

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROPELLANTLARIN İÇİNDEKİ 2-NİTRO DİFENİL AMİN'İN
KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE ANALİZİ

Abdullah YÜCEL

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2010

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PROPELLANTLARIN İÇİNDEKİ 2-NİTRO DİFENİL AMİN'İN KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE ANALİZİ

Abdullah YÜCEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu tez çalışması propellant (ateşli silahlarda sevk maddeleri) olarak kullanılan barutların içinde bulunan koruyucu madde 2-nitro difenilaminin (2NDPA) kromatografik yöntemlerle analizi üzerine yapılmış olup yeni bir yöntem geliştirmeye yöneliktir. Klasik yöntemde barut örneği aseton içinde çözülüp su eklenerek nitro selüloz türevlerinin çöktürülmesi ve kalan çözeltinin süzülerek HPLC ile analizi yapılmaktadır. Ancak eklenen su miktarı analizi etkilemekte ve tekrarlanabilirliği azaltmaktadır. Bu çalışmada önerilen yeni yöntemde barut örneğinde $CHCl_3$ kullanılarak sokshlet ekstraksiyonu ile küçük moleküllü organik maddeler çözünürleştirilmiş ve elde edilen $CHCl_3$ ekstraktı buharlaştırılarak $CHCl_3$ ayrılmış ve kalan kısım MeCN içinde çözülerek HPLC yardımı ile analiz edilmiştir. Bu amaçla Makine Kimya Endüstrisi Kurumu tarafından üretilmiş olan beş barut örneği alınarak Aseton, Tetrahidrofuran kullanılarak hem klasik yöntem ile hemde önerilen ekstraksiyon temelli yöntem ile %85-%15 MeCN:H₂O taşıyıcı fazında HPLC ile analiz edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Standart ekleme yapılarak analizin doğruluğu yorumlanmıştır. Her iki yöntem ile elde edilen çözeltiler bunun yanında GCMS ile analiz edilmiş ve klasik yöntem ile elde edilen çözeltinin ekstraksiyon esaslı yöntemine göre çok daha fazla bileşen içerdiği GCMS ile anlaşılmıştır. HPLC ile tekrarlanabilir kantitatif sonuçlar alınmış ama GCMS ile elde edilen sonuçlar kantitatif olmaktan çok kalitatif olduğu bulunmuştur.

Ağustos 2010, 100 sayfa

Anahtar Kelimeler: HPLC, GCMS, patlayıcı , koruyucu analizi, 2NDPA, propellant, enerjik madde

ABSTRACT

Master Thesis

ANALYSIS OF 2-NITRO DIPHENYL AMINE IN PROPELLANTS VIA CHROMATOGRAPHIC METHODS

Abdullah YÜCEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof Dr. Orhan ATAKOL

This thesis covers the studies of chromatographic analysis of 2-nitro diphenylamine (2NDPA), a stabilizing agent for gunpowders used as propellants (materials that provide propulsion) and it is based on developing a new method. In the classical way, powder samples are dissolved in acetone and water is added to precipitate nitro cellulose and its derivatives. The obtained solution is analysed with HPLC after filtering the precipitate. This method leads to a decrease in repeatativeness since the amount of water added affects the analysis. In the new method suggested in this study, the little organic compound molecules in the gunpowder samples were made soluble by sokshlet extraction meyhod using CHCl_3 and the CHCl_3 was evaporated from the extract. The remainings were dissolved in MeCN and analysed with HPLC. For this purpose, five gunpowder samples, produced by the Institution for Machinery and Chemical Industry, were taken and analysed with both the classical method, using acetone and tetrahydrofuran, and the newly suggested method, in a mobile phase of %85-%15 MeCN:H₂O, by using HPLC. Then the results were compared. The solutions obtained with both methods were further analysed with GCMS which revealed that the solution from classical method includes much more components than the one from the extraction based method. Repeatable, quantitative results were obtained with HPLC. On the other hand, the results from GCMS were found to be more qualitative than quantitative.

August 2010, 100 pages

Key Words: HPLC, GCMS, explosive, stabilizer analysis, 2NDPA, propellant, energetic compound

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmamın başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım, her konuda baba şefkatiyle bana destek olup ilgi ve yardımlarını eksik etmeyen, kısıtlı zamanında sabır ve güler yüzünü benden esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Üniversitesi) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında çok önemli teşvik ve yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Prof. Dr. M.Abdülkadir AKAY'a (Ankara Üniversitesi), sabırla ve cömertce bilgisini paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Adnan KENAR'a (Ankara Üniversitesi), yardımlarını asla esirgemeyen yükümü oldukça hafifleten abim ve ablam gibi sevdiğim biricik dostlarım Yrd. Doç. Dr. Ümit ERGUN (Düzce Üniversitesi), Dr. Ece DÜZGÜN ERGUN (SANAEM), Yrd. Doç. Dr. Sevi Öz'e (Ahi Evran Üniversitesi) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman destek olan başta canım annem Emine YÜCEL, canım babam Muhit YÜCEL, biricik kardeşim Alper YÜCEL ve hep yanımda olan beni daha iyisini yapmam için sürekli motive eden tüm dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Abdullah YÜCEL
Ankara, Ağustos 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	1
1.2 Çalışmanın Önemi.....	2
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Patlayıcının Tanımı.....	4
2.2 Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi	5
2.3 Patlama Kuramı.....	7
2.3.1 Patlamanın tanımı.....	7
2.3.2 Patlamanın oluşumu	8
2.4 Patlayıcıların Sınıflandırılması.....	8
2.4.1 Kimyasal özelliklerine göre patlayıcılar.....	8
2.4.2 Kullanım amaçlarına göre patlayıcılar	9
2.4.2.1 Tahrip edici patlayıcılar	9
2.4.2.2 Detonatörler.....	9
2.4.2.3 Askeri patlayıcılar	10
2.4.2.4 Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar (Propellantlar).....	10
2.4.3 Güçlerine göre (Patlama hızına göre) patlayıcılar	11
2.4.3.1 Alçak (Düşük güçte) patlayıcılar	11
2.4.3.2 Yüksek (Yüksek güçte) patlayıcılar.....	11
2.4.4 Üretim şekillerine göre patlayıcılar	12
2.4.4.1 Fabrikasyon patlayıcılar.....	12
2.4.4.1.1 Bazı ticari patlayıcılar	12
2.4.4.1.1.1 Cıva fulminat [Hg(OCN) ₂]	12

2.4.4.1.1.2	Kurşun azotür [Pb(N ₃) ₂]	13
2.4.4.1.1.3	Gümüş azotür [AgN ₃]	13
2.4.4.1.1.4	Kara barut	14
2.4.4.1.1.5	Dumansız barut	14
2.4.4.1.2	Bazı askeri patlayıcılar	14
2.4.4.1.2.1	Amonyum nitrat (NH ₄ NO ₃).....	14
2.4.4.1.2.2	PETN (Pentaeritrol tetranitrat) [C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂]	15
2.4.4.1.2.3	RDX (Siklotrimetilen trinitramin) [C ₃ H ₆ N ₆ O ₆].....	16
2.4.4.1.2.4	TNT (Trinitro toluen) [C ₇ H ₅ N ₃ O ₆]	17
2.4.4.1.2.5	Tetrit (2,4,6- trinitro fenil metil nitramin) [C ₇ H ₅ N ₅ O ₈]	17
2.4.4.1.2.6	TNG (Nitrogliserin) [C ₃ H ₅ N ₃ O ₉].....	18
2.4.4.1.2.7	Amatol (Ammonit)	18
2.4.4.1.2.8	A3 bileşiği.....	18
2.4.4.1.2.9	B bileşiği	19
2.4.4.1.2.10	B4 bileşiği	19
2.4.4.1.2.11	C2 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)	19
2.4.4.1.2.12	C3 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)	19
2.4.4.1.2.13	C4 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)	20
2.4.4.1.2.14	Tetritol.....	20
2.4.4.1.2.15	Pentolit	20
2.4.4.1.2.16	Pikrik Asit [(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH]	21
2.4.4.2	El yapımı patlayıcılar.....	21
2.4.4.2.1	Bazı (El yapımı) patlayıcı karışımları	22
2.4.4.2.1.1	Klorat ve Perklorat'lı patlayıcılar	22
2.4.4.2.1.2	Nitro Benzen karışımli patlayıcılar	22
2.5	Kromatografik Analiz Methodları	22
2.5.1	Kromatografinin temel prensip ve tanımları	24
2.5.2	Sıvı kromatografisi.....	28
2.5.2.1	Sıvı kromatografi birimleri ve özellikleri	29
2.5.2.1.1	Adsorpsiyon (Sıvı-Katı) kromatografisi	31
2.5.2.1.2	Dağılma (Sıvı-Sıvı) kromatografisi.....	32
2.5.2.1.3	İyon değişimi kromatografisi	33

2.5.2.1.4 Jel-filtrasyon kromatografisi.....	33
2.6 Patlayıcı Analizlerinde Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	33
2.7 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi.....	34
2.8 Patlayıcı Analizlerinde Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi.....	48
2.9 Literatür Bilgisi	44
3. DENEYSEL KISIM	55
3.1 Kullanılan Kimyasallar	55
3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipman	55
3.3 Deneysel Çalışma.....	56
3.3.1 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi.....	58
3.3.2 Tetrahidrofur, kloroform ve aseton ile hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar	60
3.3.3 Kloroform ile ekstrakte edilerek hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar	82
4.YORUMLAR VE TARTIŞMA.....	92
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR DİZİNİ

2 NDPA	2-nitrodifenilamin
2,2' DNDPA	2,2' dinitrodifenilamin
2,4 DNDPA	2,4 dinitrodifenilamin
2,4' DNDPA	2,4' dinitrodifenilamin
4 NDPA	4-nitrodifenilamin
4,4' DNDPA	4,4' dinitrodifenilamin
NG	Nitrogliserin
DNT	Dinitrotoluen
DPA	Difenilamin
EC	Etilsentrallite
GC	Gaz Kromatografisi
GCMS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
HMX	Oktagen
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IMS	İyon hareketlilik spektroskopisi
LC	Likit Kromatografisi
MeCN	Asetonitril
MS	Kütle Spektrometresi
NNODPA	N-nitrodifenilamin
NTA	Nikotinamid
ODS	Oktadesilsilan
PDA	Fotodiyot dedektör
PETN	Pentaeritrol tetranitrat
RDX	Siklotrimetilen trinitramin
TA	Triasetin
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka Kromatografisi
TNG	Trinitro gliserin
TNT	Trinitrotoluen
UV/VIS	Ultraviye/Görünür Bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Gaz ve sıvı kromatografi teknikleri	24
Şekil 2.2	Adsorpsiyon kromatografide bileşenin fazlar ile etkileşimi	31
Şekil 2.3	Sıvı sıvı kromatografide bileşenin fazlar ile etkileşimi	32
Şekil 2.4	Gaz Kromatografisinde Kullanılan Kolon Tipleri	36
Şekil 2.5	Gaz kromatografi cihazının şematik görünümü	37
Şekil 2.6	Bir kütle spektrometrenin bileşenleri	39
Şekil 2.7	Propellant olarak kullanılan maddeler soldan sağa sırasıyla Trinitro gliserin Dinitrogliserin Guanidinyum nitrat Nitroguanidin Nitroselüloz ve Karabarut	44
Şekil 2.8	Stabilizatör maddeler ve parçalanma ürünleri	45
Şekil 2.9	Difenilaminin bozunma mekanizması	46
Şekil 3.1	Shimadzu marka GC-MS sistemi	55
Şekil 3.2	Shimadzu marka HPLC cihazı	55
Şekil 3.3	HPLC analiz edilen 20 ppm standart 2-NDPA	57
Şekil 3.4	HPLC analiz edilen 15 ppm standart 2-NDPA	57
Şekil 3.5	HPLC analiz edilen 10 ppm standart 2-NDPA	57
Şekil 3.6	HPLC analiz edilen 2 ppm standart 2-NDPA	57
Şekil 3.7	HPLC analiz edilen 1 ppm standart 2-NDPA	58
Şekil 3.8	HPLC cihazında analiz edilen standartlara ait kalibrasyon eğrisi	58
Şekil 3.9	HPLC analiz edilen 0.8 ppm standart 2-NDPA	59
Şekil 3.10	HPLC analiz edilen 0.4 ppm standart 2-NDPA	59
Şekil 3.11	HPLC analiz edilen 0.2 ppm standart 2-NDPA	59
Şekil 3.12	HPLC analiz edilen 0.1 ppm standart 2-NDPA	59
Şekil 3.13	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram	61
Şekil 3.14	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	61

Şekil 3.15	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	61
Şekil 3.16	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	62
Şekil 3.17	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	62
Şekil 3.18	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram	62
Şekil 3.19	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	63
Şekil 3.20	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	63
Şekil 3.21	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	63
Şekil 3.22	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	64
Şekil 3.23	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram	64
Şekil 3.24	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	64
Şekil 3.25	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	65

Şekil 3.26	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	65
Şekil 3.27	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	65
Şekil 3.28	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram	66
Şekil 3.29	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	66
Şekil 3.30	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	66
Şekil 3.31	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	67
Şekil 3.32	HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	67
Şekil 3.33	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kromatogram.....	68
Şekil 3.34	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b =10.5 dk civarı, c = 11 dk civarı, d = 16.5 dk civarı, e = 23.5 dk civarı)	68
Şekil 3.35	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	69

Şekil 3.36	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b =10.5 dk civarı, c = 11 dk civarı, d = 16.5 dk civarı, e = 23.5 dk civarı)	69
Şekil 3.37	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	70
Şekil 3.38	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı)	70
Şekil 3.39	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	71
Şekil 3.40	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı)	71
Şekil 3.41	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı	72
Şekil 3.42	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı).....	72
Şekil 3.43	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kromatogram.....	73
Şekil 3.44	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin kütle spektrumları	

	(a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı).....	73
Şekil 3.45	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram	74
Şekil 3.46	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G1 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı).....	74
Şekil 3.47	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram	75
Şekil 3.48	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G2 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı).....	75
Şekil 3.49	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram	76
Şekil 3.50	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G3 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı).....	76
Şekil 3.51	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram	77
Şekil 3.52	GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin G4 kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı).....	77
Şekil 3.53	HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kromatogramı	85

Şekil 3.54	HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan G1 kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı	85
Şekil 3.55	HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan G2 kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı	85
Şekil 3.56	HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan G3 kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı	86
Şekil 3.57	HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan G4 kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı	86
Şekil 3.58	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kromatogramı	87
Şekil 3.59	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı).....	87
Şekil 3.60	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan G1 kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı	88
Şekil 3.61	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan G1 kodlu geri kazanım çözeltisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı).....	88

Şekil 3.62	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G2 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kromatogramı	89
Şekil 3.63	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G2 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, d = 28.5 dk civarı).....	89
Şekil 3.64	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G3 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kromatogramı	90
Şekil 3.65	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G3 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı).....	90
Şekil 3.66	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G4 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kromatogramı	91
Şekil 3.67	GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp ACN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltilerden hazırlanan G4 kodlu geri kazanım çözeltilisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Kullanılacak Kolonun Çapına Göre Verilebilecek Sıvı Miktarları	37
Çizelge 2.2	İyon kaynakları	39
Çizelge 3.1	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde THF’de ıslatılmış barutlara ait hesaplamalar	78
Çizelge 3.2	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde THF’de ıslatılmış barutlara ait % geri kazanım hesaplamaları.....	79
Çizelge 3.3	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Aseton’da ıslatılmış barutlara ait hesaplamalar	80
Çizelge 3.4	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Aseton’da ıslatılmış barutlara ait % geri kazanım hesaplamaları.....	81
Çizelge 3.5	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Kloroformla ekstrakte edilen barutun kloroformunun buharlaştırılıp asetonitrille yeniden çözülerek hazırlanılan çözeltilere ait hesaplamalar	83
Çizelge 3.6	HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Kloroformla ekstrakte edilen barutun kloroformunun buharlaştırılıp asetonitrille yeniden çözülerek hazırlanılan çözeltilere ait % geri kazanım hesaplamaları	84

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Amacı

Aletli analiz analitik kimyanın 80 yılı aşkındır önemli bir uygulama alanıdır. Dubosq kalorimetresi ve refraktometre gibi basit ölçüm aletleri bir tarafa bırakılırsa 1929 yılında Beckmann firması tarafından ilk ticari spektrofotometre kullanıma sunulduktan sonra aletli analiz cihazları yavaş yavaş laboratuvarlardaki yerlerini almaya başlamıştır. İkinci Dünya Savaşı bu gelişmelere ara verilmesine sebep olmuşsa da savaş sonrası otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin aşırı gelişmesiyle aletli analiz ihtiyacında aşırı bir gereksinim ortaya çıkmıştır. İlk ticari kütle spektrofotometreleri 1947'de, ilk ticari gaz kromatografisi 1952'de piyasaya sunulmuştur, İlk ticari yüksek performanslı sıvı kromatografisi ise pompa teknolojisinin gelişmesine paralel olarak Waters şirketi tarafından 1969 yılında piyasa sürülmüştür. Aletli analiz analitik kimya alanında gözlenebilirlik sınırı, tekrarlanabilirlik, analiz hızı gibi önemli parametrelerde çığır açmıştır. Aletli analiz bu gelişimi sadece kimya endüstrisi için değil analitik kimyanın direkt etkilediği tıp, biyokimya, meteoroloji, jeokimya ve adlarını saymakla bitiremeyeceğimiz birçok alanda yeni kuramlar ve analiz biçimleri geliştirilmesine yardımcı olmuştur. 1980'li yılların başlarında gelişen yeni mikro iletkenler, bunların keşfiyle bilgisayar teknolojisindeki sıçrama ve bu yeni teknolojilerin aletli analiz cihazlarına monte ve modifiyeleriyle ortaya çıkan sistemler yüksek doğruluk dereceleriyle analizlerin ortaya çıkmasına yardımcı olmuştur. GCMS, LCMS, MSMS gibi birleştirilmiş cihazların 1980 ler sonrası ortaya çıkışı da cihazların kullanılabilirlik sınırlarının zorlanması, gözlem ve sonuçların birleştirilmesiyle olmuştur. Aletli analizde bahsettiğimiz gelişmeler ile yıllar önce elle kontrol edilen sistemlerin bugün sadece yazılımlar sayesinde kontrolü mümkün kılınmıştır.

Aletli analiz sayesinde maddenin ayırt edici özelliklerinin ölçümü, çözücü matrisinden türlerin ayrımı gibi bir çok duruma olanak sağlanmıştır ancak unutulmamalıdır ki sonuçları yorumlayacak, problemlere çözüm üretecek olan analitik kimyacıdır. Analitik kimyacının aletli analizde cihazın sınırlarını bulabilmesi sadece cihazın alt ve üst tayin sınırlarını bulması anlamına gelmez; cihaza hakim olabilmek, o cihazla yapılabilecek

her türlü direkt ve/veya dolaylı analizi kontrol edebilmesi anlamına da gelir. Söylemek istediğim iki cihazı birbirlerine bağlayıp güçlendirmekten başka cihazın işleyişi içinde ufakta olsa değişiklik yaparak yeni yöntemler geliştirebilmelidir. Örneğin, HPLC ile C18 kolonda çalışırken, iyonik maddeleri tespit etme olanağı yoktur, oysa taşıyıcı faza bazı tampon maddeleri eklemek koşuluyla iyon çifti kromatografisi denen ve iyonik maddelerin analizine olanak sağlayan yeni bir yöntem ortaya çıkarılır. Benzer şekilde tezimde detaylarından bahsedeceğim kloroformla hazırladığım çözeltilerimin HPLC hareketli fazındaki %15 oranındaki suyla ayrı fazlar oluşturularak analizdeki bozucu etkisinin önüne kloroformu uzaklaştırıp asetonitrille yeniden çözülerek geçilmesi yeni bir yöntem olarak ileri sürülmüştür. Sunulan yüksek lisans çalışması propellant içerisinde bulunan 2-Nitrodifenil aminin kromatografik yöntemlerle analiziyle ilgili özgün bir çalışma olduğu kanaatindeyim.

1.2 Çalışmanın Önemi

Propellantlar, yapı olarak belli bileşimde patlayıcı madde sınıfından bir madde olabildiği gibi bunların bir karışımı veya yakıt ve oksitleyici bir arada içeren bir karışım şeklinde de olabilir. Nitroguanidin tek başına propellant olarak kullanılabilirdiği gibi TNG ve Nitroselüloz karışımı da propellant olarak kullanılabilir. Bunların yanısıra karabarut yakıt ve oksitleyiciyi bir arada içeren bir karışımdır ve yaklaşık 1000 yıldır propellant olarak kullanılmaktadır. Propellantlar genelde azot ve nitro grubu bakımından zengin bileşiklerdir. Bu yüzden propellantlar içinde mikrobiyolojik, termal veya fotoliz yardımıyla zamanla NO_x oluşumu söz konusudur ve bu sebepten konvansiyonel patlayıcı maddelerin uzun süreli depolanması mümkün değildir. Oysa mühimmat cephaneliklerde ve depolarda yıllar boyu saklanabilmelidir. Genel olarak sekonder patlayıcı karışımlarına ve propellant kompozisyonlarına stabilizatör eklenir. Bu stabilizatörler genellikle difenilamin ve türevleridir. En sık kullanılanlardan bir tanesi 2-nitrodifenilamin (2NDPA) dir. 2 NDPA analizi üzerine standart ve validasyonu yapılmış bir analiz yöntemi yoktur. Önerilen genel olarak propellantı asetonda çözüp, su eklenmesi ve oligo nitroselülozun çöktürülmesinden sonra çözeltinin kromatografik, spektrofotometrik veya bromometrik analizidir. Oysa nitroselülozun azot oranı çözünürlüğe şiddetle etki eder ve tekrarlanamayan sonuçlara sebep olur. Bu çalışmada

klasik yöntemlerin ışığında propellant örnekleri üzerinde Soxhlet ekstraksiyonu yapıldı ve CHCl_3 ile propellantlar içindeki çözünebilir maddeler çözeltilmeye alındı ve C18 kolon yardımıyla analiz edildi. Standart ekleme ile sonuçlar kontrol edildi, bunun yanısıra mevcut standarta göre de HPLC ve GC-MS ile analiz yapılarak bulunan sonuçlar karşılaştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Patlayıcının Tanımı

Patlayıcı madde, ısı veya şok etkisi ile kimyasal değişikliğe uğrayan; yüksek derecede ısı, çok hacimde gaz meydana getiren; katı, sıvı veya gaz halindeki kimyasal maddedir. Kuvvetli patlayıcıların pek çoğu kapalı bir sistemde olmadıkları veya bir şok etkisiyle karşı karşıya kalmadıkları sürece, tutuşturuldukları zaman patlamazlar, sadece yanarlar. Patlayıcı maddeler, kararsız haldeki kimyasal madde veya madde karışımları olup, darbe veya kıvılcım gibi bir etkiye maruz kalması sonucu kendi kendine ilerleyen son derece hızlı kimyasal reaksiyonlarla kararlı bileşiklere dönüşürken yüksek ısı, ses, darbe etkisi ve gazlar ortaya çıkarılır. Yanma süresi çok hızlı olduğundan yanma için gerekli oksijen havadan sağlanamaz. Bu nedenle patlayıcı madde yapısında oksijen içeren madde bulunması gerekir (Anonim 2010a). Son yıllarda enerjik maddeler olarak tanımlanan patlayıcı maddelerin genellikle molekül yapılarında elektron dağılımı dengesizdir. Bunlar, aktivasyon enerjileri oldukça küçük ancak depolandıkları sıcaklıkta (bu sıcaklık çoğunlukla oda sıcaklığıdır) kararlı olan maddelerdir. Kuvvetli elektron çekici gruplar olan nitro ve siyano gibi grupların organik molekülleri dengesizleştirdiği 1846'dan beri bilinen bir gerçektir. Molekülde bu grupların artması ile elektron dağılımı aşırı lokalize (belli bir bölgede yoğunlaşma) olur. Bu yüzden moleküller dengesizleşirler. Başka bir deyişle molekül enerjik molekül haline gelir. Bu enerjik moleküller hızlı bir şekilde tepkime veren ve ya bir iç tepkime ile küçük moleküllere parçalanırlar. Nitro ve siyano grupların yanı sıra elektronegatif bir grup olmadıkları halde azit iyonunda kolaylıkla gaz ürünlere dönüşebilen bir iyon olması nedeni ile günümüzde patlayıcı sentezlerinde sıklıkla kullanılan bir gruptur. Titreşim, ses dalgası, darbe, kıvılcım, sıcaklıkla aktive olabilirler ve iç dönüşüm tepkimesi ile gaz ürünlere dönüşürler. Patlayıcılar dediğimiz bu maddeler, yanarken çıkardıkları gazın oluşturduğu basınçla, çevrelerindeki her şeyi büyük bir gürültü ve şiddetle parçalarlar (Çakırcı, 2000). Her patlayabilen madde, patlayıcı olarak kullanılamaz. Yüksek hızda yanma (Patlama) ise $1/10000$ sn. de oluşur. Patlama sonucu iki tür basınç açığa çıkar, bunlardan biri şok dalgaları basıncı, diğeri gazların basıncıdır. Patlama sonucu oluşan gazlara (CO_2 , H_2O , N_2 , v.s) $pV = nRT$ bağıntısından hareket edilerek, ideal gazlarla

ilgili termodinamik kurallar uygulanabilir. Şok dalgaları basıncı ise, patlayıcı maddelerin molekülleri arasındaki reaksiyon sırasında, molekül hareketlerinden kaynaklanır ve reaksiyon hızına bağlı olarak değişir. Reaksiyon hızlarının tümü, patlayıcı maddenin patlama hızını oluşturur.

2.2 Patlayıcıların Tarihsel Gelişimi

Bilindiği gibi uygarlık tarihinde insan tarafından ilk keşfedilen patlayıcı madde, kara baruttur, ne zaman keşfedildiği net olarak bilinmemekle birlikte, kara barut hakkında bilinen ilk yazılı kaynak 850 yılında Çin de yazılan bir kitapta geçmektedir. Çinliler barutu silah olarak ilk defa 904 yılında patlayıcı olarak kullandılar (uçan ateş). Ardından barut bombalarını mancınıklarda da kullanmaya başladılar. Barutun kayıtlı ilk itici güç olarak kullanılması 1132 yılında bambudan yapılmış havan toplarında kullanılması denemeleridir. Metal boruya sahip havan toplarının kullanımı 1268-1279 tarihleri arasında Moğollar ile Song Hanedanlığı arasındaki savaşta görülür. Barutun Avrupa'ya nasıl geldiği hakkında fazla bir bilgi yoktur. Bazı tarihçiler İpek Yolu yoluyla geldiğine inanmakta, bir grup da, barutun Avrupa'da Çin'den bağımsız olarak icat edildiğini savunmaktadır. Marko Polo'nun gezileri ile kıta Avrupa'sı tarafından tanınmış, Haçlı Seferleri sonucunda Avrupa'da tamamen bilinen bir madde haline gelmiştir. Günümüzde pek fazla kullanılmayan kara barutun, 1940'lı yılların başına kadar dünyanın değişiminde oynadığı rol inanılmayacak ölçüde büyüktür. Yaklaşık iki yüzyıl, Büyük Britanya Donanması barut üretiminde kullanılan guano ticaretini elinde tutmuş, Fransa ve Prusya'nın önemli miktarlarda barut üretmesine engel olmuş ve bu ülkelerin ateşli silahlar bakımından güçlü olmasına izin vermemiştir. Alman bilim adamlarının, atmosfer azotundan nitrik asit ve nitrat tuzları üretimini keşfetmesinden birkaç ay sonra da Birinci Dünya Savaşı başlamıştır. Patlayıcı maddelerin keşifleri, dünyanın gidişini değiştiren bu tür olaylarla karşımıza çıkmaktadır. Tesadüfen keşfedilen birçok patlayıcı, önce insanlığın yararı amacı ile üretilse de, kısa süre içinde savaş ve kan dökücü amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Kibritin keşfi sayılmazsa ilk keşfedilen patlayıcılar $Hg(OCN)_2$ ve $Pb(N_3)_2$ gibi bazı anorganik tuzlardır (Hofmann ve Rüdorff 1966, Çakırer 2000).

Modern patlayıcı teknolojisi, 1833'te Fransız kimyager Henri Braconnot'un nitrik asidin nişasta ile verdiği, alev alıcı (parlayıcı) esteri elde etmesiyle başladı. 1846'da Alman kimyager Christian F. Schönbein ise, selülozu, sülfürik asit ve nitrik asit karışımı ile nitrolayarak, kara baruttan iki kat daha etkili olan nitroselülozu elde etti. 1846'da İtalyan kimyager Ascanio Sobrero (A. Sobrero aynı zamanda Alfred Nobel'i yetiştiren bilim adamıdır) TNG'yi (Trinitro gliserin, $C_3H_5N_3O_9$) elde etti, fakat maddeden biraz daha güvenli yararlanabilmeyi, İsveçli bilim adamı Alfred B. Nobel keşfetti. Nobel, TNG'yi diatomite (Diatomit, diatome toprağı veya kizelgur olarak isimlendirilen bu mineral, su yosunları sınıfından tek hücreli mikroskopik alglerin fosilleşmiş silisli kavkıklarından oluşmuş bir çökeldir.) adsorbe ettirerek silindir biçimine sokmuş ve dinamiti meydana getirmiştir. Nobel, buluşu ile şöhret ve büyük bir servet edinmiş ve Nobel Ödülü'nü başlatmıştır. Nobel ve Sobrero'nun geliştirdiği yöntemler zamanla gelişen organik sentezlerin ışığında özellikle İngiliz ve Fransız bilim adamları arasında, yarışırcaasına bir rekabete dayanan araştırmalara dönüşmüş ve bugün bilinen konvansiyonel patlayıcılar olarak nitelendirdiğimiz, TNT (Trinitro toluen, $C_7H_5N_3O_6$), Tetril ($C_7H_5N_5O_8$), Pikrik asit [$(NO_2)_3C_6H_2OH$] gibi patlayıcılar üretilmiş ve askerî amaçlarla kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı'ndan İkinci Dünya Savaşı'na kadar geçen kısa sürede de DNG (Dinitro etilen glikol, $C_2H_4N_2O_6$), PETN (Pentaeritrol tetranitrat, $C_5H_8N_4O_{12}$), Nitro guanidin gibi daha gelişmiş patlayıcı maddeler keşfedilmiştir. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra ise RDX (Siklotrimetilen trinitramin, $C_3H_6N_6O_6$), HMX (Oktagen, $C_4H_8N_8O_8$) gibi nispeten daha kolay üretilebilen, depolanabilir özelliğı daha fazla olan, ikinci kuşak patlayıcı maddelerin sentezi bulunmuştur. TNT, 1863 yılında Alman kimyager J. Wilbrand tarafından keşfedilmiş ve Birinci Dünya Savaşı'ndan kısa süre önce silah cephanelerinde kullanılan nitrik asidin yerini almıştır. RDX 1899'dan, PETN de 1920'den itibaren bilinmektedir (Anonim 2010b). California Üniversitesi'nden Philip E. Eaton ve Mao-Xi Zhang'ın 1999 yılında sentezledikleri ve Washington D.C.'deki Naval Research Laboratuvarı'ndan Richard Gilardi tarafından yapısı kanıtlanan patlayıcı ise, nükleer patlayıcılardan sonra en güçlü patlayıcı olma unvanını kazanmıştır. "Octanitrocubane [$C_8(NO_2)_8$]" olarak adlandırılan bu patlayıcı, nitrogliserin gibi karbonca zengindir ve ayrıca yanmayı sağlayan oksitleyiciler içermektedir. Nitrogliserinden farkıysa, nitro gruplarının halka biçiminde değil, karbon atomlarından oluşmuş bir küpün köşelerine bağlanmasıdır. "Cubane" olarak adlandırılan karbon

küpün bulunuşu 1964'e kadar uzanmaktadır. Ne var ki karbon küpün güçlü bir patlayıcı yapımında kullanılabileceği 1980'lerde fark edilmiştir. Diğer taraftan karbon küpün kenarlarına nitro gruplarının bağlanması konusundaki güçlük, yakın zamana kadar böyle bir patlayıcının yapılabilmesine engel olmuştur. Bu yeni patlayıcının tahrip gücünün, HMX'ten yaklaşık %25 daha fazla olduğu bilinmektedir (Anonymous 2010a). İnsanlık tarihine büyük yaralar açan İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra, savaş karşıtı görüşlerin artması, patlayıcı maddelere karşı olan çalışmaların sayısını biraz azaltmıştır. Bununla birlikte, patlama mekanizmalarının açıklanması ve patlama olaylarının fiziksel yönden incelenmesi de bu zaman diliminde olmuştur. Yakın zamanda diyebileceğimiz bir süreden beri, özellikle son 20 yıldır, literatürde bu tür çalışmaların arttığını görmekteyiz, hatta bu konuda süreli yayın bile mevcuttur. Türkiye'de bu konuda çalışan bilim insanların ve araştırma gruplarının sayısı gerçekten azdır. Buna karşın literatürde oldukça yeni patlayıcı araştırmaları, yeni enerjik moleküllerin tasarımı ve üretimi hızla sürmektedir (Singh vd. 2005).

2.3 Patlama Kuramı

2.3.1 Patlamanın tanımı

M. Wlomansow, 1748 tarihli "Detonasyonun Doğası ve Görüntüsü" isimli çalışmasında patlamanın tanımını, "Büyük miktardaki enerjinin ve büyük hacimli gazın yüksek hızda serbest kalmasıdır." şeklinde yapmıştır. Bu tanımdan şu sonuçlar çıkartılabilir:

- Patlayıcı moleküllerinde potansiyel formda bulunan, büyük miktardaki enerji serbest kalmalıdır.
- Enerjinin serbest kalma hızı çok yüksek olmalıdır.
- Bu enerji, patlama gazları genişleyemeden gazlara aktarılmalı, gazların sıcaklık ve basınçlarının aşırı artmasını sağlamalıdır.
- Ortama göre aşırı sıcak ve basınçlı gazlar, genişleyerek büyük mekanik kuvvetler oluşturmalıdır.

2.3.2 Patlamanın oluşumu

Patlayıcı maddelerde patlama olabilmesi için dıştan bir etki gerekir. Bu etki kıvılcım, kızgın tel (fital), vurma, patlayıcı kapsül veya başka bir patlamanın dalga etkisi olabilir. Dalga etkisi, bir patlama olayında meydana gelen hava dalgalarının, uzak yerlerdeki patlayıcıları patlatmasıdır.

Kıvılcım ya da kızgın tel, sıcaklığın meydana getirdiği bir kimyasal olay başlatmasıdır. Vurma, mekanik bir etkidir. Vurma anında kimyasal olayı başlatacak bir sıcaklık meydana gelir ve vurma patlamayı doğurur. Bu şekilde patlayan maddelere başlatıcı (initial) patlayıcılar denir (Anonim 2010c). Kimyasal patlayıcılar, denge durumunda normal malzemedir ancak şiddetli ekzotermik bir tepkime yeteneğine sahiptir (Fickett 1985). Yüksek güce sahip patlayıcı patlamaya başladığında, ekzotermik tepkimenin sonunda, katı ya da sıvı madde tam olarak sıcak, yoğun ve yüksek basınçta bir gaza dönüşür. Bu işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan oksijen, patlayıcı maddelerin bileşiminde bulunmaktadır (Smith and Hetherington 1994).

2.4 Patlayıcıların Sınıflandırılması

Patlayıcılar çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılabilir.

