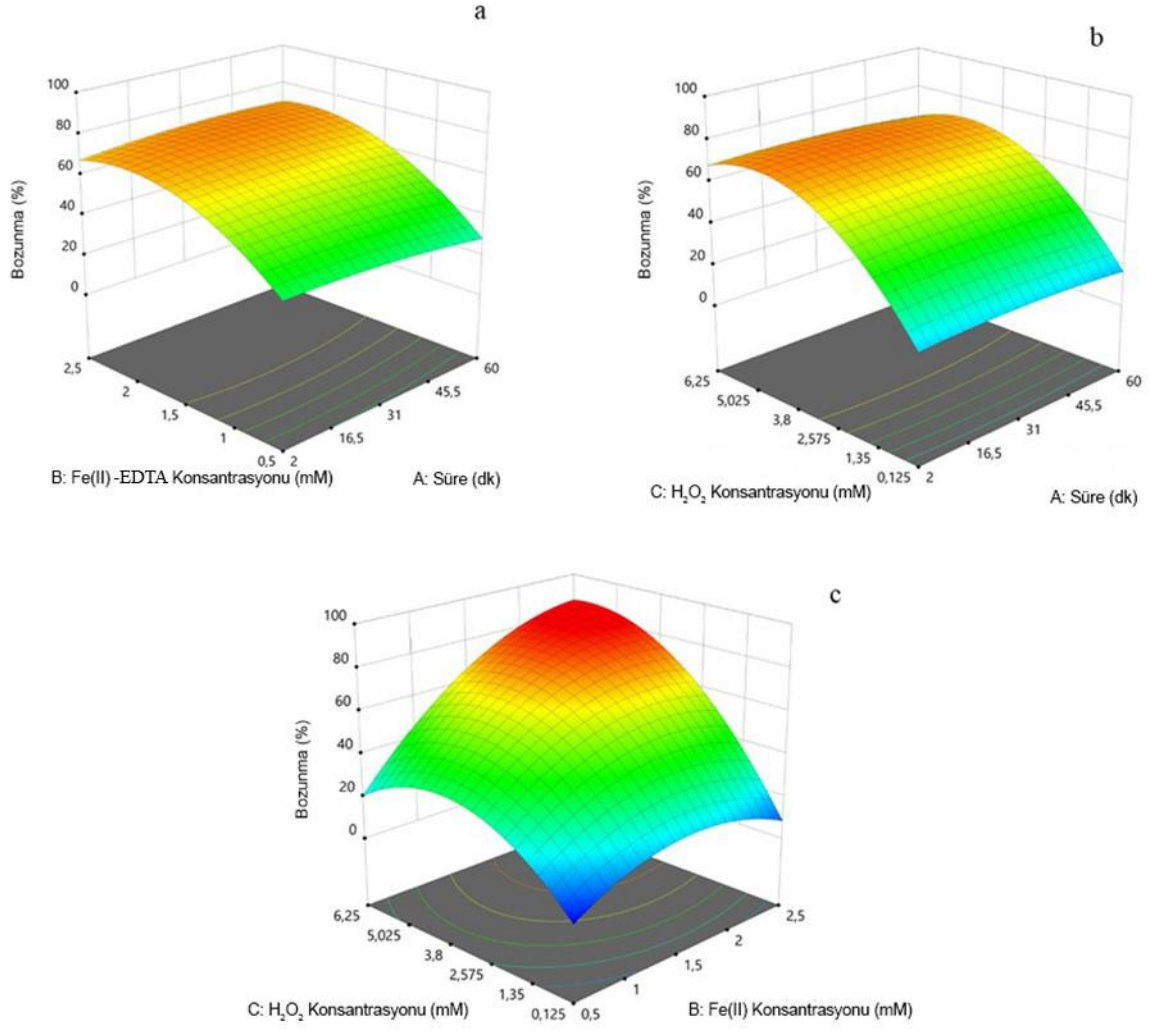
Tablo 4.14: Fenton reaksiyonu optimizasyonu için FCCD bağımsız faktörleri ve % Bozunma değerleri.

No	X_1	X_2	X_3	% Bozunma
1	2,0	0,5	0,125	8,34±0,45
2	60,0	0,5	0,125	1,86±0,56
3	2,0	2,5	0,125	3,59±0,67
4	60,0	2,5	0,125	5,36±0,90
5	2,0	0,5	6,25	25,84±1,23
6	60,0	0,5	6,25	15,57±1,40
7	2,0	2,5	6,25	79,09±3,67
8	60,0	2,5	6,25	81,78±3,89
9	2,0	1,5	3,1875	63,76±8,67
10	60,0	1,5	3,1875	64,20±6,89
11	31,0	0,5	3,1875	13,92±4,67
12	31,0	2,5	3,1875	83,99±9,98
13	31,0	1,5	0,125	12,73±3,67
14	31,0	1,5	6,25	73,06±5,78
15	31,0	1,5	3,1875	68,42±3,67
16	31,0	1,5	3,1875	68,76±5,96
17	31,0	1,5	3,1875	61,11±4,89
18	31,0	1,5	3,1875	60,65±3,67
19	31,0	1,5	3,1875	68,31±3,90
20	31,0	1,5	3,1875	68,16±3,88

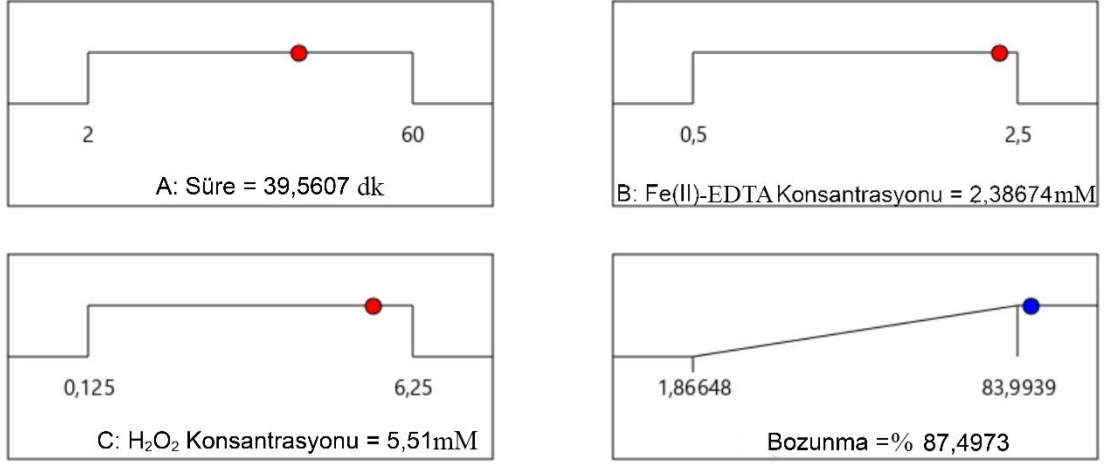
Tablo 4.15: Fenton reaksiyonu için gerçekleştirilen varyans analizi (ANOVA).

