T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN VE DUYARLI NİTRO-ENERJETİK MATERYALLERİN NANOPARÇACIK ESASLI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

Kader CAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşem ARDA

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya, Doktora Programı

Aralık, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Kader CAN tarafından, **Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK ve Prof. Dr. Ayşem ARDA** danışmanlığında hazırlanan **"DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN VE DUYARLI NİTRO-ENERJETİK MATERYALLERİN NANOPARÇACIK ESASLI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİNİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **23/12/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. F. Jülide HIZAL YÜCESOY Yalova Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Erol ERÇAĞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Dilek ÖZYURT İstanbul Üniversitesi Deniz ve İçsu Kaynakları Yönetimi Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Karşılıksız ve sonsuz sevgisine minnettar olduğum

Sevgili annem, merhume Ayşe CAN'a ithaf ediyorum.

Sonsuz sevgi ve özlemle…

BÜTÇE DESTEKLERİ

DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN VE DUYARLI NİTRO-ENERJETİK MATERYALLERİN NANOPARÇACIK ESASLI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 36497

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 223Z303 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca engin bilgisi ve tecrübesiyle büyük katkı sağlayan, öğrencisi olmaktan her daim onur ve gurur duyduğum kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK'a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma ekibinde bulunmaktan gurur duyduğum, bilgi birikimleriyle çalışmalarımda başarıya ulaşmamda büyük katkı sağlayan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen doktora tezi II. danışmanım değerli hocam Sayın. Prof. Dr. Ayşem ARDA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora sürecim boyunca değerli katkıları ve rehberlikleri için Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ'e ve Sayın Prof. Dr. F. Jülide Hızal YÜCESOY'a ve bu süreçte değerli bilgilerini paylaşan Sayın Prof. Dr. Erol ERÇAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü öğrenimim sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ziya CAN'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şener SAĞLAM'a ve çalışmalarım boyunca gösterdikleri hoşgörü, anlayış ve yardımlar için tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü yolculuğum sırasında her an yanımda olan, başarılarıma gururla ortak olan ve bu yolculuğumu unutulmaz ve güzel bir deneyime dönüştüren sevgili dostlarım Dr. Selen ÇUBUKLU, Dr. Batuhan YARDIMCI ve Fatma MAMATİOĞLU DERİN, desteğiniz ve yoldaşlığınız için minnettarım.

Koşulsuz sevgileri ve fedakarlıkları ile başarımın temelini oluşturan canım geniş aileme, babam Fikri CAN'a, anne yarım, ablam Songül CANLI'ya, abilerim Zafer CAN'a ve Nurettin CANLI'ya ve kız kardeşlerim Melek ÇOBAN'a ve Dilek TONKA'ya bu yolda bana inanıp destek verdiğiniz için minnettarım.

Tez kapsamında kullandığım enerjetik maddelerin temini için Makine Kimya Endüstrisi Kurumu'na (MKEK) teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 36497 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İÜC Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

YÖK 100/2000 Doktora Projesi kapsamında Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler öncelikli alanında burs desteği sağlayan Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkürlerimi sunarım.

BİDEB 2211/A - Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı, ARDEB 1002 - Hızlı Destek Programı kapsamında 122Z469 numaralı proje ve BİDEB 2250 - Lisansüstü Bursları Performans Programı kapsamında burs desteği sağlayan ve ayrıca bu tez çalışmasının ikinci kısmı için ARDEB 1002 - Hızlı Destek Programı kapsamında 223Z303 numaralı proje ile bütçe desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2024 Kader CAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
TABLO LİSTESİ ..... **xvi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xviii**
ÖZET ..... **xix**
ABSTRACT ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **5**
2.1. ENERJETİK MATERYALLER: TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI 5
2.2. YENİ NESİL MÜHİMMAT FORMÜLASYONLARI İÇİN ENERJETİK MATERYALLER 7
2.2.1. Duyarsız Enerjetik Materyal *1-Nitroguanidin* (NQ) 9
2.2.2. Duyarlı Enerjetik Materyal *2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin* (Tetril) 9
2.3. DUYARLI VE DUYARSIZ ENERJETİK MATERYALLERİN TAYİNİNİN ÖNEMİ 10
2.4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE NANOPARÇACIKLAR 11
2.4.1. Soy Metal Nanoparçacıklar 12
2.4.2. Metal Oksit Nanoparçacıklar 15
2.5. NİTRO-ENERJETİK MATERYALLER İÇİN MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİN YÖNTEMLERİ 17
2.5.1. NQ için Geliştirilmiş Yöntemler 17
2.5.2. Tetril için Geliştirilmiş Yöntemler 18
2.6. ÜRİK ASİDİN YAPISI VE SOY METAL NANOPARÇACIK ESASLI YÖNTEM GELİŞTİRMEDE KULLANIM POTANSİYELİ 20

2.7. GRIESS REAKTİFİ VE NİTRO-ENERJETİK MATERYAL TAYİNİNDE KULLANIMI 21
3. YÖNTEM 26
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR 26
3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 27
3.2.1. Tez Kapsamında Kullanılan Enerjetik Maddelerin Temini 27
3.2.2. Diğer Kimyasal Maddeler 27
3.3. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ: DENEYSEL ÇALIŞMALAR 28
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması 28
3.3.2. Altın Nanoparçacıların Sentezlenmesi ve Modifikasyonu 29
3.3.3. Yöntemin Uygulanması 29
3.3.4. Spektroskopik Dataların Değerlendirilmesi 30
3.3.5. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesi 31
3.3.6. Çevresel Sistemlerde Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi 31
3.3.7. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi 31
3.3.8. Toprak Örneklerinin Hazırlanması 32
3.3.9. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile NQ Analizi 32
3.4. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRİESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ: DENEYSEL ÇALIŞMALAR 33
3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması 33
3.4.2. Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentezi 34
3.4.3. Önerilen Yöntemin Uygulanması 34
3.4.4. Önerilen Yöntemin Mekanizmasını Aydınlatmaya Yönelik Uygulanan Yöntemler 35
3.4.5. Tetril ve NTO Bileşimindeki Sentetik Karışım Çözeltilerinin Absorbans Toplamsallığının İncelenmesi 36
3.4.6. Sentetik Karışımdan Tetril ve NTO'nun Ayrılmasına Yönelik Uygulanan Prosedürü 36
3.4.7. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesi 37
3.4.8. Çevresel Sistemlerde Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi 37

3.4.9. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi 38
3.4.10. Toprak Örneklerinin Hazırlanması 38
3.4.11. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile Tetril Analizi 39
4. BULGULAR 40
4.1. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ 40
4.1.1. AuNP'lerin Modifikasyonuna Yönelik Optimizasyonlar 40
4.1.2. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi 43
4.1.3. Analitik Performans Parametrelerinin Belirlenmesi 45
4.1.4. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesine Yönelik Elde Edilen Bulgular 47
4.1.5. Çevresel Ortamlarda Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular 49
4.1.6. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular 50
4.1.7. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile NQ Analizi 51
4.1.8. Önerilen Yöntem ile Referans LC−MS/MS Yönteminin Karşılaştırılması ve Bu Karşılaştırma Sonuçlarının Student's *t*- ve *F*- Testleri ile İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 52
4.2. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRIESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ 53
4.2.1. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi 53
4.2.2. Analitik Performans Parametrelerinin Belirlenmesi 60
4.2.3. Tetril ve NTO Bileşimindeki Sentetik Karışım Çözeltilerinin Absorbans Toplamsallığının İncelenmesi 64
4.2.4. Sentetik Karışımdan Tetril ve NTO'nun Ayrılmasına Yönelik Uygulanan Prosedür Sonucu Elde Edilen Bulgular 65
4.2.5. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesine Yönelik Elde Edilen Bulgular 66
4.2.6. Çevresel Ortamlarda Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular 67
4.2.7. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular 69
4.2.8. Toprak Örneklerinden Tetril ve NTO'nun Geri Kazanımı 69
4.2.9. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile Tetril Analizi 70

4.2.10. Önerilen Yöntem ile Referans LC-MS/MS Yönteminin Karşılaştırılması ve Bu Karşılaştırma Sonuçlarının Student's *t*- ve *F*-Testleri ile İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi 71

5. TARTIŞMA 73

5.1. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ 73

5.2. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRIESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ 92

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 115

KAYNAKLAR 120

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 130

ETİK KURUL İZİN YAZISI 131

KURUM İZNİ YAZILARI 132

ÖZGEÇMİŞ 133

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1: NQ'nun AuNP'lerin agregasyonu esaslı tayinine ilişkin şematik bir gösterim. 3

Şekil 1.2: Tetril'in Griess kolorimetrisi esaslı tayinine ilişkin şematik bir gösterim. 4

Şekil 2.1: NQ'nun sentezine ilişkin reaksiyon şeması. 9

Şekil 2.2: Tetril'in sentezine ilişkin reaksiyon şeması. 10

Şekil 2.3: Temsili soy metal nanoparçacık olarak AuNP'lerin iki farklı yöntem üzerinden modifikasyonuna ilişkin şematik bir gösterim. 14

Şekil 2.4: (a) Tetrakloroaurik asidin sitrat varlığında elementel altına indirgenmesini içeren reaksiyon, (b) Turkevich-Frens yönteminde AuNP oluşumunun çekirdeklenmesi ve büyüme sürecinin şematik gösterimi. 15

Şekil 2.5: CuO nanoparçacıkların çöktürme yöntemiyle hazırlanmasına ilişkin şematik gösterim. 16

Şekil 2.6: Ürik asidin molekül yapısı. 21

Şekil 2.7: Nitritin diazolama reaktifi (I) olarak sülfanilamid (SA) ile asidik ortamda bir diazonyum tuzu oluşturduktan sonra kenetleme reaktifi (II) olarak N-(1-Naftil)etilendiamin (NED) ile bir azo boyar maddesi oluşturmasına kadar yürüyen geleneksel Griess reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi. 22

Şekil 2.8: Griess kolorimetrisi ile birleştirilmiş AuNP@4-ATP esaslı RDX/HMX (Üzer ve diğ., 2014), PETN (Üzer ve diğ., 2017) ve ADN (Mamatioğlu ve diğ., 2020) tayinine yönelik geliştirilmiş yöntemlerin reaksiyon mekanizmasına ilişkin toplu bir şematik gösterim. 25

Şekil 4.1: pH 4,0 (a) ve pH 5,0 (b) koşullarındaki AuNP@ÜA sensörün 10 ve 30 mg L^{-1} (son kons.) NQ çözeltilerine uygulanmasıyla elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: [ÜA] = 1,0 µmol L^{-1}, $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, reaksiyon süresi: 10 dk}. 41

Şekil 4.2: 0,1 – 100 µmol L^{-1} konsantrasyon aralığında ÜA ile modifiye edilmiş AuNP'lerin, NQ varlığında elde edilen optimizasyonuna ait bar diyagramları {Deneysel koşullar: $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 10 dk} 42

Şekil 4.3: Önerilen yöntemin ortam pH'sının belirlenmeside elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar: $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 10 dk} 44

Şekil 4.4: AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki uygun reaksiyon süresinin belirlenmesinde elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}}. 45

Şekil 4.5: Önerilen yöntemin 0,6 – 3,2 mg L^{-1} (son kons.) aralığındaki NQ çözeltilerine uygulanması sonucu AuNP@ÜA çözeltilerinde meydana gelen agregasyona ait görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar; $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 0,6 – 3,2 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 15 dk}..... 46

Şekil 4.6: Artan NQ konsantrasyonlarına (0,6, 1,2, 1,6, 2,0, 2,4, 2,8, 3,2, 3,6 ve 4,0 mg L^{-1}, son kons.) karşı AuNP@ÜA sensörünün düzeltilmiş absorbans değerleri (a) ve 0,6 – 3,2 mg L^{-1} aralığında NQ konsantrasyonu ile AuNP@ÜA sensörünün düzeltilmiş absorbans değerleri arasındaki doğrusal kalibrasyon eğrisi ve soldan sağa doğru artan NQ konsantrasyonları varlığında AuNP@ÜA çözeltilerinin fotoğrafı (b). 47

Şekil 4.7: 20,0 mg L^{-1} NQ varlığında elde edilen LC kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b). 52

Şekil 4.8: Sırasıyla Fe_3O_4NP, CuONP ve Cu(II) sulu çözeltilerin Tetril'in bozunmasına yönelik katalitik aktivitesinin Griess yöntemi uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları (a), bar diyagramları (b) kullanılarak karşılaştırılması {Deneysel koşullar: $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,50 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 10,0 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}..... 54

Şekil 4.9: 500 – 3000 mg L^{-1} konsantrasyon aralığında CuONP çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL)..... 55

Şekil 4.10: 0,05 – 3,0 mol L^{-1} konsantrasyon aralığındaki H_2O_2 çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL)..... 56

Şekil 4.11: Değişen hacim oranlarında CuONP ve H_2O_2 çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar; $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL). 57

Şekil 4.12: Önerilen yöntemin ortam pH'sının belirlenmesinde elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 58

Şekil 4.13: Fenton-benzeri oksidasyon prosesinin değişen sıcaklıklarda (45 – 70 ˚C) Tetril çözeltisine uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 59

Şekil 4.14: Tetril'in 60 ˚C'lik inkübasyon sıcaklığı koşullarındaki degradasyonu için gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesine ilişkin elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., inkübasyon sıcaklığı: 60 ˚C , $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}..... 60

Şekil 4.15: 0,5 – 6,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında Tetril çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 61

Şekil 4.16: 0,5 – 6,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında Tetril çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu oluşturulan doğrusal kalibrasyon eğrisi ve denklemi {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 62

Şekil 4.17: 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 63

Şekil 4.18: 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu oluşturulan doğrusal kalibrasyon eğrisi ve denklemi {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}. 64

Şekil 4.19: 25,0 mg L^{-1} Tetril varlığında elde edilen LC kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b). 71

Şekil 5.1: Aynı koşullar altında modifiye edilmiş AuNP'lerin aynı gün (a) ve farklı (b) günlerdeki sentez modifikasyonlarına ait görünür bölge spektrumları. 75

Şekil 5.2: AuNP esaslı sensörün hazırlanma prosedürü ve NQ varlığında AuNP@ÜA sensörün kolorimetrik yanıtının şematik gösterimi. 79

Şekil 5.3: Sırasıyla kolloidal AuNP (a ve b), AuNP@ÜA (c ve d) ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerine (e ve f) ait STEM görüntüleri ve DLS histomogramları {$[NQ]_{son}$= 2,5 mg L^{-1}}.80

Şekil 5.4: Tek başına ÜA (a) tek başına NQ (b), AuNP@ÜA (c) ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerine ait ATR-FTIR spektrumları {$[NQ]_{son}$= 2,5 mg L^{-1}}. 82

Şekil 5.5: Aynı koşullar altında AuNP, AuNP@ÜA, 2,5 mg L^{-1} NQ varlığında AuNP, 1,5 mg L^{-1} ve 2,5 mg L^{-1} NQ varlığında AuNP@ÜA sensörüne ait UV-görünür bölge spektrumları. 83

Şekil 5.6: NQ'nun AuNP'lerin agregasyonu esaslı tayini için önerilen yöntemin olası mekanizmasının şematik gösterimi. 84

Şekil 5.7: NQ–NTO ikili sentetik karışım çözeltisinden NQ'nun yüksek verimle ayrılmasına ilişkin uygulanan prosedürün şematik gösterimi {$[NQ]_{başlangıç}$: 15,0 mg L^{-1} ve $[NTO]_{başlangıç.}$: 150,0 mg L^{-1}}. 85

Şekil 5.8: Sensörün NQ ve diğer patlayıcı bileşiklerine uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (a) ve NQ varlığında diğer patlayıcı bileşiklerin bağıl absorbans oranlarına (A_{680nm}/A_{520nm}) ait bar diagramları (b) {NQ (1), TNT (2), Tetryl (3), PA (4), HMX (5), RDX (6), PETN (7), [NTO + reçine] (8), NH_4NO_3 (9), kompozit C–4 (10); $[NQ]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[diğer\ patlayıcılar]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}..... 86

Şekil 5.9: NQ–parasetamol ikili sentetik karışım çözeltisinden NQ'nun yüksek verimle ayrılmasına ilişkin uygulanan ekstraktif CUPRAC yönteminin şematik gösterimi {$[NQ]_{başlangıç}$: 15,0 mg L^{-1} ve $[paracetamol]_{başlangıç.}$: 150,0 mg L^{-1}}. 88

Şekil 5.10: Sensörün NQ (1) ve NQ–girişim türleri karışımından NQ'nun geri kazanımına (%) ait bar diagramları. {Na^+ (2), K^+ (3), [Ca^{2+} + EDTA] (4), [Mg^{2+} + EDTA] (5), [Cu(II)+ EDTA] (6), [Fe(II) + EDTA] (7), [Fe(III) + EDTA] (8), [Cl^- + reçine] (9), NO_3^- (10), SO_4^{2-} (11), CO_3^{2-} (12), PO_4^{3-} (13), asetilsalisilik asit (14), D(+)-glukoz (15), [parasetamol + ekstraktif CUPRAC yöntemi] (16) ve ev deterjanı (17); $[NQ]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[diğer\ türler]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}..... 89

Şekil 5.11: Nitröz asidin protonlanmış (katyonik) formu, nitröz asidi ve nitritin pH'ya bağlı tür dağılım diyagramı (Anastasio ve Chu, 2009). 94

Şekil 5.12: Tetril tayini için önerilen yöntemin uygulanmasına ilişkin şematik bir gösterim. 97

Şekil 5.13: CuONP'lerin 200 nm (a) ve 50 nm (b) ölçekli STEM görüntüsü 2 µm (c) ölçekli SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve ek olarak elementlerin yüzde bileşimi (d) ve STEM görüntüsüne karşılık gelen boyut dağılımları (e). 98

Şekil 5.14: Sulu sistemde dispers haldeki CuONP'lere ait UV-görünür bölge spektrumu ve ek olarak CuONP'lerin dispers çözeltisine ait viyal görüntüsü (a) ve ATR- FTIR spektrumu (b). 99

Şekil 5.15: Tek başına TA, TA-H_2O_2-CuONP ve Tetril varlığında TA-H_2O_2-CuONP sistemlerine ait floresans spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 2,5 mg L^{-1}, $[TA]_{başlangıç}$ = 5,0 mmol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 40 dakika inkübasyon}. 100

Şekil 5.16: CuONP – H_2O_2 – NBT sistemine ait görünür bölge spektrumu {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1}, $[NBT]_{başlangıç}$= 300 µmol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 40 dakika inkübasyon}. 101

Şekil 5.17: Tetril'in (a) CuONP ve H_2O_2 (b) tek başına CuONP ve (c) tek başına H_2O_2 varlığında bozunması sonrasında Griess reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 2,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL). 103

Şekil 5.18: Tetril tayini için önerilen CuONP'ler ve sıcaklık katalizliğinde bozunma işlemine ve nitrit-seçimli Griess reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterimi. 104

Şekil 5.19: NTO'nun Fenton-benzeri bir reaksiyon ile bozunmasında birincil olarak meydana gelen nitrit eliminasyonuna (Le Campion ve diğ., 1999) ve açığa çıkan nitritin Griess reaktifi varlığındaki olası reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterimi..... 106

Şekil 5.20: Önerilen yöntemin sırasıyla Tetril'e ve diğer patlayıcı türlerine (TNT, PA, RDX, HMX, PETN, TNB, 4-ADNT, NQ ve AN) ve bunların Tetril ile farklı kütle oranlarındaki karışımlarına (c,d) uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (a,c) ve alınan her bir sinyale karşılık hesaplanan % geri kazanım değerlerine ait bar diyagramları (b,d) $[Tetril]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[TNT]_{son}$: 125 mg L^{-1}, $[diğer\ patlayıcı\ türler]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}..... 109