2.4.1 Kimyasal özelliklerine göre patlayıcılar

- Azotürler ve Fulminatlar.
- Nitrolu patlayıcılar (Nitrik asit esterleri ya da nitrolu türevler)
- Nitratlı patlayıcılar (Ana bileşeni amonyum nitrat olanlar)
- Kloratlı patlayıcılar (Ana bileşeni sodyum klorat olanlar)
- Perkloratlı patlayıcılar (Ana bileşeni amonyum perklorat olanlar)
- Dinamitler (Ana bileşeni nitrogliserin olanlar)
- Kara barutlar ve benzeri karışımlar

2.4.2 Kullanım amaçlarına göre patlayıcılar

- Tahrip edici patlayıcılar
- Ateşlemeye yarayan patlayıcılar (Detonatörler)
- Askeri patlayıcılar
- Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar (Propellantlar)

2.4.2.1 Tahrip edici patlayıcılar

Bu çeşit patlayıcılar, kömür ocaklarında ve tünel inşaatlarında kullanılır. Tahrip edici patlayıcıların en iyilerinden biri, granüler bir madde olan dinamit, temel olarak TNG, amonyum nitrat, sodyum nitrat ve talaş tozunun, silindir kutular içine yerleştirilmesinden ibarettir. İstenilen güce göre kullanılan malzemelerin miktarı ve oranı değiştirilebilir. Özellikle jelatin dinamiti, granit tünelleri açmak, ve su altında tahribat yapmak için kullanılır. Ayrıca yeraltı metal madenciliğinde kullanımı önemli ölçüdedir. Bu çeşit dinamit yüksek güçte bir patlayıcı olup, nitroselülozla jelatinlenmiş %25 - %50 nitrogliserin içerir. Amonyum nitratı fazla olan ve içinde biraz sodyum klorür veya sodyum karbonat bulunan dinamit, az alev çıkardığından, metan (grizu) patlamalarına neden olmaz ve bu yüzden kömür ocaklarında güvenli bir şekilde kullanılır. Amonyum nitrat içeren patlayıcılar ucuz ve güvenli olduğundan, inşaatlarda ve yüzey maden ocaklarında kullanılır. Bunlardan başka bir de ANFO patlayıcıları vardır. Bunlar %95 amonyum nitrat %5 fuel oil karışımından meydana gelir. Kayalarda açılan deliklere akıtılarak kolayca yerleştirilebildiğinden, taş ocaklarında kullanılır.

2.4.2.2 Detonatörler

Patlayıcıların çoğu kendiliğinden kolayca patlamaz. Bu nedenle, bir primer ya da ana patlayıcının ateşlenmesi için, patlamayı başlatma aygıtına gerek vardır. Bu aygıt detonatör adı verilir, ateşleyici anlamına gelir. Detonatör patlayıcılar, hassasiyeti düşük patlayıcılarla yakıt patlayıcılarını ateşlemek amacıyla kullanılır. Hassas patlayıcılar oldukları için ufak bir sıkıştırma ile çabucak ateş alır. Cıva fulminat ve 1930 yılından beri kurşun azotür, detonatör olarak kullanılmaktadır. Modern detonatörler 5-8 cm

apında beonz kapsüllere yerleştirilen kurşun azotür ($Pb(N_3)_2$) yapılır. Kurşun azotür ateşlenince ikinci bir detonatör bölgeyi tetikler. Bu bölgede bulunan azotür, PENT, RDX veya tetril ise mermiyi ateşler. Detonasyondaki kimyasal olaylar, yanma olayındakiyle hemen hemen aynıdırlar. Fakat fiziki olarak birkaç değişiklik vardır.Bunların başlıcası nakledilmelerindedir. Yanmada kıvılcım çok yavaş hareket ettiği halde detonasyonda bu, saniyede 8000m ile yol alan şok dalgaları halinde nakledilir. Başlangıçtan sonra detonasyondan meydana gelen bu şok dalgaları, belli bir hıza erişene kadar yol alırlar. Patlayıcı maddeden o kadar çabuk geçer ki, bu reaksiyon saniyenin birkaç milyonda birinde tamamlanmış olur. Detonasyon dalgasının önu artı basınç,arkası ise eksi basınç bölgesidir.Patlamadan sonra bölgede önce artı basınç nedeniyle hava itilmesi,sonrada eksi basınç nedeniyle hava emilmesi olur. Bu yüzden patlamanın olduğu yerde ogu zaman binaların pencere camları içeriye değil de dışarıya kırılarak dökülür.. Bir detonatörün etkisini ve güvenli olup olmadığını belirleyen parametreler güç, detonasyon hızı duyarlığıdır. Bu parametreler ve bunların ölçümünde kullanılan teknikler, geçen yüzyılın sonlarında geliştirilmiş, ama pek değişmemiştir ve belirli patlayıcılarda kullanılacak de-tonatörlerin seçiminde hala önemlidir (Akhavan 2004).

2.4.2.3 Askeri patlayıcılar

Askeri amaçlarla kullanılan patlayıcıların, fiziksel ve kimyasal olarak uzun zaman aşırı sıcakta durmaya dayanıklı olması, çevrelerine bomba düştüğünde bundan etkilenmemesi gerekir. Ayrıca savaş zamanında sıkıntı çekilmemesi için bu patlayıcıların hammaddelerinin de bol olması gerekmektedir. Bu nedenlerle, en iyi askeri patlayıcı TNT'dir. Askeri patlayıcılardan olan pentolin (%50 PENT, %50 TNT) bazukalarda; amotol (%50 amonyum nitrat, %50 TNT) uçaktan atılan bombalarda; tritonal (%80 TNT, %20 alüminyum) torpidolarda kullanılır.

2.4.2.4 Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar (Propellantlar)

Bu patlayıcılar mermi ve roketleri hedefe ulaştırmak için kullanılır, yapılarında patlama için gerekli oksitleyici maddeler bulundurur. Propellantlar sadece yanarlar, diğer

patlayıcı tiplerinin aksine bu patlayıcılar patlamaz, bol miktarda gaz üretir. Modern tabanca fırlatıcı yakıtı, dumansız bir maddedir. Bu amonyum perklorat oksitleyici ve toz alüminyum yakıt veya kompozit bir nitrat esterleri, genellikle nitrogliserin veya nitroselüloz ve nitramine karışımı içerir. Eğer bir bağlayıcı kullanılacaksa, genellikle bir izosiyanat sertleşen polyester veya polieter kullanılır. Bazı propellantlar kurşun oksit gibi yanma düzenleyiciler içerir. Propellantlar, tek tabanlı (single base; nitroseluloz esaslı), çift tabanlı (double base; nitroselüloz ve nitrogliserin esaslı) veya üç tabanlı (triple base ; nitroselüloz, nitrogliserin ve nitroguanidine esaslı) olarak gruplandırılır. Yeni nesil propellantlar daha düşük güvenlik açıkları bulunan polimer bağlayıcı ve kristal nitramin içerirler.

2.4.3 Güçlerine göre (Patlama hızına göre) patlayıcılar

- Alçak patlayıcılar
- Yüksek patlayıcılar

2.4.3.1 Alçak (Düşük güçte) patlayıcılar

Alçak patlayıcılar, nispeten yavaş olarak patlar veya belirli bir dayanma süresinden sonra katı halden, yaklaşık 400 m/s hızla gaz haline dönüşür. Bunlara dumansız ve kara barutlar örnek olarak verilebilir.

2.4.3.2 Yüksek (Yüksek güçte) patlayıcılar

Bu tür patlayıcı maddelerde, gaz haline dönüşme hızı 3000 m/s ile 9000 m/s arasındadır. Patlama aniden meydana gelir. Genelde kartuş şeklinde hazırlanan ve kapsüle duyarlı patlayıcılardır. Kimyasal olarak da dengesiz olarak tanımlanırlar. Her ne kadar son zamanlarda oldukça emniyetli olarak üretilmekteyse de yine en çok dikkat edilmesi gereken gruptur. Yurdumuzdaki örnekleri Gom, Jelatinit, Sismik ve Grizutinklorür gibi Nitrogliserin esaslı ve kapsüle duyarlı patlayıcı maddelerdir. Son zamanlarda ülkemizde ithal yolu ile NG esaslı olmayan yüksek patlayıcılar da getirilmektedir. Yüksek patlayıcılara örnek olarak TNT, C3 ve C4 örnek gösterilebilir.

2.4.4 Üretim şekillerine göre patlayıcılar

- Fabrikasyon
- El yapımı

Fabrikasyon patlayıcılar da ikiye ayrılır:

- i) Ticari amaçlı
- ii) Askeri amaçlı

2.4.4.1 Fabrikasyon patlayıcılar

Patlama hızına (m/s olarak) ve parçalama etkisi özelliklerine bağlı olarak ikiye ayrılır. Fabrikasyon patlayıcılar dört halde imal edilir;

- i) Sıvı halde olanlar; TNG
- ii) Katı halde olanlar; Dinamit, PETN, TETRIL, AMATOL TNT
- iii) Gaz halde olanlar; Likit gazlar, buharlaşmış TNG
- iiii) Plastik olanlar; C3, C4, COM-B, RDX

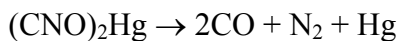
2.4.4.1.1 Bazı ticari patlayıcılar

Bazı ticari patlayıcılardan bazıları şunlardır;

2.4.4.1.1.1 Cıva fulminat [Hg(OCN)₂]

Cıva fulminat 17. yy'da İsveç ve Alman simyacılar tarafından yapıldı. Beyaz, gri, kahve renklerinde bulunur. Nitrik asit ve alkol karışımında cıva nitratın çözünmesiyle elde edilir. Saf haldeyken, ufak bir rüzgar esintisinde bile patlayabilecek kadar hassastır.

Patlama reaksiyonu ;



Su ile duyarlılığını azaltılabilir ama güneş ışığına çok hassastır. 18. yy'ın sonlarında, 19. yy'ın başlangıcında İngiliz araştırmacılar tarafından patlama ve ateşleme kapsülü olarak

kullanılabilir olduğu ileri sürüldü. Patlama hızı, 8000 m/s'dir. Saf halde taşınamayan ve gliserin ya da talaşla karıştırılarak orta gerilimde voltaj uygulanmak suretiyle parça tesirli olarak kullanılabilen patlayıcı türüdür. Islakken fazla tehlikeli olmayan ama kurduğunda aşırı hassaslaşan bir patlayıcıdır. 10 gr'lık küçük bir patlamada çıkan cıva buharı ile 200 metre karelik bir alandaki her canlının zehirlenmesi sağlanabilir ayrıca cıva buharı yanıcı diğer gazları da tetikleyerek yeni patlamalara neden olabilir (Akhavan 2004).

2.4.4.1.1.2 Kurşun azotür [Pb(N₃)₂]

Kurşun azotür ilk olarak 1891 yılında Alman kimyacı Theodor Curtius tarafından, sodyum veya amonyum azid çözeltisine kurşun asetat ilavesiyle sentezlendi. 1907 yılında Alman kimyacı Friedrich Wöhler tarafından kurşun azotürün cıva fulminat yerine detonatör olarak kullanılabilmesi önerildi. 1920'li yıllara kadar askeri ve ticari üretimi saf kristal malzemenin üretimi sırasında oluşabilecek olası tehlikelerden dolayı gerçekleştirilemedi. Kurşun azotür kuru ortamda iyi bir raf ömrüne sahiptir ancak nemli, oksitleyici ve amonyum varlığında oldukça kararsızdır. Cıva fulminattan daha az duyarlı ancak sürtünmeye karşı daha hassastır. Kurşun azotür detonatör olarak oldukça sık tercih edilir çünkü diğer ikincil patlayıcılara göre yüksek kapasiteli detonasyon sağlar. Kurşun azotür, basınca karşı duyarlı bir patlayıcı bileşiktir ve patlama hızı 8000 m/s'dir. İki alotropik formu bulunur, bunlardan birincisi ve daha kararlı olan α formu (ortorombik), diğeri ise β formudur (monoklinik) (Akhavan 2004).

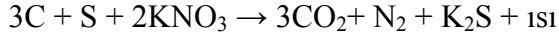
2.4.4.1.1.3 Gümüş azotür [AgN₃]

Kurşun azotüre benzer şekilde üretilir. Sulu çözeltideki gümüş nitrata sodyum azit eklenmesiyle elde edilen beyaz bir katıdır. X-ışını kristalografisi Ag⁺ nın dört azid ligand tarafından koordine edilen kare düzlem bir koordinasyon polimeri olduğunu göstermektedir. Yapı AgN₃ tabakalarının üst üste yığılı şeklindedir. UV ışın altında kurşun azotür gibi parçalanmaktadır. Kurşun azotüre göre daha düşük tutuşma sıcaklığı ve hassasiyete sahiptir (Akhavan 2004).

2.4.4.1.1.4 Kara barut

Bilinen en eski patlama ve sevk maddesidir. Potasyum veya sodyum nitratın, kömür ve kükürtle karıştırılmasından elde edilir. Kara barut; saniyeli fitil, bazı ateşleyici ve füyelerde kullanılır.

Kara Barut = Potasyum Nitrat (KNO₃) + Karbon (C) + Kükürt (S)



2.4.4.1.1.5 Dumansız barut

Kara barut ile atış yapıldığı zaman etrafı kesif bir beyaz duman kaplıyor ve birkaç top salvosundan sonra savaş alanı simsiyah oluyordu. Ayrıca tüfeklerde ve toplardan çıkan duman silahların yerini belli ediyordu. Kara barut namlularda yapışkan bir tortu bırakıyor ve bir süre sonra bu birikintiler yüzünden gülle veya kurşun (ağızdan dolma) silaha sığmaz oluyordu. Atıştan hemen sonra namlu temizlenmezse bu yapışkan tortunun içindeki kükürt kalıntıları rutubet alarak sülfürik aside dönüşüyor ve namlu içini kemirerek çürütüyordu. Duman ve tortular yüzünden doğan sorunlar başka bir barutun yapılmasını zorunlu kıldı ve 1886'da Fransız kimyager Vielle silahlarda kullanılabilen ilk dumansız barutu (Nitro Selüloz + Nitro Gliserin) yaptı. Dumansız barut atık bırakmadan yanar, itici gücü daha büyüktür, çok az nem çeker ve daha uzun depolanma süresine sahiptir.

2.4.4.1.2 Bazı askeri patlayıcılar

2.4.4.1.2.1 Amonyum nitrat (NH₄NO₃)

Amonyum nitrat ilk olarak 1654 yılında Glauber tarafından bulundu ancak uzun yıllar patlayıcı olarak kullanılmadı. 19. yy'ın başlarında kara barutun içerisinde bulunan KNO₃ yerine kullanılabilir olduğu ileri sürüldü, patlama özelliği 19 yy'ın ortalarında amonyum nitrat ve odun kömürünün ısıtılması sonucu patlaması ile anlaşılması oldu. Amonyum nitrat askeri ve ticari amaçla, itici güç sağlamak ve patlama yaratmak için oldukça geniş alanda tercih edilir. Askeri tahrip maddeleri içinde en duyarsız olup,

başarıyla patlatılabilmesi için yemleme, imla hakkıyla ateşlenmelidir. Düşük olan duyarlılığından dolayı, amonyum nitrat daha duyarlı patlayıcı maddelerle birleştirilerek kullanılmalıdır. Ayrıca ticari olarak taş ocaklarında çokça kullanılır. Amonyum nitrat aşırı derecede nem çekici olduğundan hava geçirmez kaplarda korunmalıdır. Amonyum nitrat veya bileşiği olan patlayıcı maddeler, su geçirmez bir ambalajla korunmadıkça veya yerleştirildikten hemen sonra patlatılmadıkça su altında kullanılmaya uygun değildir. Toz alüminyum ile amonyum nitrat karışımı olan amonallerin yükseltgen maddesini oluşturan bu bileşik, başka patlayıcılarının patlama hızını azaltmak amacıyla da kullanılır. Örneğin; Amonyaklı dinamitler olarak bilinen patlayıcılarda, nitrogliserinin patlama hızı, amonyum nitratla denetim altına alınır. Amonyum nitrat renksiz ve kristalin bir maddedir. 169.6 derecede erir, sudaki çözünürlüğü de yüksektir. sulu çözeltisi ısıtıldığında ayrışarak diazot monoksit (N₂O) gazını (güldürücü gaz) verir. Katı amonyum nitrat kapalı bir hacimde ısıtıldığında patlayarak bileşenlerine ayrılır (Akhavan 2004). 1947 Texas city felaketinin sebebi maddedir. İki gemi (Liberty sınıfı ss Grandcamp, 7700 ton amonyum nitrat yüklü ve ss High flyer, 900 ton amonyum nitrat ve 1800 ton kükürt yüklü) dolusu amonyum nitrat'ın havaya uçmasıyla şehrin yarısı dümdüz olmuş, 500 kişi ölmüştür. Patlama öyle şiddetliydi ki, şok dalgası 60 km ötedeki Houston'dan hissedilmiştir, Denver' da bir sismograf patlamayı kaydetmiş ve nükleer saldırı sanmıştır, Strategic air command nükleer saldırı oldu diye defcon alarmı vermiş ve Grandcamp'ın 1.5 tonluk çıpası 2 mil ötede 3 metre derinliğinde bir kraterin içinde bulunmuştur (Anonymous 2010b).

2.4.4.1.2.2 PETN (Pentaeritrol tetranitrat) [C₅H₈N₄O₁₂]

PETN güçlü bir ikinci patlayıcı ve etkisi büyük bir yıkıcıdır. Saf halde sürtünme ve darbeye karşı hassaslaşır. İlk defa Birinci Dünya Savaşından sonra kullanılmıştır. Renksiz ve kristal yapıda bir madde olup ayrıca kalbi uyarıcı ilaç olarak da tıpta kullanılır. Oldukça duyarlı ve en güçlü askeri patlayıcılardan biri olup, kuvvet bakımından RDX ve TNG ile karşılaştırılabilir. PETN pentaerythritol tetranitrat olarak bilinir, oldukça kararlıdır ancak tepkileri patlayıcı nitrit esterlerinden daha düşüktür. Sürtünmeye karşı nispeten duyarsızdır. PETN suda çözünmediğinden, sualtı

tahriplerinde kullanılabilir. Şok ve darbelere karşı hassastır. 8300 m/s' lik bir patlama hızına sahiptir. Az miktarda PETN ateşle karşılaştığında önce eriyerek alev alıp, sessiz ve dumansız bir şekilde yanar. 100° C' nin üzerindeki sıcaklıklarda, kırmızı duman çıkararak yanar. 210°C civarında ise şiddetli şekilde alev alır. Yanmaya karşı çok hassastır. Kapsül ve füyelerde tek başına veya el bombası ve mermilerde trinitrotoluen ile beraber, pentolit diye isimlendirilen karışımlar halinde kullanılır (Akhavan 2004).

2.4.4.1.2.3 RDX (Siklotrimetilen trinitramin) [C₃H₆N₆O₆]

RDX; Heksogen, Siklonit, Siklotrimetilen trinitramin olarak bilinir, saf RDX 204°C'de erir ve 1.816 g/cm³ yoğunluktadır. İlk olarak 1899 yılında Alman kimyager Georg Friedrich Henning tarafından tıbbi kullanım için üretilmişse de 1920 yılında İngiliz araştırmacı G. C. V. Herz bu maddenin patlayıcı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu patlayıcı için kullanılan RDX kısaltması, patlayıcı İngiliz menşeli olduğundan "Royal Demolition eXplosive" kelimelerini ifade etmektedir. Patlayıcıların kısaltma halindeki isimleri genellikle kimyasal içeriklerinin kısaltması veya baş harfleri kullanılarak oluşturulmakla birlikte, II. Dünya Savaşı'nda patlayıcının kompozisyonunun deşifre olmaması için İngilizler tarafından bu şekilde kısaltılmıştır. Oldukça duyarlı ve yüksek parçalama etkisine sahip olup, en güçlü askeri patlayıcılardan biridir. RDX temelde A, B, C tipi patlayıcı madde bileşiklerinin bileşimlerinde bulunmaktadır. Kütle oranı olarak % 11.7 oranında 'plastik' tabir edilen, karışıma hamursu kıvamını veren madeni yağ kökenli madde ile karıştırıldığında C1 elde edilir, bu oran C4'te %9'a düşer (C3 ve C2 ise tetrit, mononitrotoluen, dinitrotoluen gibi kimyasalların karışıma eklenmesiyle yardımıyla plastik kıvama getirilir). Yarı yarıya TNT ile karıştırıldığında ise komposit B elde edilir. Beyaz kristaller halindedir. PETN ile hemen hemen aynı güce sahiptir (patlama hızı 8500 m/s), TNT ve Pikrik asite oranla daha stabil ve daha güçlü bir patlayıcıdır. Eter, alkol, kloroform (CHCl₃), aseton (C₃H₆O), petrol eteri ve karbon tetraklorür (CCl₄)'de çözünmez, sadece sıcak benzen (C₆H₆) – ksilen (C₆H₄-(CH₃)₂) karışımında ve suda çözünür (Akhavan 2004).

2.4.4.1.2.4 TNT (Trinitro toluen) [C₇H₅N₃O₆]

En çok bilinen askeri patlayıcı madde olup tek başına veya patlayıcı madde bileşiklerinin bir kısmı olarak yemleme imla hakkı, paralama imla hakkı ve tahrip imla hakkı olarak geniş şekilde kullanılmaktadır. TNT, ilk kez 1863 yılında Alman kimyager Joseph Wilbrand tarafından sentezlendi. Uzun yıllar boyunca patlayıcı özelliği keşfedilmeyen TNT, boyar madde olarak kullanıldı. TNT'nin patlayıcı özelliğinin keşfiyle birlikte önce 1902 yılında Almanlar, 1907'de de İngilizler tarafından kullanıldı. TNT'nin tozu cildin, tırnakların, saçın ve mukozanın sararmasına, deriye değmesi ise kaşıntılı ekzemaya sebep olur. Nefesle veya yutma ile vücuda girmesi mide rahatsızlıklarına, zehirlenmeye, bazı kimselerdeyse böbrek ve idrar yolları hastalıklarına, hatta komaya sebep olur. Birinci dünya savaşı'nda TNT ile içiçe çalışan kadın cephane işçilerinin deri renklerinin sarardığı görülmüştür. Bu işçilere, derilerinin renginden dolayı "canary girls" (kanarya kızlar) denir. Bileşik, günümüzde yaygın şekilde kullanılır. Asker yüksek patlamalı tahrip maddeleri sınıfına giren diğerlerine karşın, standart patlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Patlama verimi, bombaların patlayıcı özelliklerinin ölçeklendirilmesi için referans alınır. Genellikle el bombası yapımında kullanılır. Toluenin (C₆H₅-CH₃) nitrolanması ile elde edilir. Saf TNT 230°C'de yanar veya patlar. 6900 m/s patlama hızı ile yüksek patlamalı tahrip maddelerinden birisidir. Koruma kabından çıkarıldığı zaman parlak sarı renklidir fakat güneş ışığının etkisiyle yavaş yavaş açık kahverengiye döner. Patlamadan sonra oksijen yetersizliğinden dolayı siyah bir duman bırakır. Oksijen eksikliğini karşılamak amacı ile amonyum nitrat veya sodyum nitrat ile karıştırılır (Anonim 2010d).

2.4.4.1.2.5 Tetril (2,4,6- trinitro fenil metil nitramin) [C₇H₅N₅O₈]

Tek başına yemleme imla hakkı olarak veya bazı bileşik patlayıcı maddelerde de paralama veya tahrip imla hakkı olarak kullanılmaktadır En çok kullanılan askeri patlayıcılardandır. Tetril, TNT ve Pikrik asitten daha duyarlı ve güçlü olmasına rağmen; Tetril ve içinde Tetril bulunan bileşik patlayıcı maddeler, yerini daha güçlü ve yıkıcı olan RDX ve PETN temel maddeli patlayıcılara bırakmıştır (Akhavan 2004).

2.4.4.1.2.6 TNG (Nitrogliserin) [C₃H₅N₃O₉]

En güçlü yüksek patlayıcılardan biri olup, RDX ve PETN ile kıyaslanabilir ve ticari dinamitlerde temel patlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Nitrogliserin oldukça duyarlıdır. Aşırı sıcaktan etkilenir. Nitrogliserin 50-60 derecede parçalanmaya başlar, 135 dereceden sonra Nitrogliserin kırmızı bir renk alır, 145 derecede parçalanma o kadar hızlanır ki, kaynamaya başlar, 218 derecede şiddetle patlar. Mekanik darbe ile patlama gösterebildiği için çok tehlikelidir. Saf halinde, sıvı olarak bulunur. Sıvı şekilde koruması güç olduğundan amonyum nitrat odununa emdirilmek suretiyle korunur (Akhavan 2004).

2.4.4.1.2.7 Amatol (Ammonit)

Amonyum nitrat ve TNT karışımıdır. Amatol, amonyum nitrattan oluştuğundan nem çekici özelliği vardır, bu nedenle hava geçirmez kaplarda bulundurulmalıdır. Amatol, gerektiği şekilde paketlenildiğinde duyarlılık, etki ve dayanıklılığında hiçbir şey kaybetmeden uzun zaman depolanabilir ancak üretimleri pahalı ve karmaşık bir süreçtir ve aynı zamanda yapıda oksijen eksikliği mevcuttur, bakır ve pirinçle temas ettiğinde tehlikeli olmaktadır. Bu sebeplerden son yıllarda Kompozit B, torpex ve tritonal gibi alternatifleri ile değiştirilmiştir. Tipik olarak, Amatol uçak bombaları, deniz mayınları ve benzeri askeri silahlarda patlayıcı olarak kullanılmıştır. Amatol günümüzde depolanmış mühimmat olarak bulunur ancak amatol benzeri patlayıcılar ammonit adı altında halen kullanılmaktadır. Ammonit günümüzde sivil bir patlayıcı olarak genellikle TNT ve amonyum nitrat ile 20/80 karışımından oluşur, taşocakçılığı ve madencilikte Doğu Avrupa ve Çin'de sıkça kullanılır. TNT'ye göre daha zayıf yıkıcı güce sahip olan ammonitin 30 kg'ı 20 kg TNT ile eşdeğer güce sahiptir (Anonymous 2010c).

2.4.4.1.2.8 A3 bileşiği

%91 RDX ve RDX parçacıklarını içeren, duyarlılıklarını azaltan ve bir arada tutma görevini yapan %9 balmumundan oluşan, bileşik bir patlayıcıdır. Balmumunun amacı

RDX parçacıklarını bir arada tutmak ve duyarsızlaştırmak için kullanılır. A3 bileşiği yemleme olarak bazı yeni boşluklu imla haklarında ve bangalore torpidolarında kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek patlayıcı plastik (HEP) mermilerinde de ana imla hakkı olarak kullanılır (Anonim 2010e).

2.4.4.1.2.9 B bileşiği

Yaklaşık %60 RDX, %39 TNT ve %1 balmumu içeren, bileşik bir patlayıcıdır. TNT'den daha duyarlıdır, paralama gücü ve yüksek infilak hızından dolayı B bileşiği; bazı model boşluklu imla haklarında yemleme imla hakkı olarak kullanılır (Anonim 2010f).

2.4.4.1.2.10 B4 bileşiği

B4 bileşiği, %60 RDX, %39.5 TNT ve %0.5 kalsiyum silikattan oluşur. Bangalore torpidolar ve boşluklu imla haklarının yeni modellerinde ana imla hakkı olarak kullanılmaktadır (Anonim 2010f).

2.4.4.1.2.11 C2 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)

C2 bileşiği %80 RDX ve %20 patlayıcı plastik madde içeren bileşik bir patlayıcı maddedir. Patlayıcı plastik madde, TNT ve diğer patlayıcı madde öğelerini içerir.

2.4.4.1.2.12 C3 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)

C2 bileşiği yerini, bileşiminde %77 RDX ve içinde TNT, Tetrit, Nitroselüloz ve diğer patlayıcı madde öğelerinden birini bulduran, %23 oranında plastik patlayıcı maddeden oluşan C3 bileşiğine bırakmıştır. Her iki bileşikte 29°C ile 52°C arasında esnek ve şekil verilebilir özelliktedir. Suda çözünmedikleri için C2 ve C3 bileşiklerinin, blok tahrip imla hakkı, sualtı tahriplerinde kullanmaya elverişlidir. C2 ve C3 bileşiklerinin 49°C üzerindeki sıcaklıkta korunması veya aşırı şekillendirme, bu

bileşiklerden bazı yağların ve gazların çıkmasına neden olabilir. Ağır kokusu vardır. Sarı renklidir.

2.4.4.1.2.13 C4 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)

C4, %91 RDX ve %9 patlayıcı olmayan plastik madde içeren bir patlayıcı maddedir. C3 bileşiğinden daha geniş bir sıcaklık spektrumunda (-57°C'den +77°C'ye kadar) şekil verilebilir olup (Bu durum büyük bir avantaj sağlar), daha dayanıklı ve sualtı tahriplerinde kullanıldığında, su aşındırmasının daha az olabileceği bir bileşiktir. Beyazdan kahverengiye kadar değişen renklerde olabilir. Kokusu yoktur. C-4 veya Kompozisyon C4 plastik patlayıcı Kompozisyon C olarak da bilinir, 1.34 kat trinitrotoluen kadar güçlüdür. C4 oldukça kararlıdır ve fiziksel şoklardan etkilenmez. Patlama esnasında saniyenin 10.000/1 lik bir zamanında çok büyük şok dalgaları oluşur, ilk yıkım bu şok dalgalarından dolayı olur en son ateş ve alev topları ortaya çıkar. 1 KG C4 patlayıcı, patlama esnasında çevresine saniyenin 10.000/1 kısmında güçlü hava basıncı yaratarak çok kuvvetli şok dalgaları yayar bunlar o kadar kuvvetlidir ki, 200-250 metre uzaktaki bir duvara , araca, yada bir insana zarar verebilir. Terör saldırılarında C4'ü daha çok zarar vermesi için modifiye ederler bunun için bombanın merkezine çivi, demir çubuk, metal parçaları koyarlar, patlamanın gücü ile bu metal parçalar bombanın etkisine göre çevreye çok büyük hızlarla dağılırlar ve zarar verirler.

2.4.4.1.2.14 Tetritol

Tetritol ve TNT'nin karışımı (%75 Tetritol ve %25 TNT) olup, tahrip imla hakkı olarak kullanılmaktadır. Tetritol, TNT'den daha güçlü ve parçalayıcı olup, tetritolden daha az duyarlıdır. Sualtı tahriplerinde kullanılabilir.

2.4.4.1.2.15 Pentolit

Bir PETN ve TNT karışımıdır. Pentolit (%50 PETN ve %50 TNT) yüksek gücünden ve patlama hızından dolayı boşluklu imla haklarının belli modellerinde, yemleme imla

hakkı olarak kullanılmaktadır. Beyaz, sarı ve gri renklerde bulunur. Patlama hızı 7450 m/s'dir.

2.4.4.1.2.16 Pikrik Asit [(NO₂)₃C₆H₂OH]

Pikrik asit bilinen en eski nitrofenol bileşimidir. Alman-Hollandalı simyacı ve kimyacı Johann Rudolf Glauber'in 1742 de kaleme aldığı alchemical adlı öğretisinde pikrik asitten bahsedilmiştir. Galuber nitrik asitle boynuz ve yünü etkileştirip kurşun, potasyum pikratı sentezledi. 1778 yılında Hausmann 2,4,6-trinitrophenol olarak bilinen pikrik asidi izole etmeyi başarmıştır. 1871 yılında Designolle ve Brugkère adlı kimyagerler pikrat tuzunun propellant olarak kullanılabilceğini öngörmüşler, bu yıllarda Abel adlı araştırmacı da patlayıcı olarak amonyum pikratın kullanımını teklif etmiştir. 1873'e gelindiğinde Sprengel adlı araştırmacı pikrik asitin bir patlayıcı olarak kullanılabilceğini göstermiştir, bu sonuçları kullanarak, cephane kabuklarının dolgusu için karabarut yerine pikrik asit kullanılmaya başlanmıştır. Rusya'da, Panpushko adlı araştırmacı 1894'de pikrik asiti hazırladı ve patlayıcı olarak pikrik asitin potansiyelini fark etti. Sonunda, pikrik asit temel askeri kullanımlar için patlayıcı olarak tüm dünyada kabul edildi. Pikrik asit günümüzde fenolün saflaştırılıp daha sonra nitrolanması ile elde edilir ancak pikrik asitin kullanımında bazı problemler vardır ; Su varlığında kabukların korozyonuna sebep oluyor, pikrik asit tuzları oldukça hassas bir yapıya sahip ve tesadüfi patlama eğilimliydi, pikrik asitin eritmesi için için yüksek sıcaklıklarda uzun ısıtma işlemi gerektiriyordu. Pikrik asit TNT ile benzer özelliktedir. Pikrik asit kuvvetli bir asittir ve çok zehirlidir. Sıcak su, alkol, eter, aseton ve benzende çözünebilir. Patlayıcı özelliğini yanı sıra 19. yy da sıkça yün, ipek boyamasında kullanılmıştır (Akhavan 2004).

2.4.4.2 El yapımı patlayıcılar

Piyasada serbest olarak satışı yapılan, değişik amaçlar için kullanılan kimyasal maddelerin belirli oranlarda birleştirmesi veya karıştırılması ile elde edilen maddelere el yapımı patlayıcı maddeler denir. Çeşitli kimyasal maddelerin belirli oranlarda karıştırılmaları yoluyla yapılan patlayıcılardır.

2.4.4.2.1 Bazı (El yapımı) patlayıcı karışımları

El yapımı bazı patlayıcılar sıralanmıştır.

2.4.4.2.1.1 Klorat ve Perklorat'lı patlayıcılar

Potasyum Klorat ($KClO_3$) beyaz, kristal halde kimyasal bir maddedir. Havai fişeklerde ve ilaç endüstrisinde de kullanılır. Sodyum klorat ($NaClO_3$)'da aynı potasyum klorat gibi beyaz kristaller halinde (toz şeker görünümünde) bulunur. Tek başlarına patlayıcı özellikleri yoktur, kuvvetli bir oksitleyicidir. Hazırlanan uygun karışımlarda patlayıcı özelliği taşırlar.

2.4.4.2.1.2 Nitro Benzen karışimli patlayıcılar

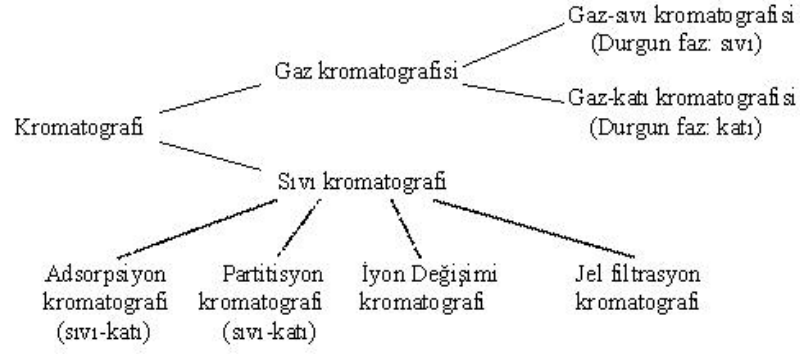
Geniş çapta kullanılmaktadır. Nitro benzen renksiz, sıvı bir maddedir. Kokusundan tanınabilir. Nitro benzen karışimli patlayıcılar, depolanmaları sırasında bozulabilir ve hatta sıcak hava şartlarında bile şiddetli patlamaya neden olabilir ((Anonim 2010f).