	Karelerin toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p- değeri
Model	17684,14	9	1964,90	25,12	< 0,0001
X₁- Reaksiyon Süresi	14,04	1	14,04	0,1796	0,6807
X₂- Fe(II)-EDTA Konsantrasyonu	3544,63	1	3544,63	45,2	< 0,0001
X₃- H₂O₂ Konsantrasyonu	5927,08	1	5927,08	75,78	< 0,0001
X₁X₂	56,28	1	56,28	0,7196	0,4161
X₁X₃	1,03	1	1,03	0,0131	0,9111
X₂X₃	1821,73	1	1821,73	23,29	0,0007
X₁²	4,46	1	4,46	0,0570	0,8162
X₂²	730,45	1	730,45	9,34	0,0121
X₃²	1375,50	1	1375,50	17,59	0,0018
Kalıntı	782,10	10	78,21		
Uyum eksikliği	781,75	5	156,35	2273,34	< 0,0001
Saf Hata	0,3439	5	0,0688		
Toplam	18466,24	19			

Şekil 4.29’da sırasıyla Fe(II)-EDTA konsantrasyonu-reaksiyon süresi, H₂O₂ konsantrasyonu-reaksiyon süresi ve Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu-H₂O₂ konsantrasyonunun TNT’nin Fenton prosedürü ile bozundurulması üzerine etkileri gösterildi. Şekil 4.30’da tüm değişkenlerin optimum olduğu noktalar belirtildi, bu değerlerin deneysel olarak belirlenen şartlar ile uyumlu olduğu görüldü. Optimum şartların 39,56 dakika olduğu, Fe(II)-EDTA kompleksi ve H₂O₂ konsantrasyonunun sırasıyla 2,39 mM ve 5,51 mM olduğu ve bu durumda %87,50 bozunmanın sağlandığı görüldü.



Şekil 4.29: Fenton reaksiyonu ile TNT bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA konsantrasyonu-reaksiyon süresi (a), H₂O₂ konsantrasyonu-reaksiyon süresi (b) ve Fe(II)-EDTA konsantrasyonu-H₂O₂ konsantrasyonu (c) etkisi.



Şekil 4.30: Fenton reaksiyonu ile TNT bozundurulması kapsamında incelenen parametrelere bağlı olarak elde edilen optimum koşullar.

4.5.6.2. Fenton Benzeri Reaksiyonun Optimizasyonu ve Modellemesi

TNT'nin potasyum persülfat ile Fenton benzeri bozundurulması prosesinin optimum şartları istatistiksel açıdan incelendi. Reaksiyonunun üç değişkeni olan reaksiyon süresi, Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu ve potasyum persülfatın konsantrasyonunun optimizasyonu için Yüz Merkezli Kompozit Tasarım (FCDD) yöntemi kullanıldı. Tablo 4.16'te bağımsız değişkenler ve bu şartlar altında cevap olarak alınan % bozunma oranları verildi. X_1 , X_2 ve X_3 sırasıyla süre, Fe(II)-EDTA konsantrasyonu ve $K_2S_2O_8$ konsantrasyonunu ifade etmektedir

Tablo 4.17 Fenton benzeri reaksiyonu için ilgili değişkenler kullanılarak yapılan varyans analizini (ANOVA) göstermektedir.

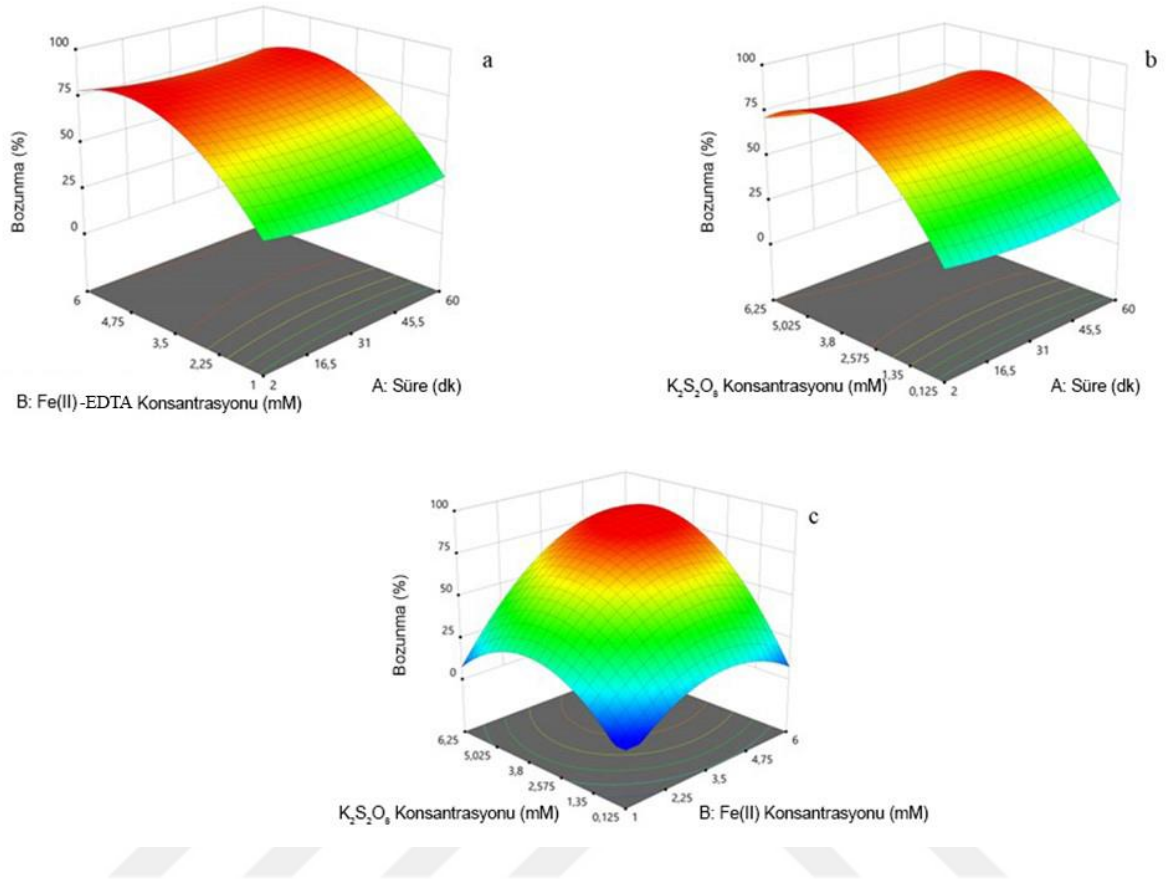
Tablo 4.16: Fenton benzeri reaksiyonun optimizasyonu için FCCD bağımsız faktörleri ve % Bozunma değerleri.