Şekil 5.21: Önerilen yöntemin Tetril'e (1), iyonik türlere {Na^+ (2), Ca^{2+} (3), Mg^{2+} (4), Fe(II) (5), Fe(III) (6), Al^{3+} (7) Cl^- (8), NO_3^- (9), CO_3^{2-} (10) ve SO_4^{2-} (11)} ve kamuflaj malzemelere { asetilsalisilik asit (12), aspartam (13) ev deterjanı (14), D(+)-glukoz (15) ve parasetamol (16)} ve bunların Tetril ile farklı kütle oranlarında karışımlarına uygulanması sonucu elde edilen absorbans değerlerine ait bar diyagramı $[Tetril]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[iyonik\ türler]_{son}$: 250,0 mg L^{-1} ($[Al^{3+}]_{son}$ ve $[CO_3^{2-}]_{son}$: 125 mg L^{-1}) ve $[kamuflaj\ malz.]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}. 111

Şekil 6.1: NQ ve Tetril'in tayini için geliştirilen nanoparçacık esaslı sensörlerin çalışma prensiplerine ait toplu şematik gösterimi. 115

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Nitro-enerjetik materyallerin sınıflandırılmasına yönelik seçilmiş bazı bileşiklerin moleküler yapısı, IUPAC adlandırmaları ve yaygın olarak bilinen kısaltmaları 6

Tablo 2.2: Duyarsız enerjetik NQ ve duyarlı enerjetik Tetril bileşiklerini ağırlıklı olarak bünyesinde barındıran seçilmiş bazı mühimmat formülasyonları ve bunların ağırlıkça bileşimleri (Gordon ve diğ., 2018; Anniyappan ve diğ., 2020)..... 8

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasalların adı ve markaları. 27

Tablo 3.2: Referans LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları. 33

Tablo 3.3: Referans LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları. 39

Tablo 4.1: Farklı kütle oranlarında NQ ve patlayıcı tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri. 48

Tablo 4.2: Farklı kütle oranlarında NQ ve iyonik tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri. 49

Tablo 4.3: Farklı kütle oranlarında NQ ve kamuflaj madde içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri..... 50

Tablo 4.4: NQ ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerinin analizi için önerilen spektrofotometrik yöntem ile referans LC-MS/MS yöntemin istatistiksel olarak karşılaştırması. 53

Tablo 4.5: Tek başına ve farklı kütle oranlarında Tetril ve NTO içeren sentetik karışım çözeltilerine önerilen yöntem uygulanarak absorbans toplamsallığın incelenmesi ve yüzde (%) geri kazanım değerleri..... 65

Tablo 4.6: Bir arada olduğu sentetik karışımdan bağımsız olarak ayrılması sağlanan Tetril ve NTO'nun önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri..... 65

Tablo 4.7: Farklı kütle oranlarında Tetril ve patlayıcı tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri..... 66

Tablo 4.8: Sentetik olarak hazırlanan Tetril bileşenli mühimmat karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen yüzde (%) geri kazanım değerleri. 67

Tablo 4.9: Farklı kütle oranlarında Tetril ve iyonik tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri..... 68

Tablo 4.10: Farklı kütle oranlarında Tetril ve kamuflaj madde içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri. . 69

Tablo 4.11: Toprak örneklerinden ekstrakte edilen Tetril, Tetritol ve NTO ekstraksiyon çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucunda elde edilen Tetril ve NTO geri kazanım değerleri. 70

Tablo 4.12: Tetril ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerinin analizi için önerilen spektrofotometrik yöntem ile referans LC-MS/MS yöntemin istatistiksel olarak karşılaştırması. 72

Tablo 5.1: Önerilen yöntemin analitik performans parametrelerinin NQ tayini için rapor edilen diğer yöntemlerle karşılaştırılması..... 90

Tablo 5.2: Önerilen yöntemin tayin prensibinin ve tespit sınırının (LOD) Tetril tayini için bildirilen kolorimetrik yöntemlerle karşılaştırılması. 113

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Absorbans
C	: Molar konsantrasyon
µ	: Mikro
n	: Nano
r	: Korelasyon katsayısı
S	: Örneklenmiş standart sapma
ε	: Molar absorplama katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
4-ADNT	: 4-amino-2,6-dinitrotoluen
AuNP	: Altın nanoparçacık
CuONP	: Bakır oksit nanoparçacık
EtOH	: Etanol
Fe_3O_4NP	: Manyetit nanoparçacıklar
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HMX	: 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan
NED	: N-(1-Naftil)etilendiamin
NTO	: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on
NQ	: 1-nitroguanidin
PA	: 2,4,6-trinitrofenol
PETN	: 2,2-Bis[(nitrooksi)metil]propan-1,3-diil dinitrat
RDX	: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan
SA	: Sülfanilamid
Tetril	: 2,4,6-trinitrofenil-*N*-metilnitramin
TNB	: 1,3,5 trinitrobenzen
TNT	: 2,4,6-trinitrometilbenzen
ÜA	: Ürik asit

ÖZET

DOKTORA TEZİ

DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN VE DUYARLI NİTRO-ENERJETİK MATERYALLERİN NANOPARÇACIK ESASLI MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

Kader CAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK

II. Danışman : Prof. Dr. Ayşem ARDA

Duyarlı ve duyarsız patlayıcı maddelerin entegre edildiği mühimmat formülasyonlarına yönelik stratejik talebin artması, bu patlayıcıların kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu durum, patlayıcıların yerinde, hızlı ve etkin bir şekilde tespit edilmesi için yeni yaklaşımlar geliştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır. Bu doğrultuda tez kapsamında çalışılan enerjetik maddeler duyarsız patlayıcı sınıfından nitroguanidin (NQ) ve duyarlı nitroaromatik patlayıcı sınıfından Tetril ile sınırlandırılmış olup tayinlerine yönelik sırasıyla altın nanoparçacıkların (AuNP'lerin) agregasyonu ve Griess kolorimetrisi esaslı yöntemler geliştirildi. Tezin ilk kısmında NQ tayini için ürik asit (ÜA) ile modifiye edilmiş AuNP'ler kullanıldı. Çalışma, ÜA'nın H-alıcı ve/veya verici grupları ile hedef analit NQ'nun H-alıcı ve/veya verici grupları arasındaki hidrojen bağı etkileşimi ile AuNP'ler arasındaki mesafenin azalmasına (agregasyon) dayanmaktadır. Tezin ikinci kısmında ise Tetril'in bakır oksit nanoparçacıklar (CuONP'ler) katalizliğinde Fenton-benzeri bir reaksiyon ile bozunması sonucu açığa çıkan bozunma ürünü nitrit üzerinden Griess reaktifi destekli kolorimetrik bir yöntem geliştirildi. Her iki çalışma için de uygun deneysel koşullar belirlenip analitik performans parametreleri iyileştirildikten sonra doğrusal kalibrasyon denklemleri oluşturuldu. AuNP'lerin agregasyonu esaslı sensörün NQ için tespit sınırı 0,063 mg L^{-1}, Griess kolorimetrisi esaslı yöntemin Tetril için tespit sınırı ise 25,0 μg L^{-1}'dir. Her iki çalışma için sentezlenen nanaparçacıkların boyut ve morfolojisini belirlemek ve önerilen yöntemlerin mekanizmaları aydınlatmak için bir dizi mikroskobik ve spektroskopik tekniklerden faydalanıldı. Yaygın kullanıma sahip enerjetik maddelerin NQ ve Tetril için geliştirilen tayin yöntemlerine girişim etkileri incelendi. Geliştirilen her iki yönteme sırasıyla negatif ve pozitif yönde yanıt vererek girişim gösteren NTO'nun etkisi, uygun analitik

teknikler kullanılarak başarıyla ortadan kaldırıldı. Bunun yanı sıra, iyonik türlerin ve kamuflaj maddelerin NQ ve Tetril için geliştirilen tayin yöntemlerine girişim etkileri incelendi. Sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerinden NQ ve Tetril başarıyla ekstrakte edildi. Son olarak, geliştirilen her iki spektrofotometrik yöntem de kirletilmiş toprak ekstraktları kullanılarak literatürde mevcut LC–MS/MS yöntemine karşı istatistiksel olarak doğrulandı.

Aralık 2024 , [156] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Duyarsız enerjetik materyal, duyarlı enerjetik materyal, kolorimetrik sensor, altın nanoparçacıklar, metal oksit nanoparçacıklar, Fenton-benzeri reaksiyon]

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

NANOPARTICLE BASED MOLECULAR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF INSENSITIVE ENERGETIC MATERIAL NITROGUANIDINE AND SENSITIVE NITRO-ENERGETIC MATERIALS

Kader CAN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Analytical Chemistry, Ph.D. Programme

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa Reşat APAK

Co-Supervisor: Prof. Dr. Ayşem ARDA

The increasing strategic demand for ammunition formulations in which sensitive and insensitive explosives are integrated has increased the usage of these explosives. This has increased the need for developing new approaches for rapid and effective on-site detection of explosives. In this context, the energetic substances studied within the scope of the thesis were limited to nitroguanidine (NQ) from the insensitive explosive class and Tetryl from the sensitive nitroaromatic explosive class. Methods based on the aggregation of gold nanoparticles (AuNPs) and Griess colorimetry were developed for their determination, respectively. In the first part of the thesis, AuNPs modified with uric acid (UA) were used to determine NQ. The study is based on the hydrogen bond interaction between the H-acceptor and/or donor groups of UA and the H-acceptor and/or donor groups of the target analyte NQ, resulting in the reduction of the distance between AuNPs (aggregation). In the second part of the thesis, a Griess reagent-supported colorimetric method was developed using nitrite, the degradation product of Tetryl, which is released as a result of a Fenton-like reaction catalyzed by copper oxide nanoparticles (CuONPs). After determining the appropriate experimental conditions for both studies and improving the analytical performance parameters, linear calibration equations were established. The detection limit of the AuNPs aggregation-based sensor for NQ is 0.063 mg L^{-1}, and the detection limit of the Griess colorimetry-based method for Tetryl is 25.0 μg L^{-1}. A series of microscopic and spectroscopic techniques were used to determine the size and morphology of the synthesized nanoparticles for both studies and to elucidate the mechanisms of the proposed

methods. The effects of widely used energetic substances on the determination methods developed for NQ and Tetryl were investigated. The effect of NTO, which interfered with both developed methods by responding negatively and positively, respectively, was successfully eliminated by using appropriate analytical techniques. In addition, the interference effects of ionic species and camouflage substances on the determination methods developed for NQ and Tetryl were investigated. NQ and Tetryl were successfully extracted from synthetically contaminated soil samples. Finally, the developed spectrophotometric methods were statistically validated against the LC–MS/MS method available in the literature using contaminated soil extracts.

December 2024, 156 pages.

Keywords: Insensitive energetic material, sensitive energetic material, colorimetric sensor, gold nanoparticles, metal oxide nanoparticles, Fenton-like reaction

1. GİRİŞ

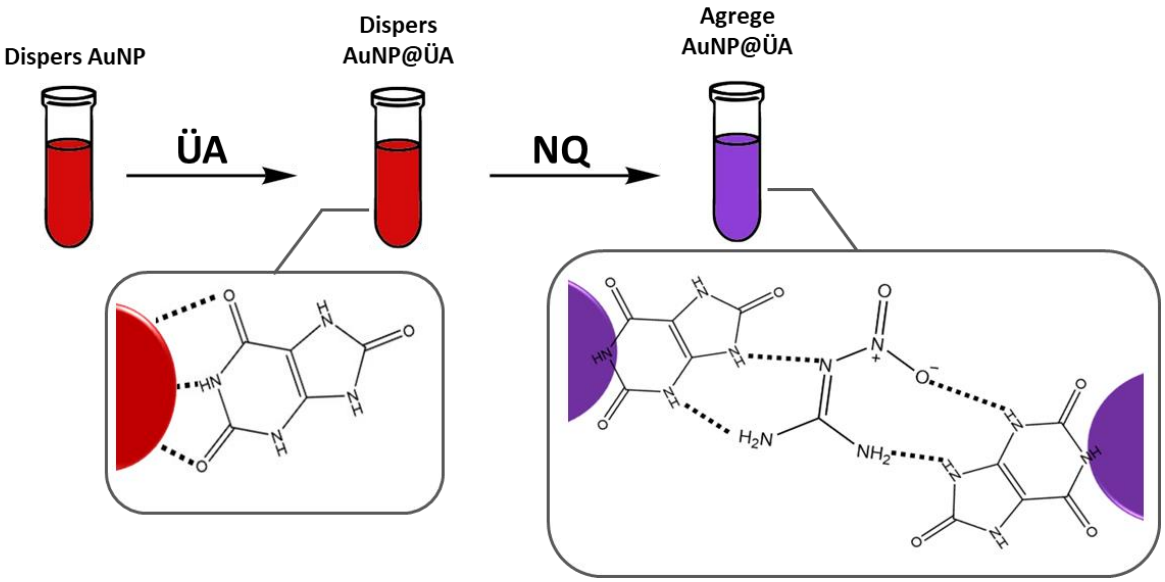
Bir dış uyarana maruz kaldıklarında aniden ayrışarak yüksek oranda kimyasal enerji açığa çıkaran enerjetik materyaller başlıca patlayıcılar, piroteknik bileşimler, itici gazlar ve yakıtlardan oluşmaktadır (Zhong ve Zhang, 2024; Millar, 2012). Enerjetik materyallerin en sık kullanılan alt grubu olan patlayıcılar, çoğunlukla, onlara patlama özelliği sağlayan nitro gruplarını moleküler yapısında barındıran nitro-enerjetik bileşik veya bileşik karışımını içeren reaktif malzemelerdir (Akghari ve diğ., 2015). Bunun yanı sıra peroksit-tipi enerjetikler de yüksek patlama özelliği gösteren patlayıcı grubu olup bu grup patlayıcılar bu tez kapsamında araştırma konusuna dahil edilmemiştir. Bu doğrultuda yaygın olarak bilinen nitro-enerjetik materyallerin çekirdeğini oluşturan başlıca geleneksel patlayıcılar 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 1,3,5-trinitroperhidro-1,3,5-triazin (Royal Demolition eXplosive, RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan (Her Majesty's eXplosive, HMX) ve son zamanlarda duyarsız mühimmat formülasyonlarında ağırlıklı olarak tercih edilen 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)'dur. ABD Savunma Bakanlığı ve Ordu Kuvvetleri tarafından geleceğe yönelik eriyik-döküm (melt-cast) mühimmat formülasyonlarının gerek güvenli taşıma/depolama gerekse üstün patlama performansı açısından üretimine ve kullanımına önem verilmesi sebebiyle NTO, geleneksel ve yeni nesil duyarlı ve duyarsız nitro-enerjetikler ile yan yana bulunma olasılığı en yüksek patlayıcıdır. NTO-esaslı duyarsız mühimmat formülasyonları açısından geleneksel nitro-enerjetiklerin (özellikle TNT ve RDX) günümüzde hala formülasyonlara eklenmesinin en temel sebebi, bulundukları formülasyonların patlama performansını artırmasıdır. Bu nitro-enerjetikler arasında en sık rastlanılanlardan ikisi; IMX-101 formülasyonunda NQ ve TNTO ve South African-1 gibi formülasyonlarda bulunan TNT'dir (Smith ve Cliff, 1999; Cardenas-Hernandez ve diğ., 2020). Bunun yanı sıra zamanla TNT'nin tek başına kullanımının yerini alan 1-nitroguanidin (NQ) özellikle üçlü mühimmat (triple-based munition) karışımlarında (örneğin, IMX-101) kullanımı tercih edilen duyarsız bir patlayıcı, buna ek olarak standart güçlendirici patlayıcı olması sebebiyle Tetril de geçmişte tasarlanan mühimmat formülasyonlarında özellikle TNT yanında (örneğin, Tetritol) kullanımı tercih edilen duyarlı bir nitro-enerjetik materyaldir (Glasby, 1997; Valkovic, 2006). Tez kapsamında seçimli tayini için yeni algılama yaklaşımları önerilmesi amaçlanan hedef analitler NQ ve Tetril olup bunların NTO yanında incelenmesi önemlidir. NQ, duyarsız mühimmat formülasyonlarında NTO yanında doğrudan

yer almaktaysa da Tetril için bu durum söz konusu değildir. Ancak burada handikap oluşturan durum şudur ki literatürde nitroaromatiklerden TNT için geliştirilmiş birçok tekniğin (özellikle kolorimetrik) neredeyse tamamı Tetril'e de pozitif analitik sinyal vermektedir. Böylece NTO ve TNT'nin ve Tetril ve TNT'nin yan yana bulunabileceği muhtemel formülasyonlarda Tetril'in TNT yanında seçimli olarak ayrılması ve/veya tayin edilmesi literatürdeki önemli bir boşluğu dolduracak nitelikte dikkate değerdir. NQ'nun ve içeriğinde bulunduğu mühimmat formülasyonlarının üretimi ve depolanması esnasındaki uzun süreli kullanımı, sudaki önemli çözünürlüğü (25 °C'de 4,4 g L^{-1}) ve geniş bir pH aralığında ($-0,5 \leq pH \leq 12,2$) yüksüz olma özelliği (nötr formda) nedeniyle atık suların kontaminasyonuna sebep olması ve ayrıca Tetril'in de toksik ve mutajenik etkileri düşünüldüğünde her iki hedef analitin hem giderilmesi hem de eser miktarlarda seçimli olarak tayin edilmesine yönelik araştırma ve geliştirme faaliyetleri çevresel boyutta da önemlidir (Bonner ve Lockhart, 1958; Heitholt ve diğ., 1990; Adams, 2015).

Kolorimetrik sensörler tek başına yeterli olmamakla birlikte, enerjetik materyallerin patlama öncesi ve sonrası analizleri hakkında nitel veya nicel sonuçlar elde edilmesi açısından yerinde veya saha içi analizler için bu yöntemler önemlidir. Son yıllarda farklı türde analitler için geleneksel yöntemlerin yerini nanomalzeme esaslı optik veya elektrokimyasal yöntemler almaktadır. Nanomalzemelerin benzersiz optik ve elektronik özellikleri kullanılarak birçok analitin nano-altı seviyeye kadar analizleri çözelti fazında ve katı yüzeyde (kolorimetrik kitler, kâğıt tabanlı cihazlar veya kemosensörler gibi) başarıyla gerçekleştirilmiştir (Apak ve diğ., 2020). Geleneksel kolorimetrik yöntemler esasen, prob görevi üstlenen organik boyar maddeler ve hedef analitler arasındaki kimyasal etkileşime dayanmaktadır. Bununla birlikte, geleneksel kolorimetrik yöntemlerin çoğu düşük hassasiyete sahip olup sınırlı sayıda analit türüne/türlerine yanıt vermektedir. Bu bağlamda organik boyar maddelere nazaran daha yüksek molar absorptiviteye sahip soy metal nanoparçacıklar ve yüksek katalitik aktiviteye sahip metal oksit nanoparçacıklar sırasıyla parçacıklar arası mesafeye ve çeşitli mekanizmalara bağlı olarak gelişen monokolorimetrik spektral değişimleri esas alan kolorimetrik algılama sistemlerinin tasarımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada soy metal nanoparçacık esaslı yöntemlerin en büyük avantajı, hedef analitin veya analit grubunun tespitinin nanoparçacık yüzeyinde gerçekleşen basit bir renk değişimi sayesinde çıplak gözle dâhi yapılabilmesidir. Metal oksit nanoparçacıkların ise katalizör etkileri yanında kolay ulaşılabilir ve toksik olmayan nitelikte olmaları en büyük avantajlarındandır.