2.5 Kromatografik Analiz Methodları

Kromatografi ilk olarak Rus botanikçi Mikhail Semyonovich Tsvet tarafından 1903 yılında geliştirilmiş bir yöntemdir. Tsvett bu yöntemi renkli bitki pigmentlerini ayırmada kullanmıştır. Kullandığı kolonda renkli bantlar oluştuğundan bu ayırma tekniğine kromatografi adını vermiştir. 1931 yılında Kuhn ve Lederer, Tswett'in tekniğini karotenlerin ve ksantofillerin preparatif ölçüde ayrılması için başarı ile kullandı. Kromatografi, bir karışımda bulunan bileşenlerin birbirinden ayrılmasını gerçekleştiren ve bu sayede kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı yöntemlerin genel adıdır. Kromatografi terimi başlangıçta, örneğin bitkisel pigmentlerde olduğu gibi cisimleri renklerine göre ayırma işleminden kaynaklandı, ama zamanla uygulama alanı oldukça genişledi. Kromatografi günümüzde son derece duyarlı ve etkin bir ayırma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Anonim 2010g). Duruma göre iki temel mekanizma uygulanır;

- Bileşikler ya iki sıvı faz arasında paylaşılır.
- Hareket halindeki bileşikler durağan katı veya amorf faz yüzeyine bağlanır (bağlar yüzeysel ve fiziksel bir nitelik taşıdığına adsorpsiyon kromatografisinden [tersinir bağ, bileşiğin bütünlüğünün korunması], buna karşılık hareketli ve yüzde tutulan bileşikler arasında gerçek kimyasal bağlar oluştuğunda iyon değişimi kromatografisinden söz edilir).

Kromatografik yöntemlerde çalışma düzeneği temel olarak iki bileşenden oluşur. Bu bileşenlere sabit faz (stationary phase) ve hareketli faz ya da mobil faz (mobile phase) adı verilir. Hareketli fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşimleri sebebiyle, bir miktar tutulurlar. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı miktarlarda olur. Böylece bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terkederler. Bu şekilde sabit fazdan çıkan bileşenlerin derişimleri uygun bir biçimde ölçülür ve zamana veya hareketli fazın kullanılan hacmine karşı y-ekseninde işaretlenerek “kromatogram” denilen grafikler elde edilir. Kromatografide durgun faz, bir katı veya katı yüzeyine kaplanmış bir sıvı fazdır. Durgun fazın üzerinden akan hareketli faz ise bir gaz veya sıvı fazdır. Hareketli fazın sıvı olduğu kromatografi türüne Sıvı Kromatografi ; hareketli fazın gaz olduğu kromatografi türüne ise Gaz kromatografi denir. Gaz kromatografi , gaz, uçucu sıvı ve katı karışımlar için uygulanan bir tekniktir. Sıvı kromatografi ise özellikle ısı kararsız ve uçucu olmayan örnekler için uygulanır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın olan bileşiklerden oluşan karışımları damıtma ve ayırmsal kristallendirme ile birbirinden ayırmak zor olabilir. Bu tür maddeler için çeşitli kromatografi yöntemleri kullanılarak başarılı ayrımlar yapılabilir. Kromatografi olayında adsorpsiyon, dağılma ve değiştirme kuvvetleri rol oynar. Bu kuvvetlere göre de farklı kromatografik yöntemler farklı gruplarda toplanırlar. Gaz ve sıvı kromatografi teknikleri şekil 2.1’te verilmiştir (Anonim 2010h).



Şekil 2.1 Gaz ve sıvı kromatografi teknikleri

Bir kantitatif analiz tekniği olan kromatografide amaç, anlamlı bir süre içinde iyi bir ayırma yapmaktır. Ayırmayı etkileyen parametreler aşağıdaki gibi özetlenebilir ;

- Kolon ile ilgili olanlar

Türü

Boyutları

- Hareketli faz ile ilgili olanlar

Türü

Bileşimi

Akış hızı

- Ölçüm ile ilgili olanlar

Dedektör türü

Dalga boyu vb

- Örnek ile ilgili olanlar

Örnek derişimi

Örnek hacmi

2.5.1 Kromatografinin temel prensip ve tanımları

Hareketli faz : Örnek bileşenlerini, sabit faz boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözelti veya çözücü karışımlarıdır. Kullanılacak hareketli fazın seçiminde, analizi yapılacak örnek madde bileşenlerinin özellikleri, kullanılacak sabit faz ve dedektörün özellikleri vb. birçok parametreye dikkat edilmelidir.

Sabit faz : Hareketli faz içerisinde gelen örneğe ait bileşenlerin etkileşime girdikleri ve belirli ölçüde alıkonuldukları fazdır. Kromatografi tekniğinin çeşidine göre tasarlanmış ve çok değişik materyallerden çok farklı ölçülerde imal edilmiş ve “kolon” olarak adlandırılmış sabit fazlar mevcuttur. Özellikle gaz ve sıvı kromatografileri için ticari boyutta oldukça fazla marka ve boyutta kolon üretimi yapılmaktadır. Sıvı

kromatografisinin bir çeşidi olan yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) uygulamalarında kullanılan kolonlar daha çok 30-300 mm uzunluğunda yaklaşık 5 mm iç çapında metalik boru şeklinde olup iç yüzeyleri çok değişik özelliklerde kaplama materyalleri ile kaplanarak, analizi yapılacak madde grupları için modifiye edilebilmektedir.

Alıkonma: Hareketli faz içerisinde gelen, analizi yapılacak maddeye ait bileşenlerin sabit faz ile etkileşime girerek belirli oranda tutulması daha doğrusu yavaşlatılması ve böylece daha geç olarak sabit fazı terk etmesi olayıdır.

Bu özellikten yola çıkılarak, belirli sabit analitik koşullar altında, her kimyasal madde için parmak izi niteliği taşıyan alıkonma zamanı (t_R) tanımı türetilmiştir. Bu kavram belirli sabit deneysel koşullarda analizi yapılan maddenin sabit fazı terketmesi için geçen süreyi göstermektedir.

t_0 = kolona ait ölü zaman

t_R = alıkonma zamanı

t'_R = net alıkonma zamanı

$t_R = t_0 + t'_R$

Pompa : Sıvı kromatografisinde, özellikle de HPLC donanımında temel bir bileşendir. HPLC uygulamalarında hareketli fazı oluşturan çözücü karışımlarının, enjektör, kolon ve dedektör içerisinde belirli, sabit veya değişken bir hızda, belirli basınç altında geçmesini sağlar. Modern HPLC donanım pompaları bilgi işlemci kontrollü olup, çok çeşitli firma tarafından değişik modellerde üretilmektedir ;

- Akış Hızına Göre ;

- Mikrokapiler Pompa Sistemleri: İç çapı 2 mm'ye kadar olan kolonlar için kullanılır ve 1-250 mL/dak aralığında akış hızı sağlarlar.
- Standart Bore Pompa Sistemleri: Analitik HPLC uygulamalarında en sık kullanılan pompa sistemi olup 100 mL – 10 mL/dak aralığında akış hızı

sağlarlar. Yarı preperatif HPLC uygulamalarında iç çapı 12 mm'ye kadar olan kolonlar için tercih edilirler.

- Preperatif Pompa Sistemleri: Analitik HPLC uygulamalarının dışındaki çalışma alanlarında kullanılır ve 10 mL/dak'dan büyük akış hızı sağlarlar.

-Pompanın Yapıldığı Malzemeye Göre ;

- Metalik: En çok tercih edilen metalik malzeme, mekanik dayanıklılığı, aşınma direnci ve iyi termal stabilitesi nedeniyle 316 paslanmaz çeliktir. Hareketli fazın bileşenlerinden çok azı (örn. Hidroklorik asit) 316 paslanmaz çeliğe zarar verebilir. Bir diğer metalik malzeme alternatifi ise titanyum'dur. Mekanik dayanıklılık özellikleri 316 paslanmaz çeliğe benzemekle birlikte, aşınma direnci ve kimyasallara karşı inertliği daha fazladır. Titanyum ve çelik materyaller 6000 psi basınca kadar dayanıklıdır. Metalik materyallerin sakıncaları olarak ise yüksek maliyetleri, kuvvetli asidik ortamlara dayanıksızlık, biyolojik örneklerle geçimsizlik sayılabilir.
- Ametalik : Metalik pompaların bahsedilen sakıncaları sebebiyle ametalik materyaller de pompa imalinde kullanılmaktadır. Bu amaçla en çok polietilen (PEEK), politetrafloroetilen (TEFLON) ve seramik materyaller tercih edilmektedir. TEFLON biyolojik örnekler ve asidik ortamlarla geçimli olmakla birlikte 2000 psi basıncın üzerisi için dayanıklı değildir. PEEK ise 5000 psi basınca kadar dayanıklı olup 316 paslanmaz çeliğe zarar veren asidik çözeltilere dayanıklıdır. Ancak HPLC uygulamalarında kullanılan bir çok organik çözücülere dayanıksızdır. Seramik yapı materyali olarak safir 20 yılı aşkın süredir pompalarda özellikle piston parçalarının imalatında kullanılmaktadır. Bu tür malzemeler iyi kimyasal stabiliteye sahip olmakla beraber çok yüksek maliyetleri uygulamalarında kısıtlamalar getirmektedir.

-Hareketli Faz İletme Mekanizmasına Göre ;

- Şırınga Tip Pompalar: Çok kullanılmamakla birlikte akış hızının 100mL/dak'dan daha az olduğu uygulamalarda (örn. Kapiller sıvı kromatografisi uygulamaları) tercih edilmektedirler. 10-50 mL hacminde bir şırıngaya pistonun elektrik motoruyla ittirilmesiyle akış sağlanmaktadır. Sağlanabilecek hareketli

faz akış süresi şırınganın hacmi ile sınırlı olup, yeniden dolum sırasında akış kesilmek zorundadır.

- Piston Pompalar: Modern HPLC donanımının standart parçasıdır. Yapısı 2 kısım hareketli parçadan oluşur. Bunlar, check valve'ler ve pistondur.

Dedektör : Kolonda ayırımı yapılan analizlenecek maddeye ait bileşenlerin alıkonma zamanlarına göre sırayla içerisinden geçerken miktar tayinlerinin yapıldığı HPLC donanımdır. Kullanılacak dedektörün türü analizlenecek maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre seçilmelidir. Dedektörler ölçümünü yaptıkları, analizlenecek maddeye ait, fiziksel özelliğe göre şu şekilde sınıflandırılırlar :

- Ultraviyole/görünür bölge dedektörü ; Absorbans ölçülür. Lambert-Beer yasası geçerlidir. Spektrum taraması yapmak, farklı dalga boyunda çalışmak veya dalga boyunu zamana karşı programlamak mümkündür.
- Fotodiyot array dedektörü ; UV/VIS dedektörden farkı, 512 elementten oluşan bir yüzeyde, her elementin ayrı bir dalga boyundaki absorbansı eş zamanlı olarak ölçebilmesidir. Bu sayede 3 boyutlu kromatogramlar almak ve istenilen her pikin çok hızlı spektrum taramasını görebilmek olasıdır. Ayrıca istenilen dalga boyu aralığında çalışılabilmesi bu dedektörün sağladığı bir diğer önemli avantajdır. Kullanılan ışık kaynağı döteryum veya tungsten lambadır.
- Floresans dedektörü ; Organik maddelerin yaklaşık %15'i floresans oluşturma yeteneğine sahiptir. Oluşan floresans ölçülmektedir. Kullanılan ışık kaynağı ksenon lamba olup, duyarlılığı UV/VIS dedektöre göre yaklaşık 10^3 kat fazladır.
- İletkenlik dedektörü ; İletkenlik ölçülür. Daha çok anyon ve katyon analizlerinde kullanılır. Sıcaklık kontrolü çok önemlidir bu sebeple kolon fırını içerisinde çalışılmalıdır. Kullanılan hareketli fazın iletkenliği ne denli düşük olursa oluşan gürültü de o denli düşük olur.
- Refraktif indeks dedektörü ; Kırılma indisi ölçülür. Sıcaklıktan etkilenir. Örnek bileşenlerinin bulunduğu ortamda yoğunluk artacağından gelen ışık kırılarak hücreyi terk eder. Işığın ölçülen kırılma oranından (kırılma indisi) kantitatif tayin yapılır.

- Elektrokimyasal dedektör ; Elektroaktif maddeler analizlenebilir. Yani bileşenler belirli potansiyel değerlerinde yükseltgenebilir veya indirgenebilir olmalıdır. Ölçülen fiziksel özellik tayin sırasında oluşan elektrik akımıdır.
- Kütle dedektörü ; Örnek bileşenlerine ait çok özgün kromatogramlar elde edilir, dolayısıyla özellikle kalitatif tayinlerde teşhis amaçlı kullanımlarda çok önemli bir dedektördür.
- Evaporatif ışık dağıtıcı dedektör ; Sıvı kromatografisi için kullanılan ışık saçılması esasına dayalı bir dedektördür. Işık dağılımı büyük ölçüde Rayleigh saçılmasıdır (Boyutları dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının oluşturduğu saçılmaya *Rayleigh saçılması* adı verilir; şiddeti ise dalga boyunun dördüncü kuvvetinin tersine, saçan parçacıkların boyutuna ve parçacıkların polarlanabilme ölçüsünün karesine bağlıdır. Rayleigh saçılmasının her gün görülen sonuçlarından birisi, görünen spektrumda kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından oluşan mavi gök rengidir.) ve saçılma kütle ile doğru orantılıdır (Anonim 2010i).

Kromatogram : Kromatografik analiz sonucunda elde edilen grafikdir. Y-ekseni, kullanılan dedektörün ölçtüğü fiziksel özelliği (absorbans, fluoresans, iletkenlik, akım, kırılma indisi vb.), X-ekseni ise genel olarak zamanı niteler.

2.5.2 Sıvı kromatografisi

Sıvı kromatografisi bir ayırma tekniğidir. Bir sıvıda çözülmüş ayrılacak bileşenler, bir kolon içerisinde bulunan genellikle katı bir destek üzerindeki sabit faz ile farklı etkileşimlere girerek, kolon içinde değişik hızlarda ilerler. Kolonu değişik zamanlarda terkederler ve böylece birbirlerinden ayrılırlar. Burada taşıyıcı faz olan sıvı, pompalarla kolona basıldığından yüksek akış hızındadır. Bu nedenle ayırma daha kısa sürede ve tam olarak gerçekleşmektedir. Ayrılan bileşik, kolon çıkışına bağlanan uygun bir dedektörle tesbit edilip miktarıyla orantılı olarak kaydedilir. Yüksek hızda gerçekleştirilen ayırmaların yapıldığı sıvı kromatografisi sistemlerine, Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC) denir. Gaz ve sıvı kromatografisinin uygulama alanları farklıdır; ancak birçok bileşen her iki kromatografiyle de ayrılabilir. Amaca uygun seçim yapılır: Kromatografiyle ayrılan maddelerle daha başka işlemler yapılacaksa bunların toplanması istenir. Toplama işleminde, gaz kromatografisinde taşıyıcı faz gaz

olduğundan ortamdan hemen uzaklaşır ve saf madde uygun bir soğutma sistemiyle kolayca sıvı veya katı halde elde edilebilir. Sıvı kromatografisinde, taşıyıcı faz sıvı olduğundan, saf madde ile birlikte gelen taşıyıcı sıvının uzaklaştırılması için ek işlemler yapılmalıdır. Bu koşulda gaz kromatografisi tercih edilir. Sıvı kromatografi, ayrılacak bileşik ısıya karşı duyarlıysa veya büyük molekülüyse kullanılır (Anonim 2010h).

2.5.2.1 Sıvı kromatografi birimleri ve özellikleri

Sıvı Kromatografisi aşağıdaki temel birimlerden oluşur ;

- Hareketli/ Taşıyıcı Faz Deposu
- Taşıyıcı Faz Hareket Birimi; Pompa(lar)
- Enjeksiyon (Örnek Yükleme) Birimi
- Ayırma Birimi ; Kolon(lar)
- Ölçüm Birimi; Dedektör(ler)
- Yazım Birimi; Kaydedici, İntegratör
- Atık Deposu

Sıvı kromatografisinde ayırmaya etki eden değişkenlerden bir tanesi hareketli fazdır. İyi bir hareketli faz; sabit fazın özelliklerini değiştirmemeli, örnekteki bileşenlerin hepsini çözmeli, düşük viskozitede olmalı, (gerektiğinde) ayrılan bileşenlerden kolayca ayrılabilir (kolayca buharlaşabilir), kullanılan dedektöre uygun olmalı, ekonomik ve istenen saflıkta kolayca bulunabilir olmalıdır. Yüksek basınçta yapılan kromatografide, sisteme verilmeden önce, hareketli fazın içerisindeki çözünmüş gazlar uzaklaştırılmalıdır; aksi halde sistemin düşük basınçlı kısmı olan dedektörde, çözünmüş gazlar (özellikle hava) kabarcık oluşturur. Bu durum, dedektörden çok hatalı değerler alınmasına neden olur. Hareketli fazdan gaz uzaklaştırma işlemi ısıtma veya vakum uygulayarak olur. 10-60 ml/h akış hızını elde etmek için hareketli faza uygulanan basınç, 30-400 atm arasında değişir. Hareketli fazı kolona gönderen pompadır. Hareketli faz pompalama sistemi, vuruntusuz akış oluşturmak üzere çift pistonlu bir pompa içerir. Pistonların biri emerken diğeri bastığından sıvı kromatografisi için çok önemli olan düzgün akış elde edilir. Pompa debisi 0.1 ml/dk hassasiyetle ayarlanabilir. Pompa hareketli faz deposundan aldığı çözücüğü önce enjeksiyon sistemine gönderir. Örneğin rahat yüklenmesi ve hareketli faz akışının enjeksiyondan etkilenmemesi için örnek çok

uçlu bir vananın içerdiği kangala verilir. Vananın pozisyonu değiştirilerek hareketli fazın kangaldan geçmesi, dolayısıyla enjeksiyon sağlanır. Çözücü enjeksiyon sisteminden geçtikten sonra, sıvı kromatografisi sisteminin ayırma birimi olan kolona gelir. sıvı kromatografisi kolonları paslanmaz çelik veya kartuş şeklindedir. Analitik ya da preparatif amaçlı olabilirler. Analitik kolonlar, yani kantitatif analiz amaçlı olanlar 2-8 mm iç çaplıdır ve uzunlukları içerdikleri dolgu tipine göre 10-25 cm arasında değişir. Bir karışım içinde istenen bileşenleri ayırarak elde etmeye yönelik olan preparatif kolonlar genellikle 6 mm çaplı 25-100 cm uzunluğunda kolonlardır. Sıvı kromatografisi türleri kullanılan kolona göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

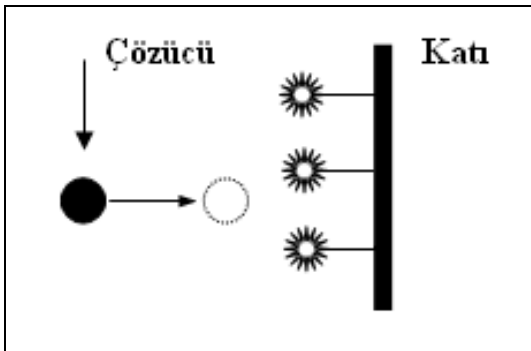
- Adsorpsiyon (Sıvı-Katı) Kromatografisi
- Dağılma (Sıvı-Sıvı) Kromatografisi
- İyon Değişimi Kromatografisi
- Jel Filtrasyon Kromatografisi

Sıvı kromatografisi koşulları iyi ayarlandığında, kolonda birbirinden ayrılan maddeler taşıyıcı faz ile birlikte ölçüm birimi olan dedektöre gelirler. Dedektör maddenin derişimi ile doğru orantılı bir özelliğini ölçmelidir. Bu amaçla; Absorbans Dedektörü, Floresans Dedektörü, Kırılma İndisi Dedektörü, Elektrokimyasal Dedektör ve İletkenlik Dedektörü kullanılabilir. Absorbans dedektörleri, akış hücrelerinden geçen sıvının sabit ya da istenilen değere ayarlanabilir dalga boyundaki ışığı absorpsiyonunu ölçerler. Floresans dedektörler, belli bir dalga boyunda ışığı absorpladıktan sonra başka bir dalga boyunda ışın yayan yani floresans özellik gösteren maddelerin yaydığı ışık şiddetini ölçerler. Kırılma indisi dedektörleri ise akış hücrelerinden geçen akımın kırılma indisini ölçerler. Absorbans dedektörü kullanılırken seçilen dalga boyunun, ışığın % 90'ının absorplandığı dalga boyu olarak tanımlanan, çözücü uv-cut off değerinden yüksek olmamasına dikkat edilmelidir. Bu durum, özellikle düşük dalga boylarında absorpsiyon yapan örnekler için önemlidir. Akış hücresine gelen madde derişimi ve/veya cinsi değiştiğinde dedektör sinyalinde değişiklik olur. Kaydedici, zamana göre dedektörden gelen sinyali (voltaj değişimini) kaydeder.

2.5.2.1.1 Adsorpsiyon (Sıvı-Katı) kromatografisi

Ayrılacak bileşenlerin sabit katı faz üzerinde tersinir olarak adsorblanmaları esasına dayanır. Burada hareketli faz, adsorban üzerinde sıvı olarak hareket eder. Bileşenler birbirlerinden katı yüzeye olan farklı derecede ilgileri nedeniyle ayrılırlar. Adsorpsiyon denge sabiti büyük olan bileşen yüzeyde daha uzun kalırken, küçük olan daha kısa sürede kalmakta, hiç adsorplanmayan bileşen ise kolonda hiç geciktirilmeden hareketli faz ile taşınarak dışarı çıkmaktadır. Yüze adsorplanan bileşenler ise yüzeyle etkileşmelerine bağlı olarak farklı kalma sürelerinde kolonu terketmektedir.

Adsorpsiyon kromatografisinde sabit faz olarak adsorplama yapabilecek bir katı kullanılır. En çok kullanılan yüzeyleri polar sabit fazlar alümina ve silikajeldir. Sabit faz olarak genellikle polar katılar kullanıldığından, hareketli faz olarak apolar veya çok az polar sıvılar kullanılır; benzen, oktan, kloroform gibi. Ayrılacak bileşenin sabit fazla etkileşmesi dipol-dipol çekmeleri, Van Der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağları sonucunda gerçekleşir. Adsorpsiyon kromatografisi, polarlıkları farklı bileşenlerden oluşan karışımların ayrılmasında iyi sonuç verir. Durgun fazın polaritesi, sabit fazın polaritesinden daha büyük olduğunda buna 'Normal Faz Kromatografisi', hareketli fazın polaritesi daha büyük olduğunda buna, 'Ters Faz Kromatografisi' denir. Bu tip kromatografide, nicel analizlerde adsorpsiyon izoterminin derişime göre doğrusal olduğu bölgelerde hatasız çalışılabilir. Doğrusal kısım zayıf adsorplanan bileşik için geniştir; bu nedenle nicel çalışmada zayıf adsorplama istenir.



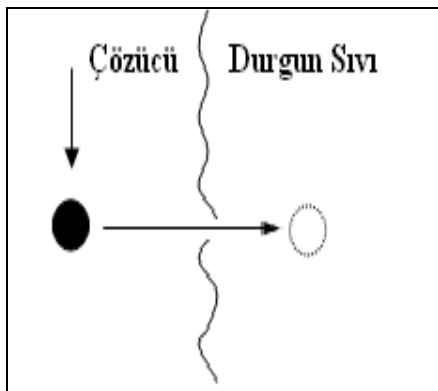
Şekil 2.2 Adsorpsiyon kromatografide bileşenin fazlar ile etkileşimi

2.5.2.1.2 Dağılma (Sıvı-Sıvı) kromatografisi

Bu kromatografi türünde ayrılacak bileşenin, durgun sıvı ile çözücü arasındaki dağılma oranı ayrılmanın ne kadar başarılı olacağını belirler. Bu nedenle dağılma kromatografisi olarak da adlandırılır.

Destek katısı üzerine kaplanan bir sıvı sabit fazı oluşturur, diğer sıvı da hareketli fazı oluşturur: Bu kromatografi, bu iki sıvı fazda çözünürlüğü farklı olan her bileşeni ayırmada kullanılabilir. Ayırma, bileşenin iki fazdaki dağılma oranına göre gerçekleşir. Burada sabit faz ve hareketli faz karışmamalı ve birbirlerini çözmemelidir. Durgun fazda çözünürlüğü yüksek olan bileşenler kolonda uzun süre kalırken, çözünürlüğü düşük olanlar daha kısa süre kalır. Sabit faz ayrılacak bileşen için iyi bir çözücü, fakat hareketli faz için kötü bir çözücüdür; yani iki fazın polarlıkları farklı olmalıdır. Hareketli fazın durgun fazdan daha az polar olduğu sistemlere normal faz kromatografisi; tersi duruma ters faz kromatografisi denir.

Fiziksel olarak destek katısı üzerine tutturulmuş durgun sıvı, taşıyıcı sıvı tarafından kolayca sürüklenip götürülebilir (kolon kanaması) ve destek katısı üzerindeki durgun fazın miktarı zamanla değişir. Böylece kolonlarla yapılan ayırmaların, tekrarlanabilirliği az olmakta, kolon kısa zamanda işe yaramaz duruma gelmektedir. Bunu önlemek için sabit faz katı destek üzerine kimyasal olarak bağlanmaktadır. Böylece kolonların ömrü uzun olmakta ve tekrarlanabilir ayırmalar gerçekleşmektedir.



Şekil 2.3 Sıvı sıvı kromatografisinde bileşenin fazlar ile etkileşimi

2.5.2.1.3 İyon değişimi kromatografisi

Çözeltideki iyonların ters yüklü destek katısı iyonlarına olan ilgisine dayalı bir ayırmadır. Durgun faz zayıf ya da kuvvetli, katyon ya da anyon değiştirici bir reğinedir. Reğinenin sabit yükü (-) ise buna ‘katyon değiştirici reçine’, (+) ise de ‘anyon değiştirici reçine’ adı verilir.

Analiz sırasında reğinenin tamamen iyonlaşmış durumda olması gerekmektedir. Hareketli faz genellikle tamponlanmış: istenen iyonların oluşmasına neden olan belli bir pH değerinde sulu çözeltidir ve yükü katının sabit yükünün tersi olan ‘zıt iyonu’ içerir. Yükü, hareketli fazın zıt iyonları ile aynı olan iyonik yapıdaki örnek bileşenleri katıya bağlanmak için zıt iyonlarla yarışır. Zıt iyonu yerinden ederek katıya kuvvetle bağlanan –uygun yükte- bileşenler kolonda uzun süre kalırken, katıya zayıfça bağlanan, uygun yükte olmayan veya yüksüz olan bileşenler kolonu çabuk terkeder.

2.5.2.1.4 Jel-filtrasyon kromatografisi

Kimyasal olarak inert olması gereken katı faz, bir jel ya da gözenekli bir organik bileşiktir. Hareketli faz katı gözeneklerini doldurmuştur. Ayırma, örnek bileşenlerinin molekül büyüklüklerine göre olur. En içteki gözeneklere ulaşabilen küçük moleküllü bileşenler, kolonda uzun süre kalırken, büyük moleküllüler daha kısa süre kalırlar.

2.6 Patlayıcı Analizlerinde Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC, patlayıcı analizlerinde ideal bir enstrümantal analizdir, minimum örnekle rahatlıkla analiz yapılabilir. Dedeksiyon oldukça hassas ve seçicidir. HPLC gaz kromatografisine göre patlayıcı analizlerinde bir adım öne çıkar. Patlayıcı analizlerinde en sık tercih edilen kolon C18, diğer adıyla ODS (oktadesilsilan) kolonlardır. HPLC ile yapılan ayırma işlemlerinde hareketli faz olarak ise en sık tercih edilen karışım metanol veya asetonitril su karışımıdır. Ayırma izokritik modda yapılabildiği gibi gradiyent bir çalışmayla hareketli fazın bileşimi zamanla değiştirilerek de yapılması mümkündür. Hareketli faz tüketimini azaltmak için kısa kolonlar kullanılır, 3 µm’den daha küçük çaplı kolonlar düşük örnek kapasitesine sahip olmalarına karşın patlama kalıntısı

analizlerinin performansında kötüleşmeye sebep olur, kolonda tıkanmalar kolaylaşır. Patlayıcı madde ayırmalarındaki en sık tercih edilen dedeksiyon sistemi UV absorpsiyon dedektörleridir. Hareketli fazı oluşturan çözücüler ultraviyole ışıktaki numuneye göre geçirgenlikleri oldukça yüksektir bu da nitrogliserin ve PETN gibi nitrat esterleri analizinde oldukça önemlidir. Bu karışımlar için kabul edilebilir sinyaller ancak 215 nm'nin altında mümkündür. Ancak UV dedektörle yapılan düşük dalga boylarındaki analizler seçici değildir, hemen hemen her bileşen dedektöre cevap verir. Bu sebeple UV dedektörler patlayıcı artığı analizlerinden çok kantitatif patlayıcı analizlerde tercih edilir. HPLC, patlayıcı madde matrisinde bulunan patlayıcı özelliği olmayan bileşenlerin analizinde de kullanılabilir. Bunların en önemlilerinden biri de propellantların analizleridir. Ayrıca bu teknik sayesinde gaz kromatografisi için mümkün olmayan termal parçalanma kararlılıkları düşük bileşenlerin analizleri de mümkün kılınır. Adli ve askeri laboratuvarlarda sıkça tercih edilir. Askeri laboratuvarlarda ürün performansı ve stabilitesi stabilizör bileşeninin kantitatif olarak analiziyle stabilizör konsantrasyonu (difenilamin veya sentralit) ve parçalanma ürünleri belirlenir. Bu sonuçlar kabul edilebilir değerlerle karşılaştırılır. Propellant bileşimindeki bozunma ürünleri varlığı (2,4' difenilamin) patlayıcının kullanılabilirliğinin bir göstergesidir. Adli bilimlerde ise patlayıcının performansından çok patlayıcının kimliğini belirlemek şüpheliler arasında bağlantı kurabilmek amacıyla analizler yapılır (Beveridge 1998).

2.7 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

Kromatografi ayrılacak olan bileşenlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak teşkil eder, diğeri sabit yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır. Gaz-likid dağılma kromatografisi ilk defa olarak James ve Martin tarafından 1952 yılında uçucu yağ asitleri karışımlarının analizlerinde ve ayrılmasında kullanıldı. Kütle spektrometresi ise ilk defa 1906 yılında elektronların varlığını kanıtlayarak Nobel ödülünü kazanan JJ Thomson tarafından 1913 yılında Neon'un Ne20 ve Ne22 olmak üzere iki izotopunun olduğunu göstermek amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra Arthur J Dempster'in 1918 yılında elektron iyonizasyon ve termal iyonizasyon konusunda sağladığı ilerlemeler ve Francis Aston'un 1920'li yıllarda izotoplar ve onların kütleleri üzerindeki çalışmaları ile

kütle spektrometresinde gelişmeler kaydedilmiştir. Kütle spektrometresinin ticari amaçla kullanımı 1940'lı yıllarda başlamış, petrol ve kimya endüstrisinde kullanıma sunulmuştur. Holmes ve Morrell isimli araştırmacılar 1957 yılında ilk defa gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) kombinasyonunu oluşturmuşlardır

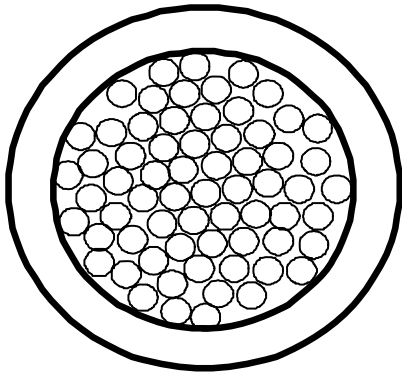
Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü partikülleri kütle/yük (m/z) oranlarına göre diğer yüklü partiküllerden ayırt ederek analizleme esasına göre çalışan cihazlardır. Kütle spektrometreleri uzun yıllardır kullanılan analiz metodlarından birisidir. Günümüzde bilgisayar kontrollü son derece hassas kütle spektrometreleri üretilmiş, araştırma ve analiz laboratuvarlarında kullanılan önemli cihazlar haline gelmiştir. Gaz kromatografi (GC) yüksek hassasiyette, hızlı analiz yapabilmesi ve çok yönlü olması açısından kompleks karışımların ayırımında kullanılan önemli enstrümental tekniklerden birisidir. GC'nin kapiller kolonları ile ayrıştırma işlemi sağlanır ve ayrıştırılan numune kütle spektrometresin de analizlenir. GC ve MS kombinasyonları (GCMS) ile oluşturulan cihazlar organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan son derece hassas ve spesifik enstrümanlardır.

Gaz kromatografisi, fiziksel ve kimyasal özelliklerdeki farklılıklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu, yüzeyi geniş, katı bir destek (yatak) üzerinde hareketsiz duran bir faz ile bu faz üzerindeki hareketli faz arasında, ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanılarak yapılır. Ayrılması istenen karışım, destek katısı ve üzerindeki sabit fazla doldurulmuş cam veya metal bir kolondan geçirilerek ayırma gerçekleştirilir. Ayrılan bileşenler kolonun diğer ucunda farklı zamanlarda çıkar ve uygun bir dedektörle tespit edilip miktarıyla orantılı kaydedilir. Gaz kromatografisinde, kolon, yüksek sıcaklıkta tutularak ayrılacak maddeler gaz haline geçirildiğinden, kaynama noktası 500 °C ye kadar olan bileşikler ayrılabilir. Çünkü bugün için ancak bu sıcaklığa kadar dayanabilecek durucu fazlar geliştirilebilmiştir. Gaz kromatografisinde analit enjekte edildikten sonra yüksek sıcaklıkta buharlaştırılır, (Buharlaşmayan maddeler GC'de kullanılamaz). Buharlaşan madde ayarlanmış bir sıcaklıkta kolonda tutularak ilerler ve analit çıkışını dedektör kaydeder. GC'de dikkat edeceğimiz noktalardan biri, elde ettiğimiz piklerin keskin olmasıdır. Yayvan piklerin altında başka pikler de bulunabilir. Bunun önüne geçmek için sıcaklığı artırır ya da azaltılır. Eğer pik hala yayvan çıkıyorsa, altında başka bir pik

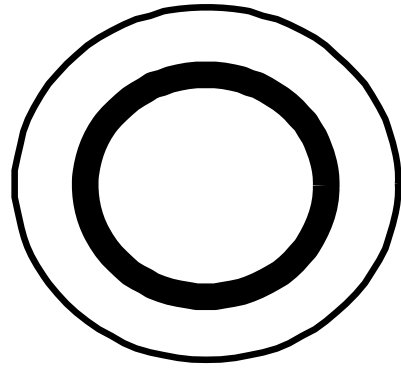
olduğunu düşünmemiz gerekir. Gaz kromatografisi cihazı genel olarak altı kısımdan meydana gelir:

- Sürükleyici gaz, basınç ve akışı ayarlayan kısım,
- Numune enjekte etme kısmi,
- Kolon kısmi,
- Dedektör kısmi,
- Isıtma kısmi,
- Kaydetme kısmi

Gaz kromatografisi yönteminde kolonlar 2-10 mm iç çapında ve 1-5 m boyundadır. Fakat inert bir katı dolgu maddesi üzerine uçucu olmayan bir sıvı kaplanması yerine, bu sıvı filminin doğrudan ince bir cam veya silika kapiler borunun iç yüzeyine tutturulması ile 0.2-0.5 mm iç çapında ve 10-50 m gibi çok uzun kapiler kolonların kullanılması mümkün olabilir. Bu nedenle kapiler kolonların verimliliği ve ayırıcılığı, dolgu kolonlara oranla çok daha iyidir.