No	X ₁	X ₂	X ₃	% Bozunma
1	2,0	1,0	0,125	1,86±0,89
2	60,0	1,0	0,125	2,14±0,15
3	2,0	6,0	0,125	15,76±1,78
4	60,0	6,0	0,125	11,02±3,56
5	2,0	1,0	6,25	16,60±4,78
6	60,0	1,0	6,25	6,80±2,78
7	2,0	6,0	6,25	80,15±6,89
8	60,0	6,0	6,25	77,08±3,67
9	2,0	3,5	3,1875	73,08±6,78
10	60,0	3,5	3,1875	75,01±3,78
11	31,0	1,0	3,1875	18,75±4,78
12	31,0	6,0	3,1875	77,77±3,45
13	31,0	3,5	0,125	7,92±3,54
14	31,0	3,5	6,25	72,77±5,66
15	31,0	3,5	3,1875	75,10±3,98
16	31,0	3,5	3,1875	75,48±3,67
17	31,0	3,5	3,1875	73,45±5,46
18	31,0	3,5	3,1875	75,37±4,89
19	31,0	3,5	3,1875	74,00±4,01
20	31,0	3,5	3,1875	73,64±3,89

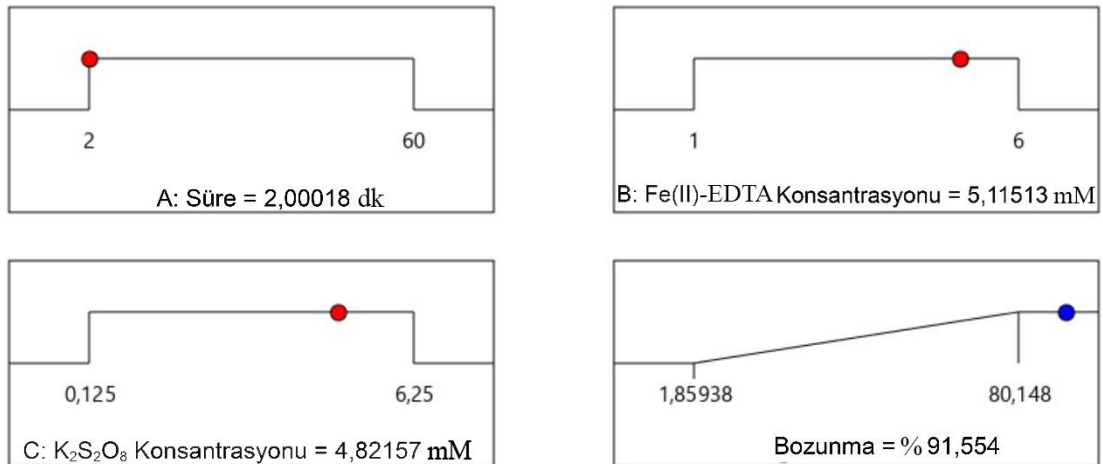
Tablo 4.17: Potasyum persülfat ile yapılan Fenton benzeri reaksiyon için gerçekleştirilen varyans analizi (ANOVA)

	Karelerin toplamı	df	Ortalama kare	F değeri	p- değeri
Model	20147,16	9	2238,57	39,52	< 0,0001
X₁- Reaksiyon Süresi	23,74	1	23,74	0,4192	0,5319
X₂- Fe(II)- EDTA Konsantrasyonu	4649,44	1	4649,44	82,08	< 0,0001
X₃- K₂S₂O₈ Konsantrasyonu	4609,77	1	4609,77	81,38	< 0,0001
X₁X₂	0,3721	1	0,3721	0,0066	0,9370
X₁X₃	8,86	1	8,86	0,1565	0,7007
X₂X₃	1541,33	1	1541,33	27,21	0,0004
X₁²	48,19	1	48,19	0,8507	0,3781
X₂²	1282,79	1	1282,79	22,65	0,0008
X₃²	2394,41	1	2394,41	42,27	< 0,0001
Kalıntı	566,43	10	56,64		
Uyum eksikliği	562,25	5	112,45	134,26	< 0,0001
Saf Hata	4,19	5	0,8375		
Toplam	20713,59	19			

Şekil 4.31, Fenton benzeri reaksiyon için incelenen parametrelere bağlı olarak elde edilen % bozunmaları gösteren 3D grafikleri ifade etmektedir. Şekil 4.32’de tüm değişkenlerin optimum olduğu noktalar belirtildi, bu değerlerin deneysel olarak belirlenen şartlar ile uyumlu olduğu görüldü. Optimum şartların 2,0 dakika olduğu, Fe(II)-EDTA ve potasyum persülfat konsantrasyonunun sırasıyla 5,12 mM ve 4,82 mM olduğu ve bu durumda %91,55 bozunmanın sağlandığı görüldü.