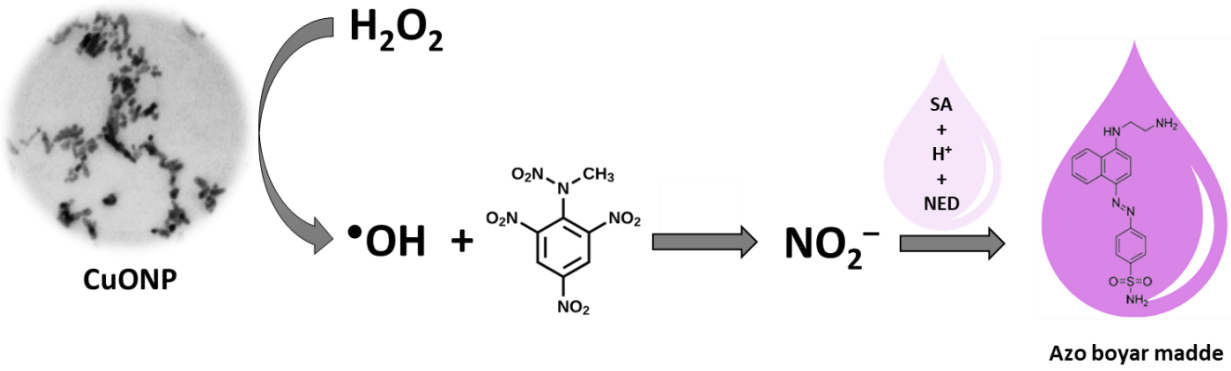
Bu tez kapsamında yukarıda bahsedilen algılama mekanizmalarından "*parçacıklar arası mesafeye"* ve "*çeşitli mekanizmalara"* bağlı olarak gelişen spektral değişim esasına dayalı iki farklı çalışma; sırasıyla AuNP'ler kullanılarak duyarsız nitro-enerjetik materyal NQ ve CuONP'ler kullanılarak duyarlı nitro-enerjetik materyal Tetril için moleküler spektroskopik tayin yöntemleri önerildi ve geliştirildi.

Tez kapsamında önerilen ilk çalışmada, ürik asit modifiye edilmiş AuNP'ler (AuNP@ÜA) ile hedef analit NQ arasında H-bağı etkileşimi ilkesine dayalı olarak AuNP'ler arası mesafenin azaltılması (agregasyon) esaslı kolorimetrik bir yaklaşım tasarlandı (Şekil 1.1). Çalışmanın prensibi, imid grupları üzerinden AuNP'ler yüzeyine etkili bir şekilde bağlanan ÜA'nın –NH (H-donör ve/veya alıcı) grubu ile NQ'nun $–NO_2$ (H-alıcı), –N (H-alıcı) ve $–NH_2$ (H-donör ve/veya alıcı) grubları arasındaki H-köprüsü etkileşimi sonucunda AuNP'ler arası mesafenin azalmasına dayanmaktadır. Artan NQ konsantrasyonları ile AuNP'lerin yüzey plazmon rezonansında (Surface Plasmon Resonance, SPR) meydana gelen spektral değişimler/kaymalar, analitik sinyaller elde etmenin temelini oluşturdu. Elde edilen analitik verilerin değerlendirilmesi, 680 nm'deki absorbans değerinin 520 nm'deki absorbans değerlerine oranı şeklinde hesaplamalı bir yaklaşımla yapıldı. Bu orantılı algılama (ratiometric sensing) yaklaşımı sonucu elde edilen oransal değerler düzeltilmiş absorbans olarak adlandırıldı ve bu değerler NQ konsantrasyonuyla doğrusal bir ilişki gösteren analitik sinyallerin elde edilmesini sağladı; bu da NQ'nun doğrudan ve hassas bir şekilde tayin edilmesine olanak verdi.



Şekil 1.1: NQ'nun AuNP'lerin agregasyonu esaslı tayinine ilişkin şematik bir gösterim.

Tez kapsamında önerilen ikinci çalışma ise, 'molekül yapıları çok benzeyen TNT yanında Tetril'in geleneksel bir renk reaktifi ile seçimli olarak tayin edilmesi mümkün müdür?' sorusundan yola çıkılarak tasarlandı. Bu amaçla, Griess reaktifi (Griess, 1879) destekli kolorimetrik bir yöntemin metal oksit nanoparçacık esaslı Fenton-benzeri bir bozunma prosesi vasıtasıyla Tetril'e seçimli kılınması hedeflenmiştir. Tetril'in seçimli tayinine yönelik önerilen çalışmanın prensibi, peroksidaz benzeri aktivite sergileyen CuONP'ler katalizliğinde H_2O_2'nın ayrışması sonucu oluşan reaktif türdeki •OH'lerin, Tetril'in fonksiyonel gruplarına seçici olmayan bir şekilde atak yapması sonucu bozunmanın ilk adımı olarak radikal saldırısına karşı daha duyarlı olan nitramin (N–NO_2) bağını koparması ve açığa çıkan birincil bozunma ürünü nitritin diazolama (diazotization) reaktifi olarak sülfanilamid (SA) ile asidik ortamda bir diazonyum tuzu oluşturduktan sonra kenetleme aracı (coupling agent) olarak N-(1-Naftil)etilendiamin (NED) ile pembe renkli (λ_{maks}= 542 nm) azo boyar maddesi oluşturmasına dayanmaktadır (Şekil 1.2). Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile bozunması sonucu açığa çıkan nitritin gözle algılanmasını sağlayan Griess reaktifi (Griess, 1879), nitrite karşı yüksek derecede spesifik bir tepkime göstererek istenmeyen olası reaksiyonların önüne geçmesi ile Tetril tayini için önerilen yöntemin sağlam (robust) ve mükemmel düzeyde tekrarlanabilir olmasına büyük ölçüde katkı sağlamaktadır. Bozunma ürünü nitritin Griess reaktifi (Griess, 1879) ile oluşturduğu azo boyar madde aracılığıyla, Tetril'in dolaylı olarak hem gözle ve hem de UV-görünür bölge spektrofotometrisi aracılığıyla algılanabilmesi sağlandı. Sistemin artan Tetril konsantrasyonuyla doğrusal bir ilişki gösteren 542 nm'deki absorbans sinyallerin alınmasıyla Tetril'in hassas bir şekilde tayini gerçekleştirildi.



Şekil 1.2: Tetril'in Griess kolorimetrisi esaslı tayinine ilişkin şematik bir gösterim.

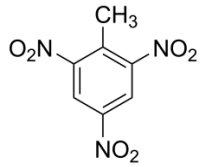
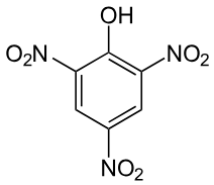
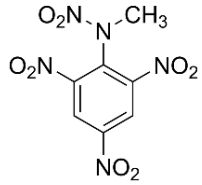
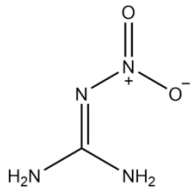
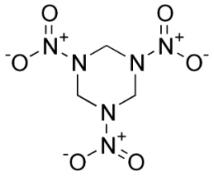
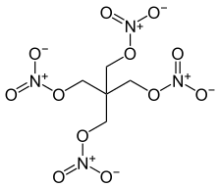
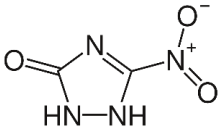
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. ENERJETİK MATERYALLER: TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Enerjetik materyaller, yeterli ısı, darbe, şok, kıvılcım veya diğer dış uyaranlara maruz kaldıklarında bünyelerinde depoladıkları bol miktarda kimyasal enerjiyi aniden açığa çıkarabilme potansiyeline sahip bir metastabil madde sınıfıdır (Zhong ve Zhang, 2024). Patlayıcılar, piroteknik bileşimler, itici gazlar ve yakıtlardan oluşan enerjetik materyaller katı, sıvı ve gaz veya bunların karışımları halinde bulunabilirler (Millar, 2012). Patlayıcılar, bir dış uyaran sonucu kendi kendini besleyerek ayrışmaya uğrayan ve nihayetinde patlama meydana getiren kimyasal (veya nükleer) reaktif malzemeler olarak tanımlanabilmektedir (Akghari ve diğ., 2015).

Patlayıcı özellik sergileyen 2,4,6-trinitrometilbenzen (TNT), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (Royal Demolition eXplosive, RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan (Her Majesty's eXplosive, HMX), 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurtzitan (CL-20) ve benzeri geleneksel nitro-enerjetik bileşikler, nötr CHNO içeren moleküllerden oluşan enerjetik materyallerin çekirdeğini oluşturur. Bu bağlamda nitro-enerjetik materyalleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırmak anlamlı olacaktır (Zhong ve Zhang, 2024). Buna göre başlıca nitroaromatikler, nitroaminler, nitrat esterleri, nitrotriazolonlar olarak 4 alt sınıfa ayrılabilen nitro-enerjetik materyaller için her bir sınıfa ait olacak şekilde seçilmiş bazı enerjetik bileşikler, bunların moleküler yapıları ve IUPAC adlandırmaları yaygın olarak kullanılan kısaltmalarıyla beraber Tablo 2.1'de görüldüğü gibidir.

Tablo 2.1: Nitro-enerjetik materyallerin sınıflandırılmasına yönelik seçilmiş bazı bileşiklerin moleküler yapısı, IUPAC adlandırmaları ve yaygın olarak bilinen kısaltmaları.

NİTRO-ENERJETİK MATERYALLER		
Alt sınıf	**Moleküler Yapısı**	**IUPAC adlandırması**
Nitroaromatikler		2,4,6-trinitrometilbenzen (TNT)
		2,4,6-trinitrofenol (Pikrik asit, PA)
Nitroaromatik/Nitroamin		2,4,6-trinitrofenil-*N*-metilnitramin (Tetril)
Nitroaminler		1-nitroguanidin (NQ)
		1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan (RDX)
Nitrat esterleri		2,2-Bis[(nitrooksi)metil]propan-1,3-diil dinitrat (Pentaeritritol tetranitrat, PETN)
Nitrotriazolonlar		3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)

2.2. YENİ NESİL MÜHİMMAT FORMÜLASYONLARI İÇİN ENERJETİK MATERYALLER

Geçmişte sıklıkla kullanılan geleneksel yüksek enerjetiklerin tek başına kullanımı tüm askeri ve sivil uygulamalar için yeterli bulunmaktaydı. Ancak TNT, RDX, amonyum nitrat ve PETN'ın yaygın olarak kullanıldığı II. Dünya Savaşı esnasında bu patlayıcıların patlama performansını artırma ihtiyacı doğrultusunda bu enerjetiklerin ikili veya üçlü karışımlarını içeren patlayıcı bileşimleri (mühimmat formülasyonları) ortaya çıkmış ve tek başına kullanımın yerini almıştır. (Glasby, 1997). Örneğin, TNT'nin tek başına kullanımının yerini alan ve amonyum nitrat ile karışımı olan Amatol veya PETN ile karışımı olan Pentolit bu amaçla tasarlanmıştır (Anniyappan ve diğ., 2020). Bunun yanı sıra yüksek patlayıcı verimi nedeniyle uzun bir kullanım geçmişine sahip RDX'in de II. Dünya Savaşı'ndan bu yana büyük miktarlarda üretilen ve depolanan kompozit bileşimleri mevcut olup en bilineni RDX/TNT/parafin bileşiminden oluşan Kompozit B (Composition B, Comp B)'dir (Kang ve diğ., 2017). Yüksek patlayıcılar arasında en kararlı olanlarından TNT'nin yaygın olarak bilinen formülasyonlarından biri de belli oranda TNT ve Tetril karışımından oluşan Tetritol'dür. Tetril patlama olasılığı oldukça yüksek olan standart güçlendirici bir patlayıcı olması sebebiyle geçmişte tasarlanan mühimmat formülasyonlarına dahil edilmiş ve böylece TNT ile yan yana bulunma olasılığı en yüksek askeri patlayıcılardan biri haline gelmiştir (Valkovic, 2006).

En belirgin risk doğal olarak planlanmamış bir patlamadır. Bu tür bir patlama, patlama gücü yüksek mühimmatların patlayıcı etkisinden yararlanarak veya bunlardan elde edilen patlayıcıları kullanarak kasıtlı bir terör veya suç eyleminin sonucu olarak veya mühimmatın kasıtlı veya kasıtsız olarak bozunması (örneğin, inşaat çalışmaları, mühimmatın taşınması, güvenli hale getirilmesi veya imha edilmesi) sonucunda kazara meydana gelebilir. Yaşlanan mühimmatlarda muhtemelen bozulan teknik veya kimyasal özelliklerden kaynaklanan artan sayıda kendiliğinden patlama rapor edilmiştir (Novik, 2022). Son yıllarda ABD ordusu, sadece amaçlandığında (yani mühimmat ateşlendiğinde) yüksek bir performansla patlayan ve taşıma ya da depolama sırasında patlamayan enerjetik materyalleri test etmektedir (Taylor ve diğ., 2013). Sağlam ve daha güvenli mühimmat arayışı sonucu yeni nesil silah sistemlerinin tasarımı olarak ekonomik ve lojistik etkisi yüksek duyarsız mühimmat formülasyonları ortaya çıkmıştır. Bu mühimmat formülasyonları, yüksek patlayıcı karakterine sahip ve dış uyaranlara karşı kararlı olan duyarsız bir enerjetik maddeyi bünyesinde mutlak suretle barındıran, performanslarını güçlü ve güvenilir bir şekilde sağlayan, fiili gereksinimleri sadece talep

üzerine karşılayan ve depolama/taşıma esnasında kazara ateşlemeyi en aza indiren mühimmatlardır. Duyarsız mühimmat formülasyonlarının tasarımına yönelik çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bunlardan en dikkat çekici olanı, patlayıcı (veya itici gaz) formülasyonlarının geliştirilmesi için doğası gereği daha az hassas (yani duyarsız) enerjetik maddelerin oransal olarak duyarlı enerjetik materyallere göre daha fazla kullanılmasıdır. Özellikle, NQ ve NTO gibi azot bakımından zengin bazı nitro-enerjetik bileşikler, sürtünme, darbe ve elektrostatik boşalmaya karşı olağanüstü duyarsızlıkları ve/veya patlama hızı ve basıncı bakımından iyi patlama performansı sergilemeleri nedeniyle duyarsız mühimmatların tasarımında potansiyel adaylardır (Frem, 2023). Bahsi geçen iki bileşik, NQ ve NTO, TNT ve RDX'e göre ısıya ve şoka daha az duyarlıdır ve bunların yerine kullanılmak üzere test edilmektedir. Böylece duyarsız mühimmat formülasyonları başlıca NQ ve/veya NTO gibi duyarsız bir enerjetiği ve patlama performansını artırmak amacıyla patlama/tahrip gücü yüksek TNT, RDX, Tetril gibi duyarlı bir geleneksel enerjetiği belli oranda içerir. Ek olarak, özellikle RDX, PETN gibi dış etkenlere karşı görece daha hassas ancak patlama gücü yüksek enerjetiklerin formülasyonlara dahil olması durumunda bileşimi sabitlemek/kararlı hâle getirmek için balmumu gibi polimerik/plastik bir dolgu malzemesinin de kullanıldığı duyarsız mühimmat formülasyonları mevcuttur (Richard ve Weidhaas, 2014; Anniyappan ve diğ., 2020).

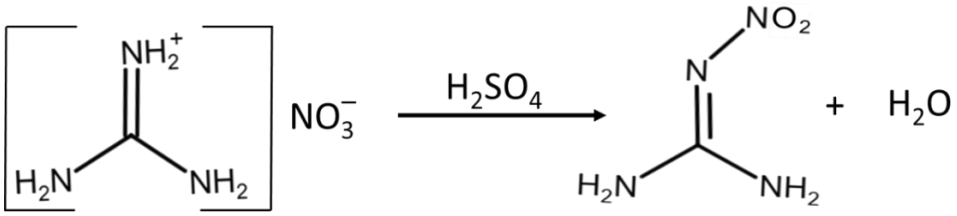
Tez kapsamında hedef analit olarak kullanılan duyarsız enerjetik NQ ve duyarlı enerjetik Tetril bileşiklerini ağırlıklı olarak bünyesinde barındıran seçilmiş bazı mühimmat formülasyonları ve bunların ağırlıkça bileşimleri Tablo 2.2'de özetlendiği gibidir.

Tablo 2.2: Duyarsız enerjetik NQ ve duyarlı enerjetik Tetril bileşiklerini ağırlıklı olarak bünyesinde barındıran seçilmiş bazı mühimmat formülasyonları ve bunların ağırlıkça bileşimleri (Gordon ve diğ., 2018; Anniyappan ve diğ., 2020).

Adı	**Bileşimi**
Tetritol	%70 Tetril ve %30 TNT
TNTO	%50 TNT ve %50 NTO
PTX-1	%30 RDX, %50 Tetril ve %20 TNT
IMX-101	%43 DNAN, %37 NQ ve %20 NTO
IMX-104	%40 DNAN, %53 NTO ve %15 RDX
Kompozit C-3	%77 RDX, %3 Tetril ve %4 TNT
South African-2	%25 NTO, %50 TNT ve %25 RDX
Double-base iticiler	%15 Nitroselüloz, %3,5 – 6 selüloz asetat bütirat (CAB), ve değişen oranlarda RDX, HMX, NQ, FOX-7, FOX-12, ADN ve bağlayıcılar/plastikleştiriciler

2.2.1. Duyarsız Enerjetik Materyal *1-Nitroguanidin* (NQ)

Nitroguanidin {$(NH_2)_2CNNO_2$, NQ}, IUPAC adlandırması 1-nitroguanidin olan ve ilk olarak 1877 yılında Jousselin tarafından sülfürik asidin ve guanidinyum nitratın Şekil 2.1'de gösterilen mekanizma gereği tepkimeye girmesi sonucu sentezlenmiş nitramin sınıfına ait bir patlayıcıdır (Jousselin, 1877; Bulusu ve diğ., 1987).

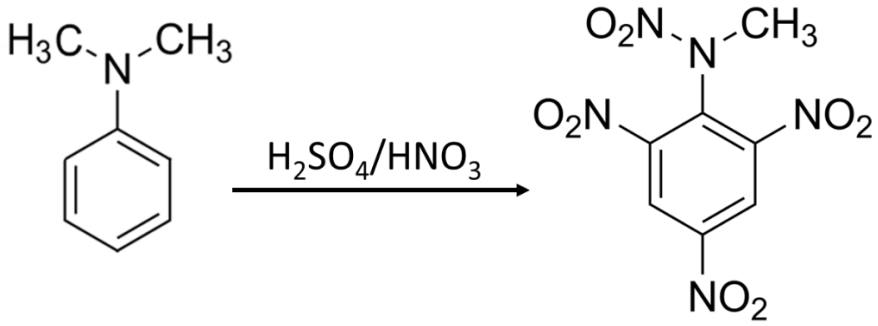


Şekil 2.1: NQ'nun sentezine ilişkin reaksiyon şeması.

Geleceğin silah sistemlerini tasarlamaya yönelik askeri trendlerin, geleneksel patlayıcılar ile kıyaslandığında dış uyaranlara karşı daha kararlı ve bu nedenle kazara patlama olasılığı daha düşük olan duyarsız mühimmat patlayıcılarının (Insensitive Munition eXplosives, IMX) geliştirilmesine önem vermesi sonucu duyarsız enerjetik olan NQ, özellikle üçlü mühimmat (triple-based munition) karışımlarından IMX-101 formülasyonunda (bkz. Tablo 2.2) tercih edilmiş ve TNT bileşeninin tek başına kullanımının yerini almaya başlamıştır. Bu özelliği sayesinde dumansız pirotekniklerin yanı sıra silah ve roket iticilerde de yaygın olarak kullanılmakta ve böylece çevresel ortamda kirletici olarak da bulunma olasılığı artmaktadır. Sudaki yüksek çözünürlüğü (25 °C'de 4,4 g L^{-1}) ve geniş bir pH aralığında ($-0,5 \leq pH \leq 12,2$) yüksüz özelliği (nötr formda) nedeniyle NQ'nun toprak ve sudaki hareketliliğinin yüksek olması, onun yaşayan sistemlerde kolaylıkla biyobirikimine ve toksik etki göstermesine sebep olmaktadır (Bonner ve Lockhart, 1958; Heitholt ve diğ., 1990).