Dolgu Kolon



Kapiler Kolon

	Dolgu	Kapiler
Uzunluk (metre)	0.5-10	5-100
İç Çap (mm)	2-4	0.1-0.25

Şekil 2.4 Gaz Kromatografisinde Kullanılan Kolon Tipleri

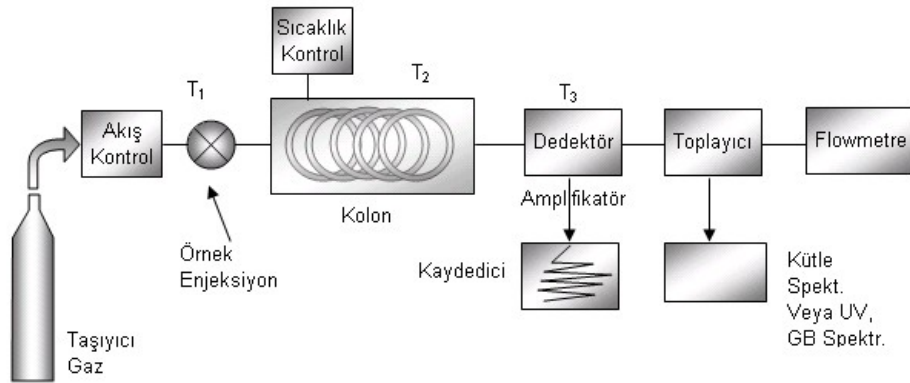
Kullanılan cihazlarda, kolondan önce örnek maddesinin buharlaştırılması için ısıtılan bir bölme veya katı örneklerin gaz halindeki ürünlere dönüştürülmesi için bir piroliz

bölmesi vardır. Kolon, sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilir. Ayrılacak bileşikler, kolon girişine bir seferde verilir. Gazlar gaz kaçırmayan şırınga veya özel gaz muslukları kullanılarak, sıvılar şırınga kullanılarak, katılar önce inert bir çözücüde çözülüp sonra şırınga kullanılarak sisteme verilir. Genel olarak, kullanılan kolonun çapına göre verilebilecek sıvı miktarları çizelge 2.1'deki gibidir.

Çizelge 2.1 Kullanılacak Kolonun Çapına Göre Verilebilecek Sıvı Miktarları

Kolon Hacmi (inch)	Sıvı Miktarı (ml)	Kolon Hacmi (inch)	Sıvı Miktarı (ml)
1	0.02-2	1/8	0.04 - 4
1/4	0.2-20	1/16 (kapiler kolon)	0.004 - 0.5

Kolon çıkışına yerleştirilen uygun bir dedektörle izlenen sinyal, gerektiğinde uygun bir dedektörle integre edilir.



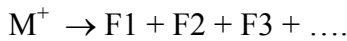
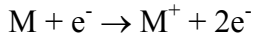
Şekil 2.5 Gaz kromatografi cihazının şematik görünümü

Bir dedektörde aranan başlıca özellikler şunlardır :

- a) Duyarlılığı yüksek olmalıdır.
- b) Duyarlılığı geniş bir konsantrasyon aralığında olmalıdır.
- c) Her çeşit bileşiğe duyarlı olmalıdır.
- d) Gaz akış hızı ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemelidir.
- e) Sağlam olmalıdır.

Gaz kromatografisinde kullanılan değişik dedektör tipleri şunlardardır; otomatik kaydetme büreti, gaz dansite balansı, infrared analiz cihazı, hidrojen alevi dedektörü, yüzey potansiyeli dedektörü, kütle spektrometresi, deşarj dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, beta ışını iyonizasyonu dedektörü ve ısı iletkenliği dedektörüdür.

Daha önce de söylediğimiz gibi kütle spektrometreleri, yüklü partiküllerin manyetik ya da elektriksel bir alandan geçerken diğer yüklü partiküllerden m/z oranlarına göre ayrılmaları prensibine göre çalışırlar. Moleküller normalde yüklü partiküller değildir ve kütle spektrometreleri iyonizasyon işlemi ile molekülleri uyararak yüklü iyonize moleküller haline dönüştürülür. Yüklü moleküller stabil değildir ve diğer moleküllerle veya bir yüzey ile temas ettikleri zaman fragmentlerine parçalanır ve yüklerini kaybederler.



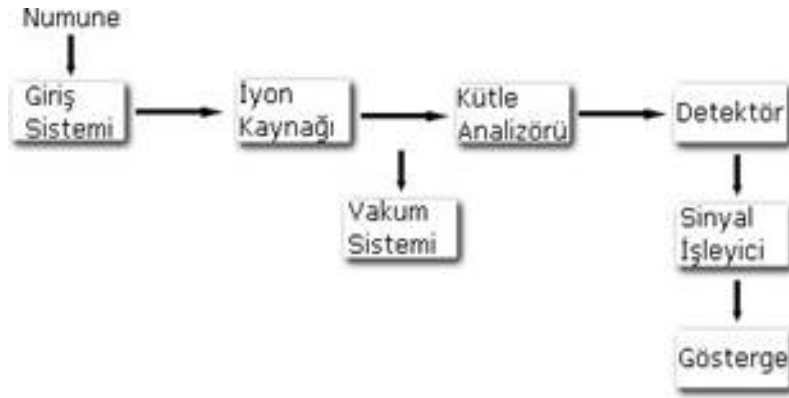
M : Molekül

M⁺ : Moleküler iyon

F : Fragment

Oluşan her bir iyon spesifik bir moleküler kütle ve yüke sahiptir ve m/z değerlerinin yoğunluğuna (intensite) karşı gösterildiği bir spektrum ile bileşik tanımlanmaktadır. Her bir iyonun yoğunluğu dedektöre ulaşan miktarı ile orantılıdır ve her bileşiğin spektrumu kendine özeldir. Bilinmeyen bir örneğin analizi sonucu elde edilen spektrum referans spektrumu ile karşılaştırılarak tanımlanır. Kütle spektrometresi cihazı genel olarak altı kısımdan meydana gelir :

- Numune girişi
- İyonlaştırma kaynağı
- Kütle filtresi
- Dedektör
- Vakum Sistemi
- Data sistemi



şekil 2.6 Bir kütle spektrometrenin bileşenleri

Numune girişi gaz, sıvı veya katı probe tarafından sağlanmaktadır. Numune sisteme girdikten sonra gerçekleşen ilk işlem iyonlaştırma olayıdır. İyon kaynağı incelenecek maddenin türüne ve çalışmada istenilen bilgilere göre değişmektedir. İyon kaynağı ne türde olursa olsun yüksek iyon verimi ve olabildiğince kk enerji dağılımı sağlayacak özelliklerde olması istenir. İyonlaştırma işlemi çeşitli kaynaklarla sağlanabilir. Bunlar arasında; elektronlar, fotonlar, elektriksel ark (kıvılcım), ısı, kimyasal reaksiyonlar, nükleer reaksiyonlar bilinmektedir. İyon kaynaklarını başlıca gaz faz iyon kaynakları ve desorpsiyon iyon kaynakları olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür (izelge 2.2) . Gaz faz iyon kaynaklarında numune önce buharlaştırılır ve daha sonra iyonize edilir. Desorpsiyon kaynaklarında ise numune likid veya katı halden direkt gaz iyonlara dönüştürülür. Isıya dayanıksız ve uçucu olmayan bileşiklere kolaylıkla uygulanabilir olması desorpsiyon kaynaklarının avantajıdır. Gaz faz kaynaklar ise genellikle kaynama noktası 500 °C'nin altındaki ısıya dayanıklı numunelere uygulanmaktadır.

Çizelge 2.2 İyon kaynakları

İyon Kaynağının Tipi	İyon Kaynağının İsmi	İyonlaştırıcı Ajan
Gaz Faz	“Electron impact” (EI) Kimyasal iyonlaştırma (CI) Alan iyonizasyonu	Yüksek enerjili elektronlar Reaktif gaz iyonları Yüksek potansiyelli elektrod
Desorpsiyon	Alan desorpsiyon “Electrospray” iyonizasyon (ESI) Matriks destekli desorpsiyon iyonizasyon (MALDI) Hızlı atom bombardımanı (FAB) “Thermospray” iyonizasyon (TS)	Yüksek potansiyelli elektrod Yüksek elektrik alanı Laser kaynağı Atomik enerji Yüksek ısı

Gaz faz iyon kaynaklarından EI ve CI teknikleri en sık kullanılanlardır. Desorpsiyon tipi iyon kaynaklarından; FAB polar ve çok yüksek moleküler ağırlıklı moleküllerin analizinde kullanılmaktadır, ESI iyon kaynaklarının kullanımı oldukça yaygındır ve polipeptitlerin, proteinlerin ve oligonükleotidlerin analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. MALDI ise daha yeni bir iyonizasyon yöntemidir. İyon kaynağında oluşan farklı m/z oranına sahip iyonlar kütle analizörü tarafından ayırt edilerek dedektöre gönderilirler. Kütle analizörleri iyon yolu (iyon kaynağında iyonize hale gelen moleküllerin dedektöre ulaşmak üzere ilerledikleri bölüm) üzerinde yer alan önemli komponentlerdir. İyon yolunda tek bir kütle analizörü yer alabildiği gibi birden fazla kütle analizörü ve bunlar arasında da bir “collision chamber” yer alabilmektedir. Başlıca dört tip kütle analizörü bilinmektedir.

- Manyetik Sektör Analizörler
 - Quadrupole” Analizörler
 - Uçuş Zamanlı Analizörler
 - İyon Kapanları
-
- **Manyetik Sektör Analizörler:** İyon kaynağında oluşan farklı m/z oranına sahip iyonlar aynı manyetik alana girdiklerinde farklı sapma göstermektedirler. Aynı yükteki iyonlardan hafif olanlar ağır olanlara göre daha büyük açı ile saparlar ve dedektörde kaydedilirler. Manyetik ayırıcılarda tarama süresi 1 sn’den daha az olacak kadar hızlıdır.

- **“Quadrupole” Analizörler (Q):** “Quadrupole” analizörler seramik bir tutucu ile birbirine bağlanmış dört adet paralel metalik çubuktan oluşmuştur ve bunlar spesifik radyo frekans alanı sağlamaktadırlar. Silindir şeklindeki bu çubuklar yaklaşık 10-20 cm uzunluğunda ve 1 cm çapındadırlar. Rodların üzerinde zıt yüklenmiş potansiyel bulunmaktadır ve zıt yüklü çubuklar elektriksel olarak birbirine bağlantılıdır. Voltaj uygulandığında bu çubuk setlerinin arasında bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Bu potansiyel farkı özel bir titreşim alanı oluşturur ve bu titreşim iyonların dedektöre yönlendirilmesini sağlar. “Quadrupole” analizörlerin kullanımı oldukça yaygındır. Bu analizörlerin küçük boyutları, büyük manyetik güç birimlerine gerek duymayışları ve az bakım gerektirmeleri bunları rutin analiz cihazları için uygun kılan özelliklerdir.
- **Uçuş Zamanlı Analizörler (Time of flight, TOF):** Bu yöntemin temeli üretilen iyonların iyon kaynağı içerisinde dedektöre ulaşmak için sabit bir mesafeyi katetmeleri esasına dayanır. İyonlara 1 m uzunluğundaki bir tüp içinde hareket etmeleri için hızlandırıcı voltaj uygulanır. İyonların aşırılıkları kütleleri ile orantılıdır. Dolayısıyla değişik kütledeki iyonlar değişik hızlarda yol alır ve dedektöre değişik zamanlarda ulaşırlar. Bu tip kütle spektrometreleri kompleks biyopolimerlerin pmol düzeyindeki analizleri için kullanılır.
- **İyon Kapanları (Ion traps):** İyon kapanları, iyon kaynağı ve kütle analizör fonksiyonlarını bir arada taşımaktadırlar. Bir halka elektrot ve iki uç elektrot dan oluşan üçlü bir yapısı vardır. İyon kapanlarının özelliği iyon kaynağı oyuğunda oluşan iyonların yakalanması ve saklanmasıdır. Bu da merkezdeki halkasal elektroda radyo frekans voltajı uygulanması ile gerçekleşir. Yakalanmış iyonlar daha sonra kütle seçimli olarak m/z oranlarına göre tespit edilecekleri elektron “multiplier” üzerine gönderilirler. Bu yöntem diğer kütle analizörlerine göre daha hassastır.

İyon yolunda birden fazla komponentin bulunduğu sistemlerde, komponentler arasında “collision chamber” bulunmaktadır. Birinci kütle analizörde seçilen ana iyon (parent) “collision chamber”da argon gibi inert bir gaz etkisiyle fragmentlerine ayrıştırılmakta (yavru iyon, daughter ion) ve bu fragmentler tekrar ikinci kütle analizörde

analizlenmektedirler. Kütle analizöründen çıkan iyonlar dedektör içerisinde çevirici “dynode” tarafından elektronlara dönüştürülür. Bu elektronlar uyarıldığında fosfor tabakasına çarparak foton salınımını sağlamaktadır. Salınan fotonlar “photomultiplier”in ön tarafındaki fotokatoda çarparak yeniden elektronlar üretir ve oluşan sinyal “multiplier” tarafından kuvvetlendirilir. Elde edilen sinyal elektronik bir sistem aracılığı ile pik şeklinde data sisteminde kaydedilir. Kütle spektrometreleri bir vakum sistemi altında çalışmaktadırlar. Yüksek verimli vakum pompa pompaları sistemin basıncının 10^{-5} ile 10^{-7} tor arasında sürdürülmesini sağlamaktadır. Düşük basınç yalnızca analizin karmaşıklaşmasını sağlayan iyonmolekül reaksiyonlarını minimuma indirmekle kalmayıp üretilen iyonların deteksiyonunu, geçişini ve kararlılığını optimize eder. Kütle spektrometreleri iyon kaynağına giren bütün bileşikleri ayırıştırır ve iyonlaştırır. Organik bileşiklerin içerisinde çok fazla sayıda molekül mevcuttur ve hepsinin kütle fragmenti izlenir. Bu nedenle iyi bir spektrum elde etmek amacıyla belirli bir sürede sadece saf bir bileşiğin kütle spektrumunu almak gereklidir. Dolayısı ile kütle spektrometreleri gaz veya likid kromatografi gibi bir ayırıştırma işlemi ile birlikte kullanılmaktadır. Kütle spektrometresinde kantitatif doğruluk analitik işlemin başlangıcında eklenen uygun iç standart (IS) ile sağlanır. Bilinen miktarda IS eklenmesi ekstraksiyon, derivatizasyon ve analitik adımlar gibi herhangi bir aşamadaki madde kayıplarını kompanse eder. Seçilen IS’ın ilgilenilen bileşimin kimyasal yapısına uygun olması gerekir. Kantitatif değerlendirmede, numunenin yoğunluğu veya alanı IS ile orantılanarak kalibrasyon eğrisinden değerlendirilir ve sonuçlar belirlenir (Biberoğlu 2003).

2.8 Patlayıcı Analizlerinde Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

Gaz kromatografisi bileşikleri gaz fazında ayıran bir enstrümantal yöntemdir. Analiz edilecek örnek enjektör yardımıyla sıcak enjeksiyona girişine enjekte edilir. Analit inert bir gaz yardımıyla sıcaklık kontrollü fırın içerisindeki analitik kolonda sürüklenir, taşıyıcı gaz ve kolonla olan etkileşmelere göre bileşenler ayrılır. Ayrılan bileşenler kolon boyunca ilerler ve dedektörle analiz edilir. GC oldukça kullanışlı bir teknik olmasına karşın analizi sınırlayan tek neden örneğin uçucu olup olmayışıdır. Termal kararsız patlayıcı madde analizleri önemli sorunlara yol açabileceğinden titiz analitik

koşullarının geliştirilmesini gerektirmiştir ve diğer kromatografik metodlara göre iyi bir çözünme ve farklı dedeksiyon sistemlerine sahip gaz kromatografisi sistemi daha avantajlı bir hal almıştır. Gaz kromatografisi sayesinde düşük sıcaklıklarda patlayıcı maddeye uçucu hale getirmek mümkün olmuş ve yapısı bozulmadan kolon içerisinde ayırma yapılabilmektedir. Enjeksiyon işlemi iki farklı şekilde yapılabilir ;

Birincisi split-splitless olarak bilenen bölünmüş olarak veya bütün olarak enjeksiyondur, numunenin belirli bir yüzdesi veya tamamı enjekte edilir. Bu enjeksiyon formatı numunenin konsantrasyonu, kolon tipine göre kullanıcı tarafından belirlenir. Bölünmemiş enjeksiyon (splitless) sadece çok seyreltik çözeltiler için yapılır. Bölünmüş enjeksiyonda (split) örnekten belirli bir yüzdede alınır bu yolla sistemin doygunluğa ulaşmasının önüne geçilmiş olunur.

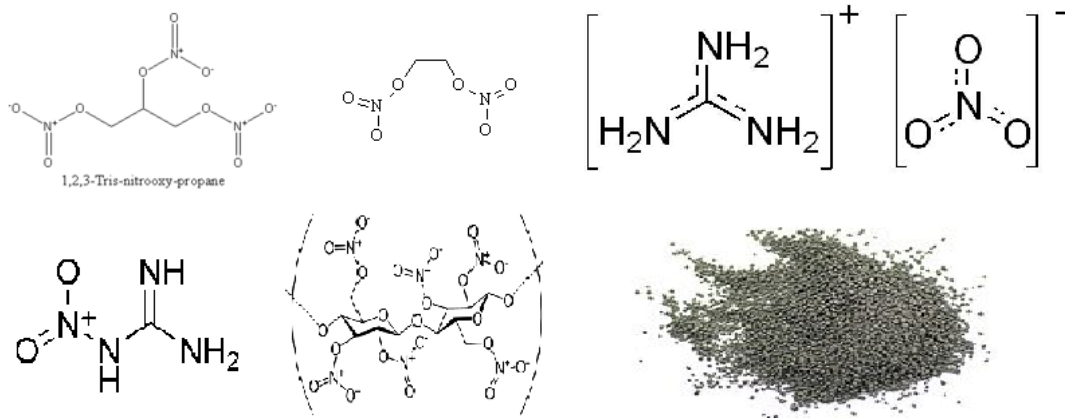
Diğer enjeksiyon şekli direk kolona yapılan (on-column) enjeksiyondur ki, bunun da avantajı düşük sıcaklıklarda patlayıcı numune analizini mümkün kılmasıdır. Kolondaki sıcaklık artışıyla gaz faza geçmeye başlayan numune kolon içerisinde göç etmeye başlar. Bu enjeksiyon şeklinde uçucu olmayan bileşenlerin kolonda birikmesi dezavantajlarından birisidir böylelikle kolonun kolayca tıkanmasına, kirlenmesine, kolonun tekrar kullanılamamasına yol açar; bunun önüne geçmek için gard kolon kullanılır. Bölünmüş (split), bölünmemiş enjeksiyonda (splitless) gard kolon kullanımı çok gerekli değildir çünkü enjekte dolgusu enjekte edilen karışımın içerisindeki buharlaşmayan bileşenlerin tutulmasını benzer bir davranış gösterir, dolgu düzenli olarak inert gazla temizlenmelidir. 1980'nin başlarından beri silika kaplamalı kapiler kolonlar kullanılır. Bu kapilerdeki silika duvar kaplamasının stabilitesi yeniden üretimimin sürekliliğinde önemlidir. Patlayıcı analizlerinde kullanılan kaplamalar metilsilikon veya %5 fenilmetilsilikondur. Kolon yarıçapı seçimi analiz verimliliği ve kapasitesi arasında bir değiş tokuştur. Bir çok ayırmada standart yarıçaplı kapilerler (0.25 mm, 0.32 mm) kullanılır, daha geniş yarıçaplı (0.53 mm) kapiler kolonlarda kullanılabilir. Kolon uzunluğu da ayırmayı etkilemediği sürece mümkün olduğunca kısa tutulmalıdır. Bu seçim patlayıcının kolon içinde az sürede kalmasını sağlar bu da termal bozunma ihtimalini en aza indirir. Bir çok patlayıcı 15m 'lik bir kolonda kolaylıkla ayrılır.

Kütle spektrometresinde, moleküller iyon kaynağında, elektrik yükü alırlar ve iyonlara dönüşürler. Bu iyonlar elektriklenmiş moleküller diğer bir deyişle moleküler iyonlar ve moleküler iyonların parçalanmalarından oluşan parçacıkları içerir. Tüm oluşan iyonlar kütle spektrometresinin bir parçası olan analizöre girer ve burada kendi kütlelerine göre ayrılırlar. En bilinen analizörler magnetik ve dört kutuplu olanlardır. Ayrılmayı takiben iyonlar data okuma sistemine bağlı dedektöre geçerler. Sonuç kütle spektrumudur ve bu spektrumda farklı iyonların kütlelerine karşılık onların bağıl bollukları çizilir (İyon kütlesi, kütle / yük oranı olarak alınır).

Modern Gaz kromatografisi / Kütle spektrometresi kombine sistemlerinde (GC/MS), kompleks karışımlar gaz kromatografisi kapiler kolunu yardımıyla ayrılırlar, ayrılan bileşenler direkt olarak iyon kaynağına girerler. Bu sayede karışımdaki her bileşen hızlı bir şekilde tanımlanır (Beveridge 1998).

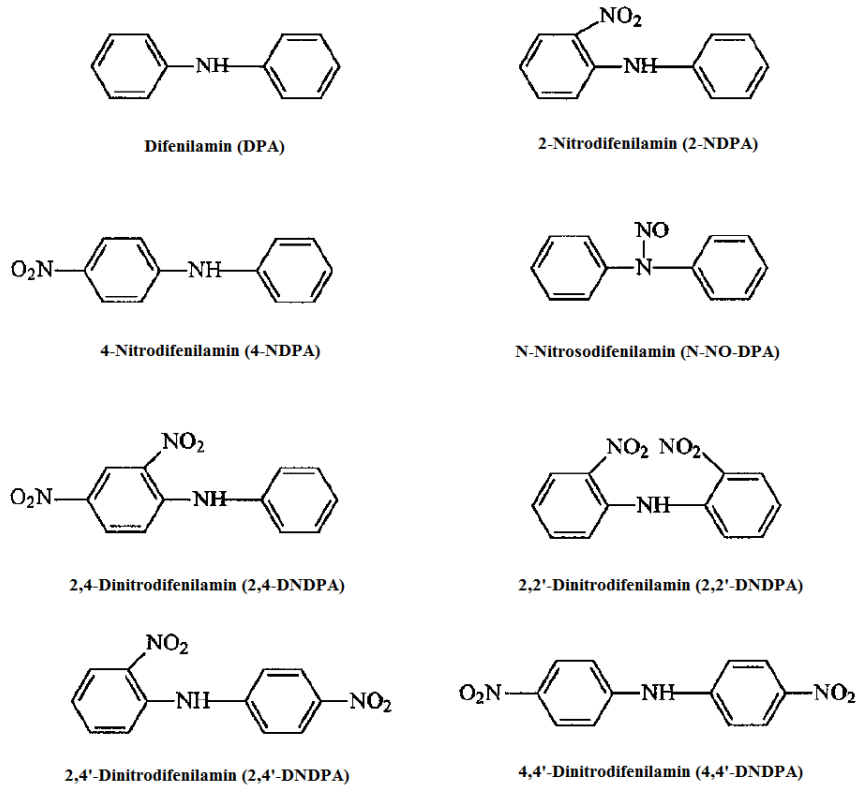
2.9 Literatür Bilgisi

Propellantlar, ateşli silahlarda mermiyi hedefe ulaştırabilmek için kullanılan enerjik maddelerdir, kısaca sevk maddeleri denilebilir. Propellantlar yandığı zaman yüksek gaz basıncı sağladığından bir mermiyi ya da füzeyi fırlatmak için kullanılırlar. Propellant olarak kullanılan maddelere; TNG, DNG, Nitroguanidin, Nitroselüloz, Guanidinyum nitrat ve Karabarut örnek verilebilir.



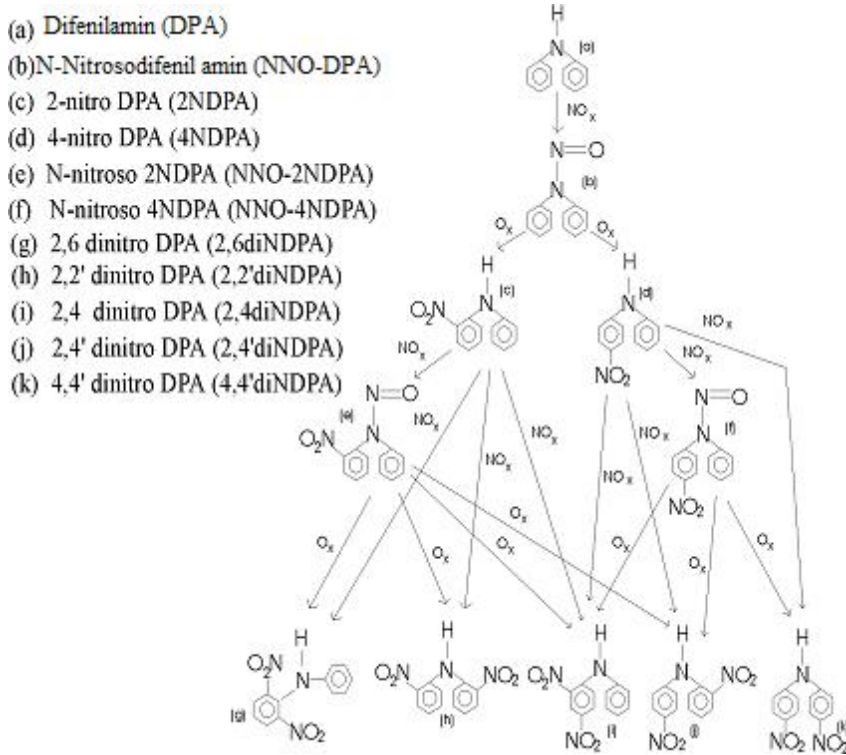
Şekil 2.7 Propellant olarak kullanılan maddeler (Soldan sağa sırasıyla Trinitro gliserin, Dinitroglükol, Guanidinyum nitrat, Nitroguanidin, Nitroselüloz ve Karabarut)

Propellantlar, yapı olarak belli bileşimde patlayıcı madde sınıfından bir madde olabildiği gibi bunların bir karışımı veya yakıt ve oksitleyici bir arada içeren bir karışım şeklinde de olabilir. Nitroguanidin tek başına propellant olarak kullanılabilirdiği gibi TNG ve Nitroselüloz karışımı da propellant olarak kullanılabilir. Bunların yanısıra karabarut yakıt ve oksitleyiciyi bir arada içeren bir karışımdır ve yaklaşık 1000 yıldır propellant olarak kullanılmaktadır. Propellantlar genelde yukarıda formüllerden görüleceği üzere azot ve nitro grubu bakımından zengin bileşiklerdir bu yüzden propellantlar içinde mikrobiyolojik, termal veya fotoliz yardımıyla zamanla NOx oluşumu söz konusudur. Bu NOx ler çeşitli kimyasal dönüşümlere sebep olduklarından propellant moleküllerinin özelliklerini değiştirebilir. Oysa mühimmat cephaneliklerde ve depolarda yıllar boyu saklanabilmelidirler. Bu yüzden NOx lerin sebep olduğu bu bozunmaları önleyebilmek için propellant içerisine bir miktar stabilizatör eklenmelidir. Propellantların içerisine bozunmayı engellemek amacıyla konan stabilizatörlerden en sık kullanılanları ve parçalanma ürünlerinin formülleri aşağıda verilmiştir (Oehrle 1998).



Şekil 2.8 Stabilizatör maddeler ve parçalanma ürünleri

Stabilizatörlerin genel yapısı aromatik amin yapısıdır. Stabilizatörler arasından en sık tercih edileni 2-NDPA'dır. Propellant içerisine yaklaşık olarak %2'ye kadar eklenmelidir. Propellantların etki mekanizmaları tamamen önce NO_x oluşumu daha sonra bu NO_x'in stabilizatörün amin gruplarına etki ederek nitroz amine dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir (Anonymous 2010d).



Şekil 2.9 Difenilaminin bozunma mekanizması

Propellantlar içerisindeki 2-NDPA'nın analizinin yapılmasını iki açıdan önemlidir. Birincisi mühimmatın daha ne kadar süre güvenle depolanabileceği hakkında bilgi verir. İkincisi mühimmatın başka bir depoya sevkiyatı durumunda güvenilirliği hakkında bilgi verir. Bu yüzden patlayıcılar ve propellantlar içerisinde stabilizatörlerin ve özellikle 2NDPA'nın analizi önem kazanır.

Difenilamin ve türevlerinin analizi için 3 yöntem literatürde göze çarpar;

- Klasik Titrimetri Yöntemi
- UV-Vis Spektrofotometrik Yöntem
- Kromatografik Yöntemler

Yaptığım literatür çalışmalarında ilk olarak 1969 yılında Trowell ve Philpot adlı araştırmacıların yapmış olduğu plastifiyen ve kompozit modifiye çift bazlı propellant içindeki stabilizatörlerin gaz kromatografisiyle tayini ile ilgili geliştirdikleri metoddan söz edersek bu çalışma piyasa sürülmek üzere olan ürünün kontrolü, itici ve koruyucu bileşimi analizi için oldukça önemlidir. Tek bazlı propellant içerisindeki 2-NDPA analizi için gaz kromatografinde uygulanabilir yöntemler geliştirmişlerdir. Ancak nitrogliserin yapısının bozulmasının kontrol altında tutulamamasından dolayı hiçbir araştırmacı GC ile yaptığı çift bazlı propellant stabilizatörü araştırmalarında bir ilerleme sunamamıştır. Bu çalışmada kullanılan GC dedektörü termal iletkenlik dedektörüdür ayrıca enstrüman fırın bölmesi içine bir enjeksiyon noktası yerleştirilerek modifiye edilmiştir. Detaylı analiz parametreleri aşağıda özetlenmiştir;

- Kolon: 4 ft X 1/8 inch Packed with 5z OV-17 on 60-80 mesh Gas Chrom Q
- Kolon Sıcaklığı: 70-250 °C
- Kolon Sıcaklığı Artış Hızı: 15 °C/dk
- Dedektör Sıcaklığı: 330 °C
- Enjeksiyon Portu Sıcaklığı: 70 °C
- Helyum Gazı akışı: 15 cc/dk
- Yardımcı Gaz Akış Hızı (N₂) : 30 cc/dk
- Hidrojen Gazı Akış Hızı: 28 cc/dk
- Hava Akış Hızı 500 cc/min
- Örnek Hacmi: 4 µL

Bu araştırmada, çok sayıda katı destekler ve sıvı fazlarının mümkün olduğunca kombinasyonu denenmiştir. Kolonun nitrogliserini, stabilizatör ve plastifiyen karışımını iyi bir şekilde ayırması istenmiştir. Ancak ilk veriler gösterdi ki nitrogliserinin ayrılmasındaki problem GC kolonunun özellikleriyle alakalı bir durum değil ama buharlaşma sıcaklığına oldukça bağlıydı. Bu veriler yardımıyla yüksek sıcaklıkla silikon reçine veya yağ kaplı bir inert katı destek kolonun stabilizatörler ve plastifiyanları (resorsinol, triasetin (TA), dimetilsebakat ve 2-NDPA) istenilen ölçüde ayırabileceği gözlenmiştir. Yukarıda bahsi geçen fırın bölmesi içinde bulunan kolon sıcaklığıyla aynı

sıcaklıkta olan ek bir enjeksiyon noktası nitrogliserin parçalanmasını biraz olsun kontrol altında tutmak için tasarlanmıştır. Nitrogliserin hızlıca enjeksiyon girişinden direk kolona girdiğinden stabilizatörün olası nitrasyonunun önüne geçilir. Bu şekilde yapılan analizler göstermiştir ki stabilizatörler üzerine nitrogliserinin etkisi ortadan kalkmış ve triasetin ile nitrogliserin girişimi bertaraf edilmiştir.

1970 yılında yapılan bir diğer çalışmada Wilbur adlı araştırmacı difenilamin, 2-nitrodifenilamin ve 4-nitro difenilamin'in spektrofotometrik olarak ferrik demir oksidasyonu ile belirlenmesiyle ilgili yayımladığı makalesinde sülfürik asit çözeltisi içerisindeki Fe^{3+} iyonu oksidasyonu ile difenilamin, 2-nitrodifenilamin ve 4-nitrodifenilamin bozunmasını analiz etmiştir. Oluşan renkli numuneler spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla metodun hassasiyeti ve yöntemin güvenilirliği konusunda tahmin yürütülebilir ancak etkileşimler de tartışma konusu olacak düzeydedir. Mavi quinoneimide ile difenilamin oksidasyonu uzun zamandır bilinmekte ve bu reaksiyon bir çok testte kullanım göstermektedir. Difenilamin'in kantitatif analizi için kullanılan bu metod ne yazık ki sınırlı uygulama alanına sahiptir. Sülfürik asit içerisinde çözülmüş olan dikromat, DPA için bir oksitleyici olarak daha önceden önerilmişti ve metod patlayıcı analizlerinde kullanılmak üzere uyarlanmıştı. DPA'nın dikromatla oksidasyonunun iki dezavantajı mevcuttur. Aşırı oksitleyici etkisiyle mavi renk hızla solmaktadır ki bu yüzden oksidasyon sonrası örnekler çok hızlı bir şekilde okutulmalıdır. Dikkatli zamanlama gereklidir. İkinci sorun ise method her zaman tekrarlanabilir değildir. Burada uygulanan daha da geliştirilmiş method ise Fe^{3+} iyonu ile oksidasyon etkilerini incelemiş, daha uzun süre kararlı renk ve tekrarlanabilir sonuçlar ele geçmesine yardımcı olmuştur. Bu method 2-nitrodifenilamin ve 4-nitrodifenilamin için uygulanabilir bir yöntem olarak ileri sürülmüştür.

1976 yılında Doall ve Juhasz adlı araştırmacıların kompozit bazlı çift tabakalı propellantlar içerisindeki 2-Nitrodifenilamin'in yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle belirlenmesi için geliştirdikleri methodda kantitatif olarak 2nitrodifenilaminin diğer propellantların girişiminden ayrı bir şekilde analizi yapılmıştır. Analizde mobil faz olarak % 20 metilenklorür, %80 siklohekzan; kolon

olarak ise 1-m Crosil II kullanılmıştır. Bir iç standart olan 2,4-Dinitrotoluen %1'den daha az standart sapma ile nicel sonuçlar elde etmede kullanılmıştır. İç standart olarak 2,4-dinitrotoluen (2,4-DNT) seçilmesinin sebebi 2-NDPA'ya en benzer ayrılmayı gerçekleştiriyor olması ve propellant örnekleri içinde bulunmamasıdır. Ultraviyole dedektör 254 nm de ölçüm yapmıştır. Propellant örnekleri Soxhlet cihazı kullanılarak metilen klorür (CH_2Cl_2) ile ekstrakte edilmiştir. Metilen klorür ekstraktı ; nitrogliserin, triasetin, rezorsinol ve 2-nitrodifenilamin içerir. Ancak analiz koşullarında rezorsinol ve nitrogliserin birbirinden ayrılamamıştır, triasetin ise 254 nm de bir absorpsiyon yapmadığından analizden çıkartılmıştır. Sonuç olarak sadece 2-Nitrodifenilamin ve türevleri analiz edilmiştir. 2-NDPA türevlerinde dinitrodifenilamin gibi yüksek ölçüde nitratlı bileşikler aşırı polar yapılarından dolayı ayrılmasında güçlüklerle karşılaşmış, çeşitli yaşlandırma işlemleri sonucunda klasik yöntemler ışığında alternatif analiz metodları denenerek analiz edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası çözelti bir miktar buharlaştırılıp iç standart ilavesinden sonra enjeksiyon yapılmıştır. Çalışma sonucunda kompozit bazlı çift tabakalı propellantlar içerisindeki 2-Nitrodifenilamin'in analizi için HPLC nin etkin bir kantitatif metod olduğu görülmüştür.