Şekil 4.31: Fenton benzeri reaksiyon ile TNT bozundurulması üzerine Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu-reaksiyon süresi (a), $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu-reaksiyon süresi (b) ve Fe(II)-EDTA kompleksinin konsantrasyonu- $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu (c) etkisi.



Şekil 4.32: Fenton benzeri reaksiyon ile TNT bozundurulması kapsamında incelenen parametrelere bağlı olarak elde edilen optimum koşullar. |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Benzen ve toluen türevi nitro aromatik bileşikler en önemli patlayıcı sınıfını oluşturur. Daha önce de bahsedildiği gibi bu sınıfın en önemli temsilcisi I. Dünya Savaşı'ndan bu yana yaygın olarak kullanılmış olan TNT'dir. Patlayıcı bileşiklere patlayıcı özelliğini kazandıran nitro grupları aynı zamanda onları toksik bileşikler sınıfına da sokar ve çevresel açıdan baş edilmek zorunda kalınan bir sorun haline getirir (Ju ve Parales, 2010).

Hem atıkların çevreye salınması hem de patlayıcıların askeri ve/veya terörist eylemlerde kullanılması nedeniyle toprak ve yer altı sularına karışmış, dolaylı yoldan bitkilere, deniz canlılarına ve haliyle insanlara da bulaşma riski doğmuştur. Bu nedenle patlayıcı maddelerin bozundurulması ve eser miktarda patlayıcı bileşiklerin analitik tayini oldukça önemlidir.

Yapılan tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye spektrofotometrik yöntem sonucu oluşan Meisenheimer anyonunun organik faza çekilebilmesi için asetonitril kullanılmıştır. Asetonitril nispeten toksik olmayan, oldukça uçucu ve aprotik polar organik bir çözücü olup en kararlı nitrillerden biridir ve sudaki hidrolizi son derece yavaştır. Ayırma biliminde, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu veya katı faz mikroekstraksiyonu gibi derişiklendirme tekniklerinde önemli rol oynar. Asetonitrilin su varlığında polarite değışiklikleri ve elektrostatik etkileşimleri içeren özelliği ile gerçekleştirilen asetonitril-su fazı bölünmesi olgusu, biyolojik numuneleri proteinden arındırmak ve hedef analitleri yoğunlaştırmak için uygun bir yol sağlar. Mevcut veriler, ağırlıklı olarak farklı koşullar, konsantrasyonlar ve elektrostatik etkileşimler ile asetonitrilin polaritesindeki değışikliklere dayanan böyle bir olgunun, biyolojik numunelerden ve kromatografik mobil fazlardan fazla asetonitrilin çıkarılması için enerji açısından verimli bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Zarzycki ve diğ., 2010). Meisenheimer anyonu oluşumu reaksiyonu esnasında yüzey aktif madde kullanımına gerek duyulmadan asetonitrilin mevcut polaritesinin spektrofotometrik tayin için yeterli olduğu düşünülmektedir.

TNT esas olarak organik çözücülerde çözünmekte olup, sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür (Phelan ve Barnet, 2001; Ro ve diğ., 1996). Tez çalışması kapsamında TNT amaca uygun olarak etanol, asetonitril ve suda çözündürülerek kullanılmıştır. TNT'nin suda çözünmesi durumunda hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu $1,8 \times 10^{-4}$ M olup bu konsantrasyon

literatürde verilen bilgiler ışığında maksimum çözünürlük olan 200 mg L^{-1} ($8,8 \times 10^{-4} \text{ M}$)’den daha düşüktür. Böylece TNT suda tamamen çözünmüştür.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bozundurma çalışmalarında esas olarak iki farklı prosedür baz alınmıştır. Bunlardan ilki TNT’nin Fe(II)-EDTA, Fe(III)-EDTA veya Cu(II) varlığında UV ışımaya ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$) maruz bırakılması diğeri ise Fe(II)-EDTA varlığında H_2O_2 veya $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile gerçekleştirilen Fenton ve Fenton benzeri bozundurma prosesleridir. Bu prosedürlerde esasen Fe(II) tuzu kullanılmış olmasına rağmen Fe(II) iyonlarının havanın oksijeniyle Fe(III)’e yükseltgendiği düşünülmektedir. Bilindiği üzere Fe(III)-EDTA kompleksi Fe(II)-EDTA kompleksine kıyasla daha kararlıdır (Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının EDTA ile oluşturdıkları komplekslerin stabilite sabitleri sırasıyla $\text{LogK(Fe(II)-EDTA)}=14,3$ ve $\text{LogK(Fe(III)-EDTA)}=25,1$). Bu nedenle Fe(II)-EDTA kompleksleri hava oksijeni varlığında kolaylıkla Fe(III)-EDTA’ya dönüşebilmektedir (Sabine Seibig ve Rudi van Eldik; Ogino ve diğ., 1989). Bu nedenle TNT’nin bozunmasında etkili olan asıl demir bileşiğinin Fe(III)-EDTA olduğu düşünülmektedir. Bu iki prosedür göz önüne alındığında UV varlığında yapılan bozundurma işlemlerinde ortamda H_2O_2 veya $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ gibi bir yükseltgen olmamasına rağmen Fenton veya Fenton benzeri reaksiyonlara göre daha düşük Fe(II)-EDTA konsantrasyonlarında yüksek oranda bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Dolayısıyla bu bozunmanın geleneksel Fenton prosedürlerine nazaran daha etkili olduğu düşünülmektedir. Liou ve diğ. (2003) UV-destekli foto-Fenton proseslerinde nitro-aromatik patlayıcıların (geleneksel Fenton prosesine nazaran) hızlandırılmış parçalanmasını Fe(III)’ün Fe(II)’ye ışıqla hızlandırılmış indirgenmesine bağlamaktadırlar, çünkü Fenton oksidasyon sürecinin devamı için Fe(III)’e dönüşmüş demirin tekrar divalent demire indirgenmesi gereklidir (Liou ve diğ., 2003). Ghiselli ve diğ. (2004) göstermiştir ki UV destekli foto-Fenton tepkimesinde Fe(III)-EDTA da kısmen parçalandığından toplam organik karbon giderimi, fazla yüksek olmayan H_2O_2 derişimlerinde dahi (karanlık Fenton’dan) daha verimli olmaktadır. Aynı zamanda ışıqla Fe(III)-Fe(II) indirgenmesi de gerçekleştiğinden Fenton süreci kesintisiz olmaktadır. Hidroksil radikali UV ışıqlı altında sürekli oluştuğundan hidroksil radikali için organik substratlarla hidrojen peroksit arasındaki rekabet ortadan kalkmaktadır (Ghiselli ve diğ., 2004).