2.2.2. Duyarlı Enerjetik Materyal *2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin* (Tetril)

Tetril, IUPAC adlandırması 2,4,6-trinitrofenil-*N*-metilnitramin olan ve ilk olarak 1877 yılında Mertens tarafından sülfürik asit varlığında dimetilanilinin derişik nitrat asidi ile Şekil 2.2'de gösterilen nitrolama mekanizması gereği tepkimeye girmesi sonucu sentezlenmiştir (Mustafa ve Zahran, 1963).



Şekil 2.2: Tetril'in sentezine ilişkin reaksiyon şeması.

Tetril, üç aromatik nitro grubu ve bir nitramin nitro grubu içermesi sebebiyle (bkz. Tablo 2.2) hem nitroaromatik hem de nitramin sınıfına ait bir patlayıcıdır (Shah ve Spain, 1996). Tetril, askeri ekipmanlarda TNT'ye göre daha yüksek bir patlama gücüne sahip olup darbe ve sürtünmeye karşı daha hassas olması sebebiyle itici veya güçlendirici/takviye patlayıcı olarak kullanılmaktadır. Tetril genellikle TNT ile farklı kombinasyonlarda karışım halinde kullanılmasına karşın en fazla üretilip kullanıldığı ticari karışımı ağırlıkça %70 Tetril ve %30 TNT içeren Tetritol'dür. Ayrıca TNT'yi ve RDX'i bünyesinde barındıran ticari patlayıcı karışımları olan PTX-1 (ağırlıkça %50 Tetril, %20 TNT ve %30 RDX) ve Kompozit C-3 {Composition C-3, Comp C-3, ağırlıkça %77 RDX, %3 Tetril ve %4 TNT) türleri de mevcuttur (O'Mahony ve Wang, 2013). TNT gibi Tetril de kara mayınları ve bombaların imalatına yönelik askeri ve terörist faaliyetlerde önemli bir role sahip olup toprak ve yeraltı sularındaki çevre kirliliğinden de sorumludur ve bu nedenle besin zincirine girerek biyolojik hasara neden olabilir (Williams ve diğ., 1992; Rinkenbach ve Audrieth, 1945; Harvey ve diğ., 1992).

2.3. DUYARLI VE DUYARSIZ ENERJETİK MATERYALLERİN TAYİNİNİN ÖNEMİ

Bir enerjetik materyalin aktif bileşiğinin, başlangıç maddelerinin veya bozunma ürünlerinin hızlı, doğru ve eğer mümkünse seçimli tespiti, mayın tarlalarındaki askeri personel, terörle mücadele eylemlerinde kolluk kuvvetleri modellemesi ve mühimmat iyileştirme (toprak ıslahı) sahaları için vazgeçilmez bir konudur. Patlama öncesi numunelerde veya patlama sonrası enkazda adli soruşturmalar için bilinmeyenleri tanımlamak, çok sayıda inorganik ve organik malzemeyi kalitatif/kantitatif olarak tanımlama becerisi gerektiren zorlu bir sorundur. Bir patlamada kullanılan patlayıcıyı tespit etmek için olay yerinde toplanan enkazın patlama sonrası kimyasal analizi daha da büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Böylece bahsi geçen kriminolojik, güvenlik ve çevresel talepler/ihtiyaçlar nedeniyle, enerjetik materyallerin hızlı tespitine ve

çevresel ortamdan giderilmesine ilişkin analitik tekniklerin geliştirilmesi, güvenli bir toplum ve yeşil bir çevre inşa etmek için bir meydan okumadır (Apak ve diğ., 2020). Özellikle mühimmatla kirlenmiş toprağın ıslahında çalışmaların seyrini izlemek için çok sayıda numunenin ön eleme analizi (pre-screening analysis) basit, ucuz ve yerinde kolorimetrik tayinlerle gerçekleştirildiğinden bu analiz tekniklerini geliştirmek önemlidir.

ABD Savunma Bakanlığı ve Ordu Kuvvetleri tarafından konuşlandırma amacıyla ağırlıklı olarak tercih edilen duyarsız nitro-enerjetik materyaller başta NTO olmak üzere 2,4-dinitroanisol (DNAN) ve NQ olup zamanla TNT ve RDX'in kullanımının yerini almıştır. Ancak daha önce de bahsedildiği üzere TNT, RDX, HMX gibi duyarlı yüksek patlayıcıların özellikle patlama performansını artırmak adına duyarsız mühimmat formülasyonlarında kullanımı geleneksel ve geleceğe yönelik eriyik-döküm (melt-cast) mühimmat formülasyonlarında farklı sınıfa ait birçok geleneksel ve yeni nesil nitro-enerjetiklerin yan yana bulunma olasılığını artırmaktadır (Nandi ve diğ., 2013; Linker ve diğ., 2015). Ayrıca NTO, NQ, FOX-12 gibi yeni nesil enerjetik materyallerin geleneksel yüksek patlayıcılara oranla suda çözünürlüğünün yüksek olması, çevresel açıdan da tehdit unsuru oluşturacak niteliktedir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda hem duyarlı hem de duyarsız enerjetik maddelerin birbirleri yanında seçimli olarak ayrılması ve/veya tayin edilmesi daha yeşil bir çevre ve daha güvenli bir toplum inşa etme açısından dikkate değer nitelikte güncel ve önemini her daim koruyan bir araştırma konusudur (Taylor ve diğ., 2013).

Olay yeri incelemede ve polis kriminal laboratuvarlarında hızlı karar verme süreçlerine yardımcı olması anlamında moleküler spektroskopi esaslı basit ve nispeten seçici saha tekniklerine başvurulmaktadır. Böylece kriminolojik ve çevresel açıdan önemli hedef analitlerin (burada enerjetik materyaller) yüksek seçicilik ve duyarlılıkla tayinine yönelik yenilikçi analitik yaklaşımların benimsenmesine olan ihtiyaç artmaya devam etmektedir (Anniyappan ve diğ., 2020).

2.4. MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİDE NANOPARÇACIKLAR

Kimyasal algılama için ilgi çeken alanlardan biri, nanomalzemelerin bir algılama sisteminin tasarımında iletim elemanı olarak kullanılmasıdır. Nanoteknoloji, nano ölçekte malzemelerin üretimi, araştırılması ve uygulanması ile ilgilidir. Parçacıkların boyutu nanometre aralığında olduğunda, fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı malzemenin yığın halindeki özelliklerinden belirgin bir şekilde farklılık gösterir. Nanoparçacıklar (NP'ler), boyutları 100 nm'den daha

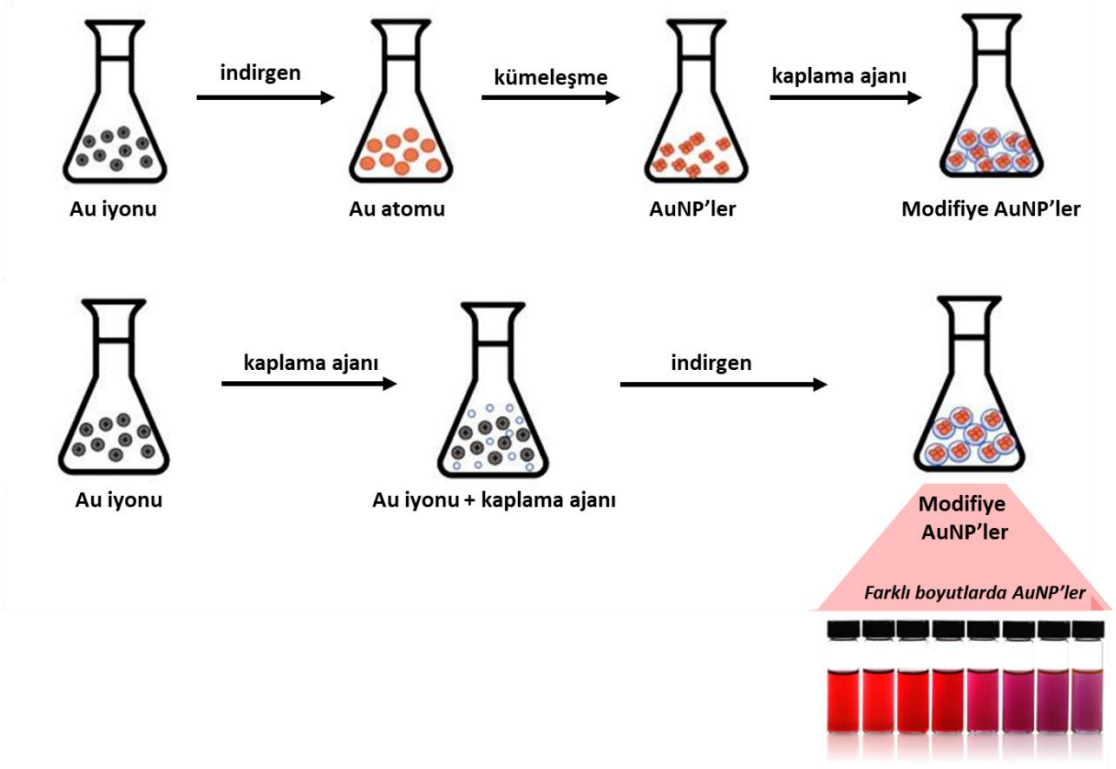
küçük olan, malzeme türüne ve sentez prosedürüne bağlı olarak çeşitli şekillerde bulunabilen en temel ve önemli nanomalzeme türlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Nanoparçacıklardan kuantum noktaları (QD'ler) ise 2023 Kimya Nobel Ödülü'ne konu olmuştur. Nanoparçacıkların optik (metal nanoparçacıklar), elektriksel, manyetik (demir oksit: Fe_3O_4 veya kobalt nanoparçacıklar) ve katalitik (metal, metal oksit ve kuantum nanoparçacıklar) özellikleri, oluştukları malzemenin türüne büyük ölçüde bağlıdır. Ayarlanabilir yüzey özellikleri ve farklı türde fiziko-kimyasal sentez koşulları nedeniyle NP'ler özellikle kolorimetrik ve floresans esaslı moleküler spektroskopik tekniklerin tasarımına başarıyla uyarlanmıştır. Yüzey plazmon rezonansı (Surface Plasmon Resonance, SPR), görünür renk ve spektral değişimlere uğrama, işlevselleştirilmeye müsait yüzey kimyası gibi özelliklere sahip olan soy metal nanoparçacıklardan altın nanoparçacıklar (AuNP'ler) ve gümüş nanoparçacıklar (AgNP'ler) ağırlıklı olarak agregasyon/disagregasyon esaslı kolorimetrik tekniklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksit nanoparçacıklar (MONP'ler) ise toksik olmayan doğaları ve bazı türlerinde süper-paramanyetik özellik sergileyebilmeleri nedeniyle eser kirleticilerin tespiti için benzersiz fotokatalitik özelliklere sahiptir ve ağırlıklı olarak çeşitli mekanizmalara dayalı kolorimetrik tekniklerde kullanımı tercih edilmektedir (Ghasemi ve diğ., 2018).

2.4.1. Soy Metal Nanoparçacıklar

Soy metal kimyası, nano-malzemelerin kataliz, biyoalgılama, elektronik ve optik alanlarında ilginç uygulamalara yol açması nedeniyle dikkat çeken ve hızla genişleyen bir alandır. Moleküler ve yığın hali arasında yer alan yapıları nedeniyle, moleküler kimya ve yüzey bilimi arasındaki boşluğu doldurmaya imkân sağlarlar. Nano ölçekteki malzemelerin kimyasal bileşimi manipüle edilerek elektriksel, kimyasal, optik ve diğer özellikleri hassas bir şekilde değiştirilebilir (Sreeprasad ve Pradeep, 2013). Soy metal NP'lerinin en belirgin optik özellikleri, altın, gümüş veya bakırın kolloidal çözeltilerinin sahip olduğu yüzey plazmon rezonans bandı adı verilen görünür spektrumundaki güçlü absorpsiyon yeteneğine dayanmaktadır (Moores ve Goettmann, 2006). Genel olarak soy metal nanoparçacıkları ve özellikle de bunların altın ve gümüş analogları, benzersiz optik özellikleri ve uygulama çeşitliliği nedeniyle bilim camiasının büyük ilgisini çekmektedir. Soy metal nanoparçacıkların sensör materyali olarak kullanımı, standart absorbans ölçümleri, ışık saçılması veya çıplak gözle algılama yoluyla hedef analiti/analitleri belirlemeye yönelik platformların geliştirilmesine olanak tanır. Ultraviyole ve görünür uyarılma bölgesinde (160-800 nm) iyi

sonuç verecek şekilde tasarlanan ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi göz önünde bulundurulduğunda altın ve gümüş için etkin oldukları dalga boyu aralıkları gümüş için 400-1000 nm aralığındayken altın için 600-1250 nm aralığındadır. Görünür bölgede SPR bandları, geleneksel kromoforlardan veya organik boyarlardan yaklaşık 1000 kat daha yüksek absorplama katsayıları sergileyerek nanomolar ve nanomolar-altı düzeyde bir hassasiyetle algılama platformlarının oluşturulmasına imkân sağlarlar. Bu nedenle Au ve AgNP'ler, moleküler spektroskopik yöntem tasarımında sensör materyali olarak kullanım açısından ideal adaylardır (Zamborini ve diğ., 2012; 2016; Ma ve diğ., 2019). Gümüşün atmosferik koşullar altında ve gün ışığında yüksek kararsızlığı ve kolaylıkla oksitlenmesi gibi birtakım dezavantajlar barındırması sebebiyle gümüşe göre daha düşük yüzey plazmon verimine sahip olmasına karşın altın, inert yapısı sayesinde nanoparçacık esaslı çalışmalarda ağırlıklı olarak tercih edilmektedir (Evanoff ve Chumanov, 2005; Ghasemi ve diğ., 2018).

Soy metal nanoparçacıkların sentezi için farklı fizikokimyasal ve yeşil kimya yaklaşımları bildirilmiştir. Bunlar arasında en yaygın olanı, uygun bir indirgen varlığında soy metal iyonlarının elementel hâle indirgenmesi ve atomik hâlde metalin nano boyutta parçacık hâline dönüşmesi sonucu hazırlanabilen nanoparçacıklardır (Vilela ve diğ., 2015). Sentezlenen nanoparçacıklar gerek çıplak gerekse yüzeyi uygun reaktiflerle işlevselleştirilmiş hâlde uygun deneysel koşullar belirlendikten sonra yüksek hassasiyet ve seçicilikle hedef analitin tayininde kullanılabilmektedir. Soy metal nanoparçacıkların sentezine ilişkin şematik bir gösterim, Şekil 2.3'te görüldüğü gibidir. Burada, tez kapsamında da kullanılmış olması sebebiyle AuNP'ler temsili soy metal nanoparçacık olarak seçilmiştir.

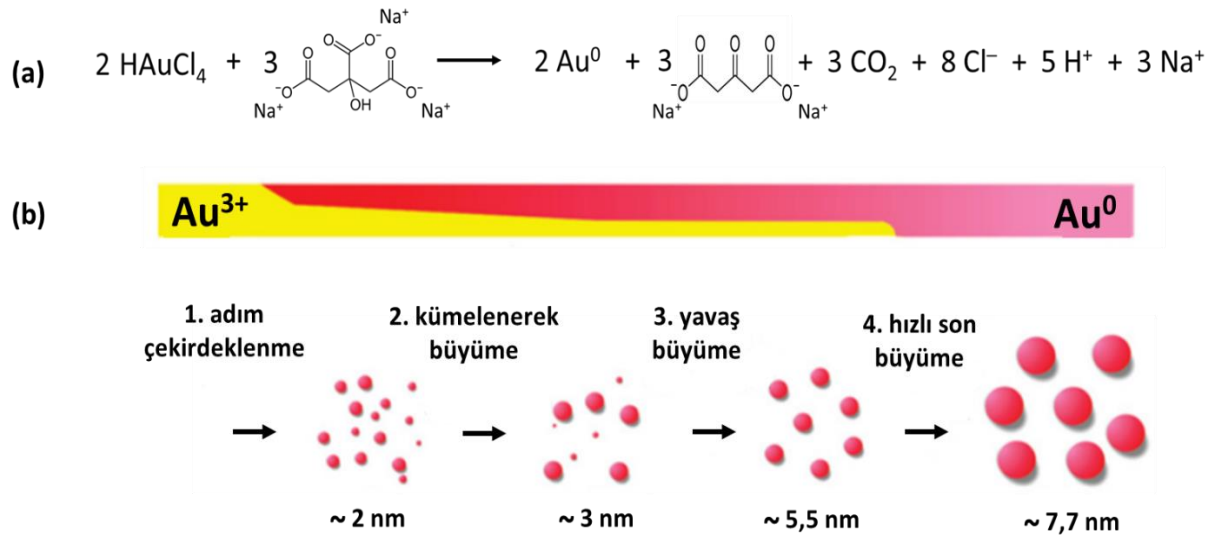


Şekil 2.3: Temsili soy metal nanoparçacık olarak AuNP'lerin iki farklı yöntem üzerinden modifikasyonuna ilişkin şematik bir gösterim.

Nano boyutta Au kolloidal çözeltisinin karakteristik rengi kırmızı iken oluşan parçacığın boyut, şekil gibi fiziksel özelliklerine bağlı olarak bu renkler 520 nm'den 700 nm'ye kadar değişen soğurma aralıklarında daha uzun dalga boylarında da gözlemlenebilir (Şekil 2.3). Parçacıklar arası mesafenin etkin rol oynadığı çalışmalarda özellikle Au nanoparçacıklar üstün optik özellikleri sayesinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Zhang ve diğ., 2014). Bakır (Cu), paladyum (Pd) vb. diğer soy metal nanoparçacık türleri de Ag ve Au kadar olmasa da bazı kolorimetrik çalışmalarda farklı çalışma mekanizmaları esas alınarak kullanılmıştır (Vilela ve diğ. 2015; Pu ve diğ., 2015).

Suda dispers küresel AuNP'lerin doğrudan hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan sentez yaklaşımı, yüksek sıcaklık koşullarında trisodyum sitrat (Na_3Cit) kullanılarak tetrakloroaurik asidin ($HAuCl_4$) indirgenmesidir. Sitrat indirgemeli AuNP sentez yaklaşımı, Turkevich ve arkadaşları tarafından 1951 yılında bildirilmiştir (Turkevich ve diğ., 1951). Sentez prosedüründe kullanılan sitrat (Cit^{3-}) hem indirgeyici madde hem de stabilizatör madde olarak nanoparçacıkların kümelenmesini önler ve ayrıca AuNP'lerine yüzeyine zayıf bir şekilde bağlanarak diğer güçlü ligandlarla kolayca yer değiştirilebilir, bu da yüzeyin kolaylıkla fonksiyonelleştirmesine olanak sağlamaktadır. Turkevich sentez yaklaşımı, 1973 yılında Frens

(Frens, 1973) tarafından $HAuCl_4$ – sitrat oranını değiştirerek boyut kontrollü monodispers AuNP'lerin hazırlanmasını sağlamak amacıyla geliştirildi. Son yıllarda, kolloidal AuNP'leri üretmek için çoğunlukla Frens tarafından iyileştirmeleri yapılan Turkevich sentez protokolü tercih edilmektedir. AuNP'lerin Turkevich–Frens yöntem yaklaşımı esas alınarak sentezlenmesine ilişkin şematik bir gösterim, Şekil 2.4'te görüldüğü gibidir.