1998 yılında Oehrle adlı araştırmacı yayımladığı propellant içerisindeki stabilizör parçalanma ürünlerinin HPLC kullanılarak fotodiyot array dedektörle analizi adlı makalesinde nitroselüloz bazlı propellant içerisindeki stabilizatör ve stabilizatör bozunma ürünleri analizini yüksek performanslı sıvı kromatografisi yardımıyla, fotodiyot array (PDA) dedektör kullanılarak farklı dalga boylarında isokritik çalışmayla analizini gerçekleştirmiş. Bilindiği gibi nitroselüloz bazlı propellantların otokatalitik parçalanmalarını önlemek için genellikle farklı miktarlarda difenilamin sabitleyici olarak eklenir, yapıdaki amin azot oksitler ile reaksiyona girerek farklı bozunma ürünleri ortaya çıkarır. Bu ürünlerden bazıları stabilizatör tükenmeye başladığında stabilizatör olarak hareket eder. N-nitrosodifenilamin genellikle ilk yıkım ürünüdür. Bu stabilizatörlerin miktarının belirlenmesi raf ömrü ve patlayıcı istikrarı için önemlidir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi elektrokimyasal veya UV dedeksiyon ile geçmişten günümüze bu stabilizatör ve yıkım ürünlerinin izlenmesi için sıkça kullanılır. Bu çalışmanın amacı PDA dedektörün stabilizatör ve stabilizatör parçalanma ürünleri analizinde kullanılabilirliğini göstermektir. Analiz IMR 8350 kodlu propellant ile HPLC

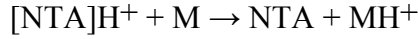
kullanılarak, PDA dedektörle gerçekleştirilmiştir. “Walters 600E” marka cihaz, Waters 996 photodiode array (PDA) marka dedektör, 200 - 500 nm aralığında 1,2 nm bir spektral çözünürlükte veriler toplanmış, hareketli faz olarak % 52 su % 48 asetonitril kullanılmış, akış hızı 1.5 mL/dk olarak ayarlanmış, Nova-Pak C18 kolon (4.6mmX250 mm) tercih edilmiş ve kolon sıcaklığı 50°C olarak ayarlanmıştır. PDA dedektör yardımıyla yapılan farklı dalga boylarındaki analiz sayesinde bileşimin hassasiyetle ayrılması, maksimum pik noktaları gözlenmesi kolaylaşmıştır. Her bileşik için ayrıca UV spektrumu elde edilebilir olduğundan kütüphanede arama yapılarak tanımlama yapılması mümkündür ayrıca her bileşik için pik saflık bilgisi de edinilebilir. Bu yöntemin maksimum hassasiyetle komponentlerin tanımlanması için uygun bir yöntem olduğu gözlenmiştir.

Jelisavac ve Filipovic 2002 yılında difenilamin ve tek bazlı propellant (yürütücü) türevlerinin yaşlandırma ile yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemiyle tayini için geliştirdikleri methodda ; bu maddelerin tek baz propellant içerisindeki tayini 168 saatlik 100 °C sıcaklıkta bir depolama süresi sonunda HPLC yöntemi ile başarıyla belirlenmiştir. Bu çalışmada en büyük zorluk hem difenilamin hem de difenilaminin nitroso türevleri ve fazlaca yaşlandırılmış mono-nitro-türevlerinin anlamlı pikler vermesi için optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde yaşanmıştır. Tek bazlı propellantların zamanla olan spontan kimyasal dönüşümüne (otokatalitik ayrışma ile azotoksit oluşumu) itici içinde dengeleyici bir tepki olarak bilindiği gibi difenilamin stabilizatör olarak kullanılır. N-nitroso DPA ve mono-nitro DPA türevleri ilk ürünler arasında yer almaktadır. DPA'nin bozulması sürecinde hexa-nitro-türevleri oluşumu ise zamanla olur. Stabilizatör ve propellant türevlerinin içeriğini belirlemek için uygulanan farklı enstrümental yöntemler vardır. Gaz kromatografi propellant içerisindeki stabilizatör içeriğini belirlemede öncü bir yöntem olarak defalarca kullanılmıştır ancak GC yönteminin difenilamin ve onun ana türevi N-nitroso difenilamin için sınırlaması ısıyla N-nitroso-DPA'in enjeksiyon portunda tamamen veya kısmen bozunmasıdır. HPLC yönteminde ise düşük sıcaklıklarda çalışıldığından böyle bir sorun ortaya çıkmamaktadır. Bu nedenle, HPLC yöntemleri DPA içeriğinin, N-nitroso-DPA ve yaşlandırma ile oluşan diğer DPA türevlerinin analizi için sıkça tercih edilir. Bu çalışmanın amacı, ters faz HPLC yöntemiyle yaşlandırma ile propellant içerisindeki

DPA, N-nitroso-DPA, 2-nitro-DPA ve 4-nitro-DPA içeriğini dedekte edilebilecek en alt noktaya kadar belirleme, ayırma ve kantitatif olarak miktar tayinini yapmaktır. Ölçümler NC-27 kodlu tek-baz propellant örneklerinin 100°C de 168 saatlik depolama süresinin farklı zamanlarında alınan on örnekle gerçekleştirildi. Analizler “A LDC / Milton Roy 3000” marka cihaz, UV dedektör, 3 µm tanecik boyutuna sahip 15 cm x 4.6 mm ölçülerinde “Supelcosil LC-18-DB” marka kolon, mobil faz olarak % 40 (v / v) asetonitril ve % 60 (v / v) distile su, 2 mL dk⁻¹ bir akış hızında yapılmıştır. UV dedektör 220 nm dalga boyu, kolon sıcaklığı 55° C ve enjekte edilecek örnek hacmi 5µL olarak seçilmiştir. DPA konsantrasyonları, N-nitro-DPA, 4 -nitro-DPA, 2-nitro-DPA'nin propellant içerisindeki kütlece yüzdeleri 100° C 168 saatlik depolama süresi boyunca farklı zamanlarda yapılan HPLC analizleriyle belirlenmiş. Bu HPLC yöntemi DPA, N-nitro-DPA ve mono-nitro-DPA türevleri tayini için uygun olduğu gözlenmiştir.

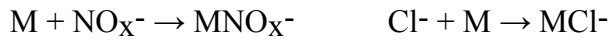
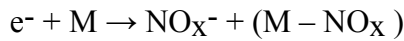
West vd. 2006 yılında yapmış oldukları iyon hareketlilik spektroskopisi yardımıyla stabilizatör analizinde etil sentralit ve dumansız barut stabilizatörleri nitroso ve nitro diphenylamine türevleri birlikte incelenmiştir. Bütün DPA mono ve di-nitro türevleri bu methodla analiz edilmiştir. Ancak bütün iyonlar tam olarak tanımlanamamıştır. Her iyon tanımlı çalışma koşulları altında üretilen indirgenmiş hareketlilik sabitleri, bileşik kimlik tespiti amacıyla kullanılabilmesi öngörülmüştür. Bu method patlamamış patlayıcı örneklerinde büyük ölçüde başarılı olmuştur. Difenilamin, nitroselülozdan kaynaklanan azot oksit gazlarının ayrışmasıyla kararlı bileşiklere dönüşebilir. DPA türevleri analizi için gaz kromatografisi (GC) ve kullanımı yüksek nitrat türevlerinin düşük volatilitesi (uçuculuğu) yüzünden son derece sınırlı olduğu; nitekim, tri-ve tetra-nitrodifenilamin örnekleri çok yüksek çalışma sıcaklıkları gerektirdiği söylenmiştir. (320°C den yukarıda). HPLC büyük nitro ve nitroso türevlerini tatmin edici biçimde ayırabilmiştir. Benzer şekilde iyi ayırmalar süperkritik sıvı kromatografisi ve Micellar elektrokinetik kromatografisi ile de mümkün olduğu söylenmiştir. Bu çalışmada West vd. barut stabilizatörlerini algılama için IMS (iyon hareketlilik spektroskopisi) kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Bunun için pozitif ve negatif iyon modunda taramalar yapılmıştır.

Pozitif iyon modu ; Taşıyıcı gaz bileşimde nikotinamid (NTA) kalibrasyon ve uyarıcı (pik şiddetini arttırmak amacıyla) olarak eser miktarda kullanılmıştır. Analit molekülü, aşağıdaki proton transferi reaksiyonuna göre iyonize olur.



Bu reaksiyon örnek molekülün proton afinitesi nikotinamitten daha fazla olduğu durumda ilerler. İyonun ömrü en uygun ayrılma için değişkenlik gösterdiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Negatif iyon modu ; IMS iyonizasyonunun önemli bir varyasyonu olan bu yöntem oldukça hassas ve seçicidir belirli sınıfları için teknik seçicilik geliştirmek için kullanılabilir. 4-nitrobenzonitrile kalibrasyon için heksakloroetan ise reaktant olarak kullanılmıştır. Proses şu şekilde tanımlanabilir ;



Etil centralite ve difenilamin için gözlenebilir bir negatif iyon oluşturulamamıştır. Bunun sebebi olarak yeteri kadar asidik bir protona sahip olmadığı tahmin edilmesidir. Difenilamin türevleri üzerinde bulunan elektron çekici nitro ve nitroso grupları halkanın asitliğini oldukça etkiler ve kararlı anyon oluşumuna katkıda bulunur. İzomerler farklı karakterlere sahiptir örneğin 2-NDPA karalı bir negatif iyon oluşturamazken izomeri olan 4-NDPA oluşturabilir, benzer şekilde N-NO DPA karalı bir negatif iyon oluşturamazken izomeri olan 4-NO DPA oluşturabilir. Dinitro izomerleri olan 2,4-NDPA ve 2,4'-NDPA ise farklı mobilitelerde anlamlı pikler oluşturabilmektedir. Çalışma sonucu ele geçen veriler ışığında çalışmanın günümüz stabilizatör analizlerinde başarılı olabileceği görülmüştür. Analiz ucuz, hızlı ve asgari atık madde oluşturması sebebiyle tercih edilebilir. Ayrıca, dumansız barutun birkaç bileşeninin müşterek bulunması, karışımların olanağını azaltır, ve barutun teşhisi bu yüzden daha kesindir. Geleneksel olarak kullanılan TLC yöntemi karşılaştırıldığında teknik 2-3 kat daha duyarlı, HPLC diyode-array dedektöre göre ise daha hassas olduğu söylenmiştir. Çalışma sonucunda yazarlar dual-mode algılama ile EC, DPA ve N-NODPA pozitif modda, NG, TNT, DNT ve DPA nitro türevleri için de negatif modda analizin uygun olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Laza vd. 2007 yılında kantitatif olarak LC-MSMS ile atış kalıntılarında propellant stabilizatörleri analizi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Akardite II, etilcentralite, difenilamin, methylcentralite, N-nitrosodifenilamin, 2-nitrodifenilamin ve 4-nitrodifenilamin içeren standart karışım izlenmesi için çoklu reaksiyonlar tarama methodu oluşturmuşlardır. Bunun sonucunda bu bileşikler seçici olarak tespit edilebilir ve birini diğerlerinden yüksek doğrulukta ayırt edilebilir hale getirilmiştir. Dedeksiyon limitinin 5-115 mikrogram mertebesinde olduğu gözlenmiştir. Seçilen method 9mm lik cepaneliklerden alınan stabilizatörlerin dedeksiyonu için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi kütle spektrometresi çifti (HPLC / MS / MS) birleştiğinde organik kalıntı izleri ve analizi için güçlü bir teknik oluşturulmuş olur çünkü yüksek hassasiyet ve özgüllük birleştirilmiştir. Bu sayede yanmamış dumansız barut içerisindeki difenilamin ve türevleri analizi daha da geliştirilmiştir. Deneyle bir akış-enjeksiyon sistemi kullanılarak yapılmış bu da kütle spektrometresi içine örneklerinin doğrudan enjeksiyonunu sağlamıştır. Bu amaç için kolon sabit çözücü akış oranı sağlayan enjektörden ve mevcut iyon akımı düzenleyici parçalardan sonra kurulmuştur. DPA, N-NO-DPA, 4-NO₂-DPA, 4-nitrosodifenilamin (4-NO-DPA) ve 2,4-dinitrodifenilamin standart olarak kullanılmış. MS koşullarını optimizasyonları yanı sıra kantitatif analiz bu standartların metanolde hazırlanmış çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Yazarlar bu yöntemin atış atıkları analizlerinde oldukça önemli olduğunu ve alt limitin oldukça düşük olduğunu iddaa ediyorlar. (DPA, N-NO-DPA, ve 4-NO₂-DPA için sırasıyla 5.9, 2.5 ve 11.7 nmol/L)

2008 yılında Moniruzzaman ve. Bellerby adlı araştırmacılar UV-Görünür bölge spektroskopiyile nitroselülozun parçalanmasının ince tabakada gözlemek için geliştirdikleri methodda oluşan NO_x'in stabilizatörün amin gruplarıyla olan etkileşimleri incelenmişlerdir. Nitroselülozun parçalanması için gerekli aktivasyon enerjileri 40-50-60°C de birinci mertebeden hız sabitinin ölçülmesiyle tespit edilmiş, hız sabitleri ölçümü görünür bölgedeki bir dalga boyunda antrakinon boya yardımıyla nitroselüloz absorbansının ince tabakadaki dağılımıyla belirlenmiştir. Boya 1,4-diaminoantrakinon ve plastifiyan dioktilftalat ile hazırlandı. Boya stabilizatör olarak davranır, nitroselüloz üzerindeki nitrat ester gruplarının boya ile reaksiyona girerek parçalanmasıyla oluşan NO_x sebebiyle boya zamanla ortamda azalır. Yaşlandırma

sırasında ince tabakada nitroselülozun boya ile reaksiyona girerek parçalanmasıyla ortaya çıkan azot oksitler (NO_x) tükenmeden UV-görünür spektroskopiyile gözlenmiştir. Boya film üzerine aynı kalınlıkta ve homojen olarak dağıtılmıştır. Veriler iki lineer bölgede yaşlandırma yapılarak aktivasyon enerjileri $\ln(A_0 / A_t)$ oranları yardımıyla oluşturulmuştur. Absorbansı (A) 560 nm de ölçümü, üç filmde boya azalması oranını hesaplamak için kullanılan farklı yaşlanma sıcaklıkları tercih edilmiştir (40-50-60°C). Birinci mertebeden $\ln(A_0/A_t)$, yaşlanma zamanına karşı grafiğe geçirilerek sonuçlar oluşturulmuştur. Grafik lineer olmamasına karşı iki lineer bölge içermektedir. Yazarlar ilk doğrusal bölgenin 1,4-diaminoantrakinon ile nitroselüloz yüzeyinden NO_x ayrışması sonucunda olduğu sonucuna varmışlar. Bu reaksiyonun yaklaşık 73.5 kJ mol⁻¹ aktivasyon enerjisi daha önce gözlenen nitroselüloz yüzeyinden NO_x desorpsiyon için gerekli aktivasyon enerjisiyle tutarlı olduğu gözlenmiştir. İkinci lineer bölge nitroselüloz nitrat ester gruplarının NO_x ile hidroliziyle olan reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 104.0 kJ mol⁻¹ olarak ölçülen aktivasyon enerjisi nitrat ester gruplarının hidrolizi için beklenen aktivasyon enerjisiyle örtüşmektedir. UV-görünür spektroskopisi kullanımı bu şekilde nitroselülozun tahribatsız bozunmasını izlemek için stabilizatör ekstraksiyonu ve analizine gerek bırakmadan yapılmasını sağlamıştır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

<u>Madde</u>	<u>Firma</u>	<u>Safılık Derecesi</u>
Aseton	Merck	% 99.9
Kloroform	Merck	% 99.9
Tetrahidrofur	Merck	% 99.9
Asetonitril	Merck	% 99.9

3.2 Kullanılan Cihaz ve Ekipman

Bu çalışmada propellant içerisinde bulunan 2-Nitrodifenilamin'in miktarını kromatografik yöntemlerle tayin etmek için Shimadzu GC-2010 marka gaz kromatografisi, Shimadzu QP-2010 plus marka kütle spektrometresi kombine sistem GC-MS cihazı (Şekil 3.1) ve Shimadzu CTO-20A marka kolon fırını, Shimadzu LC-20AT marka pompa, Shimadzu SPD-20A marka UV/VIS dedektörden oluşan HPLC cihazı (Şekil 3.2) kullanıldı.



Şekil 3.1 Shimadzu marka GC-MS sistemi



Şekil 3.2 Shimadzu marka HPLC cihazı

3.3 Deneysel Çalışma

Deneysel çalışma başlamadan önce ilk olarak 2-Nitrodifenilamin (2-NDPA) standart madde ile UV cihazında analiz için tercih edilecek en ideal dalga boyu 260 nm olarak belirlendi. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazında uygun çözücü kompozisyonu farklı oranlarda denendi ve en uygun kompozisyon %85 MeCN %15 H₂O olduğu görüldü. Metod parametreleri ; 260 nm dalga boyu, %85 MeCN %15 H₂O çözücü kompozisyonu, 0.5 mL/dk akış hızı, 33°C sıcaklık olarak belirlendi, kolon olarak Shimpack Inertsil ODS 3 (150x4.6mm) kullanıldı. GC-MS sistemi için literatürde sıkça kullanılan methodlar denendi ve en uygun olan method ;

Enjeksiyon Portu Sıcaklığı : 100°C

Fırın Sıcaklığı : 100°C

Arayüzey Sıcaklığı : 240°C

İyon Kaynağı Sıcaklığı : 240°C

Split(Bölme) Oranı : 5

m/z Oranı : 30 ile 350 arası

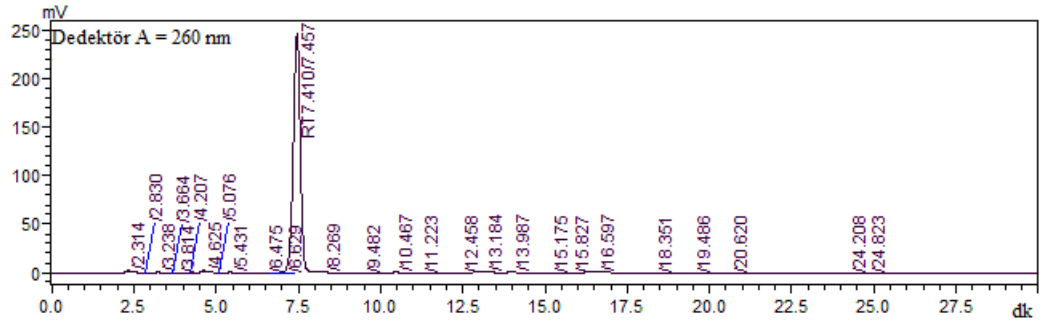
Kolon Akış Hızı : 2.44 mL/dk

Toplam Akış Hızı : 17.6 mL/dk

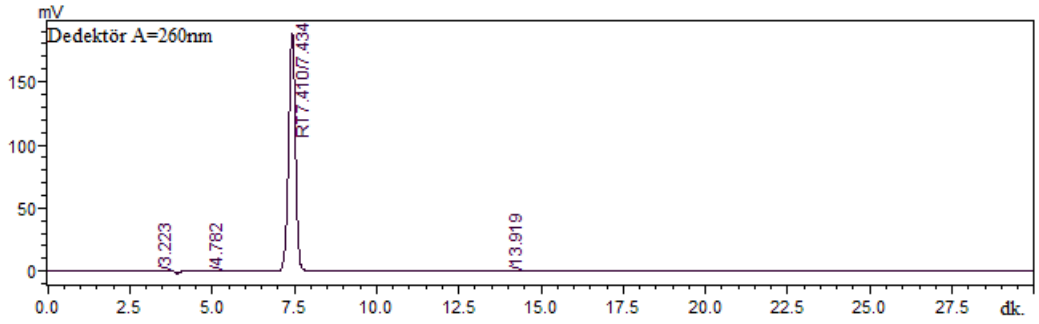
Sıcaklık Programı : 100°C de 5 dk bekleyip 10°C artışla 240°C çıkılıp 10 dk bekleme

Kolon : TRB5-MS (30 m x 0.25mm x 0.25µm) olarak tercih edildi.

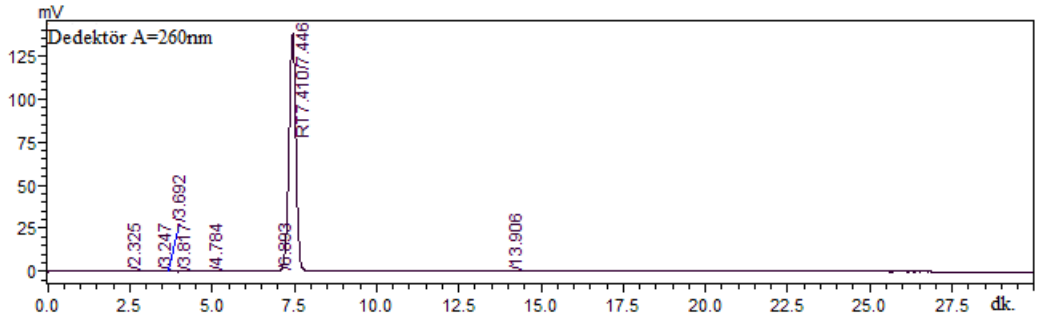
Daha sonra ilk olarak HPLC cihazına ardından GC-MS sistemine standart 2-NDPA katısı ile asetonitril ve metanolde hazırlanan 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm standartlar okutuldu, uygun kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Standartlara ait HPLC kromotogramlarının bazıları ve kalibrasyon eğrisi aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Analiz için gerekli barutlar MKE'nün NATO için üretmiş olduğu 5 farklı barut örnekleri kullanıldı. 1'er gram tartılan 4 barut örneğinin üçü kloroform, tetrahidrofuran ve asetonda ıslatıldı, sonuncu örnek ise sokslet cihazı yardımıyla kloroformda ekstrakte edildi. Hazırlanan çözeltiler su trompu ile adi süzgeç kağıdında süzildükten sonra 100 mL'ye seyreltildi.



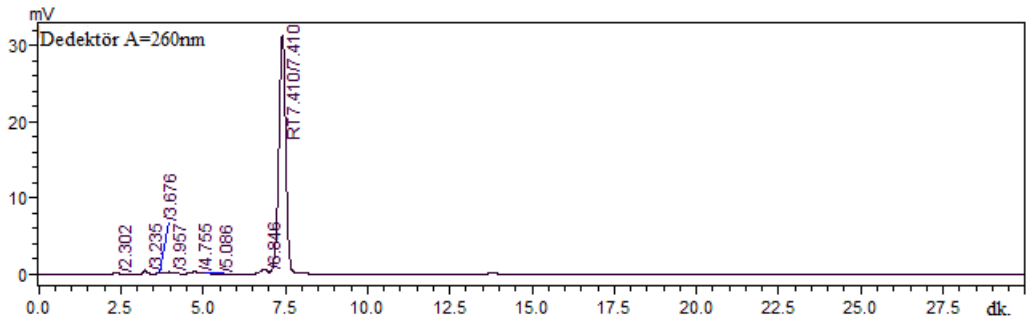
Şekil 3.3 HPLC analiz edilen 20 ppm standart 2-NDPA



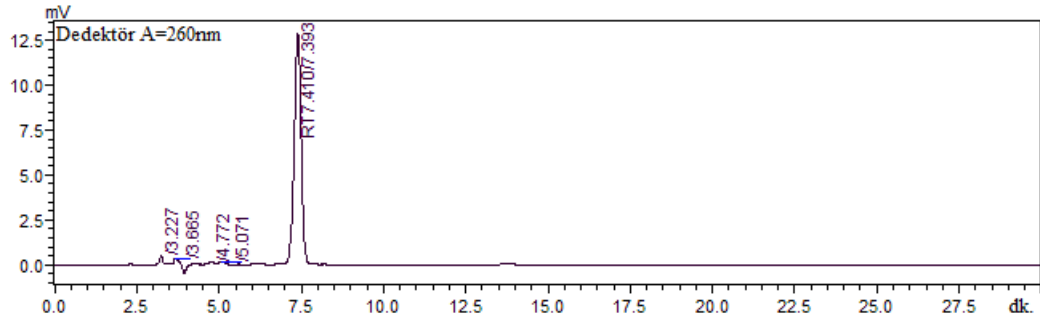
Şekil 3.4 HPLC analiz edilen 15 ppm standart 2-NDPA



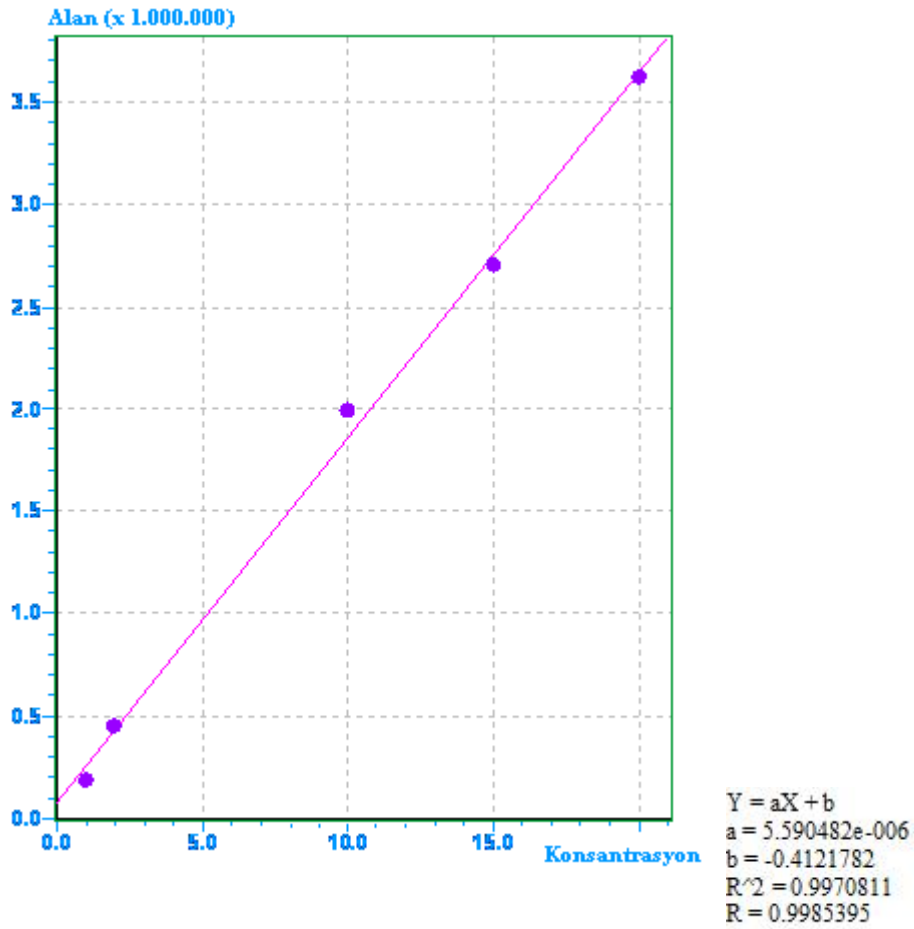
Şekil 3.5 HPLC analiz edilen 10 ppm standart 2-NDPA



Şekil 3.6 HPLC analiz edilen 2 ppm standart 2-NDPA



Şekil 3.7 HPLC analiz edilen 1 ppm standart 2- NDPA

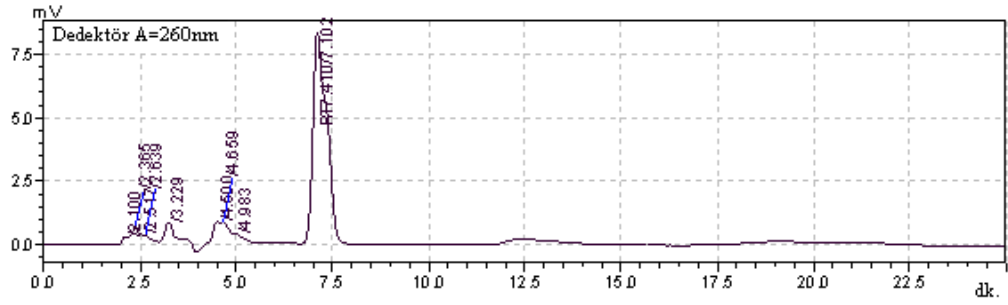


Şekil 3.8 HPLC cihazında analiz edilen standartlara ait kalibrasyon eğrisi

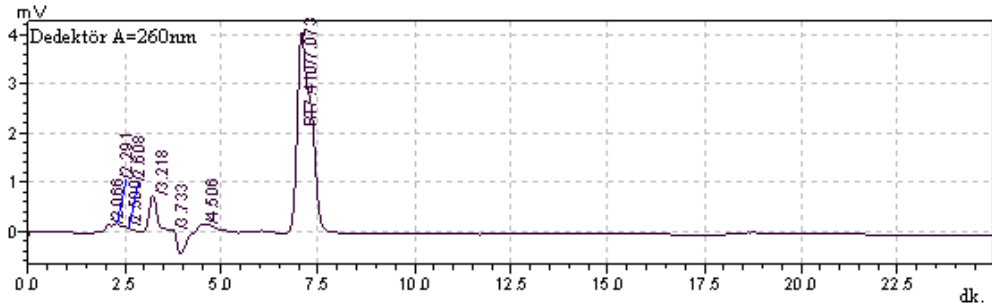
3.3.1 Alt Tayin Sınırının Belirlenmesi

Alt tayin sınırını belirlemek için MeCN ile hazırlanan 0.8 ppm, 0.4 ppm, 0.20 ppm, 0,10 ppm 2-nitrodifenilamin standartla hazırlanan numuneler HPLC ve GC-MS sistemine

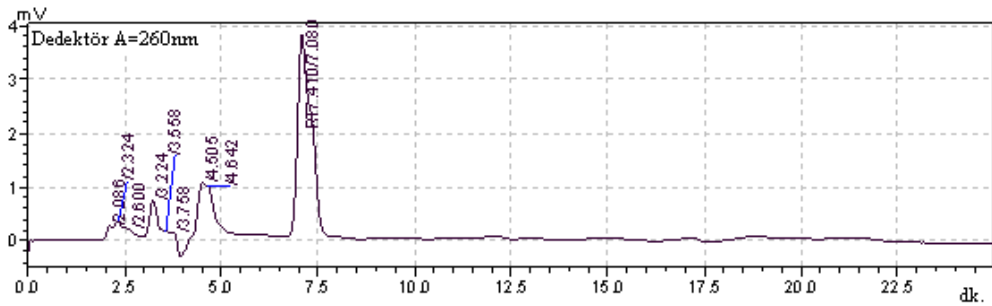
enjekte edildi, alt tayin sınırı HPLC için 0,09 ppm, GC-MS sistemi için ise kantitatif bir veri elde edilemedi.



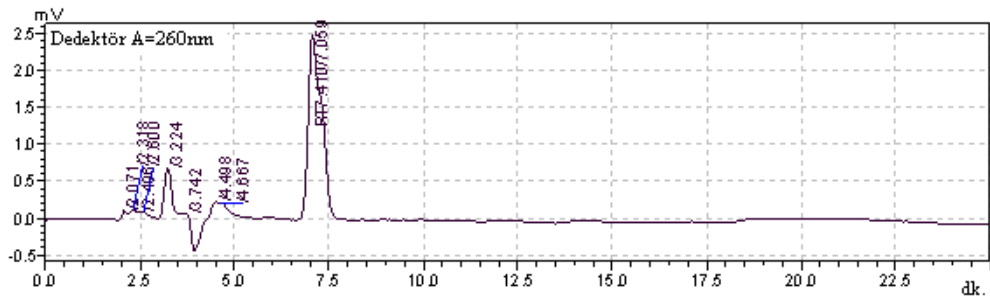
Şekil 3.9 HPLC analiz edilen 0.8 ppm standart 2- NDPA



Şekil 3.10 HPLC analiz edilen 0.4 ppm standart 2- NDPA



Şekil 3.11 HPLC analiz edilen 0.2 ppm standart 2- NDPA



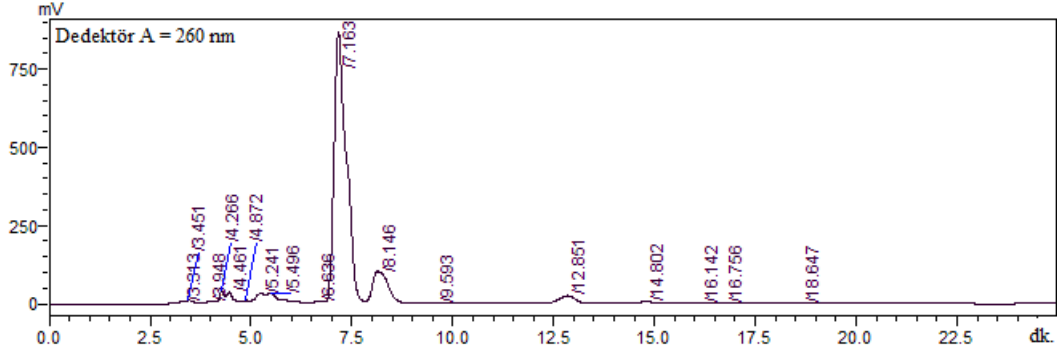
Şekil 3.12 HPLC analiz edilen 0.1 ppm standart 2- NDPA

3.3.2 Tetrahidrofuran, kloroform ve aseton ile hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar

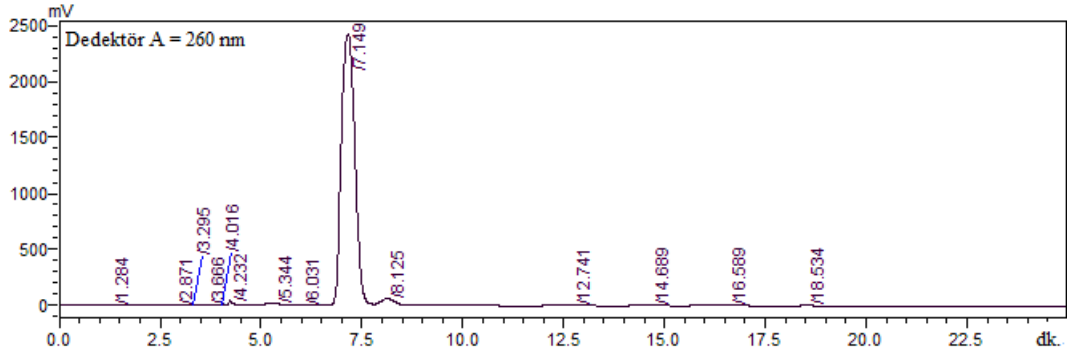
Hem tetrahidrofuran ile hazırlanan hem de asetonla hazırlanan 100 mL'lik çözeltiler benzer şekillerde analiz edildiğinden ve benzer sonuçlar ele geçtiğinden aynı başlık altında incelendi. Kloroform ile hazırlanan çözeltinin HPLC ile yapılan analizinde hareketli fazın bileşimindeki sudan kaynaklı çok fazla dalgalanma olduğundan analizinden vazgeçildi. Tetrahidrofuran ve Asetonla hazırlanan 100 mL'ye seyreltilmiş çözeltilerden 10 mL'lik kısımlar halinde 5 örnek alındı ve üzerlerine 1-2-3-4-5 mL saf su ilave edilerek nitroselülozun çökmesi sağlandı. Ancak 1-2 ve 3 mL su ilaveleriyle çökmenin tam olarak tamamlanmadığı gözlemlendiğinden analiz için 4 ve 5 mL su ilave edilmiş çözeltiler kullanıldı. Bu çözeltiler ve çökelekler yüksek devirli santrifüj cihazı yardımıyla dakikada 5000-6000 devirde bir süre santrifüjlenip nitroselülozun tam olarak ayrılması sağlandı. Elde edilen berrak çözeltiler HPLC cihazında yukarıda HPLC için belirtilen methodta, GC-MS analizlerinde yukarıda GC-MS sistemi için belirtilen methodla analiz edildi. Ancak izlenen yöntemde bulunan 2-NDPA miktarı barutta bulunması gereken miktardan (%1.5- %2) az olduğu öngörüldü ve bu yöntemin analiz için yetersiz olduğu düşünüldü.