Dikkat çeken bir diğeri husus da UV ile gerçekleştirilen bozundurma işlemlerinde kelatlayıcı ajan olan EDTA’nın kullanımının rolüdür. TNT bozundurmasında kullanılan iki farklı metal

iyonu EDTA varlığında farklı karakteristik özellikler göstermiştir. Fe(II) iyonları EDTA varlığında etkin bir oksidasyon aracı iken Cu(II) iyonları varlığında yapılan TNT bozundurma çalışmalarında EDTA varlığının bozunmayı azalttığı belirlenmiştir. Bu durum Fe(III)-EDTA kompleksi varlığında bir “dış küre (outer sphere) elektron transferinin” gerçekleşmesiyle açıklanabilir. Bunun için EDTA olmadığı durumda Fe(II)/Fe(III) mevcut diğer bileşikler ile kompleks oluşturarak elektron transferini gerçekleştirebilmektedir. Bu nedenle de demir iyonları EDTA ile kompleksleştirilerek elektron transferinin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bununla birlikte Cu(II) iyonları varlığında ise bir “iç küre (inner sphere) elektron transferi” yani yakın temas elektron transferi gerçekleşmektedir. Bu nedenle de Cu(II) ile gerçekleştirilen UV bozundurma işleminde EDTA varlığı reaksiyon verimini ciddi anlamda azaltmıştır.

Cieşla ve diğ. (2004) organik maddelerin metal iyonu katalizli UV bozundurması durumunda yüksek oksidasyon basamağındaki metal iyonlarının UV kaynağıyla fotoredoksa uğrayarak indirgendiğini ve hedef organik bileşiklerin oksidatif bozunmasının sağlandığını ifade etmiştir. Denel kısmında da belirtildiği şekilde metal tuzu olarak hem divalent hem trivalent demir iyonları ile denemeler yapılmıştır. Denemelerde Fe(III)-EDTA kullanılması durumunda TNT’nin oksidatif bozunması sırasında Fe(III)-EDTA doğrudan Fe(II)-EDTA’ya indirgenirken, Fe(II)-EDTA kullanılması durumunda atmosferik oksijen sayesinde Fe(II)-EDTA kompleksinin de hızlıca Fe(III)-EDTA’ya yükseltgendiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle hem Fe(II)-EDTA hem de Fe(III)-EDTA kullanılması durumunda da esasen reaksiyona giren Fe(III)-EDTA’dır. Cu(II) ile gerçekleştirilen fotodegradasyon işleminin ise daha zor olduğu yine aynı literatürde bahsedilmiştir. Bu nedenle daha uzun zaman aldığı da belirtilmiştir, ancak çalışmada Cu(II) konsantrasyonunu arttırarak daha kısa sürede TNT bozundurulması gerçekleştirilmiştir (Cieşla ve diğ., 2004).

TNT’nin UV ile bozundurma işleminde reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Zamana bağlı olarak kalan TNT konsantrasyonu hesaplanarak zaman ile TNT konsantrasyonu (C_{TNT}), $\ln C_{TNT}$ ve C_{TNT}^{-1} arasında çizilen grafikler incelendiğinde reaksiyon mekanizmalarının pseudo 1. mertebe kinetik sergilediği görülmektedir. Bu reaksiyonda Fe(II)-EDTA konsantrasyonu TNT’ye nazaran yaklaşık 4 kat fazladır. Cu(II) konsantrasyonu ise TNT’ye nazaran yaklaşık 40 kat fazladır.

Liou ve diğ. (2003) bir diyagram yardımıyla göstermiştir ki TNT'nin bu sistemdeki oksidatif degradasyonu önce aromatik halkadaki metil grubunun karboksilli aside yükseltgenmesiyle başlamakta (Li ve diğ., 1997), dekarboksilasyonla devam etmekte, daha sonra hidrolizle aromatik halka yarılmakta ve nitrokarboksilik asitler oluşmakta, en nihayet küçük moleküllü okzalik asit, formik asit ve nitratlara mineralizasyon ile parçalanma son bulmaktadır. Bu bozunma ürünleri, bu tez çalışmasında reaksiyonun takibinde kullanılan, TNT'nin bazik ortamda Meisenheimer anyonu şeklinde ekstraktif spektrofotometrik tayinini bozmamaktadır.

Tez çalışması kapsamında yararlanılan diğer bir bozundurma prosesi de Fe(II)-EDTA varlığında H_2O_2 ya da $K_2S_2O_8$ kullanımını içeren Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlardır. Burada da TNT bozundurulmasında istenen verimi sağlayan esas bileşenin hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) olduğu düşünülmektedir. UV ile gerçekleştirilen bozundurma işleminde reaksiyon karışımına H_2O_2 eklenmemesine rağmen reaksiyon esnasında $\bullet OH$ 'nin aktif olarak üretildiği öngörülmektedir. Burada $\bullet OH$ oluşumunun muhtemel nedeni H_2O molekülünün yüksek enerjili UV ışınları etkisiyle $H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ + e^-$ veya $H_2O + h\nu \rightarrow \bullet OH + \bullet H$ reaksiyonu uyarınca parçalanmasıdır (Kaur ve diğ., 2019). Fenton ve Fenton benzeri yöntemlerde UV varlığında elde edilen bozunma oranlarının sağlanabilmesi için Fe(II)-EDTA konsantrasyonunun arttırılmasına gerek duyulmuştur. Genellikle literatürde yapılan TNT bozundurma proseslerinde Fenton reaksiyonları daha çok demirin hidroksitler şeklinde çökmesini önlemek için asidik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Ancak asidik şartlarda muamele sonrası nötralleştirme için baza ihtiyaç duyulması yöntemin önemli dezavantajlarından biridir (Bello ve diğ., 2019). Kelatlayıcı ajan olarak EDTA'nın kullanımıyla bu dezavantajın üstesinden gelinmiştir. Ayrıca literatürde H_2O_2 ya da $K_2S_2O_8$ gibi bir oksidan olmaksızın sadece Fe(II)-EDTA varlığında da Fenton reaksiyonunun gerçekleşebildiğini gösteren çalışmalar mevcuttur (Yurkova ve diğ., 1999). Tez çalışmasında yalnızca Fe(II)-EDTA varlığında gerçekleşen Fenton prosesinin TNT bozundurulması üzerine etkisi de incelenmiştir. Özellikle H_2O_2 ya da $K_2S_2O_8$ gibi bir oksidan olmaksızın yalnızca Fe(II)-EDTA varlığında meydana gelen Fenton prosesinden kaynaklı bozunmanın minimum olmasına dikkat edilmiştir.