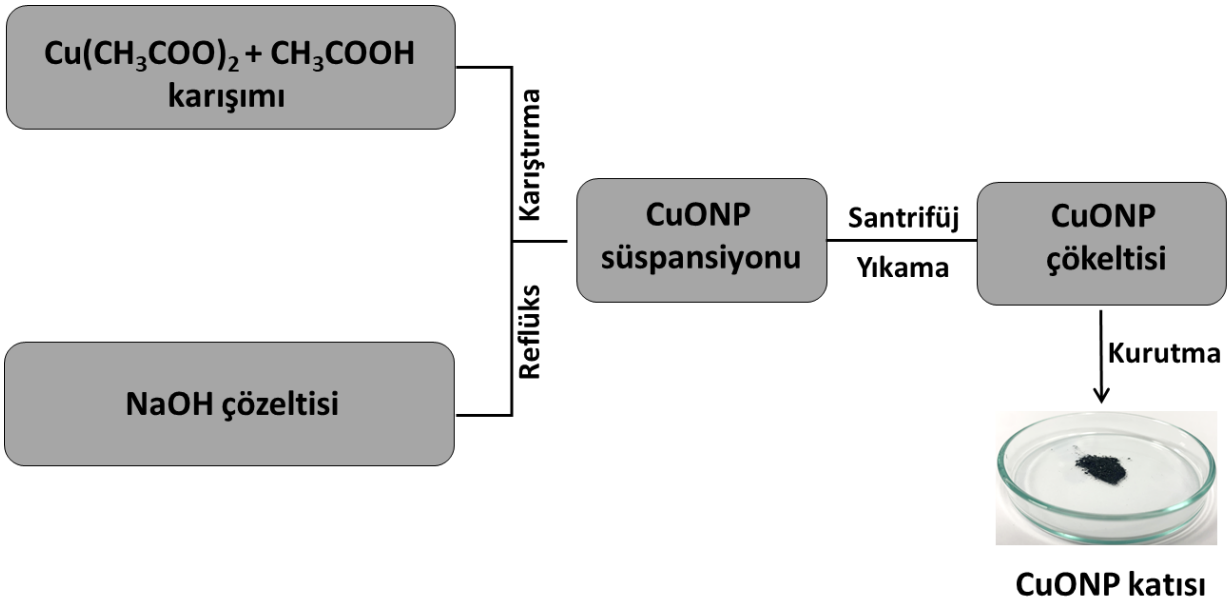
Şekil 2.4: (a) Tetrakloroaurik asidin sitrat varlığında elementel altına indirgenmesini içeren reaksiyon, (b) Turkevich-Frens yönteminde AuNP oluşumunun çekirdeklenmesi ve büyüme sürecinin şematik gösterimi.

2.4.2. Metal Oksit Nanoparçacıklar

Metal oksit nanoparçacıklar (Fe_2O_3, MnO_2, TiO_2 vb.) ise başta metal tuzlarının indirgenmesi olmak üzere vakum içerisinde metalin buharlaştırılması, lazer ile aşındırma veya çöktürme yöntemlerine benzer olarak sol-jel yöntemi gibi fiziksel ve kimyasal birçok yöntem kullanılarak sentezlenebilmektedir. Metal oksit nanoparçacıklar, sahip oldukları yarı-iletken, piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerinden dolayı sensör, optik ve optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Soy metal nanoparçacıklara en büyük üstünlükleri, düşük maliyetli ve toksik olmayan yapıda olmalarıdır. Bunun yanı sıra soy metal nanoparçacıklara nazaran daha büyük yüzey alanına sahip olmaları, kararlılıkları ve çevre dostu olmaları da diğer önemli avantajlarındandır (Oskam, 2006). Metal oksit nanoparçacıklar arasında başta TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, SiO_2 ve MnO_2 olmak üzere son zamanlarda CuO nanoparçacıklar da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bakır ve bakır oksit nanoparçacıkları, bakırın kolay erişilebilir olması nedeniyle modern teknolojilerde önemli hale gelmiştir. Optik, katalitik, mekanik ve elektriksel özellikleri

nedeniyle bakır nanoparçacıklara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bakır oksit, bir tür önemli inorganik malzeme olarak kataliz, süperiletkenler ve seramikler alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir katalizör/katalizör desteği ve ayrıca elektrot aktif malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Bakır oksit nanoparçacıkları seyreltik asitte, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, potasyum siyanür çözeltisinde çözünen, suda çözünmeyen bir toz olup alkollerde veya amonyak çözeltisinde yavaşça çözünebilmektedir. CuO nanoparçacıkların ayrıca roket itici yakıtında yanma hızı katalizörü olarak da kullanımı mümkündür. Nano CuO, sıradan bakır oksit tozundan daha üstün katalitik aktivite ve seçicilik gösterir. Sıradan bakır oksit ile karşılaştırıldığında, nano CuO'nun yüksek yüzey/hacim oranı, kuantum boyutu etkisinin üstünlüğü, manyetik, optik emilim, kimyasal aktivite ve termal direnç gibi kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Bunun yanında CuO nanoparçacıkları kimyasal reaksiyonlarda iyi bir katalizör görevi görmesi sebebiyle özellikle kimyasal bozundurma ön işlemlerinde ve renkli kompleks oluşumuna dayalı tayin yöntemlerinin geliştirilmesinde en yaygın kullanılan inorganik malzemelerden biri haline gelmektedir (Singh ve diğ., 2016). Bu amaçla farklı fiziksel, kimyasal ve yeşil kimya yaklaşımları ile nano boyutta parçacık hâline dönüşmesi sonucu hazırlanabilen CuO nanoparçacıklar uygun deneysel koşullar altında hedef analitin/analitlerin yüksek seçicilik ve hassasiyetle tayinine yönelik geliştirilen yöntemlerde kullanılabilmektedir. Tez kapsamında sentez prosedürü olarak kullanılan CuO nanopartiküllerinin çöktürme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 2.5'te görüldüğü gibidir.



Şekil 2.5: CuO nanoparçacıkların çöktürme yöntemiyle hazırlanmasına ilişkin şematik gösterim.

2.5. NİTRO-ENERJETİK MATERYALLER İÇİN MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİK TAYİN YÖNTEMLERİ

Son yıllarda artan patlayıcı temelli terörizm ve çevresel kaygılar nedeniyle, patlayıcıların tespitine yönelik yüksek verimli algılama sistemlerinin geliştirilmesi en önemli taleplerden biri haline gelmiştir. Nispeten yüksek kararlılıkları sebebiyle askeri alanda sıklıkla tercih edilen nitroaromatik ve nitroamin türü patlayıcıların buhar tespiti düşük uçuculukları nedeniyle zordur. Yukarıda da belirtildiği gibi, patlayıcıların tespiti hayati önem taşır ve yapıları gereği tespitlerine yönelik birtakım sınırlamaları vardır. Bu nedenle, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip nano ölçekteki malzemelerin yüksek yüzey alanı ve gelişmiş yüzey aktivitesi gibi avantajları göz önünde bulundurulduğunda nitro-patlayıcıları tespit etmek için nanosensörler tasarlamaya çalışmak oldukça mantıklı bir girişim haline gelmiştir (Akhgari ve diğ., 2015). Patlayıcıların yüksek hassasiyetle tespit edilmesi için tasarlanan nanosensörler, geleneksel tespit sistemlerinin seçicilik, boyut ve maliyet gibi birçok sorun ve sınırlamalarının üstesinden gelmektedir (Dey ve diğ., 2013; Singh, 2007; Senesac ve Thundat, 2008; Zamborini ve diğ., 2012). Nanomalzemelerin özellikleri, onları kimyasal bir sensörde bir transdüksiyon elemanı oluşturmak için iyi bir araç haline getirmektedir. Bu özellikleri değiştirerek, yönlerini, boyutlarını, malzemelerini ve yüzey kaplamalarını değiştirerek, patlayıcı algılamaya uygulanabilecek bir dizi işlevsel malzeme elde etmek mümkündür. Patlayıcı dedektörlerinin üretiminde birkaç sınırlama olmasına rağmen, nanoteknoloji ile son zamanlarda yüksek seçiciliğe sahip yetkin cihazlar geliştirilmiştir (Sultana ve diğ., 2024). Nitroaromatik ve nitramin türü patlayıcılar için geliştirilen hem geleneksel moleküler spektroskopik yöntemler hem de nanoparçacık esaslı sensörler bu tez kapsamında yalnızca hedef analitler NQ ve Tetril için literatürde rapor edilmiş çalışma örnekleriyle ayrı başlıklar halinde ele alınacaktır.

2.5.1. NQ için Geliştirilmiş Yöntemler

Nitroamin sınıfı mensubu duyarsız enerjetik NQ için literatürde sıklıkla kullanılan teknikler kromatografik (Chaloosi ve diğ., 2007; Mu ve diğ., 2012; Voloshenko ve diğ., 2017; Nikolaev ve diğ., 2021) ve elektrokimyasal (Moussa ve diğ., 2022) analiz üzerinedir. Moleküler spektroskopik yöntemlerle NQ tayini ise oldukça sınırlıdır.

NQ'nun soy metal nanoparçacıkların agregasyonuna dayalı tayinine yönelik ilk çalışma 2016 yılında Zhang ve çalışma grubu tarafından geliştirilen yüzeyi kreatinin ile fonksiyonelleştirilmiş AuNP sensörüdür. Bu çalışmada NQ'nun miktar tayini için kreatinin ve NQ arasındaki hidrojen (H) köprüsü etkileşimi ilkesine dayalı olarak AuNP agregasyonu

yaklaşımı önerilmiştir. Analit konsantrasyonuna bağlı olarak kırmızıdan maviye (en nihayetinde renksize) değişen renklerde AuNP'lerin 519 nm'deki absorbans değişimlerinden yararlanılarak 0,997 korelasyon katsayısı ile 15-55 μmol L^{-1} konsantrasyon aralığında NQ için görece doğrusal bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. İlgili sensörün NQ için LOD değeri 1 μmol L^{-1} olarak hesaplanmıştır (Zhang ve diğ., 2016).

2.5.2. Tetril için Geliştirilmiş Yöntemler

Nitroaromatik bileşiklerin hidroksit veya metoksit iyonları ile reaksiyona girdiğinde renkli ürünler ürettiği bilinmektedir (Meisenheimer, 1902). Bu nedenle nitroaromatik patlayıcıların (özellikle TNT ve Tetril'in) kolorimetrik tayinine ilişkin önerilen analitik yöntemlerin genel tayin prensibi, bu patlayıcıların elektrofilik nitro gruplarının (elektron alıcı) bir nükleofilik reaktif (elektron verici) ile reaksiyona girmesi sonucu yoğun renkli Janovsky veya Meisenheimer komplekslerinin (anyonik σ-komplekslerinin) oluşmasına dayanmaktadır (Meisenheimer, 1902). Bu prensipten yola çıkarak Erçağ ve diğerleri (2009) tarafından TNT/Tetril kalıntılarının sahada analizi için disikloheksilamin (DCHA) esaslı bir sensör membran geliştirilmiştir. Sensör membran DCHA'nın (elektron verici reaktifin) dioktilftalat (DOP) ile plastikleştirilmiş bir polivinilklorür (PVC) polimer matrisinin içine hapsedilmesi sonucu hazırlanmıştır. Çalışma, polimerik sensörün aktif bileşenini oluşturan DCHA'nın TNT ile mor (λ_{maks} = 530 nm), Tetril ile turuncu (λ_{maks} = 460 nm) renkli yük transfer komplekslerinin oluşmasına dayanmaktadır (Erçağ ve diğ., 2009).

Takip eden yıllarda nitroaromatik patlayıcıların tayini için geliştirilen kolorimetrik sensörlerden bir diğeri ise Pesenti ve diğerleri (2014) tarafından polinitro aromatik patlayıcının {TNT, Tetril ve 1,3,5-trinitrobenzene (TNB)} algılanıp tayin edilmesi için çip üzerinde laboratuvar tekniğinden yararlanılarak bir mikroakışkan kağıt bazlı analitik cihazın (microfluidic paper-based analytical devices, μPAD) geliştirilmesidir. Çalışma, üzerine potasyum hidroksit (KOH) damlatılarak kurutulmuş μPAD'lar ile ilgili patlayıcılar arasında renkli Meisenheimer kompleksi oluşmasına dayanmaktadır. μPAD'ın seçiciliği için birçok madde (temizleyiciler, sabun, deodorant gibi) ve çeşitli patlayıcılar {DNT ve türevleri, RDX, oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosin (HMX), triaseton triperoksit (TATP) ve amonyum nitrat (AN)} analiz edilmiştir (Pesenti ve diğ., 2014).

Kromojenik reaktifler kullanılarak patlayıcıların tayini için geliştirilen spot testler ile karşılaştırıldığında kolorimetrik nanosensörler, nanomalzemelerin benzersiz optik ve

elektronik özelliklerinden faydalanarak daha seçici ve eser miktarda hedef analitlerin algılanmasına imkân sağlamaktadır (Akghari ve diğ., 2015). Nanomalzemelerin bu benzersiz özelliklerinden yola çıkarak TNT/Tetril'in daha hassas analizi için kolorimetrik nanosensörler araştırma grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Bunlardan biri, TNT ve Tetril'in pikomolar (pmol L^{-1}) düzeylerde saptanmasına imkân veren modifiye altın nanoparçacıkların (AuNP'lerin) agregasyonu esaslı bir yöntemin geliştirilmesidir. Grubumuzun geliştirdiği sensör, AuNP'lerin yüzeyine tiyoglikolik asit (TGA), tiyol (–SH) grubu üzerinden kolayca bağlanarak kendiliğinden bir tabaka oluşturmasının ardından TGA'nın karboksilat ($R–COO^–$) ucuna diaminosikloheksan (DACH) (+)-yüklü amonyum-azotundan bağlanarak hazırlanmıştır. Bu sensör, AuNP yüzeyinde modifiye DACH'nin serbest amino ($–NH_2$) grubu tarafından TNT ve Tetril ile kolayca bir Meisenheimer tipi yük-transfer kompleksi üretebilmiştir. Bu nanoparçacık yüzeyinde meydana gelen elektrostatik ve donör-akseptör etkileşimleri sonucu modifiye AuNP'ler agregasyona uğramıştır. TNT/Tetril'in logaritmik olarak artan konsantrasyonları, 650 nm ve 520 nm'de elde edilen absorbansların oranı ile doğrusal bir yanıt vermiştir. TNT, Tetril ve Tetritol ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örnekleri ekstrakte edilmiş ve tatmin edici geri kazanımlar sağlanmıştır (Ular ve diğ., 2018). TNT/Tetril tayini için nanoparçacık esaslı geliştirilen bir diğer kolorimetrik çalışmada ise kükürt (S) atomları aracılığıyla AuNP'ler yüzeyine modifiye edilen tetrametiltiuram disülfür'ün (tiram'ın) tersiyer-amin grupları ile TNT ve Tetril'in nitro ($–NO_2$) grupları arasında yük transfer (donör-alıcı) komplekslerinin oluşmasına ilişkin bir yöntem rapor edilmiştir. TNT/Tetril'in artan konsantrasyonuna bağlı olarak tiram modifiye AuNP'lerin agregasyonu gerçekleşmiş olup Tetril için elde edilen spektrofotometrik verilerin değerlendirilmesi 650 nm'deki absorbans değerinin 520 nm'dekine oranına karşı yapılmıştır (Demircioğlu ve diğ., 2022).

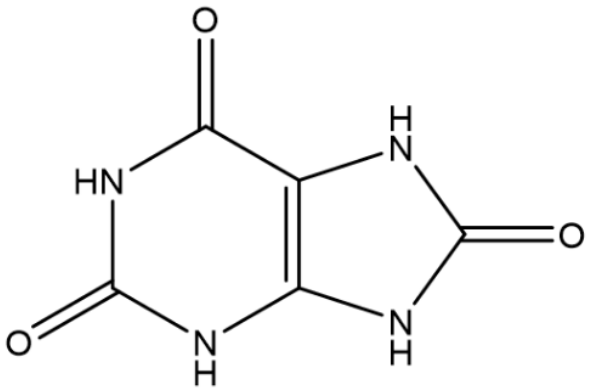
Yukarıda özetlenen çalışmalar incelendiğinde Tetril ve diğer nitroaromatik patlayıcılar için geliştirilen kolorimetrik yöntemler Meisenheimer tipi yük-transfer kompleksi oluşumu üzerinden yürümektedir. Bu mekanizmaya dayalı önerilen yöntemlerin Tetril'e seçimli olmayıp diğer patlayıcı/patlayıcıların (çoğunlukla da TNT'nin) tayinine de olanak vermesi, bu yöntemlerin seçiciliği açısından dezavantaj oluşturmaktadır. Literatürde Tetril'in farklı bir mekanizma üzerinden TNT yanında seçimli olarak tayinine imkân veren kolorimetrik bir yöntem henüz rapor edilmemiştir. Yalnızca Salinas ve çalışma grubu (2011) kromo-florojenik (yani hem renkli hem de floresans özellikte) bir reaktif kullanarak Tetril'in tespiti için bir çalışma önermişlerdir. Bu çalışmanın kolorimetrik kısmında ticari bir organik boyar madde

(reaktif) olan skuarain boyanın (squaraine dye) poliaminler ve tiyol grupları ile fonsiyonelleştirilmiş silika nanoparçacıklar varlığında mavi renginde oluşan ağarmanın (açılmanın) Tetril varlığında engellendiği görülmüştür. Yöntemin çalışma mekanizması, silika nanoparçacıklar yüzeyindeki amin grupları ile Tetril'in $–NO_2$ grupları arasında yük-transfer kompleksleri oluşumunun, nanoparçacıklar yüzeyindeki tiyol grupları ile skuarain boya arasındaki reaksiyonu engellemesine dayanmaktadır. Yöntem, Tetril'in kolorimetrik olarak kalitatif tayinine imkân vermiş olup çalışmanın kolorimetrik yaklaşımına yönelik herhangi bir analitik performans parametresine (çalışma aralığı, LOD, LOQ vb.) rastlanılmamıştır (Salinas ve diğ., 2011).

Son yıllarda dikkat çeken spektroskopik teknikler arasında yer alan yüzey zenginleştirilmiş Raman saçılması (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) tekniği ile Tetril tayini de literatürde mevcuttur. Burada, 3-merkapto-2-bütanonun enolat iyonunun nitroaromatik patlayıcılarla reaksiyonu sonucu renkli bir Janowsky kompleksinin oluşumunu kullanan bir yaklaşım Milligan ve arkadaşları (2020) tarafından önerilmiştir. Renkli kompleks hızla oluşturduktan sonra SERS kullanılarak Tetril, TNT ve HNS hassas bir şekilde tespit edilebilmiştir. Yöntemin Tetril için LOD değeri 17,2 ng mL^{-1}'dir (Milligan ve diğ., 2020).

2.6. ÜRİK ASİDİN YAPISI VE SOY METAL NANOPARÇACIK ESASLI YÖNTEM GELİŞTİRMEDE KULLANIM POTANSİYELİ

Yaygın olarak bilinen adlandırması 2,6,8-trihidroksipürin veya tercih edilen IUPAC adlandırılması 7,9-Dihidro-1H-purin-2,6,8(3H)-trion olan ürik asit (ÜA, $C_5H_4N_4O_3$, M_A: 168,112 g mol^{-1}), insan metabolizmasında pürin nükleotid türevlerinden açığa çıkan bir son üründür (Dalapati ve Biswas, 2019). Kimyasal yapısı Şekil 2.6'da görüldüğü gibi ağırlıklı olarak azottan ve oksijenden oluşan bu molekül, pürin halkasında bulunan dört adet H-verici (–NH–) ve üç adet H-alıcı (−C═O) gruplar sayesinde H-köprüsü oluşturmaya yatkın bir özellik sergilemektedir.