Yöntemin doğruluğu hakkında fikir sahibi olmak için standart ekleyerek geri kazanım oranları hesaplandı. Geri kazanım hesabı için analiz edilen çözeltilere farklı miktarlarda 500 ppm civarı hazırlanan standarttan iç standart ilavesi yöntemiyle ; 2mL numune + 2 mL standart (G1), 2mL numune + 3 mL standart (G2), 2mL numune + 4 mL standart (G3), 2mL numune + 5 mL standart (G4) çözeltiler hazırlandı, deneysel ve teorik olarak hesaplanan konsantrasyonlar karşılaştırıldı. Çizelge 3.1'de HPLC cihazıyla elde edilen sonuçlara ait deneysel ve kuramsal sunulmuştur. Tüm barut türleri için benzer kromatogramlar ele geçtiğinden örneklere ait kromatogramlardan N1 kodlu baruta ait olanlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Tetrahidrofuran ile hazırlanan çözeltilerin tümü GC-MS sisteminde yapılan analizlerinde filamentlerde meydana gelen sorundan ötürü çözeltiler yarı yarıya seyreltilerek analiz edildi, sonuçlar hesaplanırken seyrelme faktörü yardımıyla diğer sonuçlarla karşılaştırılacaktı ancak GC-MS sistemi ile yapılan analizlerde kantitatif bir sonuç elde edilemedi. Aşağıdaki şekillerde GC-MS sistemi

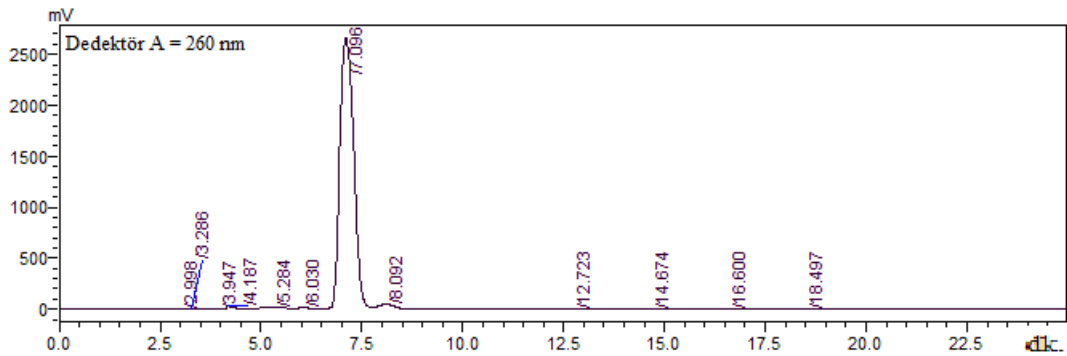
kullanılarak elde edilen sonuçlara ait kromatogram ve kütle spektrumlarından bir kısmı verilmiştir.



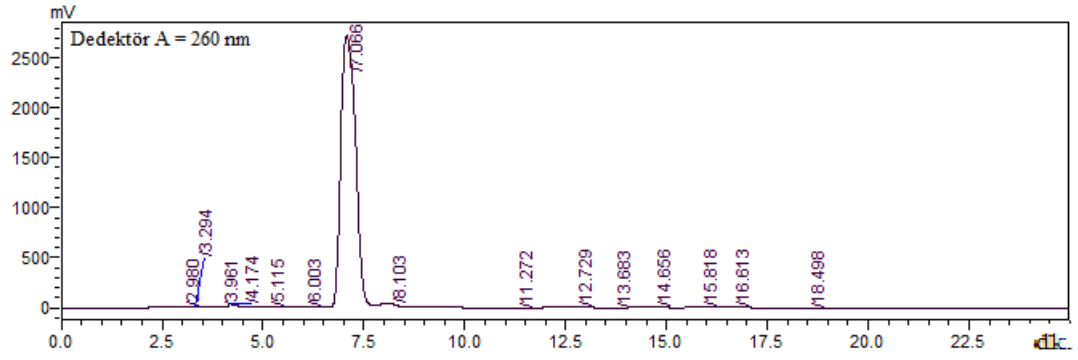
Şekil 3.13 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram



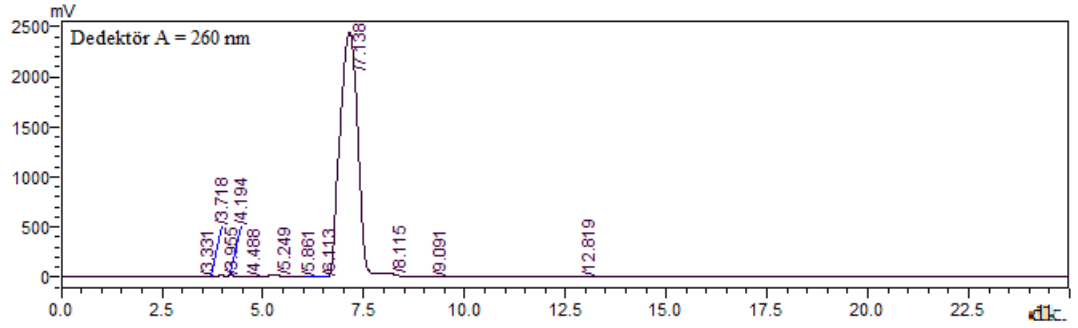
Şekil 3.14 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı



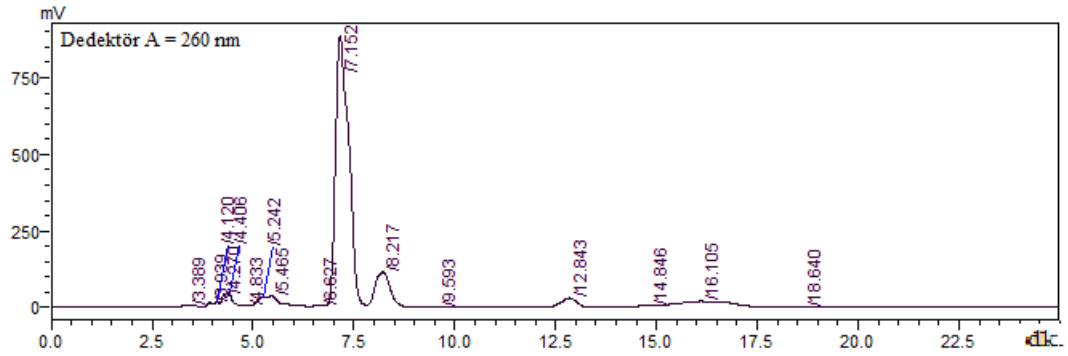
Şekil 3.15 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı



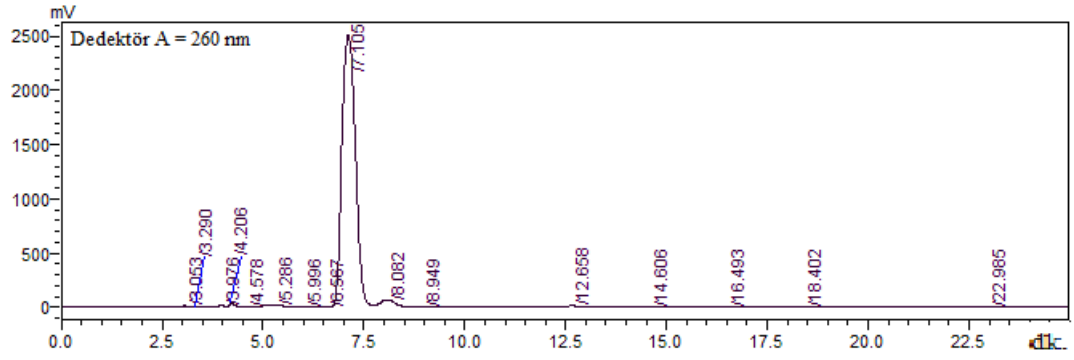
Şekil 3.16 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogramı



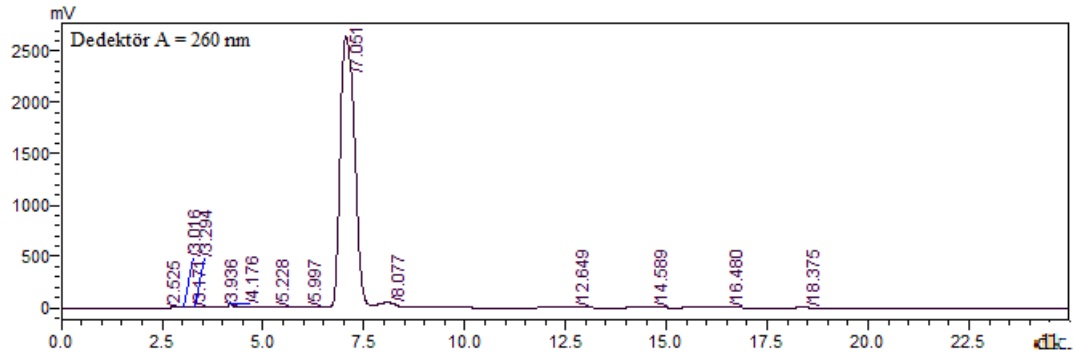
Şekil 3.17 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



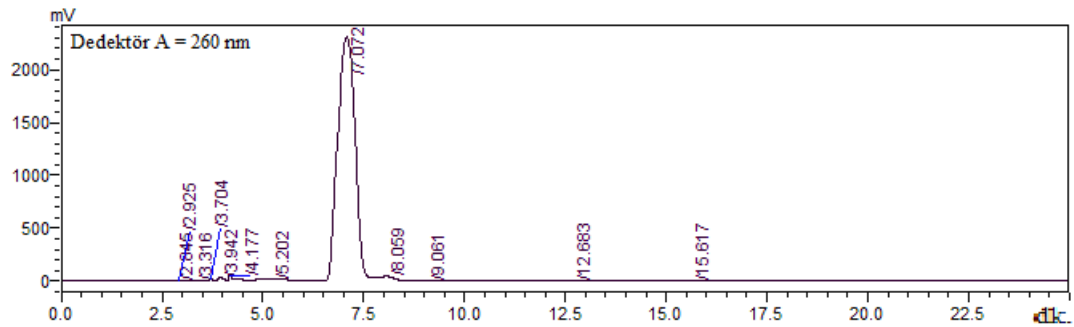
Şekil 3.18 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram



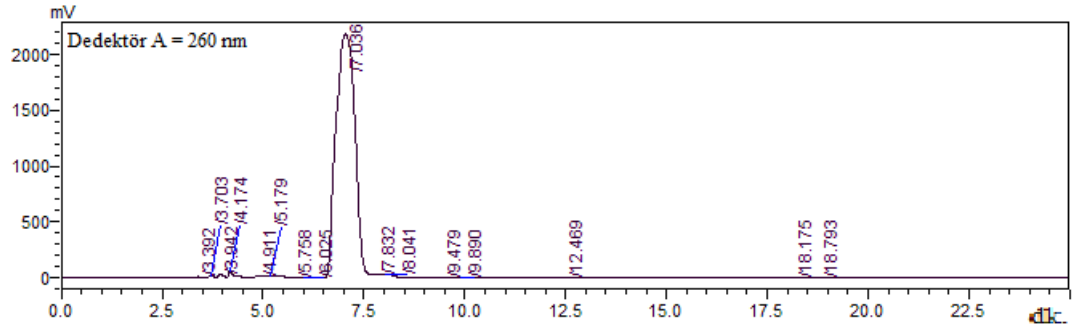
Şekil 3.19 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



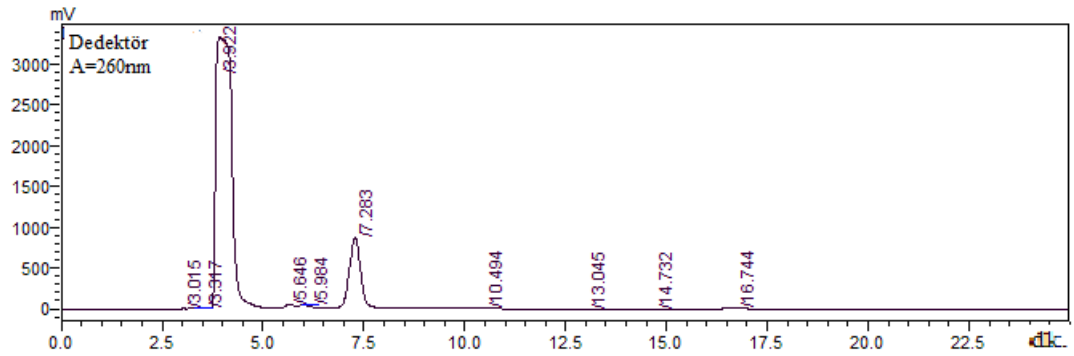
Şekil 3.20 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



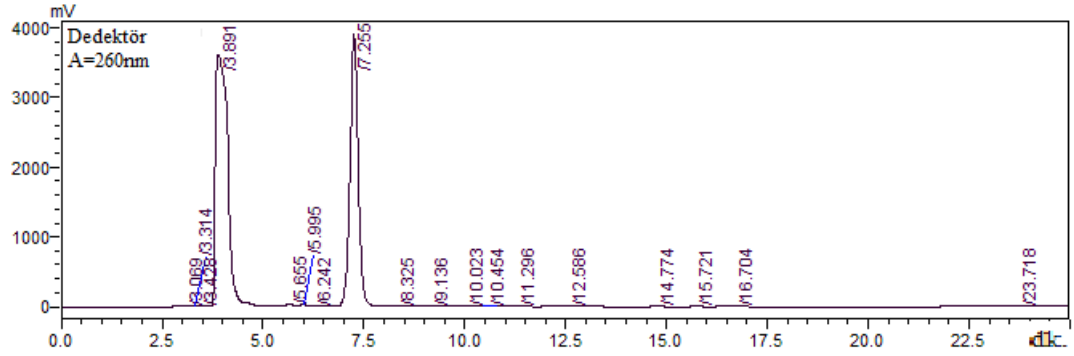
Şekil 3.21 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



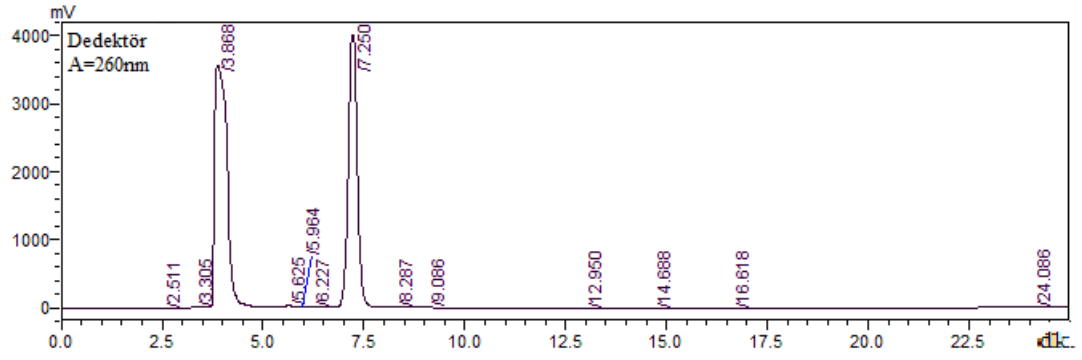
Şekil 3.22 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



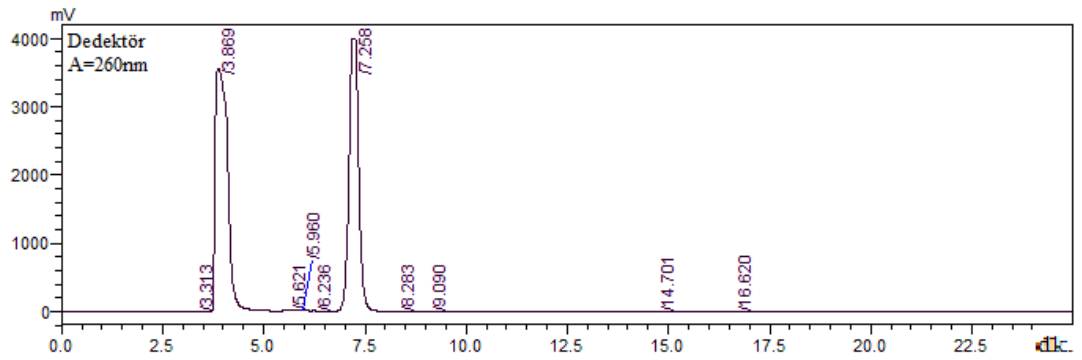
Şekil 3.23 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram



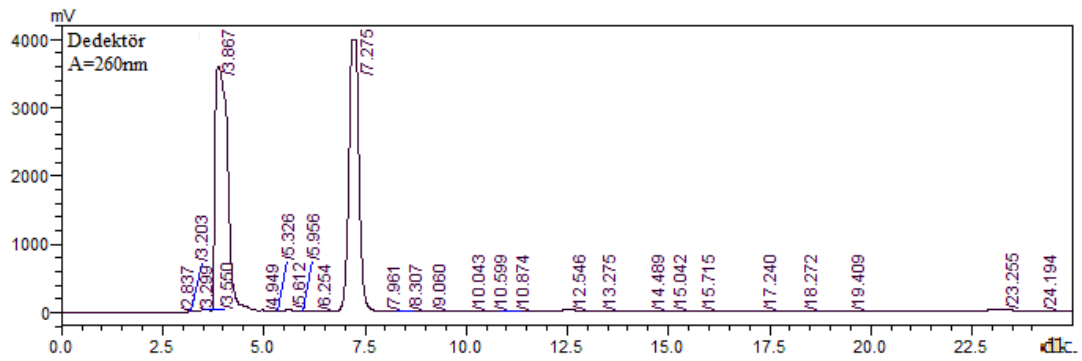
Şekil 3.24 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



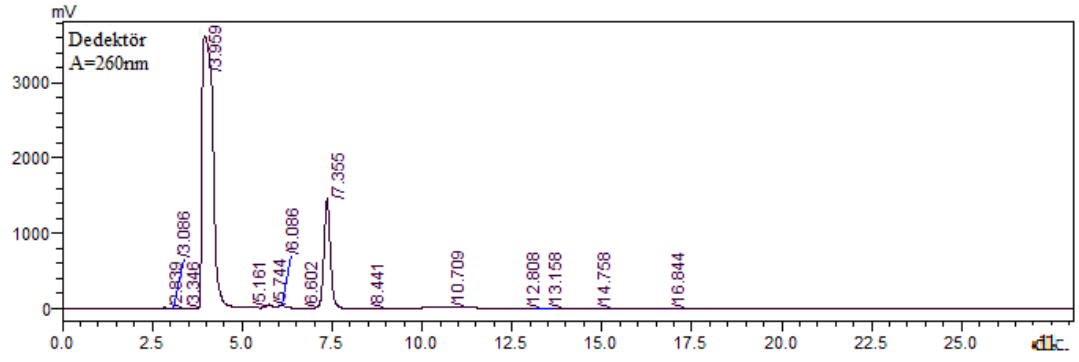
Şekil 3.25 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



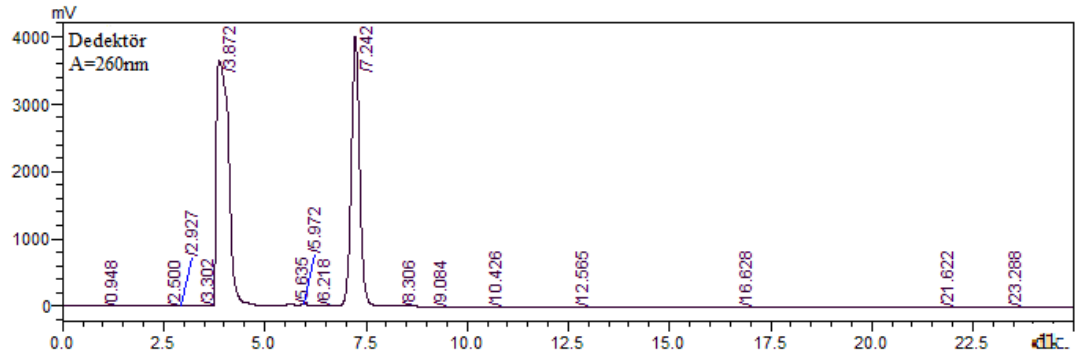
Şekil 3.26 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



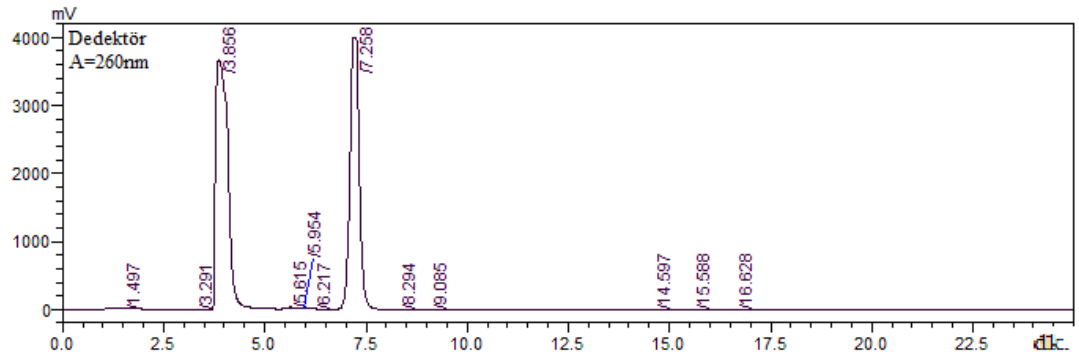
Şekil 3.27 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



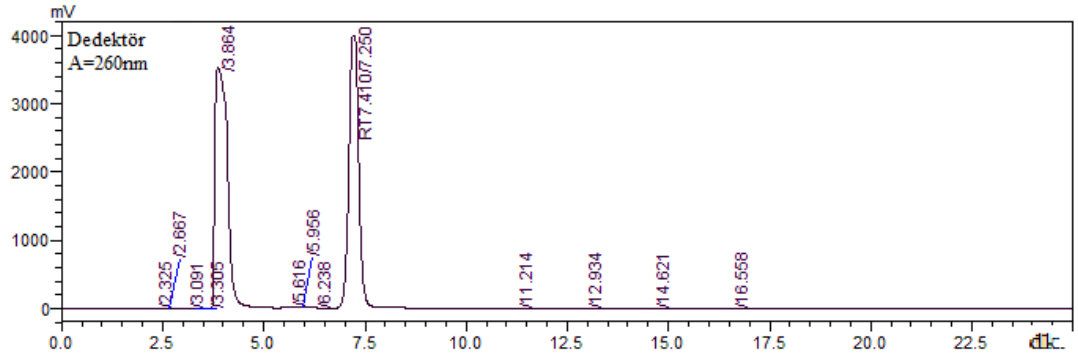
Şekil 3.28 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle elde edilen kromatogram



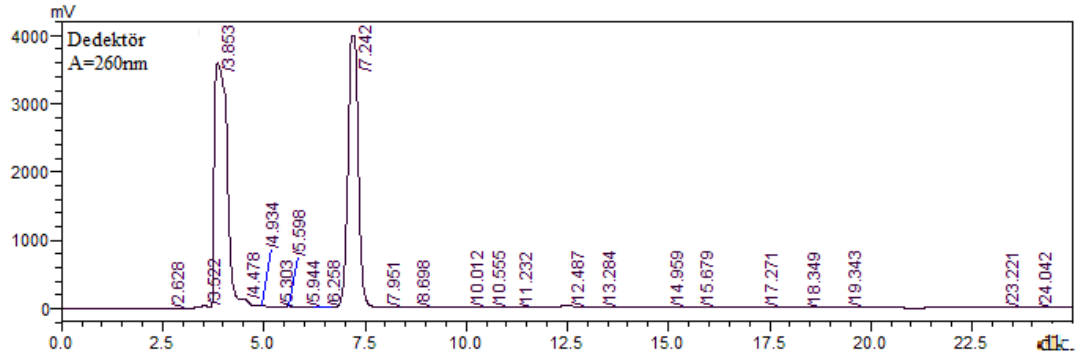
Şekil 3.29 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



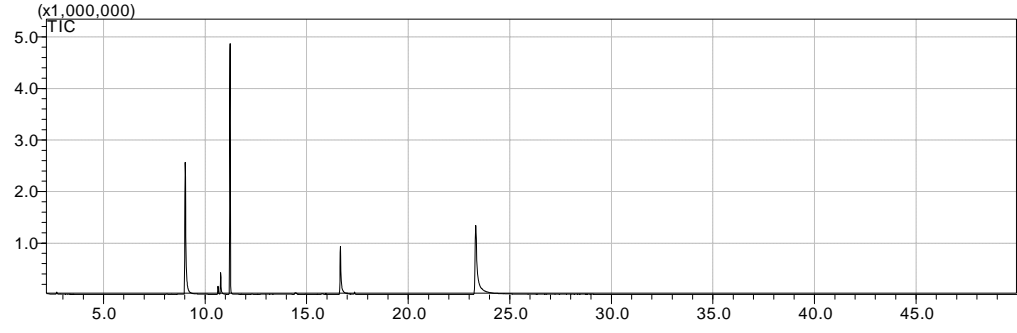
Şekil 3.30 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



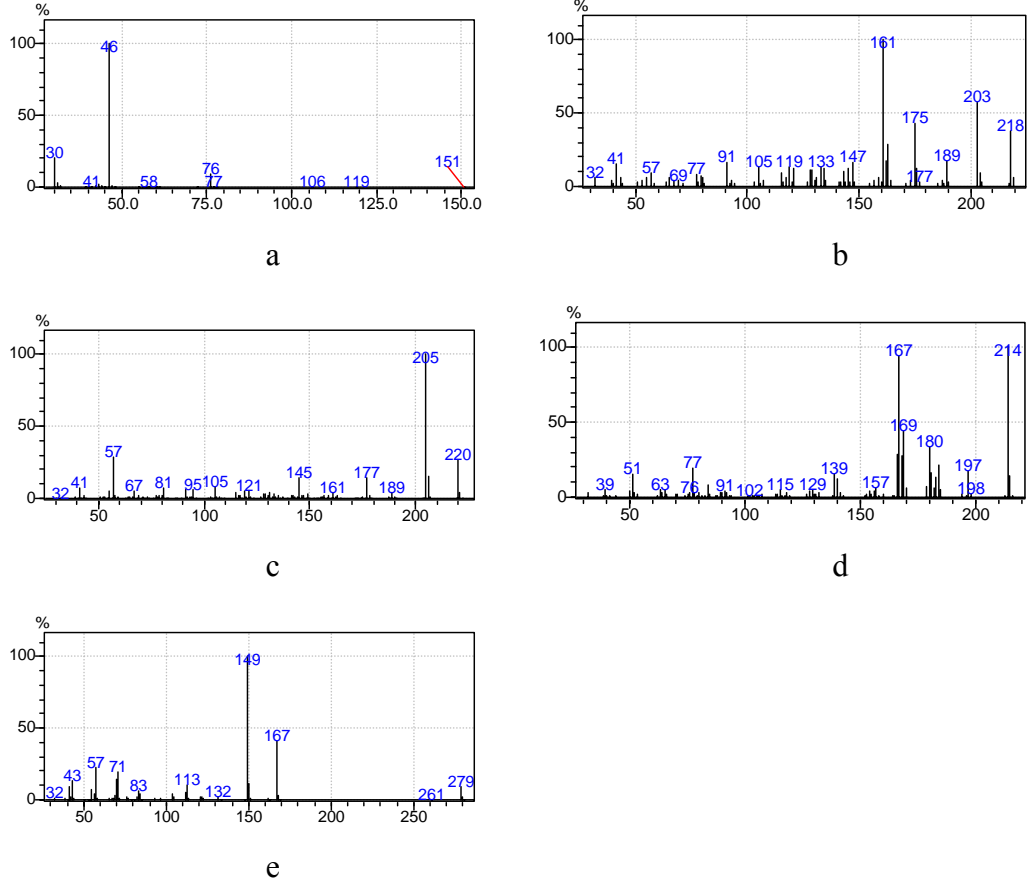
Şekil 3.31 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



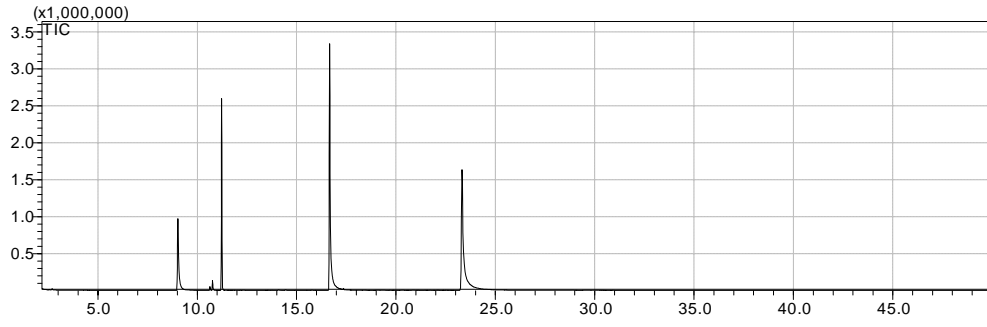
Şekil 3.32 HPLC cihazında analiz edilen N1 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 4 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



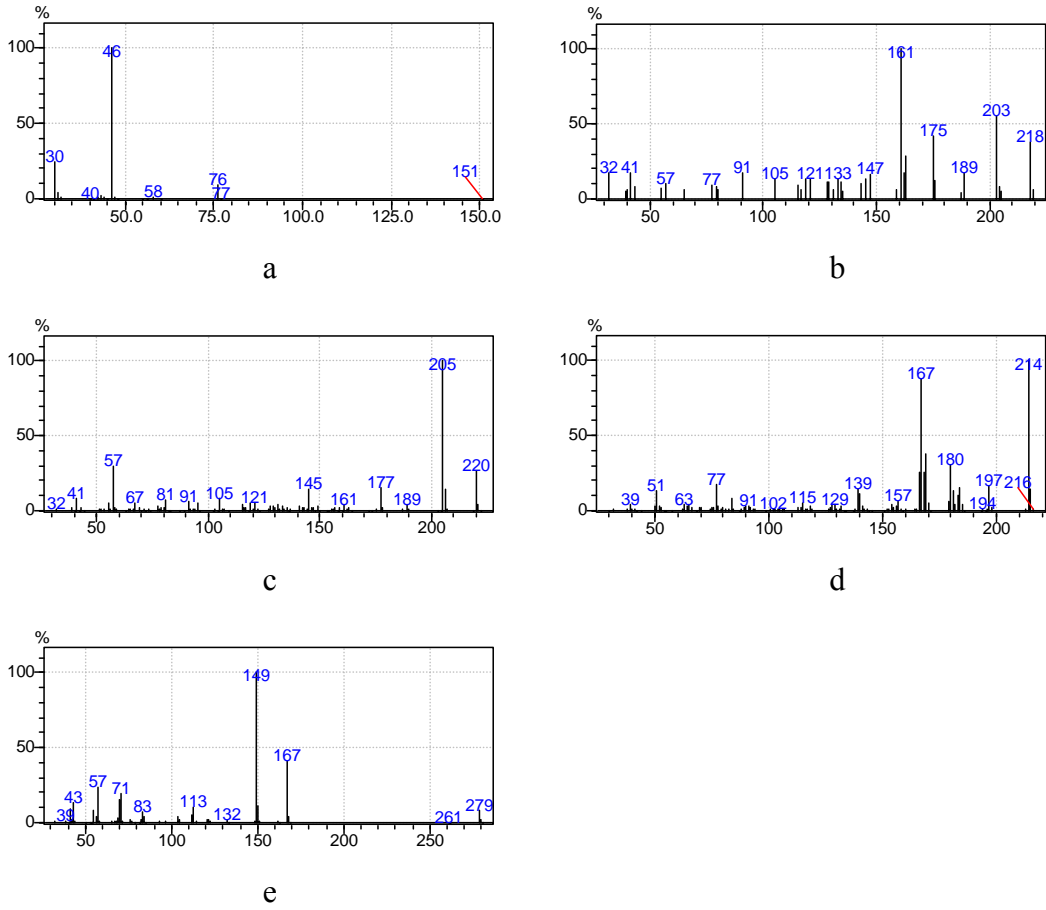
Şekil 3.33 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kromatogram



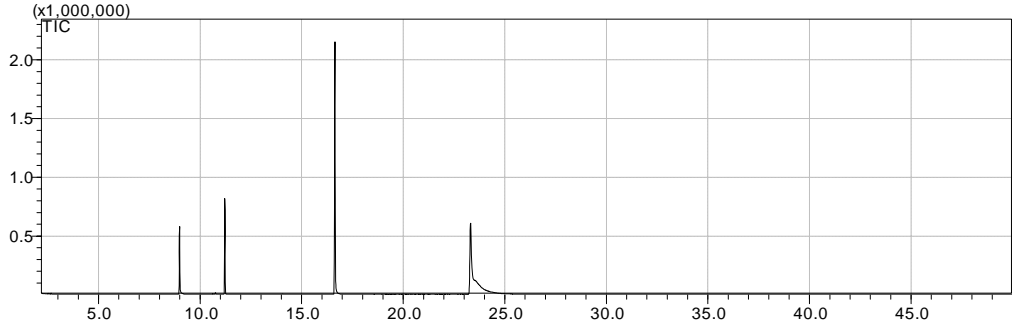
Şekil 3.34 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b =10.5 dk civarı, c = 11 dk civarı, d = 16.5 dk civarı, e = 23.5 dk civarı)



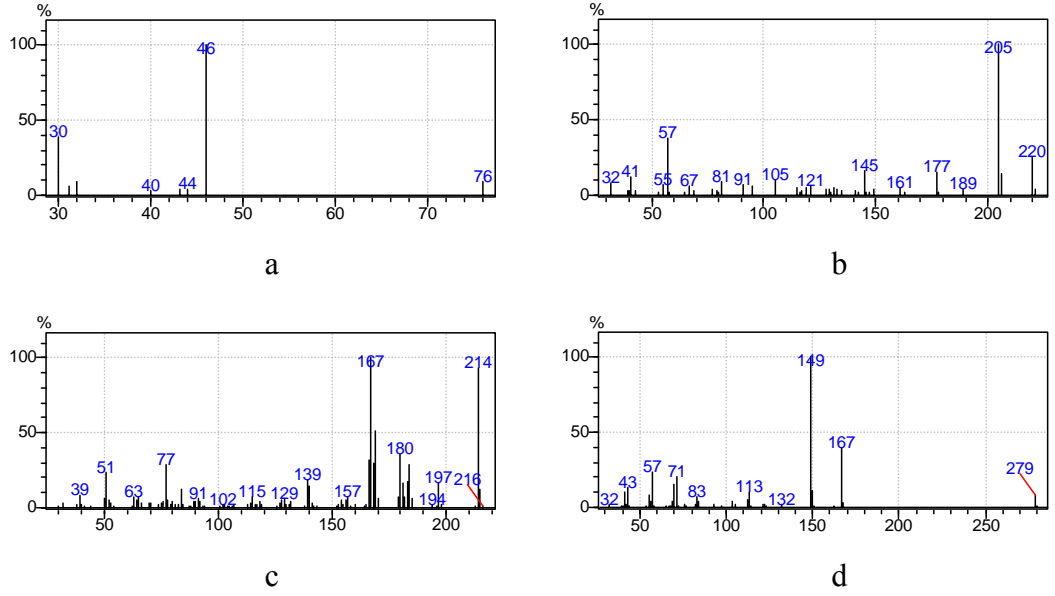
Şekil 3.35 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