Fenton reaksiyonlarında göze çarpan diğer önemli bir nokta da çözücü etkisidir. Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar farklı çözücüler varlığında denenmiştir. Bozunmanın ancak reaksiyonun karışımın içerisinde etanol olması durumunda gerçekleşebildiği görülmüştür.

Uma ve diğ. (2020) tarafından gösterildiği gibi etanol, (farklı fotokatalizörler üzerinden yürüten) foto-Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin miktarını arttırabilir ve organik substratların dekarboksilasyonunu hızlandırabilir. Çalışmamızda TNT degradasyonu metil grubu oksidasyonu ve dekarboksilasyon ile yürüdüğünden etanolün diğer çözücülere nazaran bu basamağı hızlandırdığı varsayılabilir.

Etanol, reaktif oksijen türlerinin oluşumunu uyarabilir (Gonthier ve diğ., 2004). Serbest radikaller ve moleküler oksijen varlığında etanolün O_2 tarafından oksidasyonu sonucu peroksitler, asetaldehit ve asetik asit oluşumunun gözlemlendiği çeşitli araştırmacıların çalışmalarıyla ortaya konmuştur (Schultze ve Schulte-Frohl, 1975).

Fenton reaksiyonlarında göze çarpan bir husus da aynı şartlar altında persülfat ile yapılan bozundurma işleminde hidrojen peroksit ile yapılan bozundurma işlemine nazaran daha düşük bozunma oranları elde edilmesidir. Daha önce de bahsedildiği gibi sülfat radikalinin organik hedef bileşiğe reaksiyonu elektron transferine dayanırken, hidroksil radikalının reaksiyonu ise hidrojen iyonu eklenmesi ya da çıkarılmasına dayanır. Elektron çekici üç nitro grubunun varlığı TNT'nin persülfat ile bozundurulmasının daha zor olduğunu bu anlamda açıklayabilmektedir (Matta ve diğ., 2007). Bu nedenle yapılan çalışmalar kapsamında maksimum bozunmanın sağlanması için en uygun reaksiyon koşulları incelenmiştir. Persülfat ile Fenton benzeri bozundurma prosesinde Fe(II)-EDTA konsantrasyonunun artmasıyla daha yüksek bozunmaya ulaşılabildiği görülmüştür. Yüksek Fe(II)-EDTA varlığında ise TNT'nin yaklaşık ≈ 30 oranında bozunduğu görülmüştür. Optimal koşullarda Fe(II)-EDTA yanında reaksiyon ortamına persülfat eklenmesiyle bozunmanın ≈ 80 dolaylarına çıktığı görülmüştür.

En uygun reaksiyon parametrelerinin seçilmesi durumunda kullanılan tüm prosedürlerde en az ≈ 80 oranında bozunma sağlanmıştır. Bu parametrelere bakılarak TNT'nin UV kaynağı ile bozundurulması prosesleri için Fe(II)-EDTA-UV sisteminin Cu(II)-UV sisteminden daha etkin olduğu görülmüştür ki bu da literatür verileriyle uyumludur (Cieşla ve diğ., 2004). Bunun dışında Fe(II)-EDTA kullanımıyla gerçekleştirilen bozundurma işlemleri kendi içinde sıralandığı durumda TNT'nin bozunma etkinliğinin $Fe(II)-EDTA-UV > Fe(II)-EDTA-H_2O_2 > Fe(II)-EDTA-K_2S_2O_8$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. UV ışınları varlığında Fe(II)-EDTA ile bozundurma Fe(II)-EDTA- H_2O_2 sisteminden daha etkin olması da yine literatür verileriyle uyumluluk göstermektedir (Liou ve diğ., 2003; Matta ve diğ., 2007).

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bir diğer deneme de TNT ile kirletilmiş toprak örneklerinden çözücü kullanılarak TNT'nin geri kazanımıdır. Bu amaçla içeriği bilinen toprak örneği TNT ile kirletilerek kurutulmuş ve TNT uygun şekilde ekstrakte edilmiştir. Ardından hem topraktan geri kazanılan TNT'ye, hem de sulu TNT çözeltisine metal katalizli UV bozundurma prosesi ve Fenton prosesleri ayrı ayrı uygulanmıştır. Ardından kalan TNT spektrofotometrik ve kromatografik olarak tespit edilerek bozunma oranları hesaplanmıştır. Her iki durumda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Doğrulama yöntemi olarak kullanılan kromatografik çalışmada bozundurma işlemi sonunda geri kalan TNT miktarı ters faz HPLC yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Kromatografik çalışmalarda göze çarpan en önemli nokta reaksiyon ortamında Fe(II)-EDTA kompleksinin bulunması durumunda ilk dakikalarda (≈ 4 . dakikada) çıkan ve oldukça yüksek pik alanına sahip olan piktir. Bu pikin yapılan literatür araştırmalarından yola çıkarak Fe(III)-EDTA piki olduğu sonucuna varılmıştır (Marina ve diğ., 1993; Chiumiento ve diğ., 2015). Fenton ve Fenton benzeri prosesler kullanılarak yapılan bozundurma işleminde HPLC analizi yapmadan önce Fenton reaktiflerini uzaklaştırmak için katı faz ekstraksiyonu yapılmıştır. Ancak Fe(III)-EDTA piki katı faz ekstraksiyonu sonrasında yine görülmüş olup, katı faz ekstraksiyonu öncesi ve sonrası uygulanan HPLC analizinde parçalanma ürünü olarak yorumlanabilecek ilave pikler görülmemiştir.