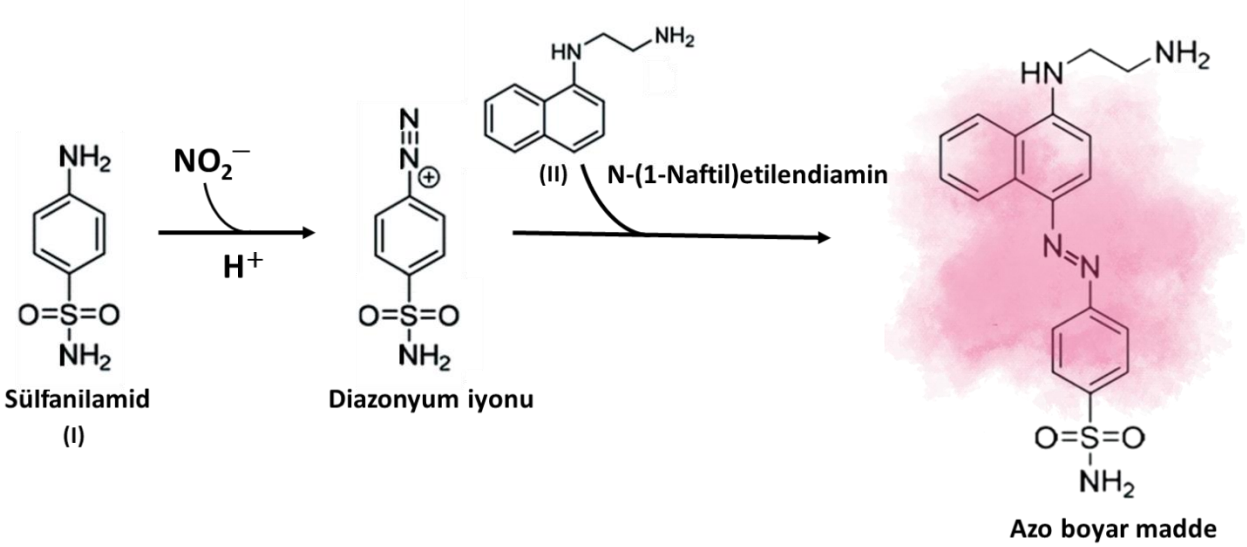
Şekil 2.6: Ürik asidin molekül yapısı.

Çıplak veya yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş soy metal nanoparçacıkların, yüzeyi ile hedef analit arası H-alıcı ve H-verici etkileşim vasıtasıyla agregasyon eğilimi gösterdiği bilinmektedir (Roy ve diğ., 2011). Bunun en belirgin örneklerinden biri tıpkı ÜA gibi insan metabolizmasında pürin türevlerinin bir diğer bozunma ürünü ve aynı zamanda ÜA'nın öncülü olan ksantinin çıplak AuNP'ler varlığında H-köprüsü etkileşimi esaslı tayinidir (Pu ve diğ., 2015). Bu durum, H-alıcı hem de H-verici özellik sergileyen fonksiyonel grupları sayesinde ÜA'yı, H-köprüsü etkileşimleri esaslı yenilikçi çalışmalarda yüzey modifikasyon aracı olarak kullanılmasına yönelik potansiyel aday haline getirmektedir

2.7. GRIESS REAKTİFİ VE NİTRO-ENERJETİK MATERYAL TAYİNİNDE KULLANIMI

Analitik kimyada organik bir reaktifin yönlendirilmiş sentezine yönelik ilk örnek, nitritler için Griess reaktifinin oluşturulmasıdır. Bu doğrultuda nitrit ve nitratların belirlenmesi için diazolama (diazotization) ve azo kenetleme (coupling) reaksiyonlarının kullanımının bazı yönleri ele alınmıştır. 1879 yılında Griess, nitrit ve sülfürik asit varlığında sülfanilik asidin 1-naftilamin ile reaksiyonunu önermiş ve bunun nitritlerin tanınmasında kullanılabileceğini belirtmiştir. Bu bileşim daha sonra Griess reaktifi olarak adlandırılmıştır (Griess, 1879). Böylece farklı yoğunluklarda kırmızı rengin ortaya çıkması nitrit iyonlarının varlığına ve yaklaşık konsantrasyonuna işaret eder. Griess reaktifini içeren reaksiyonlar, özellikle nitröz oksit gazlar dahil olmak üzere hem çevresel örneklerde hem de gıda numunelerinde nitrit iyonlarının kantitatif tayini için de kullanılmaktadır. Renklenme, nitritin kuvvetli asidik ortamda sülfanilik asidi diazonyum iyonu formuna dönüştürmesi akabinde N-(1-naftil)etilendiamin ile azo bağlanma (coupling) reaksiyonları sonucu meydana gelen azo boyar madde oluşumundan kaynaklanmaktadır (Şekil 2.7). Elde edilen azo bileşikleri, nitrit

iyonlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Ivanov, 2004). Böylece Griess reaksiyonu günümüzde yaygın olarak kullanılmaya devam etmekte olup bu reaksiyonun bileşenleri ve nitritleri belirleme yöntemleri araştırmacılar tarafından sürekli olarak geliştirilmektedir.



Şekil 2.7: Nitritin diazolama reaktifi (I) olarak sülfanilamid (SA) ile asidik ortamda bir diazonyum tuzu oluşturduktan sonra kenetleme reaktifi (II) olarak N-(1-Naftil)etilendiamin (NED) ile bir azo boyar maddesi oluşturmasına kadar yürüyen geleneksel Griess reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

Patlama öncesi ele geçirilen numunelerde veya patlama sonrası kalıntıda nitro-enerjetik maddelerin tayini için öncü çalışmaların ilki Jenkins ve Walsh tarafından nitroaromatik ve nitramin türü patlayıcılar için basit renk testlerinin geliştirilmesine yönelik olmuştur (Jenkins ve Walsh, 1992). Böylece organik ve inorganik olmak üzere farklı türde enerjetiklerin hızlı, basit ve seçici bir şekilde belirlenmesi için basit renk testi arayışları günümüzde hala devam etmektedir. Farklı türde organik ve inorganik bileşikleri tanımlamak için kullanılan renk reaktifleri (kromojenik reaktifler), günümüzde kullanılmakta olan birçok enerjetik materyalin hassas ve seçici bir şekilde belirlenmesi için oluşturulan algılama platformları için hâlâ vazgeçilmezdir.

Nitro-enerjetik materyallerin belirlenmesine yönelik ilk spot testler, yapılarında bulunan nitro ($–NO_2$) grupları sayesinde uygun bir bozundurma işlemi sonucu nitrat veya nitrit (NO_2^-) açığa çıkararak açığa çıkan nitrite doğrudan (veya nitrat açığa çıkıyorsa da nitrite indirgeme sonucu) seçici bir kromojenik reaktif kullanarak renkli ürün oluşturma esası benimsenerek yapılmıştır. Yapısında nitro grubu içeren enerjetik materyallerin basit renk testi ile tayinine yönelik oluşturulan algılama platformları arasında belki de en dikkat çekeni ve en çok kullanılanı bir hidroliz, indirgeme veya UV-bozundurma sürecini takiben nitrit oluşumu üzerinden Griess

kolorimetrisinin uygulanmasıdır (Jenkins ve Walsh, 1992). Bunun ilk örneği Cold Regions Research and Engineering Laboratory (CRREL)'den Jenkins ve Walsh tarafından kontamine toprak örneklerinde TNT, 2,4-DNT ve RDX tayini için rapor edilmiştir. Aseton ekstraksiyonu sonrası toprak örneği bir süzme işleminden geçirilerek RDX tayin edebilmek için ekstrakt öncelikle anyon değiştirici (katyonik) reçineden geçirilmiştir. Çinko tozu ve glasiyal asetik asit varlığında RDX'ten nitrit açığa çıkarıldıktan sonra ortama Griess reaktifi {%5,0'lık (v/v) H_3PO_4 çözeltisinde hazırlanmış %1,0'lık sülfanilik asit ve %0,1'lik (w/v) N-(1-naftalendiamin) karışımı, 1:1, v/v} eklenmiş ve 507 nm dalga boyunda maksimum absorbans veren kırmızımsı pembe renkli ürün RDX belirteci olarak kullanılmıştır (Jenkins ve Walsh, 1992).

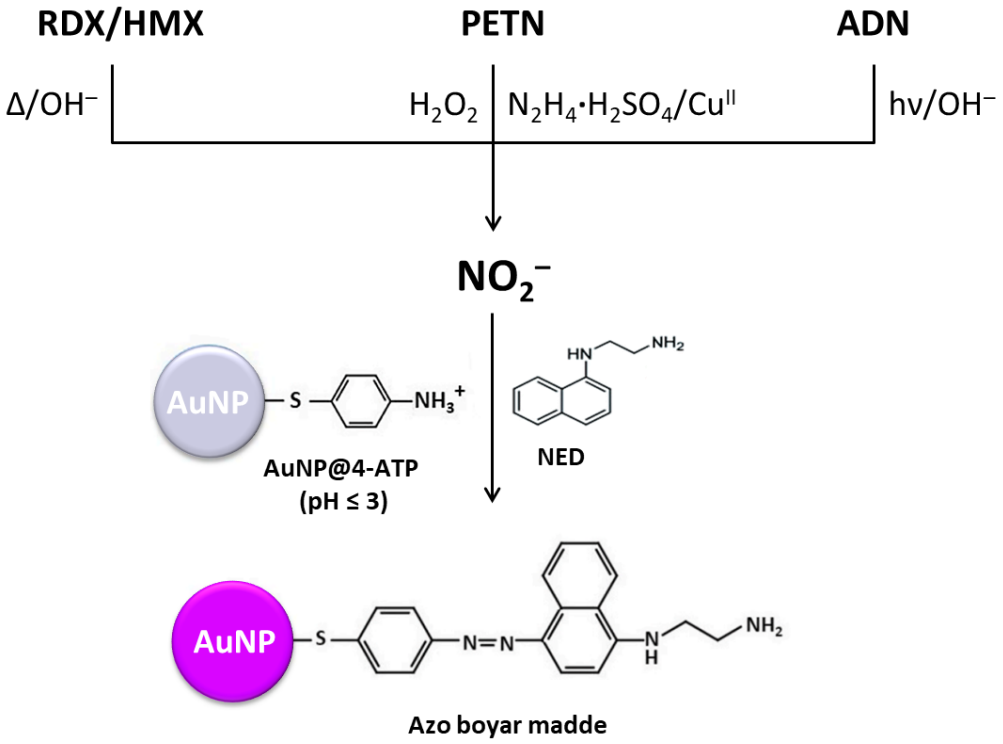
Şimdiye kadar bulunan enerjetik açıdan en yoğun patlayıcı 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (CL-20) için Griess kolorimetrisi esaslı basit renk testi Tang ve çalışma grubu tarafından 2024 yılında gerçekleştirilmiştir. İnkübasyonlu bazik hidroliz ön işleminin ardından (NaOH varlığında 60 ^oC'de 10 dk) artan CL-20 konsantrasyonuyla (C_{CL-20}) doğru orantılı olarak açığa çıkan nitrit iyonları asidik ortamda Griess reaktifi ile muamele edilip 5 dk bekletildikten sonra oluşan ve 540 nm dalga boyunda maksimum absorbans (A_{540nm}) veren pembe renkli azo boyar maddenin görünür bölge spektrumları elde edilmiştir. A_{540nm} ile C_{CL-20} arasında 0 – 3,0 μmol L^{-1} konsantrasyon aralığında iyi bir doğrusal ilişki elde edilmiş ve tespit limiti (LOD) 12,1 nmol L^{-1} olarak hesaplanmıştır (Tang ve diğ., 2024).

Griess kolorimetrisinin nanoparçacık kimyasına uyarlandığı benzersiz çalışmalar da mevcut olup bunların birçoğu araştırma grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Bunun ilk örneği en bilinen nitroamin türü enerjetikler RDX ve HMX'in eşzamanlı tayini için rapor edilmiş Griess reaksiyonu ile birleştirilmiş nanokolorimetrik yöntemdir. Bu çalışmada sitrat-indirgeme yöntemiyle sentezlenen AuNP'lerin yüzeyi 4-aminotiyofenol ile modifiye (AuNP@4-ATP) edilmiştir. Böylece hazırlanan prob RDX ve/veya HMX'in bazik hidrolizinden açığa çıkan nitrit ile AuNP yüzeyinde bir diazonyum iyonu oluşturması akabinde kenetleme aracı (coupling agent) olarak N-(1-Naftil)etilendiamin'in sisteme eklenmesi sonucu 565 nm'de maksimum absorbans veren renkli bir azo boyar madde meydana gelmiş ve oluşan bu renkli ürün ilgili nitroaminlerin (nitraminlerin) tayinine olanak sağlamıştır. Bozunma kinetiklerindeki farklılıklarından yararlanılarak RDX ve HMX ayrımı başarıyla sağlanmıştır. RDX oda sıcaklığında hızlı bir şekilde bozunurken HMX sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. RDX ve HMX sentetik karışım çözeltileri sisteme toplamsal sonuçlar verdiğinden hem su banyosunda (RDX ve HMX birlikte) hem de oda koşullarında (sadece RDX) geliştirilen yöntem uygulanarak elde

edilen absorbans değerleri arasındaki matematiksel fark HMX miktar tayini için kullanılmıştır. RDX ve HMX için LOD değerleri sırasıyla 0,20 ve 0,24 μg mL^{-1}'dir. Geliştirilen yöntem referans HPLC yöntemine karşı valide edilmiştir (Üzer ve diğ., 2014).

Daha sonraki yıllarda Griess kolorimetrisi ile birleştirilmiş AuNP sensörü nitrat esteri patlayıcı PETN'ın (Üzer ve diğ., 2017) ve roket iticisi patlayıcı ADN'nin (Mamatioğlu ve diğ., 2020) tayini için başarıyla uyarlanmış ve uygulanmıştır. Bu amaçla öncelikle PETN alkali koşullarda H_2O_2 ile nitrata bozundurulmuş ve ardından nitrat iyonları uygun bir indirgeme işlemiyle nitrite indirgenmiştir. Öte yandan diğer çalışmada ADN zayıf bazik koşullara UV-bozundurma altında nitrit iyonu vermek üzere bozundurulmuştur. Oluşan nitrit iyonları AuNP@4-ATP sensörü varlığında AuNP yüzeyinde diazonyum iyonu oluşturması akabinde birleştirme maddesi (coupling agent) olarak NED'in sisteme eklenmesi sonucu 560 nm'de maksimum absorbans veren renkli bir azo boyar madde meydana gelmiş ve oluşan bu renkli ürün ilgili PETN'ın ve ADN'nin tayinine olanak sağlamıştır. Böylece önerilen her iki sistemde PETN ve ADN için LOD değerleri sırasıyla 0,11 μg mL^{-1} ve 0,012 μg mL^{-1}'dir. PETN için önerilen AuNP@4-ATP esaslı Griess yöntemi (Üzer ve diğ., 2017) GC–MS ve ADN için önerilen AuNP@4-ATP esaslı Griess yöntemi (Mamatioğlu ve diğ., 2020) voltametrik, UV ve HPLC yöntemlerine karşı valide edilmiştir.

Anabilim dalımızda geliştirilmiş olan Griess kolorimetrisi ile birleştirilmiş nanoparçacık esaslı yöntemlerin mekanizmasına ilişkin toplu bir gösterim Şekil 2.8'de şematize edildiği gibidir.



Şekil 2.8: Griess kolorimetrisi ile birleştirilmiş AuNP@4-ATP esaslı RDX/HMX (Üzer ve diğ., 2014), PETN (Üzer ve diğ., 2017) ve ADN (Mamatioğlu ve diğ., 2020) tayinine yönelik geliştirilmiş yöntemlerin reaksiyon mekanizmasına ilişkin toplu bir şematik gösterim.

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Tüm spektrofotometrik ölçümler Shimadzu UV-1800 model ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler, 10 mm ışıma yollu Hellma Suprasil kuvartz küvetler içinde yapıldı. Floresan spektrumları Agilent marka Cary Eclipse spektrometresi kullanılarak ölçüldü. Tez kapsamında yapılan deneysel araştırmalarda katı numunelerin hassas tartımı için Shimadzu marka analitik terazi, stok sulu çözeltilerin hazırlanması ve bu çözeltilerin seyreltilmesi için Merck Millipore Direct-Q 8UV ultra saf su cihazı, çözeltilerin hazırlanmasında WiseClean marka ultrasonik banyo, NP'lerin sentezi için Heidolph marka manyetik karıştırıcı özellikli ısıtıcı kullanıldı. NP'lerin sentezi sırasında potansiyel safsızlıkların uzaklaştırılması ve toprak örneklerinden patlayıcı türlerin ekstraksiyonu için Hettich Universal – 320 marka santrifüj cihazı kullanıldı. Sıcaklık kontrolü için WiseBath marka su banyosu ve pH ölçümleri için Mettler Toledo marka Seven Compact pH-metre kullanıldı. NP'lerin boyut ve morfolojik karakterizasyonu için taramalı geçirimli elektron mikroskobu (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopi (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDX) ölçümleri FEI Quanta 450 FEG taramalı elektron mikroskobunda gerçekleştirildi. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared, FTIR) spektrumları, zayıflatılmış toplam yansıma (Attenuated Total Reflection, ATR) aksesuarıyla birleştirilmiş Tetra Jasco 6600 FT-IR spektrometresinde 4000 – 400 cm^{-1} aralığında ölçüldü. Dinamik ışık saçılımı (Dynamic Light Scattering, DLS) ölçümleri, su ortamında 25,0 ± 0,2 °C sıcaklıkta Malvern Zetasizer Nano ZS cihazı kullanılarak yapıldı. Önerilen her iki yöntem için validasyon çalışmaları, elektrosprey iyonizasyon (ESI) kaynağına sahip dört kutuplu kütle analizörü içeren iki kütle spektrometresi entegre edilmiş Shimadzu 8040 model sıvı kromatografisi kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

3.2.1. Tez Kapsamında Kullanılan Enerjetik Maddelerin Temini

Tez kapsamında kullanılan patlayıcı maddelerden 2,4,6-trinitrometilbenzen (TNT), 2,4,6-trinitrofenil-*N*-metilnitramin (Tetril), 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazasikloheksan Royal Demolition eXplosive, RDX), 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazasiklooktan (Her Majesty's eXplosive, HMX), 2,2-Bis[(nitrooksi)metil]propan-1,3-diil dinitrat (Pentaeritritol tetranitrat, PETN), 2,4,6-trinitrofenol (pikrik asit, PA) ve kompozit C-4 (aktif bileşimi: %91 RDX + %5,3 etilheksil sebakat + %2,1 poliizobütilen + %1,6 motor yağı), Türkiye Makina Kimya Endüstrisi Kurumu (Makine Kimya Endüstrisi Kurumu, MKEK) tarafından daha önceki projeler üzerinden temin edilmiştir. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), SAN-TEZ projesi kapsamında Sabancı Üniversitesi tarafından temin edilmiştir. 1-nitroguanidin (NQ), Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, Missouri, ABD) ve amonyum nitrat (NH_4NO_3) Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınmıştır. Sertifikalı referans maddelerden 4-amino-2,6-dinitrotoluen (4-ADNT) ve 1,3,5 trinitrobenzen (TNB) AccuStandard markadır.

3.2.2. Diğer Kimyasal Maddeler

Tez kapsamında önerilen her iki yöntemin tasarımında kullanılan kimyasallar ve bunların temin edildiği markalar aşağıdaki Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu kimyasallar, analitik saflık standartlarına uygun olarak seçilmiştir.

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasalların adı ve markaları.