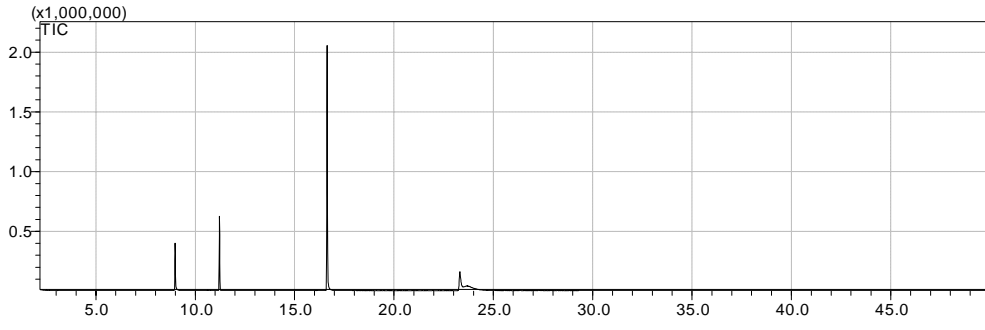
Şekil 3.36 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 10.5 dk civarı, c = 11 dk civarı, d = 16.5 dk civarı, e = 23.5 dk civarı)



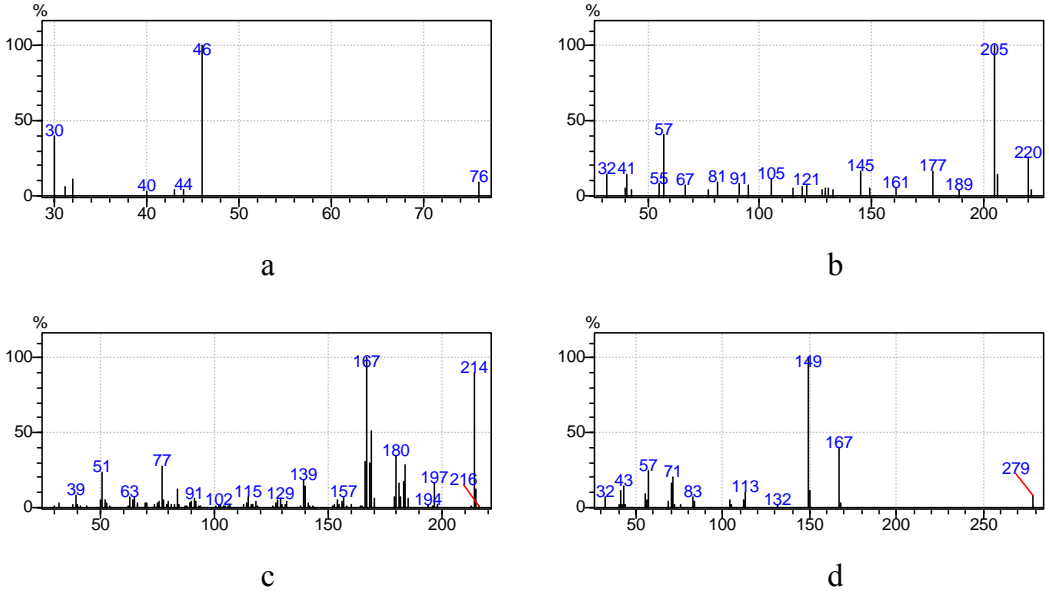
Şekil 3.37 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



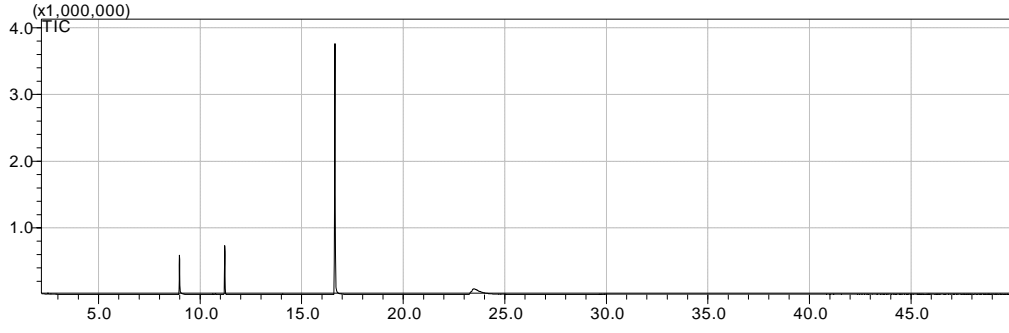
Şekil 3.38 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı)



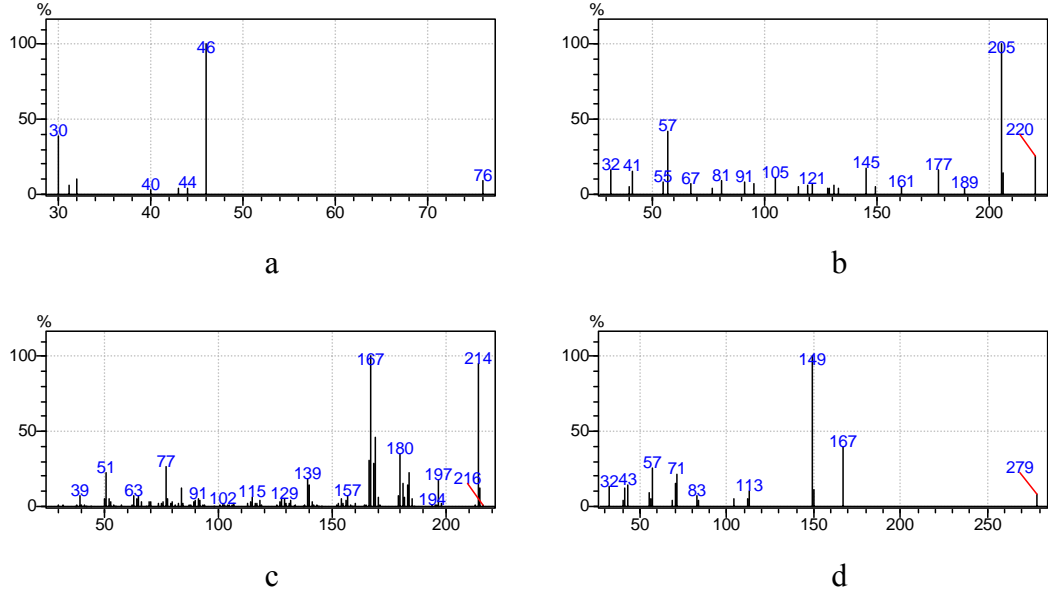
Şekil 3.39 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



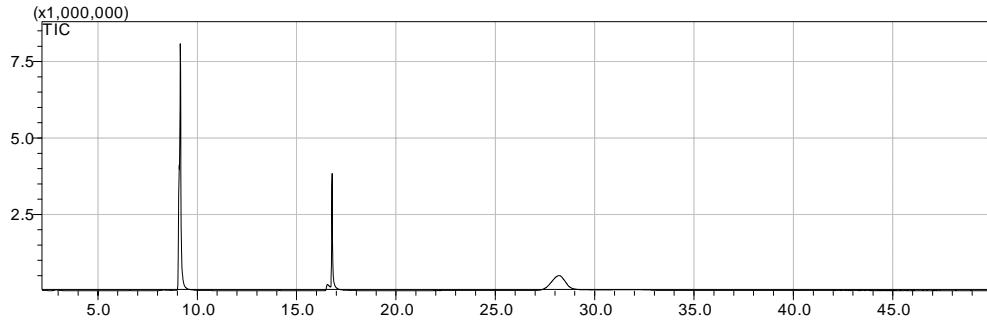
Şekil 3.40 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı)



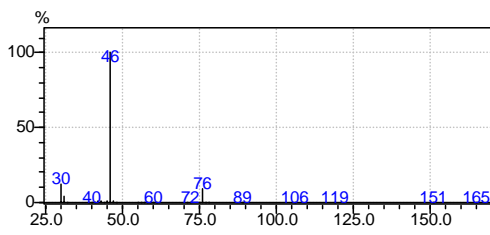
Şekil 3.41 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



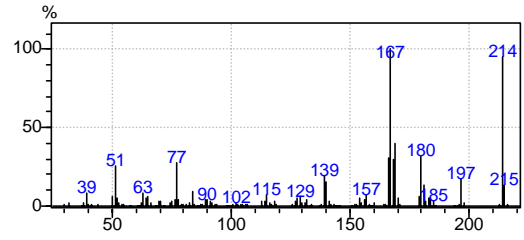
Şekil 3.42 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun THF ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 11 dk civarı, c = 16.5 dk civarı, d = 23.5 dk civarı)



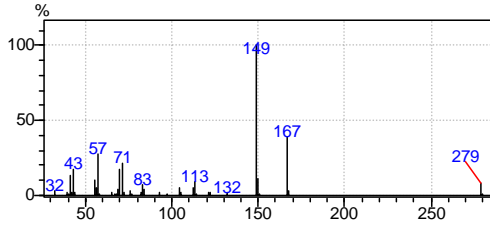
Şekil 3.43 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltisine ait kromatogram



a

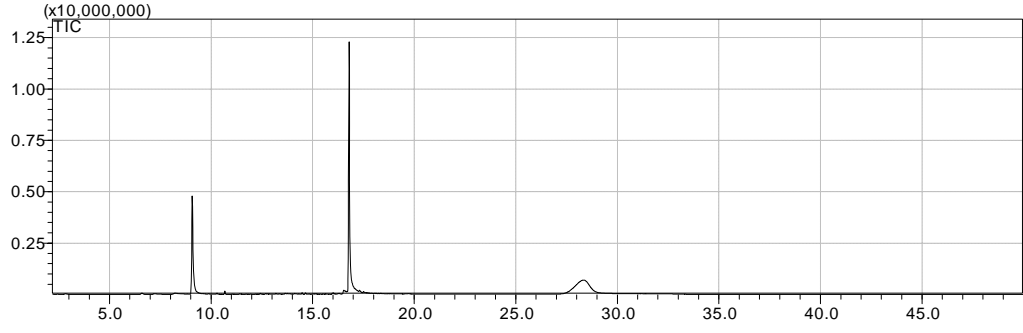


b

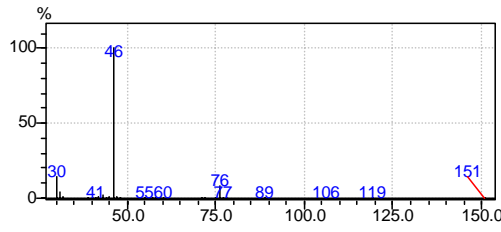


c

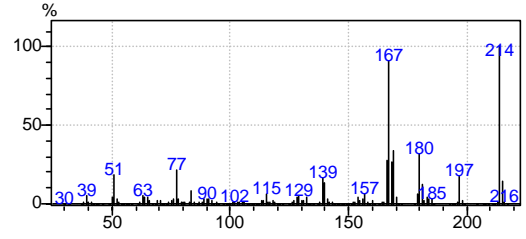
Şekil 3.44 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)



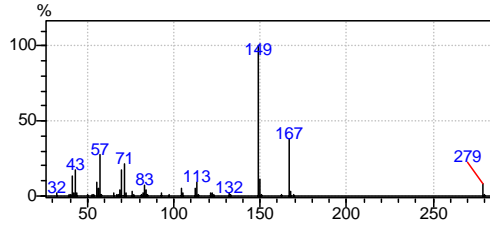
Şekil 3.45 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



a

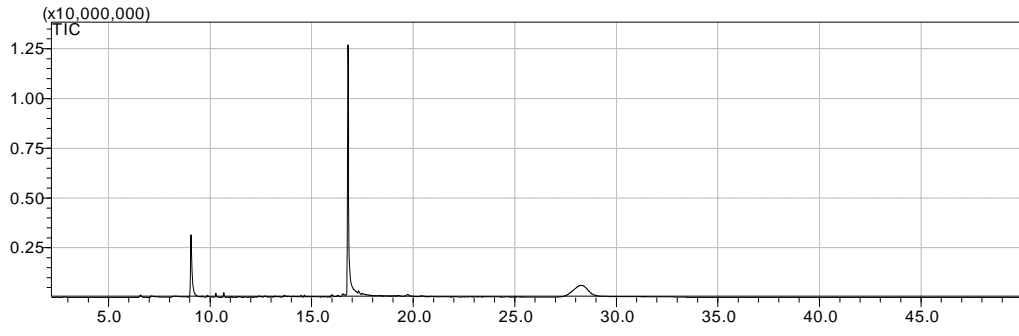


b

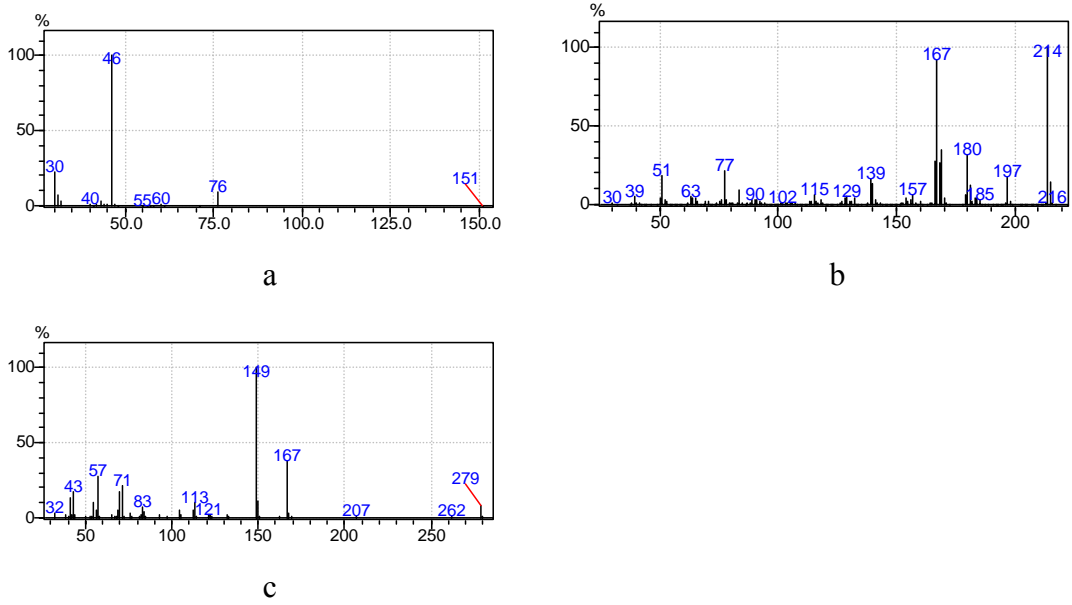


c

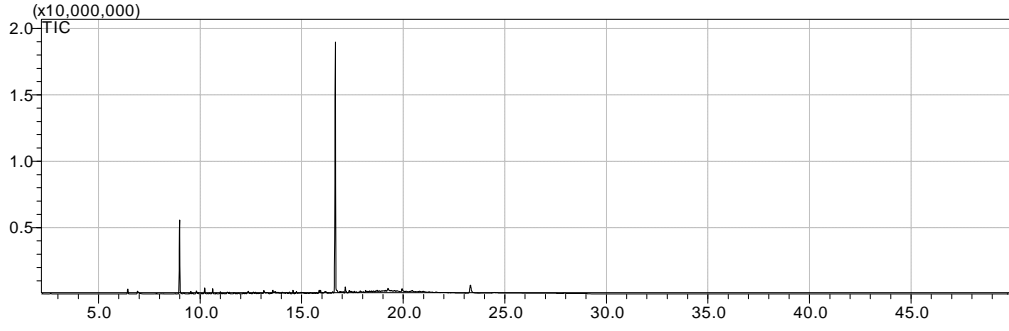
Şekil 3.46 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 2 mL standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)



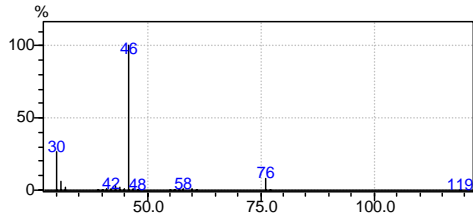
Şekil 3.47 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



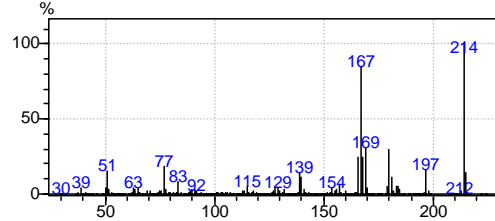
Şekil 3.48 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 3 mL standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)



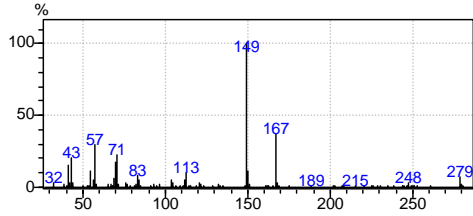
Şekil 3.49 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



a

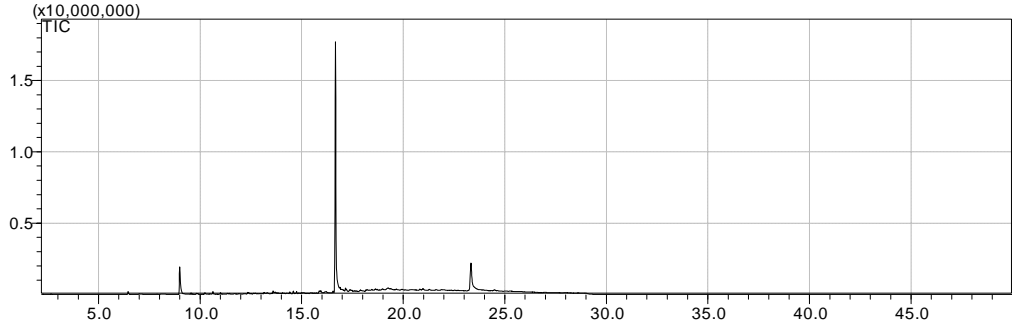


b

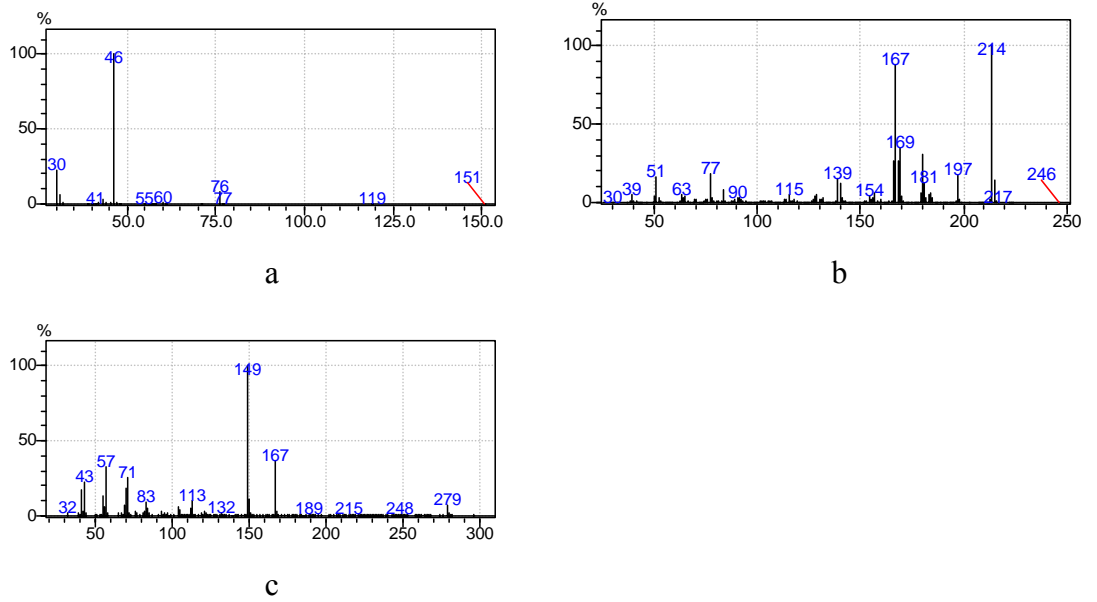


c

Şekil 3.50 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 4 mL standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı)



Şekil 3.51 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kromatogram



Şekil 3.52 GC-MS sistemiyle analiz edilen N3 kodlu barutun Aseton ile ıslatılıp 5 ml su ilavesiyle hazırlanan çözeltinin 2mL numune + 5 mL standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinden elde edilen kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı)

Çizelge 3.1 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde THF’de ıslatılmış barutlara ait hesaplamalar

Barutun Kodu	Ölçülen Konsantrasyon (ppm)	Eklene Stok Standart Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	1.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	1.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	2.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	2.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	3.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	3.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	4.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	4.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)
N1 THF 5 mL su	102.52	540	315.78	321.26	355.96	365.01	385.17	394.17	413.28	415.01
N1 THF 4 mL su	112.66	540	326.85	326.33	366.64	369.06	385.60	397.55	402.53	417.90
N2 THF 5 mL su	110.11	550	328.51	330.06	372.52	374.04	403.16	403.37	424.10	424.32
N2 THF 4 mL su	115.45	550	338.63	332.72	371.49	376.18	384.10	405.15	418.33	425.84
N3 THF 5 mL su	129.92	540	331.83	334.96	348.31	375.97	404.28	403.30	410.27	422.83
N3 THF 4 mL su	135.71	510	345.76	322.85	352.24	360.28	383.02	385.24	405.70	403.06
1 THF 5 mL su	132.72	520	314.03	326.36	383.94	365.09	370.60	390.91	422.68	409.35
1 THF 4 mL su	136.64	520	317.92	328.32	364.82	366.66	376.81	392.22	406.36	410.47
2 THF 5 mL su	121.11	510	334.15	315.56	349.08	354.44	373.98	380.37	368.44	398.89
2 THF 4 mL su	128.72	510	318.89	319.36	352.62	357.49	364.50	382.91	406.54	401.06

Çizelge 3.2 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde THF’de ıslatılmış barutlara ait % geri kazanım hesaplamaları

Barutun Kodu	% Geri Kazanım G1	% Geri Kazanım G2	% Geri Kazanım G3	% Geri Kazanım G4	% Geri Kazanım Ortalama
N1 THF 5 mL su	%98.30	%97.52	%97.72	%99.58	%98.28±0.93
N1 THF 4 mL su	%100.16	%99.59	%99.95	%96.32	%99.00±1.80
N2 THF 5 mL su	%99.53	%99.59	%99.95	%99.95	%99.76±0.23
N2 THF 4 mL su	%101.77	%98.75	%94.80	%98.24	%98.39±2.86
N3 THF 5 mL su	%99.06	%92.64	%100.24	%97.03	%97.24±3.34
N3 THF 4 mL su	%107.10	%97.77	%99.42	%100.66	%101.24±4.08
1 THF 5 mL su	%96.22	%105.16	%94.80	%103.26	%99.86±5.12
1 THF 4 mL su	%96.83	%99.50	%96.07	%99.00	%97.85±1.66
2 THF 5 mL su	%105.89	%98.49	%98.32	%92.37	%98.77±5.54
2 THF 4 mL su	%99.85	%98.64	%95.19	%101.37	%98.76±2.63

Çizelge 3.3 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Aseton'da ıslatılmış barutlara ait hesaplamalar

Barutun Kodu	Ölçülen Konsantrasyon (ppm)	Eklene Stok Standart Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	1.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	1.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	2.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	2.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	3.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	3.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	4.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	4.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)
N1 Aseton 5 mL su	99.11	520	309.01	309.99	351.88	351.99	371.34	379.99	398.63	399.99
N1 Aseton 4 mL su	102.08	520	318.75	311.04	357.56	352.83	379.53	380.69	398.58	400.59
N2 Aseton 5 mL su	94.42	540	314.72	317.21	345.78	361.77	375.96	391.47	408.54	412.69
N2 Aseton 4 mL su	95.05	540	309.06	317.53	362.03	362.02	379.05	391.68	412.74	412.87
N3 Aseton 5 mL su	122.46	510	312.19	316.23	351.80	354.98	358.63	380.82	375.38	399.27
N3 Aseton 4 mL su	135.59	510	320.08	322.80	353.01	360.24	378.45	385.20	402.70	403.03
1 Aseton 5 mL su	122.69	510	326.04	316.35	351.38	355.08	370.48	380.90	379.58	399.34
1 Aseton 4 mL su	110.52	510	304.23	310.26	334.58	350.21	351.47	376.84	387.38	395.86
2 Aseton 5 mL su	101.19	500	300.96	300.59	324.93	340.48	345.63	367.06	386.57	386.05
2 Aseton 4 mL su	113.97	500	292.61	306.98	334.08	345.59	369.86	371.32	383.43	389.70

Çizelge 3.4 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Aseton'da ıslatılmış barutlara ait % geri kazanım hesaplamaları

Barutun Kodu	% Geri Kazanım G1	% Geri Kazanım G2	% Geri Kazanım G3	% Geri Kazanım G4	% Geri Kazanım Ortalama
N1 Aseton 5 mL su	%99.68	%99.97	%97.72	%99.66	%99.26±1.04
N1 Aseton 4 mL su	%102.48	%101.34	%99.69	%99.50	%100.75±1.42
N2 Aseton 5 mL su	%99.22	%95.58	%96.04	%98.99	%97.46±1.91
N2 Aseton 4 mL su	%97.34	%100.00	%96.77	%99.97	%98.52±1.71
N3 Aseton 5 mL su	%98.72	%99.10	%94.17	%94.02	%96.50±2.78
N3 Aseton 4 mL su	%99.16	%97.99	%98.25	%99.92	%98.83±0.88
1 Aseton 5 mL su	%103.06	%98.96	%97.26	%95.05	%98.58±3.39
1 Aseton 4 mL su	%98.06	%95.54	%93.27	%97.86	%96.18±2.25
2 Aseton 5 mL su	%100.12	%95.44	%94.16	%100.39	%97.53±3.19
2 Aseton 4 mL su	%95.32	%96.67	%99.61	%98.39	%97.50±1.89

3.3.3 Kloroform ile ekstrakte edilerek hazırlanan çözeltiler ile yapılan çalışmalar

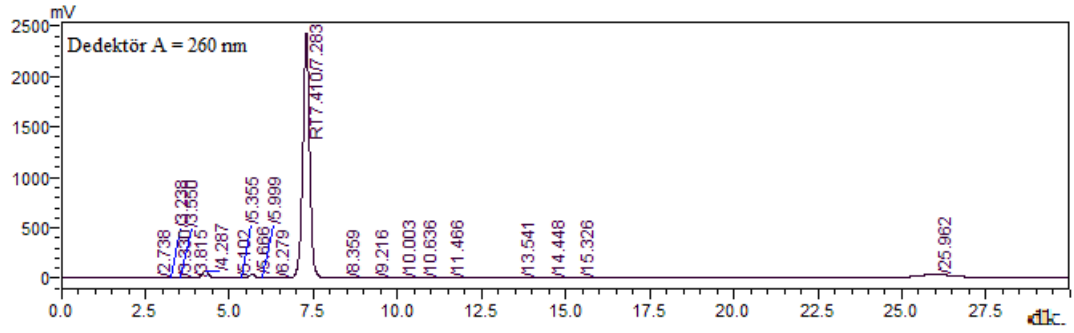
1 gram civarı tartılan 5 barut örneği sokslet cihazı yardımıyla ekstrakte edildi. Ele geçen çözeltiler 100 mL'ye seyreltildi ve benzer şekilde HPLC cihazında ve GC-MS sisteminde analiz edildi ancak HPLC cihazında yapılan analizlerde baseline da yürütücü fazdaki %15'lik suyun kloroformlu çözeltiyle ayrı fazlar oluşturduğu için ortaya çıktığı düşünülen fazlaca dalgalanma gözlemlendiğinden numune çözeltisinden kloroform kuruluğa kadar ısıtılarak buharlaştırıp asetoneitrille yeniden aynı hacime çözüldü. Sağlıklı bir karşılaştırma için kloroformla ekstraktıyla elde edilen çözeltinin GC-MS analizlerinden de vazgeçilip kloroformun uzaklaştırılıp asetoneitrille yeniden çözülmüş olan çözeltilerle analize devam edildi. Bu yöntemle ele geçen analiz sonuçlarında ise barut içerisindeki 2-NDPA miktarı bulunması beklenen miktarda olduğu saptandı. Geri kazanım için benzer şekilde 500 ppm civarı hazırlanan standarttan iç standart ilavesi yöntemiyle ; 10 ml numune + 10 ml 500 ppm standart (G1), 5 ml numune + 15 ml 500 ppm standart (G2), 10 ml numune + 5 ml 500 ppm standart (G3), 7 ml numune + 13 ml 500 ppm standart (G4) çözeltileri hazırlandı. HPLC ile elde edilen deneysel olarak elde edilen ve kuramsal olarak hesaplanan konsantrasyonlar aşağıdaki çizelgede karşılaştırıldı. Benzer sonuçlar ele geçtiğinden kloroformla ekstrakte edilmiş ve kloroformu buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözümlenerek hazırlanan çözeltilere ait HPLC kromatogramlarının bütünü yerine N2 kodlu baruta ait olanları aşağıda verilmiştir. GC-MS sistemi ile yapılan analizlerde moleküler pikler ve parçalanma ürünleri gözlenmişse de kantitatif bir analiz başılamamıştır, elde edilen kromatogramların 1 kodlu baruta ait olanların bir kısmı aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

Çizelge 3.5 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Kloroformla ekstrakte edilen barutun kloroformunun buharlaştırılıp asetonitrille yeniden çözülerek hazırlanan çözeltilere ait hesaplamalar

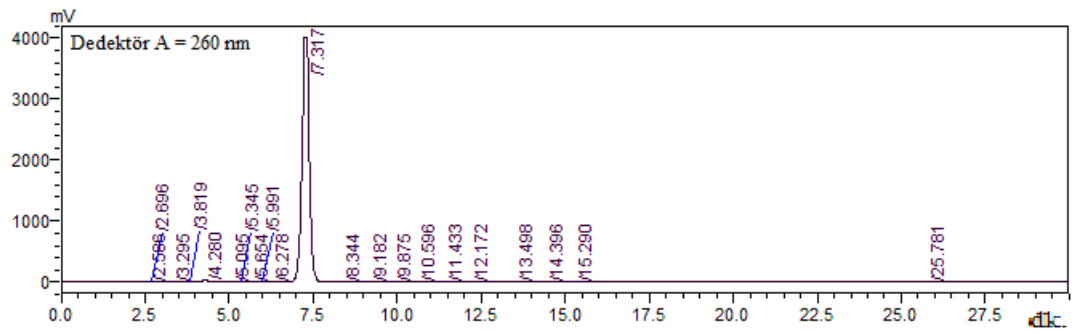
Barutun Kodu	Ölçülen Konsantrasyon (ppm)	Eklene Stok Standart Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	1.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	1.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	2.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	2.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	3.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	3.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)	4.Geri Kazanım Deneysel (ppm)	4.Geri Kazanım Kuramsal (ppm)
N1 Klf Eks+MeCN	180.56	500	341.91	340.28	403.38	420.14	280.37	287.04	383.64	388.20
N2 Klf Eks+MeCN	194.39	500	345.73	347.19	418.10	423.60	309.70	296.26	388.24	393.04
N3 Klf Eks+MeCN	178.05	500	328.21	339.02	381.15	419.51	283.46	285.37	374.36	387.32
1 Klf Eks+MeCN	196.14	500	330.79	348.07	395.77	424.04	281.55	297.43	386.46	393.65
2 Klf Eks+MeCN	199.76	500	333.28	349.88	387.43	424.94	296.00	299.84	375.50	394.92

Çizelge 3.6 HPLC yardımıyla yapılan analizlerde Kloroformla ekstrakte edilen barutun kloroformunun buharlaştırılıp asetonitrille yeniden çözülerek hazırlanan çözeltilere ait % geri kazanım hesaplamaları

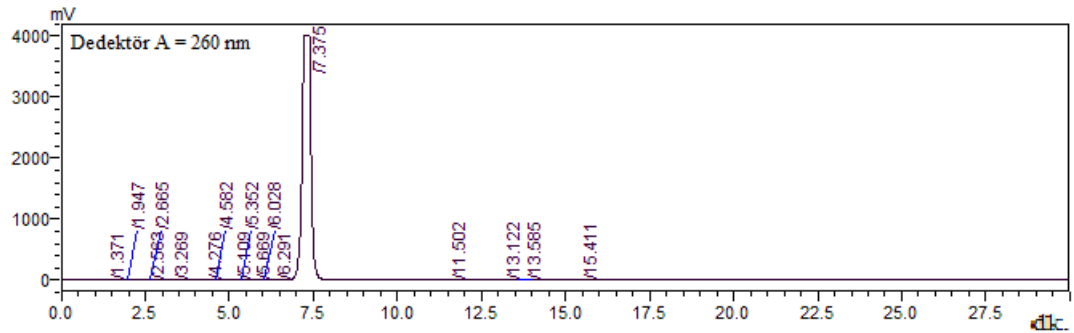
Barutun Kodu	% Geri Kazanım G1	% Geri Kazanım G2	% Geri Kazanım G3	% Geri Kazanım G4	% Geri Kazanım Ortalama
N1 Klf Eks+MeCN	%100.48	%96.01	%97.68	%98.83	%98.25±1.88
N2 Klf Eks+MeCN	%99.58	%96.65	%104.54	%98.77	%99.88±3.34
N3 Klf Eks+MeCN	%96.81	%90.86	%99.33	%96.65	%95.91±3.58
1 Klf Eks+MeCN	%95.03	%93.33	%94.66	%98.17	%95.30±2.05
2 Klf Eks+MeCN	%95.26	%91.17	%98.72	%95.08	%95.06±3.09



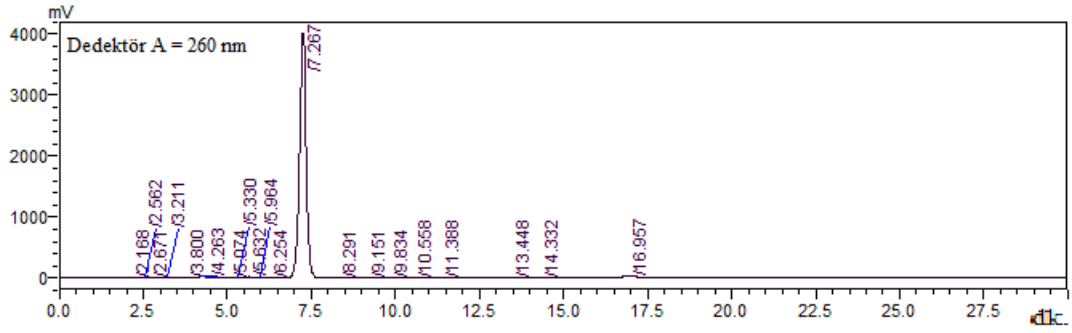
Şekil 3.53 HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kromatogramı



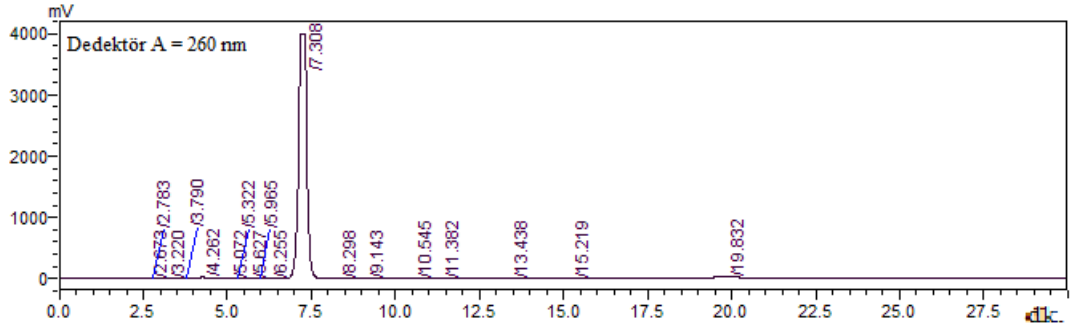
Şekil 3.54 HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiye hazırlanan 10 ml numune + 10 ml 500 ppm standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı



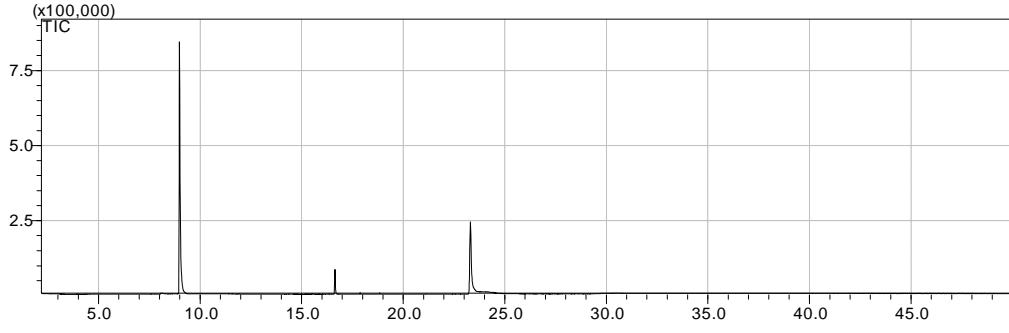
Şekil 3.55 HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiye hazırlanan 5 ml numune + 15 ml 500 ppm standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı



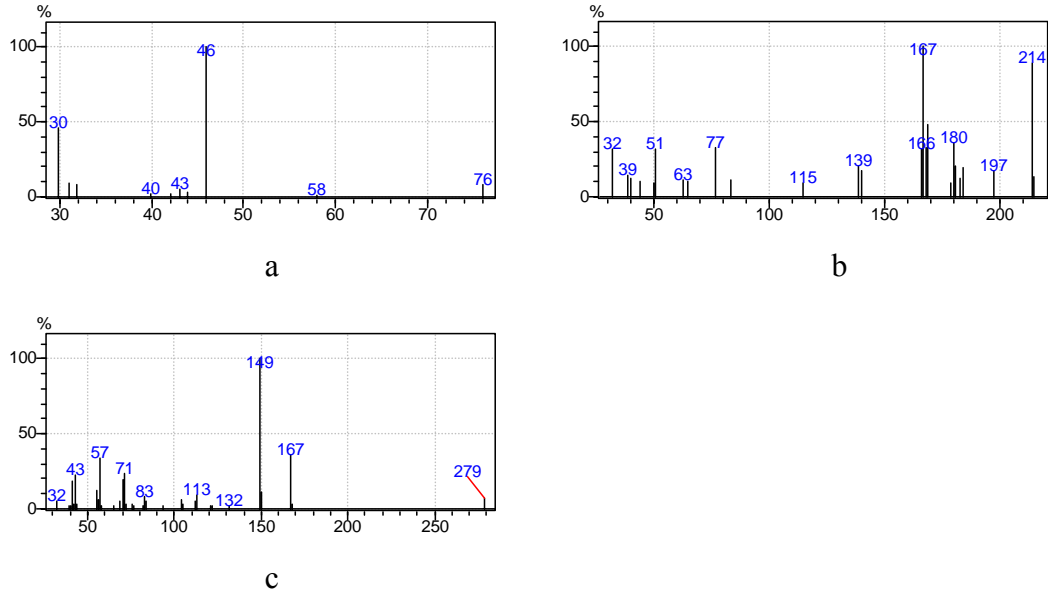
Şekil 3.56 HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan 10 ml numune + 5 ml 500 ppm standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı



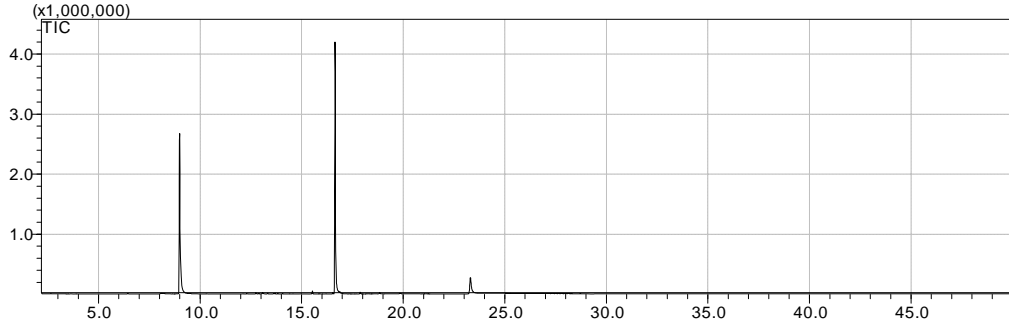
Şekil 3.57 HPLC cihazında analiz edilen N2 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiyle hazırlanan 7 ml numune + 13 ml 500 ppm standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı



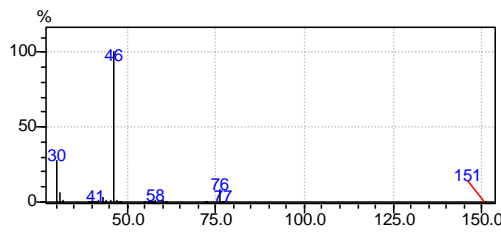
Şekil 3.58 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kromatogramı



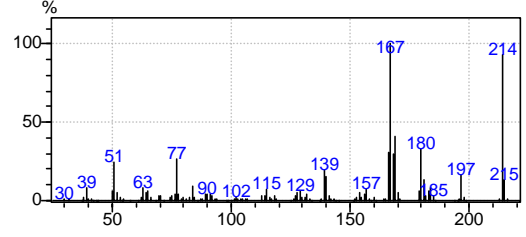
Şekil 3.59 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı)



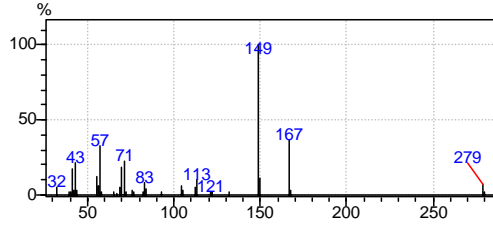
Şekil 3.60 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 10 ml numune + 10 ml 500 ppm standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromatogramı



a

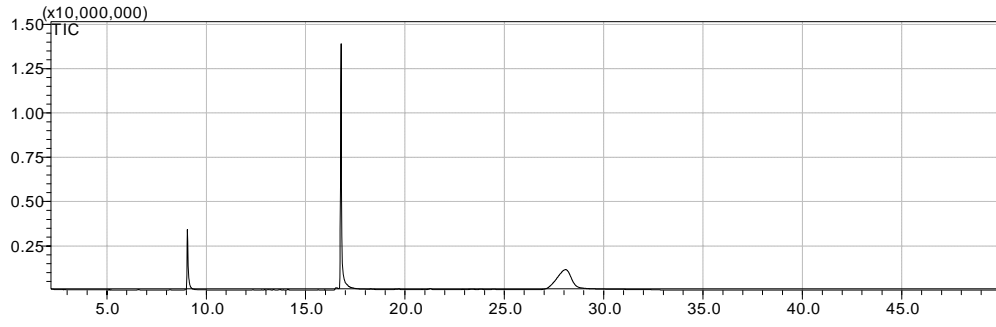


b

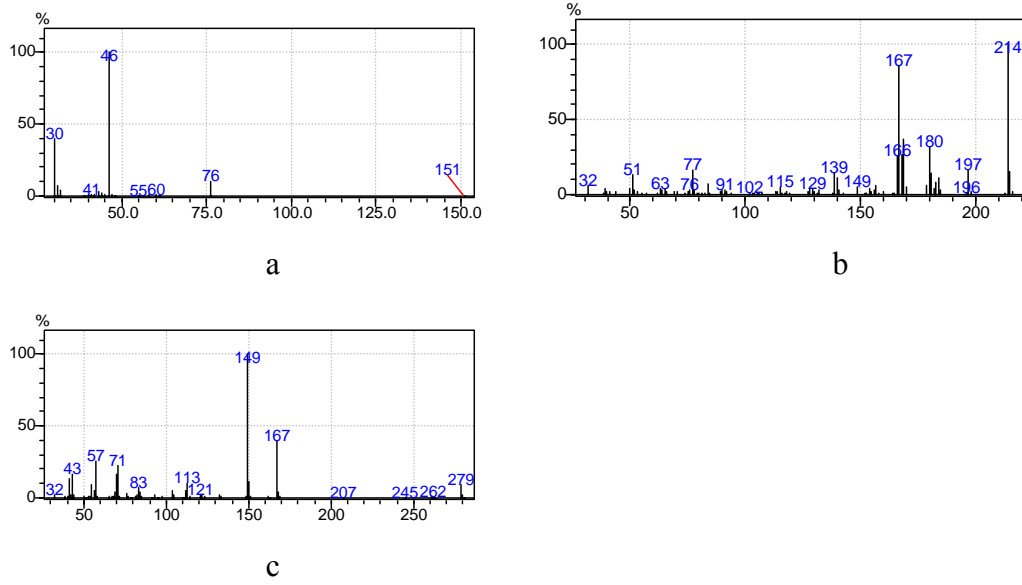


c

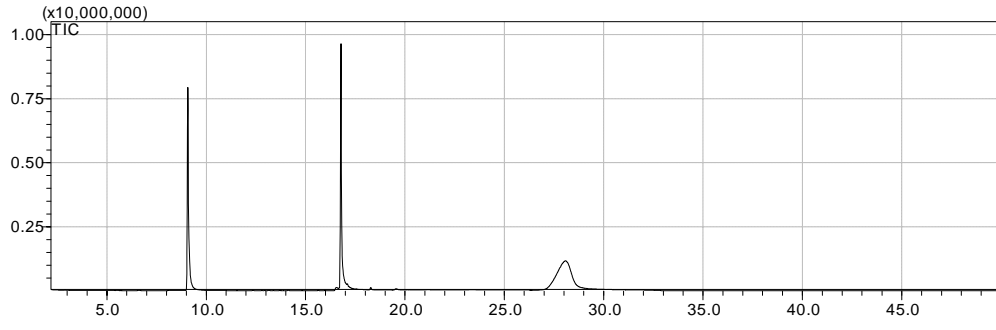
Şekil 3.61 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 10 ml numune + 10 ml 500 ppm standart (G1) kodlu geri kazanım çözeltisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 23.5 dk civarı)



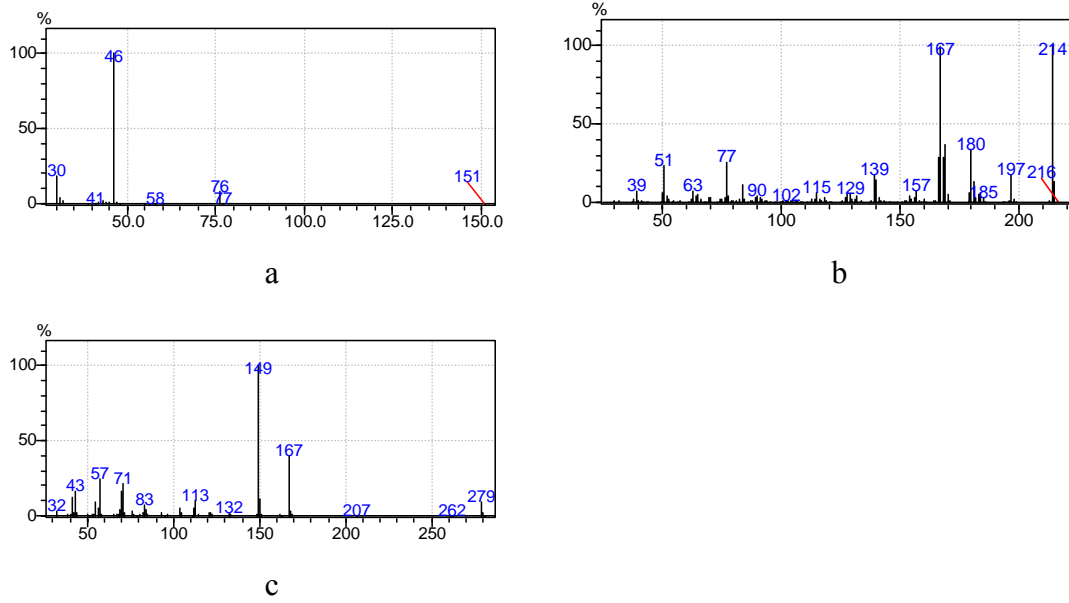
Şekil 3.62 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 5 ml numune + 15 ml 500 ppm standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromotogramı



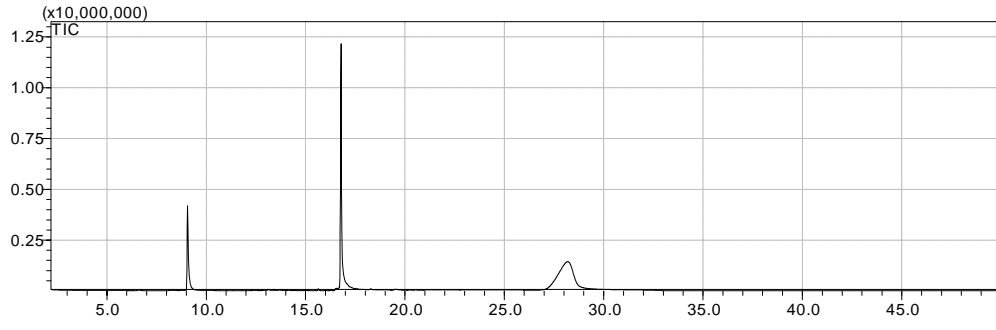
Şekil 3.63 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 5 ml numune + 15 ml 500 ppm standart (G2) kodlu geri kazanım çözeltisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)



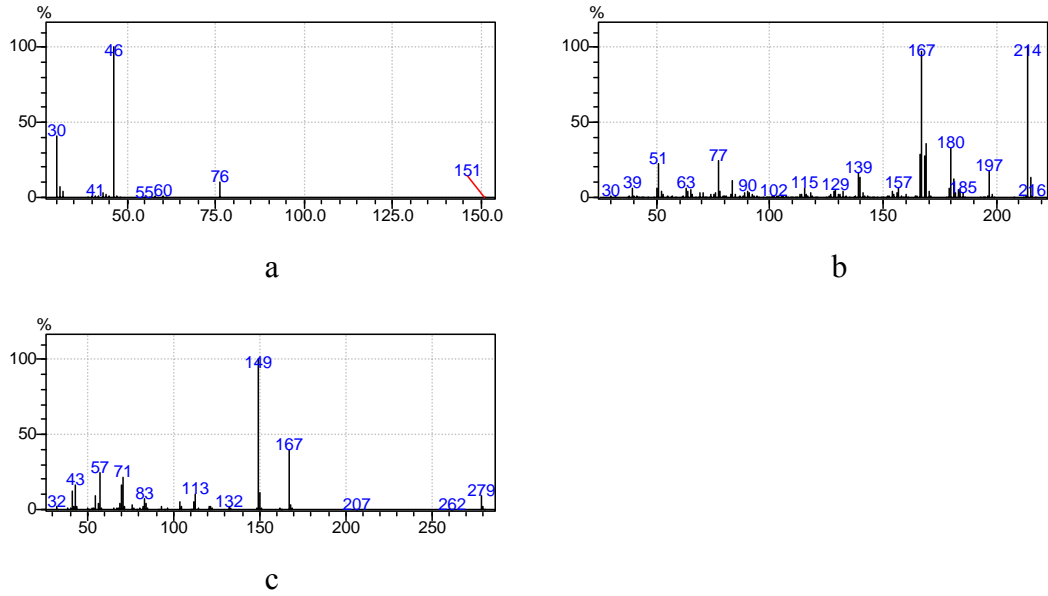
Şekil 3.64 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiliden hazırlanan 10 ml numune + 5 ml 500 ppm standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltilisinin kromatogramı



Şekil 3.65 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiliden hazırlanan 10 ml numune + 5 ml 500 ppm standart (G3) kodlu geri kazanım çözeltilisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)



Şekil 3.66 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 7 ml numune + 13 ml 500 ppm standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinin kromotogramı



Şekil 3.67 GC-MS sistemiyle analiz edilen 1 kodlu barutun Kloroform ekstraktından kloroformun buharlaştırılıp MeCN ile yeniden çözülmesiyle elde edilen çözeltiden hazırlanan 7 ml numune + 13 ml 500 ppm standart (G4) kodlu geri kazanım çözeltisinin kütle spektrumları (a = 9 dk civarı, b = 16.5 dk civarı, c = 28.5 dk civarı)

4. YORUMLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması propellant adını verdiğimiz sevk maddeleri içinde bulunan koruyucu maddenin kromatografik analizinde iyileştirmeye yönelik bir çalışma olarak tasarlanmış ve bu doğrultuda gerçekleştirmiş bir deneysel çalışmadır. Çalışma konusunun ortaya çıkmasına sebep olan olaylardan bir tanesi Türkiyede barut ve sevk maddesi üreten tek kurum olan Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumunun (MKE) daha önce bölümümüze bu amaçla yaptığı başvurulardır. Literatürde bu konuda bir makaleye rastlanmamıştır ve MKE yetkililerinin önerdiği klasik standart yöntem barut örneğinin aseton içinde çözülmesi ve bu çözeltiye %25-40 oranında su eklenerek nitroselülozların çöktürülmesi ve süzülen çözeltinin HPLC ile analizine dayanmaktadır. 1995 yılında güncellendiği iddia edilen bu yöntemin bir kimyacı gözüyle bazı eksikleri vardır. Bu eksiklikleri düşünsel olarak aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

1- Üretilen her nitroselüloz polimeri aynı özellikte olmayabilir, bu sebepten nitroselülozları çöktürmek amaçlı olarak eklenen su her defasında değişeceği için ve sabit olmayan bu su oranının HPLC analizinin tekrarlanabilirliğini etkileyeceği muhakkaktır. Gerçi taşıyıcı fazın içerdiği su miktarı artırılarak bu sorun giderilebilir ama deneysel çalışmada su oranından analizin etkilendiği görülmüştür.

2-Su ilavesi ile çöken nitroselüloz ince dağılan bir çökelek olup çok iyi süzülmez ise HPLC kolonlarını şiddetle tıkayabilir.

3- Nitroselüloz polimer molekül olduğundan çökme esnasında bir miktar koruyucu maddeyi adsorbe edebilir, zaten karışımda az olan koruyucunun analizinin hatalı olmasına sebep olabilir.

4- Su ilavesi ile lokal olarak bir miktar koruyucu çökebilir ve analizde beklenenin altında sonuç alınabilir (bu en sık rastladığımız durumdur).

Bu mahsurları gidermek amacıyla en sık kullanılan koruyucu olan 2NDPA yı bolca çözebilen ve nitroselülozu az çözen bir çözücü arayışına girmiş ve kloroformun (CHCl_3) bu amaç için uygun olduğunu basit kalitatif deneylerle kanıtlayarak tez metni içinde belirtilen çalışma gerçekleştirilmiştir. Klasik yöntem ile elde edilen aseton:su

karışımı başlangıçta direkt taşıyıcı faza enjekte edilmiş ama tekrarlanamayan sonuçlar alındığı için tez metnine eklenmemiştir. Bunun nedeni muhtemelen yukarıda belirtilen 4. Maddedir.

Bu çalışmada GCMS kullanılmasının esas nedeni GCMS ile de bu analizin gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğinin belirlenmesidir ancak GCMS ile kantitatif sonuçlar tekrarlanabilir olmamış o yüzden GCMS çıktılarının kalitatif sonuçları yorumlarımızda etkili olduğu için buraya eklenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmaya iki grup olarak bakılabilir; birinci grup klasik yöntemin tekrarıdır, aseton ve tetrahidrofuran kullanılarak barut örnekleri çözülmüş , bu çözeltiler süzildükten sonra %9, % 17, %23, %33 oranında (hacimce) su eklenerek nitroselülozlar çöktürülmüştür ve HPLC ve GCMS kolonlarına verilmiştir.

İkinci grup çalışma ise barut örneklerinin CHCl_3 ile muamelesi sonucunda elde edilen çözeltilerin kromatografik analizidir. Bu amaçla barut örnekleri Sokshilet ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve çözücünün 10 kez döngüsü yapıldıktan sonra alınan çözelti yine hidrotermal şartlarda buharlaştırılmış ve MeCN içinde çözümlenerek HPLC ve GCMS kolonlarına verilmiştir. Burada akla, neden direkt CHCl_3 çözeltilisinin direkt kolona verilmediği sorusu gelebilir. CHCl_3 taşıyıcı fazda olamadığı için enjekte edildiğinde büyük bir dalgalanma ve pik oluşturduğundan analiz gidişini etkilememesi için buharlaştırılmış ve MeCN'deki çözeltisi kullanılmıştır. Bu çalışmada sonradan gördüğümüz tek eksik Sokshilet cihazlarında neden MeCN ile ekstraksiyon yapılmadığıdır. Tetrahidrofuran ve asetonun barut içindeki pek çok maddeyi hatta polimerik nitroselülozları çözdüğünü biliyoruz, CHCl_3 nitroselülozları çözmemektedir (Perry Handbook, 1999). Ama MeCN eğer ekstraksiyonda kullanılsa idi sonuç nasıl olurdu ? Bu durum bu çalışmada araştırılmamıştır.

CHCl_3 ekstraksiyonunun daha uygun ve verimli olduğu GCMS çıktılarında görülmektedir, şekil 3.33 - 3.52 ve şekil 3.58 - 3.67 arasındaki GC ve MS sonuçlarına bakılırsa klasik yöntemle ekstrakte edilen karışımların daha kalabalık, CHCl_3 ile ekstrakte edilen karışımlarda ise sadece 2 veya 3 bileşen olduğu ve bunlardan bir tanesinin 2NDPA olduğu görülebilir , 16.5 dakikada gelen GC piki 2NDPA ya aittir,

moleküler pik 214 m/z oranında net olarak gözlenmektedir. THF ile çözülen barutlarda GC den görüldüğü gibi 4 yada 5 bileşen çıkmaktadır, aseton ve CHCl_3 ekstraktında ise 3 bileşen kolondan çıkmakta olup bunlardan birincisi 9.5 dakikada gelen ve m/z oranı 46 olan temel piktir, bu pik NO_2^+ iyonuna aittir, THF içeren çözeltilerde gözlenen ve 11.5 dakikada gözlenen GC piki muhtemelen kolonda 2NDPA parçalanmasından doğan fraksiyonlara aittir veya barut içine eklenen bir başka bileşene aittir. Bu pikin MS açılımında m/z=200 ,205 ve 220 gözlenen en yüksek piklerdir. 16.5 dakikada gözlenen pik 2NDPA'ya aittir. Burada m/z=214 te moleküler pik gözlenmekte ve 167 de gözlenen ise 2NDPA molekülünden bir NO_2 radikali ayrılmasıyla ortaya çıkan küttedir. 23.5 dakikada gözlenen pikin MS dağılımı tam olarak açıklanmış değildir, burada tüm MS spektrumlarında ortaya çıkan ve m/z=279 da gözlenen pik tam olarak açıklanamamıştır. Muhtemelen barut içine konan HMX gibi eser bir maddeye aittir diye düşünüyoruz. Bunun dışında 149 ve 167 de gözlenen pikler açıklanabilir ama 279 açıklanamamıştır. Bu yeni jenerasyon propellantlarda genellikle ana bileşenler nitroselüloz ile karıştırılmış TNG (%12-15arası) ve çok az diğer patlayıcılarıdır, % 5'i geçmemek koşuluyla bazı metal oksitleride karışıma eklenir. Bu sonuncu pik 23.5 dakikada kolondan çıktığına göre 2-NDPA dan daha ağır bir molekül veya moleküller grubuna işaret etmektedir, ancak TNT, RDX, HMX, PETN, Tetrit, Pikrik asit gibi akla gelen tüm patlayıcıların moleküler piki 279 değildir ve parçalanacak fraksiyonları bile 279 gibi bir kütledeyi işaret etmemektedir. Bu fraksiyon için 149 ve 167 m/z değerine gözlenen iki kütle değeri bir olasılık olarak GC kolonundan geçerken 2-NDPA nın bozunma ürünü olabileceğini düşündürüyor, çünkü 2-NDPA nın bozunma ürünlerinden bir tanesi 167 , diğer bir tanesi 149 kütle değerini vermektedir. 16.5 dakikadaki GC fraksiyonunun 2NDPA ya ait olduğu apaçık ortadadır çünkü geri kazanım çözeltileri cihaza verildiğinde dikkat edilirse 11.5 dakikada gözlenen pikin şiddeti artmaktadır.

Asetonda çözülmüş olan barut örneklerinin GCMS çıktılarında kolondan çıkan bileşenlerin üç tane olduğu ve bunun hemen hemen CHCl_3 ekstraktı ile aynı olduğu bu bileşenlerin MS spektrumlarının da yaklaşık aynı olduğu seçilebilir. Burada asetonda çözülmüş olan barutlarda eksik olan koruyucunun yani 2NDPA nın beklenenden düşük bulunmasıdır. Zenon barutu adını verdiğimiz bu tür barutlarda koruyucu barutu özellikle ışık ve rutubetten korumak amacıyla karışıma eklenir ve yaklaşık % 1.8-2.2 arasında barut karışımına homojen bir şekilde karıştırılır. Asetonda çözülerek daha nitro

selülozların çöktürülebilmesi için sonra su ekleyerek yapılan işlemde muhtemelen 2-NDPA kaybı olabilmektedir. Dikkat edilirse THF ve asetonda çözülerek hazırlanan çözeltilerin HPLC'deki analizlerinde bulunan değerler beklenenin neredeyse yarısıdır. Yöntemin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla standart eklenmesi yöntemine başvurulmuş ve hemen hemen beklenen geri kazanım değerleri bulunmuştur. Ortamda bir matriks etkisi yoktur veya yok denecek kadar küçük ve ihmal edilebilir düzeydedir. CHCl_3 ekstraktı sonuçlarında ise bulunanlar daha gerçeğe yakındır, %1.8-%2.0 civarında çıkması gereken değerler hemen hemen o civarda bulunmaktadır, barut bir parça beklediğinden dolayı belki biraz ilk haline göre azalma olmuş olabilir. Bu yöntemlede bulunan değerlere standart eklendiği zaman ortalama 96.88 ± 3.20 geri kazanım olduğu bulunmuştur. Bu sebepten dolayı CHCl_3 ile ekstraksiyon ve devamında HPLC yöntemini kullanmak daha doğru sonuç vermektedir sonucuna varılabilir. Burada klasik ve CHCl_3 ekstraksiyon yöntemlerini karşılaştırmak için bir istatistik yapmaya gerek görmedik çünkü iki yöntem ile elde edilen sonuçlar arasındaki farkın anlamlı olduğu apaçık görülüyor, klasik yöntem ile bulunan sonuçlar beklenenin yarısından biraz fazladır, bu çözeltilere standart eklendiğinde beklenen artışlar cihazda okunduğuna göre HPLC'nin ayırımında ve kantitatifliğinde problem yoktur, bize göre problem örneğin HPLC cihazına hazırlanması sırasında analitin tamamen çözeltiliye alınamamasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada sonradan aklımıza gelen ancak yapamadığımız ve yüksek lisans çalışma süremizin tamamlanmasından dolayı deneysel olarak buraya ekleyemediğimiz bir husus, Sokshilet ekstraksiyonunun direkt MeCN ile yapılmasıdır, bu konuda başarılı olur diye mutlak bir iddia ortaya atılamaz çünkü CHCl_3 ekstraksiyonunu başarısı nitro selülozları çözmemesinden kaynaklanır, CHCl_3 nitro selüloz polimer ve oligomerlerini çözmediği için daha küçük molekülleri örneğin TNG, TNT, 2-NDPA gibi molekülleri seçimli olarak çözdüğünden dolayı analiz daha başarılı olmaktadır. MeCN karşılaştırıldığında CHCl_3 'e oranla daha polar bir maddedir, Synder polarite değerleri MeCN için 6.1, CHCl_3 için 4.3 olarak verilmektedir (Skoog, 2001). Eğer MeCN nitro selüloz polimerlerini çözüyorsa bu işlemin zaten bir anlamı kalmaz.

Öte yandan bu analizin sadece GCMS ile yapılabilirliği konusunda bir parça deneysel çalışma yapılmış ancak bir başarı yakalanmamıştır, GCMS kapiler kolonuna standart

2-NDPA çözeltileri verildiğinde 16.5. dakikada gelen pikin şiddetinde artış görülmüş ama bu artış tam kantitatif olmamıştır, bu sebepten bu çalışmaya bu deneylerin sonuçları eklenmemiştir. Ancak bu durum kolon koşulları düşünüldüğünde normal sayılabilir çünkü deneysel kısımda verilen kolon koşullarına bakarsanız sıcaklığın 100°C tan 10 dakika içinde 240 °C'a yükseldiği görülecektir, bu sıcaklıklarda TNT gibi ikincil patlayıcıların moleküler kalacağı zaten beklenemez, bunlara oranla biraz daha kararlı olan 2-NDPA nın moleküler piki gözlenebilir ve nitekim gözlenmektedir ancak moleküllerin bir kısmı bu sıcaklıkta parçalandıklarından ve bu parçalanmanın kantitatif olup olmadığı bilinmediğinden en azından bu kolon şartlarında kantitatif çalışma mümkün olmamıştır diyebiliriz. Belki kolon sıcaklığını ve program sıcaklığını daha düşük tutarak ancak daha uzun analiz sürelerinde belki 2-NDPA'nın GCMS ile kantitatif analizi mümkün olabilecektir, buraya kadar olan tecrübelerimiz en iyi analizin HPLC ile olduğunu gösteriyor.

KAYNAKLAR

Akhavan, J. 2004. The Chemistry Of Explosives Second Edition. Rsc Paperbacks. Department of Environmental and Ordnance Systems Cranfield University Royal Military College of Science Swindon. 168. 1-47

Anonim. 2010a. Web sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Patlayıcı>, Erişim tarihi : 20.06.2010.

Anonim. 2010b. Web sitesi : <http://www.genbilim.com/index>, Erişim Tarihi : 12.06.2010.

Anonymous. 2010a. Web Sitesi: <http://www.wiley-vch.de/vch/journals/2002/press>, Erişim Tarihi: 18/06/2010.

Anonim.2010c. Web sitesi : <http://www.geocities.com/mdonmez1/Bombadeneme2.doc> Erişim Tarihi : 20.06.2010.

Anonymous. 2010b. Web sitesi : http://en.wikipedia.org/wiki/Texas_City_Disaster, Erişim Tarihi : 20.06.2010.

Anonim. 2010d. Web sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Trinitrotoluen>, Erişim tarihi : 20.06.2010.

Anonymous. 2010c. Web sitesi : <http://en.wikipedia.org/wiki/Amatol> Erişim Tarihi : 20.06.2010.

Anonim. 2010e. Web sitesi: <http://www.uludagsozluk.com/k/a3/>, Erişim Tarihi : 20.06.2010.

Anonim. 2010f. Web sitesi : <http://www.nuveforum.net/875-kriminoloji/23031-patlayici-maddeler-kriminalistik/>, Erişim tarihi: 22.06.2010.

- Anonim. 2010g. Web sitesi : <http://www.analitik.hacettepe.edu.tr/Demolar/kromatografi.pdf>, Erişim Tarihi : 09.06.2010.
- Anonim.2010h. Web sitesi : www.kimyasanal.net/yukle/kromatografi.doc, Erişim Tarihi : 22.06.2010.
- Anonim. 2010i. Web sitesi: http://sci.ege.edu.tr/~eubio/yaz_okulu/hplc.htm, Erişim Tarihi: 23.06.2010.
- Anonymous. 2010d. Propellant Stabilizer & Degradation Information.2010 Web sitesi : <http://www.dtic.mil/dticasd/sbir/sbir031/n154.doc>, Erişim Tarihi 07.04.2010.
- Beveridge A. 1998, Forensic Investigation of Explosions. CRC Press. 561. 231-246, 283-286.
- Biberoğlu G. 2003. Kütle Spektrometresi ve Tıp Alanında Kullanımı, T Klin Tıp Bilimleri, (23); 491-498.
- DeAtley W. W. 2002. Spectrophotometric Determination of Diphenylamine, 2- Nitro diphenylamine, and 4- Nitrodiphenylamine by Oxidation with Ferric Iron, Analytical Chemistry 42 ; 6.
- Doall, O.J. and Juhasz A. A. 1976. Determination of 2-Nitrodiphenylamine in a Composite Modified Double-Base Propellant by High Performance Liquid Chromatography. National Research Council of Canada and the University of Alberta.
- Fickett, W. 1985. Detonation in Miniature, The Mathematics of Combustion, 133-181, Philadelphia.
- Hofmann, U. und Rüdorff, W. 1966. Anorganische Chemie, 35, Sohn, Braunschweig.

- Jelisavac Lj. and Filipovic M. 2002. Determination of Diphenylamine and its Mono-Derivatives in Single-Base Gun Propellants During Aging by High Performance Liquid Chromatography, *Chromatographia*. (55); 239-241.
- Laza, D. Bart N., Kinder, J. D., Mesmaeker, A. K., ve Moucheron, C. 2007. Development of a Quantitative LC-MSMS Method for the Analysis of Common Propellant Powder Stabilizers in Gunshot Residue, *J Forensic Sci.* 52;4.
- Moniruzzaman, M. and Bellerby J.M. 2008. Use of UV-visible spectroscopy to monitor nitrocellulose degradation in thin films, *Polymer Degradation and Stability* 93 1067-1072.
- Oehrle, S. A. 1998. Analysis of Stabilizer Degradation Products in Propellants Using HPLC and Photodiode Array (PDA) Detection, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (22); 56-60.
- Orhun, F. 1968. Gaz Kromatografisi Taşıyıcı Gazın Akış Hızının Tesirleri Üzerinde Tecrübi Araştırmalar ve Methodun Türkiyede'ki Bazı Tabii Gazların Hidrokarbon Analizlerine Tatbiki. Maden Teknik Arama Enstitüsü. Web sitesi : http://www.mta.gov.tr/mta_web/kutuphane/mtadergi/70_10.pdf Erişim Tarihi : 01.06.2010.
- Omar, D. J. and Juhasz, A. A. 1976. Determination of 2-Nitrodiphenylamine in a Composite Modified Double-Base Propellant by High Performance Liquid Chromatography, Ballistic Research Laboratories, Aberdeen Proving Ground, Md. 21005.
- McGraw-Hill Company, 1999. Perry Handbook, Physically Properties of Organic Compounds, Table 2.2.

Singh, G., Baranwal, B.P., Kapoor, I.P.S., Kumar, D., Singh, C.P. and Fröhlich, R. 2008. Some transition metal nitrate complexes with hexamethylenetetramine. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 91(3);971-977.

Skoog, Hooller, Nieman.1998, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 743.

Smith, P.D. and Hetherington, J.G. 1994, *Blast and Ballistic Loading of Structures*. Butterworth and Heinemann Ltd. Oxford.

Trowel, J. M. and Philpot, M. C. 1969. Gas Chromatographic Determination of Plasticizers and Stabilizers in Composite Modified Double-Base Propellants, *Analytical Chemistry* 41;1.

West, C., Baron, G. and Minet, J. J. 2006. Detection of gunpowder stabilizers with ion mobility spectrometry, *Elsevier Forensic Science International* (166);91–101.

Özgeçmiş

Adı : Abdullah

Soyadı : YÜCEL

Doğum Yeri, Tarihi : Ordu 1984

Eğitim :

Lise : Fatih Sultan Mehmet Lisesi (YDA)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü
Analitik Kimya Anabilim Dalı