Bilindiği üzere en etkin reaksiyon koşullarının incelenmesi sırasında bu parametrelerden bir tanesi değiştirilirken diğerleri sabit tutulmaktadır. Ancak istatistiksel yaklaşımları kullanan bilgisayar programlarının geliştirilmesiyle birlikte farklı parametreler bir arada değerlendirilebilmektedir. Tez kapsamında yaklaşım yöntemlerinden biri olan Yüz Merkezli Kompozit Tasarım (FCDD) yönteminden yararlanılarak klasik Fenton ve Fenton benzeri reaksiyon için optimum şartlarının belirlenmesi kapsamında istatistiksel bir çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda Fenton reaksiyonu için gerçekleştirilen ANOVA sonucunda F-değeri en yüksek olan H_2O_2 konsantrasyonunun en önemli parametre olduğu görülmüştür. Fenton reaksiyonu için elde edilen 3D grafiklerden yola çıkılarak, Fenton reaksiyonunun reaksiyon süresine bağlı olarak önemli oranda değişmediği buna karşın artan Fe(II)-EDTA konsantrasyonu ve H_2O_2 konsantrasyonunun ise bozunmayı önemli oranda arttırdığı belirlenmiştir. İstatistiksel analiz sonucunda reaksiyon süresinin 12,6 dakika, Fe(II)-EDTA ve H_2O_2 konsantrasyonunun da sırasıyla 2,2 mM ve 5,3 mM olması durumunda bozunmanın

%84,7 olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonucun optimum değerlerle kıyaslanması sonucunda da işlem süresinin 10 dakikaya indirilmesinin bozunma yüzdesini önemli oranda değiştirmedığı görülerek çalışma için 10 dakikalık süre uygun bulunmuştur.

Fenton benzeri reaksiyon için elde edilen ANOVA sonucunda ise Fe(II)-EDTA ve $K_2S_2O_8$ konsantrasyonu için bulunan F-değerleri birbirine yakın olduğu için her ikisinin de eşit derecede önemli olduğu görülmüştür. Fenton benzeri reaksiyonlar için elde edilen 3D grafikler, reaksiyon süresinin reaksiyon üzerine önemli bir etkisinin olmadığını bununla birlikte artan konsantrasyonlardaki Fe(II)-EDTA ve potasyum persülfat varlığında yüksek oranda bozunmalar elde edildiğini doğrulamaktadır. İstatistiksel analiz sonucunda 9,7 dakika reaksiyon süresi, sırasıyla Fe(II)-EDTA kompleksinin ve potasyum persülfatın konsantrasyonunun 3,7 mM ve 4,8 mM olması durumunda % bozunmanın 82,1 olduğu, böylece yapılan deneysel çalışmanın istatistiksel analiz ile de doğrulandığı sonucuna varılmıştır.

Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar için kodlanmış bağımsız faktörler kullanılarak elde edilen ikinci dereceden modeller sırasıyla aşağıda belirtildiği gibi bulunmuştur.

$$\text{Bozunma} = +67,15 - 1,19X_1 + 18,83X_2 + 24,35X_3 + 2,65X_1X_2 - 0,3581X_1X_3 + 15,09X_2X_3 - 1,27X_1^2 - 16,30X_2^2 - 22,36X_3^2$$

$$\text{Bozunma} = +72,65 - 1,54X_1 + 21,56X_2 + 21,47X_3 + 0,2157X_1X_2 - 1,05X_1X_3 + 13,88X_2X_3 + 4,19X_1^2 - 21,60X_2^2 - 29,51X_3^2$$

KAYNAKLAR

- [Ayoub, K., van Hullebusch, Eric D., Cassir, M., Bermond, A., 2010, Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 178, 10-28.
- Ayoub, K., Nélieu, S., van Hullebusch, Eric D., Maia-Grondard, A., Cassir, M., Bermond, A., 2011, TNT oxidation by Fenton reaction: Reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways, *Chemical Engineering Journal*, 173, 309– 317.
- Bader, M., Heinrich-Ramm, R., Knecht, U., Göen, T., Hartwig, A., 2016, Nitroaromatic explosives (Nitrobenzene; 2-Nitrotoluene; 3-Nitrotoluene; 4-Nitrotoluene; 1,2-Dinitrobenzene; 1,3-Dinitrobenzene; 2,4-Dinitrotoluene; 2,6-Dinitrotoluene; 2,4,6-Trinitrotoluene) in urine, *The MAK Collection for Occupational Health and Safety*, 1, (2), 1380-1398.
- Bečanová, J., Friedl, Z., Šimek, Z., 2010, Identification and determination of trinitrotoluenes and their degradation products using liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 29 (3), 133-139.
- Bello, M. M., Raman, A. A. A., Asghar, A., 2019, A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 119–140.
- Chen, W.-S., Huang, C.-P., 2019, Mineralization of dinitrotoluenes in aqueous solution by sono-activated persulfate enhanced with electrolytes, *Ultrasonics – Sonochemistry*, 51, 129–137.
- Chiumiento, F., D'Aloise, A., Marchegiani, F., Melai, V., 2015, Determination of EDTA in feed and premix formulations by HPLC-DAD, *Food Chemistry*, 175, 452-456.
- Cieśła, P., Kocot, P., Mytych, P., Stasicka, Z., 2004, Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 224, 17–33.