Kimyasalın adı	Marka
Tetrakloroaurik(III) asit trihidrat ($HAuCl_4.3H_2O$)	Aldrich (St. Louis, Missouri, USA)
Ürik asit (ÜA)	
N-(1-Naftil)etilendiamin (NED)	
Sodyum hidroksit (NaOH)	Merck (Darmstadt, Germany)
Trisodyum sitrat dihidrat (Na_3Cit)	
Hidroklorik asit (HCl)	
Bakır (II) asetat ($Cu(CO_2CH_3)_2$)	
Sülfanilamid (SA)	
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	
Sodyum asetat (CH_3COONa)	
Fosfat asidi (H_3PO_4)	
Temiz kumlu toprak (CLN SOIL-1)	RTC (Laramie, WY, USA)
Asetik asit (CH_3COOH)	ISOLAB (Eschau, Germany)
Etanol (EtOH)	

3.3. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

AuNP sentezi ve modifikasyonu için hazırlanan çözeltiler: AuNP'lerin sentezinde altın kaynağı olarak kullanılan kloroaurik asit ($HAuCl_4$) çözeltisinin pH'sının kontrollü bir şekilde ayarlanmasında kullanılan NaOH çözeltisi, 0,10 mol L^{-1} olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı. Hazırlanan 0,10 mol L^{-1} NaOH çözeltisi, aynı zamanda AuNP'lerin yüzey modifikasyonu için kullanılan ürik asidin (ÜA'nın) stok çözeltisinin hazırlanmasında da kullanıldı. Bunun için ilk olarak ÜA, 3,0 mL 0,10 mol L^{-1} NaOH çözeltisi ile çözündürüldükten sonra ultra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanarak 0,01 mol L^{-1}'lık stok çözeltisi elde edildi. Hazırlanan ÜA stok çözeltisi, AuNP'lerin yüzey modifikasyonunda kullanılması için uygun konsantrasyonlara ultra saf su ile seyreltildi. AuNP'lerin sentezinde indirgeme aracı olarak kullanılan trisodyum sitrat (Na_3Cit) çözeltisi 38,8 mmol L^{-1} konsantrasyonda ultra saf su ile hazırlandı. Na_3Cit çözeltisinin taze hazırlanması, indirgeme reaksiyonunun etkin bir şekilde gerçekleşmesi ve nanoparçacıkların tekrarlanabilir sentezi için kritik öneme sahiptir.

Önerilen yönteme pozitif ve/veya negatif girişim yapan türlerin bertaraf edilmesinde kullanılan ön işlem yöntemleri ve bu yöntemler için yapılan hazırlıklar aşağıdaki gibidir:

i. *Lewatit Monoplus MP-500 reçinesinin hazırlanması*: İlk olarak, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine, kullanıma hazır hale getirilmesi amacıyla ön şartlandırma işlemine tâbi tutuldu. Bu işlem için, 2,50 g reçine 8 mL 1:1 (v/v) etanol-su karışımında 30 dakika boyunca rotatörde karıştırıldı ve ardından 10 dakika boyunca 10000 rpm devir hızında santrifüj edildi. Üst fazlar atıldıktan sonra, reçine ultra saf su ile yıkandı ve tekrar aynı koşullarda (10000 rpm, 10 dk.) santrifüj edildi. Yıkama işlemi tamamlanan reçine, safsızlık yaratan iyonların giderilmesi amacıyla 0,1 mol L^{-1} HCl çözeltisi ile muamele edilip 30 dakika rotatörde karıştırıldıktan sonra, santrifüj ve yıkama işlemleri yukarıda belirtildiği şekilde tekrarlandı. Ardından, reçinenin rejenere edilmesi (tekrar bazik duruma getirilmesi) için 0,1 mol L^{-1} NaOH çözeltisinde 30 dakika rotatörde karıştırıldı ve reçinenin pH değeri yaklaşık olarak 7,0'ye ulaşana kadar ultra saf su ile yıkandı. Son aşamada, reçine 1:4 (v/v) etanol-su karışımında şartlandırıldı. Şartlandırılmış reçineye, iyon değişimi gerçekleştirmek üzere örnek çözeltisi uygulandı.

ii. Ekstraktif CUPRAC (CUPric Reducing Antioxidant Capacity) yöntemi için çözeltilerin hazırlanması: 10,0 mmol L^{-1} Bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$) çözeltisi ve 1,0 mol L^{-1} pH 7,0 amonyum asetat (NH_4Ac) tampon çözeltisi ultra saf suda, 7,5 mmol L^{-1} 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline (neokuproin, Nc) çözeltisi ise etanolde hazırlandı.

3.3.2. Altın Nanoparçacıların Sentezlenmesi ve Modifikasyonu

Sitrat kaplı AuNP'ler, Turkevich yöntemi (Turkevich, 1951) esas alınarak sentezlendi. Öncelikle, stok $HAuCl_4$ çözeltisinden 28,80 µL alınarak 40 mL'ye ultra saf su ile seyreltilen $HAuCl_4$ çözeltisinin pH değeri 0,10 mol L^{-1} NaOH çözeltisi kullanılarak 3,50'ye ayarlandı. Ardından toplam hacmi ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlanan $HAuCl_4$ çözeltisi, 250 mL'lik cam erlene aktarıldı. Sıcaklığı 250 °C'ye ayarlanan manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde $HAuCl_4$ çözeltisi 500 rpm devir hızında karıştırıldı. Çözelti kaynama noktasına ulaşıldığında, 2,5 mL 38,8 mmol L^{-1} trisodyum sitrat (Na_3Cit) çözeltisi hızla eklendi. Elde edilen kırmızı renkli kolloidal AuNP çözeltisi, manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Soğutulan AuNP çözeltileri 8 mL'lik porsiyonlar halinde santrifüj tüplerine aktarılıp her biri 10000 rpm devir hızında 40 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj işlemi sonrasında, üst fazlar dikkatlice alınıp uzaklaştırıldı. Bu işlem ile reaksiyona girmeden kalan sitrat iyonlarının ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılması sonucu çözelti ortamının serbest türlerden olabildiğince arındırılması amaçlandı. Son olarak elde edilen santrifügatlar 1,0 mL ultra saf su ile dispers edildi.

ÜA modifiye edilmiş AuNP (AuNP@ÜA) çözeltilerin hazırlanması için öncelikle dispers edilmiş AuNP çözeltileri birleştirilerek 25 mL'ye ultra saf su ile seyreltildi. Seyreltilmiş dispers AuNP çözeltisinin pH değeri 4,0'a ayarlandı. Ardından, 5,0 mL 5,0 µmol L^{-1} ÜA çözeltisi eklendi ve son hacim ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Nihaî karışım 100 mL'lik cam erlene aktarıldıktan sonra oda sıcaklığında 250 rpm devir hızında karıştırılarak ÜA moleküllerinin AuNP'lerin yüzeyine etkili bir şekilde bağlanması için 18 saat boyunca inkübe edildi.

3.3.3. Yöntemin Uygulanması

Tüm denemeler, 2,0 mL'lik mikrosantrifüj tüplerde gerçekleştirildi. İlk olarak, 0,50 mL AuNPs@ÜA çözeltisine sırasıyla 0,20 mL 0,10 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5), x mL 100 mg L^{-1} NQ çözeltisi ve (0,30 – x) mL 1:4 (v/v) etanol-su karışımı eklenerek 15 dakika oda koşullarında inkübasyona bırakıldı. Süre sonunda, çözeltilerin absorbans

ölçümleri ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi ile suya karşı yapılarak görünür bölge spektrumları elde edildi. Önerilen yöntemin örnek ve referans çözeltilerine uygulanması aşağıda özetlendiği gibidir:

Örnek çözeltisi: 0,50 mL AuNP@ÜA çözeltisi + 0,20 mL 0,10 M asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + x mL 100 mg L^{-1} NQ çözeltisi + (0,30 – x) mL 1:4 (v/v) etanol–su karışımı + 15 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,50 mL AuNP@ÜA çözeltisi + 0,20 mL 0.10 M asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + 0,30 mL 1:4 (v/v) etanol–su karışımı + 15 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL)

3.3.4. Spektroskopik Dataların Değerlendirilmesi

Kırmızı renkli AuNP ve AuNP@ÜA çözeltileri, 520 nm dalga boyunda maksimun absorbans değerine sahip karakteristik bir pik vermektedir. Artan NQ konsantrasyonlarına bağlı olarak meydana gelen agregasyon, AuNP@ÜA çözeltilerinin görünür bölge spektrumunda 600 – 700 nm dalga boyları arasında yeni bir pik oluşumunu sağladı. Agregasyonun artışı, yani agregat boyutlarının artması, bu yeni pikin farklı dalga boylarına kaymasına ve genişlemesine neden olmaktadır. Sonuç olarak AuNP@ÜA'larda meydana gelen spektral değişimler, yeni pikin sabit bir dalga boyunda maksimum absorbansını doğru bir şekilde gözlemlemeyi ve değerlendirmeyi zorlaştıracaktır. Bu nedenle AuNP@ÜA'ların agregasyona bağlı olarak yüzey plazmon rezonansındaki değişimleri değerlendirmek için, analit varlığında maksimum absorbansın 680 nm dalga boyunda gözlemlendiği absorbanslar esas alınmıştır.

Tüm spektrofotometrik okumalar (absorbans ölçümleri) ultra saf suya karşı yapıldı. Artan NQ konsantrasyonları ile birlikte, AuNPs@ÜA çözeltilerinin renk skalasında kırmızıdan morumsu maviye doğru bir kayma gözlemlendi. Renk skalasındaki bu kayma, 520 nm'deki absorbans bandında bir azalmaya ve 680 nm'deki absorbans bandında ise kademeli bir artışa yol açtı. Buna bağlı olarak da 680 nm ve 520 nm'deki maksimum absorbans değerleri oranlanıp örnek çözeltilerin absorbansından referans çözeltisinin absorbansı çıkarılarak düzeltilmiş absorbans değerleri elde edildi. Bu hesaplamalar, Eşitlik 3.1'de gösterildiği şekilde yapıldı.

$$Düzeltilmiş\ absorbans\ = \left({A_{680nm}}/{A_{520nm}}\right)_{örnek} - \left({A_{680nm}}/{A_{520nm}}\right)_{referans} \quad (3.1)$$

3.3.5. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesi

Önerilen yöntemin seçicilik düzeyinin araştırılması amacıyla toprakta ve/veya ele geçirilen mühimmatlarda mevcut olan farklı sınıftan patlayıcı türlerin (TNT, Tetril, RDX, HMX, PA, PETN, NTO, NH_4NO_3 ve kompozit C – 4) önerilen yönteme olası girişim etkileri kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bu amaçla 2,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ yanında kütlece 1- ve 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan patlayıcı türlere, NQ varlığında ve yokluğunda önerilen tayin yöntemi *Kısım 3.3.3*'te verildiği şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak suya karşı alındı. Elde edilen görünür bölge spektrumlardan, 680 nm ve 520 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplandı. Bu düzeltilmiş absorbans değerleri temel alınarak, NQ–patlayıcı tür karışımlarından NQ'nun geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı.

3.3.6. Çevresel Sistemlerde Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi

Önerilen yöntemin karmaşık çevresel sistemlerdeki uygulanabilirliğini değerlendirmek için toprak ve su örneklerinde bulunan katyonik {Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu(II), Fe(II), Fe(III)} ve anyonik (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve PO_4^{3-}) türlerinin önerilen yönteme olası girişim etkilerini araştırmak için denemeler yapıldı. Bu iyonik türlerin olası girişim etkilerini belirlemek amacıyla 2,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ varlığında kütlece 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan iyonik türlere, NQ varlığında önerilen tayin yöntemi bilindiği şekilde (bkz. *Kısım 3.3.3*) uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak suya karşı alındı. Elde edilen görünür bölge spektrumlarından, 680 nm ve 520 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplandı. Bu düzeltilmiş absorbans değerleri temel alınarak, NQ–iyonik tür karışımlarından NQ'nun geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı.

3.3.7. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi

Patlayıcıların günlük hayatta sıkça rastlanılan katı veya toz maddelerle karıştırılarak kamufle edilmesi, taşıma veya transfer süreçlerinde tespit edilme olasılığını önemli ölçüde azaltarak ciddi bir tehdit oluşturur. Bu nedenle kamuflaj olarak kullanılan maddeler içerinden patlayıcıların tespit edilmesi son derece önem arz etmektedir. Bu amaçla kamuflaj malzemesi olarak potansiyel türler arasından asetilsalisilik asit (aspirin), parasetamol, şeker (örneğin; D-

(+)-glukoz) ve ev tipi toz deterjan kullanılarak, bu maddelerin önerilen yönteme olası girişim etkileri kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bu amaçla 2,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ yanında kütlece 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan kamuflaj maddelere, NQ varlığında önerilen tayin yöntemi *Kısım 3.3.3*'te anlatıldığı şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole – görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak suya karşı alındı. Elde edilen görünür bölge spektrumlardan, 680 nm ve 520 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplandı. Bu düzeltilmiş absorbans değerleri temel alınarak, NQ–kamufllaj madde karışımlarından NQ'nun geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı

3.3.8. Toprak Örneklerinin Hazırlanması

Önerilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu sağlamak amacıyla NQ ile sentetik olarak kirletilmiş sertifikalı referans toprak örneği (CLNSOIL-1) kullanılarak gerçek örnek analizi yapıldı. Bu süreçte, tekrarlı analizlerin yapılabilmesi için toprak örnekleri, 2,0 g tartım alınarak bir dizi temiz beherlere yerleştirildi ve her bir örnek üzerine 2,5 mL 500 mg L^{-1} NQ çözeltisi (etanol içerisinde hazırlanmış) eklenerek toprak örnekleri kirletildi. Kirletilmiş toprak örnekleri ultrasonik banyo kullanılarak homojenleştirildi ve bir gece süresince açık havada kurutuldu. Kurutma işleminin ardından, toprak örnekleri etanol ile muamele edildi. Bu süreçte, her örnek 2,5 mL etanol ile ekstrakte edilip, ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edildi. Elde edilen toprak süspansiyonları santrifüj tüplerine alınıp bu ekstraksiyon işlemi her örnek için toplamda üç kez tekrarlandı. Ardında, toprak süspansiyonları 5 dakika boyunca 10000 rpm devir hızında santrifüj edildi. Santrifüj işlemi tamamlandıktan sonra, üst fazlar CHROMAFIL GF/PET-24/45 filtresi kullanılarak filtrelendi. Son olarak elde edilen ekstraktlar etil alkol ile 25,0 mL'ye tamamlandı ve uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra elde edilen çözeltilere önerilen yöntem uygulandıktan sonra, aynı örnekler literatürde mevcut olan bir referans LC–MS/MS (Mu ve diğ., 2012) yöntemiyle de analiz edildi. Önerilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu değerlendirmek amacıyla elde edilen analitik veriler, referans yöntemle istatistiksel olarak karşılaştırıldı.

3.3.9. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile NQ Analizi

NQ tayini için geliştirilen kolorimetrik sensörün validasyon çalışması, literatürde mevcut olan ve Mu ve arkadaşları (2012) tarafından geliştirilen LC-MS/MS yöntemi (Mu ve diğ., 2012) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla, validasyon çalışması için ilk olarak etanol içerisinde hazırlanmış 500 mg L^{-1} konsantrasyonundaki NQ stok çözeltisi, 10 – 100 µg L^{-1} aralığında

olacak şekilde etanol ile seyreltilerek çalışma çözeltileri elde edildi. Ardından hem standart NQ çözeltilerine hem de NQ ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerine referans LC–MS/MS yöntemi uygulandı. LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları ise Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3.2: Referans LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları.

Kolon	RESTEK Ultra AQ C18 100 × 2,1 mm ID, 3 μm partikül boyutu
Mobil faz A	1 mmol L^{-1} amonyum asetat (suda)
Mobil faz B	1 mmol L^{-1} amonyum asetat içeren (metanol)
Fırın sıcaklığı	40 °C
Enjeksiyon hacmi	10 μL
Akış hızı	0,35 mL dk^{-1}
İyonizasyon tekniği	Elektrosprey iyonizasyon
Parçalanma enerjisi	34 eV

Yukarıda belirtilen LC–MS/MS koşullara sadık kalarak, NQ standart çözeltilerine karşılaştırma yönteminin uygulanmasının ardından elde edilen pik alanları ve çalışma konsantrasyonları kullanılarak bir çalışma grafiği oluşturuldu.

3.4. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRİESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.4.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Manyetit nanoparçacıkların (Fe_3O_4NP'lerin) sentezi için hazırlanan çözeltiler: Demir kaynağı olarak kullanılan demir (II) klorür çözeltisi 1 mol L^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ultra saf su ile demir (III) klorür çözeltisi ise 2 mol L^{-1} HCl çözeltisi içerisinde hazırlandı. Fe_3O_4NP'lerin sentezinde bazik ortam oluşturmak**,** demir iyonlarının çökmesini sağlamak için kullanılan sulu amonyak çözeltisi 0,7 mol L^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı.

Bakır oksit nanoparçacıkların (CuONP'lerin) sentezi için hazırlanan çözeltiler: Bakır kaynağı olarak kullanılan bakır (II) asetat ($Cu(CH_3COO)_2$) çözeltisi 0,02 mol L^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı. CuONP'lerin sentezlenmesinde aktif rol oynayan NaOH çözeltisi, 0,10 mol L^{-1} konsantrasyonda olacak şekilde ultra saf su ile hazırlandı.

Griess reaktifinin hazırlanması: Griess reaktifi, Sawicki ve Scaringelli'nin (1971) önerdiği yöntem dikkate alınarak hazırlandı (Sawicki ve Scaringelli, 1971). Bu doğrultuda, %1,0 (w/v) sülfanilamid (SA) çözeltisi, %5 (v/v) fosforik asit çözeltisi içerisinde hazırlandı. %0,1 (w/v) N-

(1-Naftil)etilendiamin (NED) çözeltisi ise ultra saf suda hazırlandı. Son olarak bu iki çözelti eşit hacimlerde (1:1, v/v) karıştırılarak Griess reaktifi elde edildi.

3.4.2. Metal Oksit Nanoparçacıkların Sentezi

3.4.2.1. Manyetit (Fe_3O_4) Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

Fe_3O_4NP'ler, Wei ve Wang (2008) tarafından rapor edilen çalışmada bildirilen birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak üretilmiştir (Wei ve Wang, 2008). Öncelikle, 1 mol L^{-1} demir (II) klorür ve 2 mol L^{-1} demir (III) klorür çözeltilerinden sırasıyla 50 mL ve 10 mL alınarak karıştırıldı ve karışım en az 10 dakika boyunca azot atmosferinden geçirilerek oksijenden arındırılması sağlandı. Bu işlem demir iyonlarının oksitlenmesini engelleyerek birlikte çökelme işlemini kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi için oldukça önemli bir basamaktır. Ardından, demir iyonlarını içeren karışım çözeltisine 500 mL 0,7 mol L^{-1} sulu amonyak çözeltisi, 30 dakika boyunca oda koşullarında ve azot atmosferi altında kuvvetli karıştırma eşliğinde damla damla ilâve edildi. Elde edilen siyah renkli kolloidal nanoparçacıkların pH değeri nötrale ulaşıncaya kadar ultrasaf su ile yıkamalar yapıldı. Bu yıkama işlemleri mıknatıs yardımıyla manyetik bir alan oluşturularak gerçekleştirildi. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen nanoparçacıklar, 50 °C vakum altında bir gece kurumaya bırakıldı.