- Fei, T., Jiang, K., Zhang, T., 2014, Highly sensitive TNT photoluminescent sensing by a phosphorescent complex, *Sensors and Actuators B*, 199, 148–153.
- Ghiselli, G., Jardim, W. F., Litter, M. I., Mansilla, H. D., 2004, Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167, 59–67.
- Gonthier, B., Signorini-Allibe, N., Soubeyran, A., Eysseric, H., Lamarche, F. Barret, L. 2004, Ethanol Can Modify the Effects of Certain Free Radical-Generating Systems on Astrocytes, *Alcoholism: Clinical And Experimental Research*, 28(4), 526–534.
- Halasz, A., Groom, C., Zhou, E., Paquet, L., Beaulieu, C., Deschamps, S., Corriveau, A., Thiboutot, S., Ampleman, G., Dubois, C., Hawari, J., 2002, Detection of explosives and their degradation products in soil environments, *Journal of Chromatography A*, 963 (1-2), 411-418.
- Hughes, S., Dasary, S. S. R., Begum, S., Williams, N., Yu, H., 2015, Meisenheimer complex between 2,4,6-trinitrotoluene and 3-aminopropyltriethoxysilane and its use for a paper-based sensor, *Sensing and Bio-Sensing Research*, 5, 37–41.
- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang J. , 2010, A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 813–817.
- Ju, K.-S., Parales, R. E., 2010, Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation, *Microbiology And Molecular Biology Reviews*, 74(2), 250–272.
- Kaur, H., Hippargi, G., Pophalia, G.R., Bansiwal, A. K., 2019, *Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater*, Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants, In: Prasad M. N. V., Vithanage, M., Kapley, A. (ed), Chapter 6, Butterworth-Heinemann, ISBN: 978-0-12-816189-0, 129-150.
- Li, Z.M, Shea, P.J., Comfort, S.D., 1998, Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere*, 36(8), 1849–1865.

- Li, Z.M., Comfort, S.D., Shea, P.J., 1997, Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *J Environmental Quality*, 26(2):480–487.
- Liou, M.-J., Lu, M.-C., Chen, J.-N., 2004, Oxidation of TNT by photo-Fenton process, *Chemosphere*, 57, 1107–1114.
- Liou, M.-J., Lu, M.-C., Chen, J.-N., 2003, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, *Water Research*, 37, 3172–3179.
- Liou, M.-J., Lu, M.-C., 2007, Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 277, 155–163.
- Liu, Y., Wang, H.H., Indacochea, J.E., Wang, M.L., 2011, A colorimetric sensor based on anodized aluminum oxide (AAO) substrate for the detection of nitroaromatics, *Sensors and Actuators B*, 160, 1149–1158.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147, 1–59.
- Marina, M. L., Andros, P., Dfez-Masa, J.C., 1993, Separation and Quantitation of Some Metal Ions by RP-HPLC Using EDTA as Complexing Agent in Mobile Phase, *Chromatographia*, 35, (9:12), 621-626.
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007, Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals, *Science of the Total Environment*, 385, 242–251.
- Matz, L. M., Tornatore, P. S., Hill, H. H., 2001, Evaluation of suspected interferents for TNT detection by ion mobility spectrometry, *Talanta*, 54, 171–179.
- Ogino, H., Nagata, T., Ogino, K., 1989, Redox Potentials and Related Thermodynamic Parameters of (Diamino polycarboxylato)metal(III/II) Redox Couple, *Inorganic Chemistry*, 28, 3656-3659
- Oh, S.-Y., Kang, S.-G., Chiu, P. C., 2010, Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron, *Science of the Total Environment*, 408, 3464–3468.

- Oh, S.-Y., Kang, S.-G., Kim, D.-W., Chiu, P. C., 2011, Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides, *Chemical Engineering Journal*, 172, 641– 646.
- Phelan, J. M., Barnett, J. L. , 2001, Solubility of 2,4-Dinitrotoluene and 2,4,6-Trinitrotoluene in Water, *Journal of Chemical Engineering. Data*, 46, 2, 375–376.
- Pumera M., 2006, Analysis of explosives via microchip electrophoresis and conventional capillary electrophoresis: A review, *Electrophoresis* 27, 244–256.
- Ro, K. S., Venugopal, A., Adrian, D. D., Constant, D., Qaisi, K., Valsaraj, K. T., Thibodeaux, L. J., Roy, D., 1996, Solubility of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Water, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 758-761.
- Sablok, K., Bhalla, V., Sharma, P., Kaushal, R., Chaudhary, S., Suri, C. R., 2013, Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene, *Journal of Hazardous Materials*, 248– 249, 322– 328.
- Schultze, H., Schulte-Frohl, D., 1975, OH Radical Induced Oxidation of Ethanol in Oxygenated Aqueous Solutions, Part 1.-Formation of Acetic Acid, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 71, 1099-1105.
- Seibig, S., van Eldik, R., 1997, Kinetics of [FeII(edta)] Oxidation by Molecular Oxygen Revisited. New Evidence for a Multistep Mechanism, *Inorganic Chemistry*, 36, 4115-4120.
- Stucki, H., 2004, Toxicity and Degradation of Explosives, *Chimia*, 58, 409-413.
- Uma, K., Kumar, B. K., Pan, G-T., Yang, T. C.-K., Lin, J.-H., 2020, Enriched silver plasmon resonance activity on the sonochemical synthesis of ZnO flowers with α -Fe₂O₃ as an efficient catalyst for photo-Fenton reaction and photo-oxidation of ethanol, *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101089.
- Urbanski, T., 1964, Chemistry and Technology of Explosives, Pergamon Press, Poland.
- Üzer, A., 2004, *Bazı Nitrofenollerin Temel ve Türev Spektrofotometrik Analizi*, Yüksek Lisans, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

- Üzer, A., Erçağ, E., Apak R., 2004, Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol, *Analytica Chimica Acta*, 505, 83–93.
- Walsh, M. E., 2001, Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector, *Talanta*, 54 (3), 427-438.
- Yinon, J., 2002, Field detection and monitoring of explosives, *Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 292-301.
- Yurkova, I. L., Schuchmann H-P., von Sonntag, C., 1999, Production of OH radicals in the autoxidation of the Fe(II)-EDTA system, *Journal of Chemical Society Perkin Transactions. 2*, 2049-2052.
- Zarzycki, P. K., Zarzycka, M. B., Ślaczka, M. M., Clifton, V. L. 2010, Acetonitrile, the polarity chameleon, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, 905–908.
- Zimmermann, Y., Broekaert, J. A. C., 2005, Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 998–1002.
- Zoh, K.-D., Stenstrom, M. K., 2002, Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), *Water Research* 36, 1331–1341.

]