3.4.2.2. Bakır Oksit (CuO) Nanoparçacıkların Sentezlenmesi

CuONP'ler Chen ve diğ.'nin (2012) çalışmasında yer alan sentez prosedürü kullanılarak üretilmiştir (Chen ve diğ., 2012). Öncelikle 150 mL 0,02 mol L^{-1} hazırlanan $Cu(CH_3COO)_2$ çözeltisi 250 mL erlene aktarıldı. Bu çözeltiye 0,5 mL glasiyel asetik asit eklendikten sonra karşım 500 rpm devir hızında bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kaynamaya bırakıldı. Kaynama noktasına ulaşılan çözeltiye, 10 mL 0,10 mol L^{-1} NaOH çözeltisi hızlı bir şekilde eklendi. Bu işlem sonucunda, koyu kahverengi bir çökelme meydana geldi. Elde edilen çökelti, 250 rpm devir hızında oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti içerisindeki CuONP'ler, santrifüj işlemi ile çöktürülerek reaksiyona girmeden kalan fazla bakır iyonlarının uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, elde edilen santrifügatlar etanol ile yıkandı ve oda koşullarında havada kurumaya bırakıldı.

3.4.3. Önerilen Yöntemin Uygulanması

Tüm denemeler, 10,0 mL'lik cam deney tüplerinde gerçekleştirildi. Öncelikle, sulu ortamda dispers olarak hazırlanan 1000 mg L^{-1} CuONP çözeltisinden 0,5 mL alınıp deney tüpüne aktarıldı ve ardından sırasıyla 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 ve 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) ilave edildi. Sonrasında x mL 50,0 mg L^{-1} Tetril çözeltisi

eklenip son hacim etil alkol ile 2,0 mL'ye tamamlanan çalışma çözeltileri, 40 dakika boyunca 60 ^{o}C su banyosunda inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sürecinin ardından oda sıcaklığa getirilen referans ve örnek çözeltilerine, *Kısım 3.4.1*'de anlatıldığı şekilde hazırlanan Griess reaktifiden 2,0 mL eklendikten sonra oluşan pembe renkli azo boyar maddesinin absorbans ölçümleri, ultraviyole–görünür bölge spektrofotometresi ile referansa karşı alındı. Önerilen yöntemin örnek ve referans çözeltilerine uygulanması aşağıda özetlendiği gibidir:

Örnek çözeltisi: 0,5 mL CuO NP + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + x mL 100 mg L^{-1} Tetril + (0,8 – x) mL EtOH + 40 dakika 60 ˚C inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi →A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,5 mL CuO NP + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + 0,8 mL EtOH + 40 dakika 60 ˚C inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi → A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)

3.4.4. Önerilen Yöntemin Mekanizmasını Aydınlatmaya Yönelik Uygulanan Yöntemler

CuONP katalizliğinde Fenton benzeri bir reaksiyon sonucu oluşması muhtemel reaktif türdeki hidroksil radikalleri ($^{\bullet}$OH'leri) ve süperoksit anyon radikallerinin ($O_2^{-\bullet}$'lerinin) varlığını ve bu reaktif türlerin önerilen yöntemin tayin mekanizmasına hizmet edip etmediğini araştırmak için sırasıyla $^{\bullet}$OH için tereftalik asit (Ishibashi ve diğ., 2000) testi ve $O_2^{-\bullet}$ için nitroblue tetrazolyum (nitrobule tetrazolium, NBT) (Bielski ve diğ., 1980) testi aşağıda alt başlıklar halinde belirtildiği şekilde uygulandı.

3.4.4.1. Tereftalik asit (TA) testi

Önerilen yöntemde reaktif türdeki $^{\bullet}$OH'lerinin varlığı ve mekanizmaya katkısını ortaya koymak için 25 mg L^{-1} Tetril varlığında ve yokluğunda TA testi uygulandı. Bu test, *Kısım 3.4.3*'te verilen yönteme bazı küçük değişiklikler yapılarak aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirildi.

50 µL 1000 mg L^{-1} CuONP çözeltisi alınıp deney tüpüne alındı ve ardından sırasıyla 50 µL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 ve 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) ilave edildi. Sonrasında 0,15 mL 20 mmol L^{-1} TA (0,10 mol L^{-1} NaOH içerisinde hazırlanmış) ve 0,20 mL 25 mg L^{-1} Tetril çözeltisi ilave edilip son hacim etanol ile 1,50 mL'ye tamamlanan çözelti, 40 dakika boyunca 60 ^{o}C su banyosunda inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası oda koşullarına getirilen referans ve örnek çözeltisinin floresan spektrumları 315 nm eksitasyon dalga boyunda ölçüldü.

3.4.4.2. NBT testi

Önerilen yöntemde reaktif türdeki $O_2^{\bullet-}$'lerinin varlığı ve mekanizmaya katkısını araştırmak için 25 mg L^{-1} Tetril varlığında ve yokluğunda NBT testi uygulandı. Bu test, *Kısım 3.4.3*'te verilen yönteme bazı küçük değişiklikler yapılarak aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirildi.

50 µL 1000 mg L^{-1} CuONP çözeltisi alınıp deney tüpüne alındı ve ardından sırasıyla 50 µL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 ve 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) ilave edildi. Sonrasında 0,30 mL 300 µmol L^{-1} NBT ve 0,20 mL 25 mg L^{-1} Tetril çözeltisi ilave edilip son hacim etil alkol ile 1,50 mL'ye tamamlanan çözelti, 40 dakika boyunca 60 ^oC su banyosunda inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası oda koşullarına getirilen referans ve örnek çözeltilerinin absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi ile suya karşı gerçekleştirildi.

3.4.5. Tetril ve NTO Bileşimindeki Sentetik Karışım Çözeltilerinin Absorbans Toplamsallığının İncelenmesi

Önerilen yönteme hedef analit (burada Tetril) kadar sinyal veren NTO'nun, Tetril varlığında absorbans toplamsallığı incelendi. Bu amaçla 50,0 µg mL^{-1} stok Tetril ve NTO çözeltilerini kullanarak farklı kütle oranlarında (1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 2:3, 3:2 ve 3:1, Tetril:NTO, w/w) sentetik karışım çözeltileri hazırlandı. Elde edilen karışım çözeltilerine önerilen tayin yöntemi *Kısım 3.4.3*'te anlatıldığı şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak referansa karşı alındı. 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak kütlece farklı oranlardaki Tetril:NTO karışım çözeltilerine ait absorbans sinyallerin toplamsallığı değerlendirildi.

3.4.6. Sentetik Karışımdan Tetril ve NTO'nun Ayrılmasına Yönelik Uygulanan Prosedürü

Tetril ve NTO'nun ele geçirilen katı mühimmat örneklerinde olası birlikteliği senaryosunda, her bir patlayıcı bileşeni için bağımsız analitik sinyal elde etmek amacıyla bu patlayıcıların etkili bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla Tetril ve NTO'nun sudaki çözünürlüğünden yararlanılarak (Tetril'in sudaki çözünürlüğü 0,008 g L^{-1} / 25 °C'de; NTO'nun sudaki çözünürlüğü ise 16,6 g L^{-1} / 25 °C'de) (Yinon, 1999; Halasz ve diğ., 2018) çözünürlük farkı esaslı bir ayırım tekniği önerildi. Bu yaklaşım için sentetik olarak karıştırılan 0,01 g Tetril ve NTO katısı, öncelikle 5 mL ultra saf su ile muamele edildi ve karıştırıcıda 1 dakika karıştırıldı. Ardından elde edilen karışım 5 dakika boyunca 5000 rpm devir hızında santrifüj edildi. Santrifüj işleminin ardından, NTO içeren üst fazlar dikkatlice alınarak 10 mL'lik balon

jojede toplandı. Sentetik karışımdan NTO'nun ayrımı sağlandıktan sonra sulu sistemde çözünmeden kalan Tetril, etanol ile çözündürüldükten sonra hacmi 10 mL'ye tamamlandı. Son olarak, ayrımı sağlanan her iki stok çözelti 50,0 mg L^{-1} konsantrasyona seyreltildi ve bu çözeltilerin 0,20 mL'sine önerilen yöntem (bkz. *Kısım 3.4.3*) bilindiği şekilde uygulandı.

3.4.7. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesi

Önerilen yöntemin seçicilik düzeyinin araştırılması amacıyla toprakta ve/veya ele geçirilen mühimmat örneklerinde mevcut olan farklı sınıftan patlayıcı türlerin (TNT, RDX, HMX, PA, PETN, TNB, 4- ADNT, NTO, NQ ve NH_4NO_3) önerilen yönteme olası girişim etkileri kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bu amaçla 2,0 mg L^{-1} Tetril yanında kütlece 1-, 10- ve 100-kat (TNT 1-, 10- ve 50- kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan patlayıcı örneklerine Tetril varlığında ve yokluğunda önerilen tayin yöntemi *Kısım 3.4.3*'te belirtildiği şekilde uygulandı. Ayrıca Tetrili bünyesinde barındıran Tetritol (ağırlıkça %70 Tetril ve %30 TNT) ve PTX-1 (ile %50 Tetril, %30 RDX ve %20 TNT) gibi mühimmat karışımlarına önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak referansa karşı alındı. 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak Tetril–patlayıcı karışımlarından Tetril'in geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı.

3.4.8. Çevresel Sistemlerde Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi

Önerilen yöntemin karmaşık çevresel sistemlerdeki uygulanabilirliğini değerlendirmek için toprak ve su örneklerinde bulunan katyonik {Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe(II) ve Fe(III)} ve anyonik (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}) türlerin önerilen yönteme olası girişim etkilerini araştırmak için denemeler yapıldı. Bu iyonik türlerin olası girişim etkilerini belirlemek amacıyla 2,0 mg L^{-1} Tetril yanında kütlece 1-, 10- ve 100-kat (Al^{3+} ve CO_3^{2-} 1-, 10- ve 50- kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan iyonik türlere, Tetril varlığında ve yokluğunda önerilen tayin yöntemi *Kısım 3.4.3*'te belirtildiği şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak referansa karşı alındı. 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak Tetril–iyonik tür karışımlarından Tetril geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı.

3.4.9. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi

Patlayıcıların günlük hayatta sıkça rastlanılan katı veya toz maddelerle karıştırılarak kamufle edilmesi, taşıma veya transfer süreçlerinde tespit edilme olasılığını önemli ölçüde azaltarak ciddi bir tehdit oluşturur. Bu nedenle kamuflaj olarak kullanılan maddeler içerinden patlayıcıların tespit edilmesi son derece önem arz etmektedir. Bu amaçla kamuflaj malzemesi olarak potansiyel türler arasından asetilsalisilik asit (aspirin), parasetamol, şeker (örneğin; D-(+)-glukoz ve ev tipi toz deterjan kullanılarak, bu maddelerin önerilen yönteme olası girişim etkileri kapsamlı bir şekilde araştırıldı. Bu amaçla 2,0 mg L^{-1} Tetril yanında kütlece 1-, 10- ve 100-kat konsantrasyonlarda hazırlanan kamuflaj maddelere, Tetril varlığında ve yokluğunda önerilen tayin yöntemi bilindiği şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak referansa karşı alındı. 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak Tetril–kamufllaj madde karışımlarından Tetril geri kazanım oranları yüzdesel (%) olarak hesaplandı.

3.4.10. Toprak Örneklerinin Hazırlanması

Önerilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu sağlamak amacıyla sırasıyla Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ikili karışım ile sentetik olarak kirletilmiş sertifikalı referans toprak örneği (CLNSOIL-1) kullanılarak gerçek örnek analizi yapıldı. Bu süreçte, tekrarlı analizlerin yapılabilmesi için toprak örnekleri, 2,0 g tartım alınarak bir dizi temiz beherlere yerleştirildi ve her bir örneğe, sırasıyla 500 mg L^{-1} konsantrasyonunda hazırlanan Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ikili karışım çözeltilerinden 2,5 mL eklenerek toprak örnekleri kirletildi. Kirletilmiş toprak örnekleri ultrasonik banyo kullanılarak homojenleştirildi ve bir gece süresince açık havada kurutuldu. Kuruma işleminin ardından, her bir toprak örneği etil alkol ile muamele edildi. Bu süreçte, her örnek 2,5 mL etil alkol ile ekstrakte edilip, ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edildi. Elde edilen toprak süspansiyonları santrifüj tüplerine alınmış olup bu ekstraksiyon işlemi her örnek için toplamda üç kez tekrarlandı. Ardında, toprak süspansiyonları 5 dakika boyunca 10000 rpm devir hızında santrifüj edildi. Santrifüj işlemi tamamlandıktan sonra, üst fazlar CHROMAFIL GF/PET-24/45 filtresi kullanılarak filtrelendi. Son olarak, Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ikili karışımından çözünen Tetril'i içeren ekstraktlar etil alkol ile 25,0 mL'ye tamamlandı. Toprak örneğine adsorbe olup çözünmeden kalan NTO'nun ekstrakte edilmesi için ise toprak örnekleri 0,50 mol L^{-1} HCl ile muamele edilip ultrasonik banyo kullanılarak homojenize edildi. Bu işlemden sonra toprak süspansiyonları ekstraksiyon işlemlerini tamamlamak üzere yukarıda açıklanan prosedürlere uygun olarak işlendi. Elde

edilen asidik ekstraktlar 0,10 mol L^{-1} NaOH kullanılarak nötralize edildi (pH~7,0). Nötralizasyon işlemi tamamlandıktan sonra, NTO içeren ekstraktlar etil alkol ile 25,0 mL'ye tamamlandı. Son hacme tamamlanmış çözeltilere önerilen yöntem *Kısım 3.4.3*'te anlatıldığı şekilde uygulandı. Absorbans ölçümleri, ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak referansa karşı alındı. 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak Tetril ve Tetritol ile kirletilmiş toprak örneklerinden Tetril, Tetril-NTO karışımı ile kirletilmiş toprak örneğinden ise sırasıyla Tetril ve NTO % geri kazanım değerleri hesaplandı. Son olarak, önerilen yönteme uygulanan Tetril çözeltileri literatürde mevcut olan bir referans LC–MS/MS yöntemiyle (Şen ve diğ., 2015) de analiz edildi. Elde edilen analitik veriler kullanılarak, önerilen yöntem referans yöntemi ile istatistiksel olarak kıyaslandı.

3.4.11. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile Tetril Analizi

Tetril tayini için geliştirilen kolorimetrik yöntemin validasyon çalışması, literatürde mevcut olan ve Şen ve arkadaşları (2015) tarafından geliştirilen LC–MS/MS yöntemi (Şen ve diğ., 2015) kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla, etanol içerisinde hazırlanmış 500 mg L^{-1} konsantrasyonundaki Tetril stok çözeltisi, 10 – 100 µg L^{-1} konsantrasyon aralığında olacak şekilde etanol ile seyreltilerek çalışma çözeltileri elde edildi. Ardından Tetril içeren sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerine referans LC–MS/MS yöntemi uygulandı. LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları ise Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

Tablo 3.3: Referans LC–MS/MS yönteminin uygulama koşulları.

Kolon	RESTEK Ultra AQ C18 100 × 2,1 mm ID, 3 µm partikül boyutu
Mobil faz A	5 mmol L^{-1} amonyum asetat (suda)
Mobil faz B	5 mmol L^{-1} amonyum asetat içeren (metanol)
Fırın sıcaklığı	40 °C
Enjeksiyon hacmi	10 µL
Akış hızı	0,30 mL dk^{-1}
İyonizasyon tekniği	Elektrosprey iyonizasyon
Parçalanma enerjisi	10 eV

Yukarıda belirtilen LC–MS/MS koşullara sadık kalarak, Tetril standart çözeltilerine karşılaştırma yönteminin uygulanmasının ardından elde edilen pik alanları ve çalışma konsantrasyonları kullanılarak bir çalışma grafiği oluşturuldu.

4. BULGULAR

4.1. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ

4.1.1. AuNP'lerin Modifikasyonuna Yönelik Optimizasyonlar

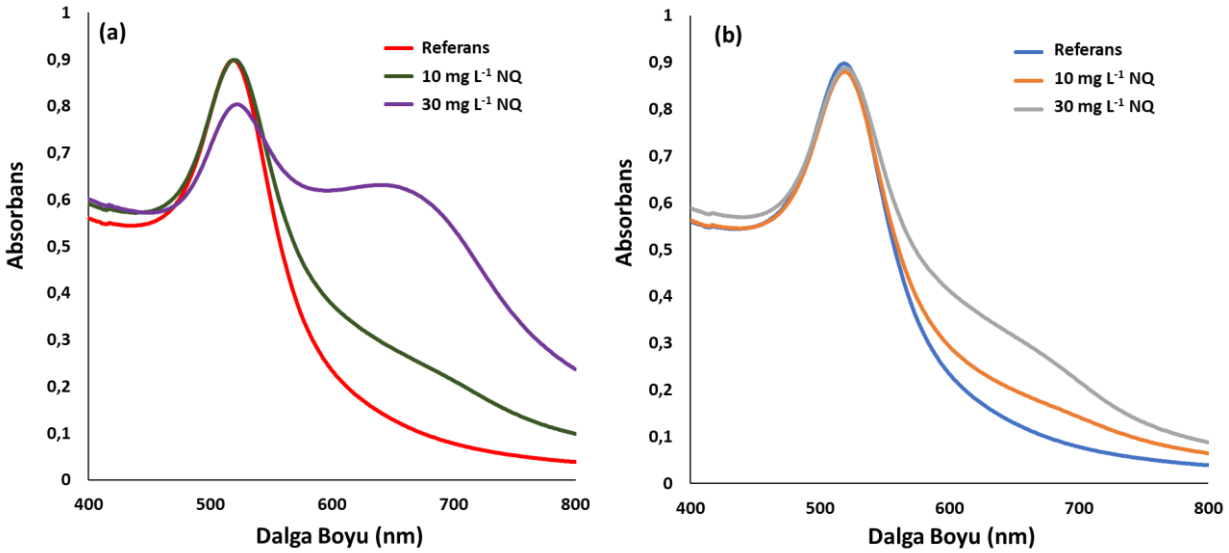
NQ tayini için önerilen yöntemde AuNP'lerin modifikasyonunda kullanılan ÜA'nın, AuNP yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe edilmesi, yöntemin performansı açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, sensörün etkinliğini sağlamak amacıyla AuNP çözelti pH'sının doğru bir şekilde ayarlanması, ÜA çözeltisinin uygun konsantrasyonlarda hazırlanması ve inkübasyon süresinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu kritik parametrelerin doğru bir şekilde yönetilmesi, önerilen yöntemin hassasiyetini artırarak elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini ve güvenilirliğini sağlamada etkin bir rol oynayacaktır. Bu parametreler, aşağıda belirtilen alt başlıklar altında detaylı olarak ele alındı.

4.1.1.1. AuNP Çözelti pH'sının Belirlenmesi

AuNP'lerin modifikasyonu aşamasında sitrat kaplı AuNP çözeltisinin pH değerinin, ÜA'nın AuNP yüzeyine adsorpsiyonunu doğrudan etkileyebileceği düşünülerek bazı deneysel araştırmalar yapıldı. Bu amaçla ilk olarak *Kısım 3.3.2*'de belirtilen prosedür izlenerek iki ayrı AuNP sentezlendi. Ardından bu AuNP çözeltilerinin pH'ları sırasıyla 4,0 ve 5,0'a ayarlandıktan sonra her biri, 1,0 μmol L^{-1} ÜA varlığında 18 saat boyunca, 250 rpm devir hızında oda koşullarında karıştırılarak modifikasyon işlemine tabî tutuldu. Farklı pH ortamında (pH 4,0 ve 5,0) modifiye edilmiş bu sensörler kullanılarak, örnek ve referans çözeltileri için yöntem şu şekilde uygulandı:

Örnek çözeltisi: 0,50 mL pH 4,0 veya pH 5,0 koşullarında hazırlanmış AuNP@ÜA çözeltisi + x mL 100 mg L^{-1} NQ çözeltisi + (0,50 – x) mL etanol–su karışımı + 10 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,50 mL pH 4,0 veya pH 5,0 koşullarında hazırlanmış AuNP@ÜA çözeltisi + 0,50 mL etanol–su karışımı + 10 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL).

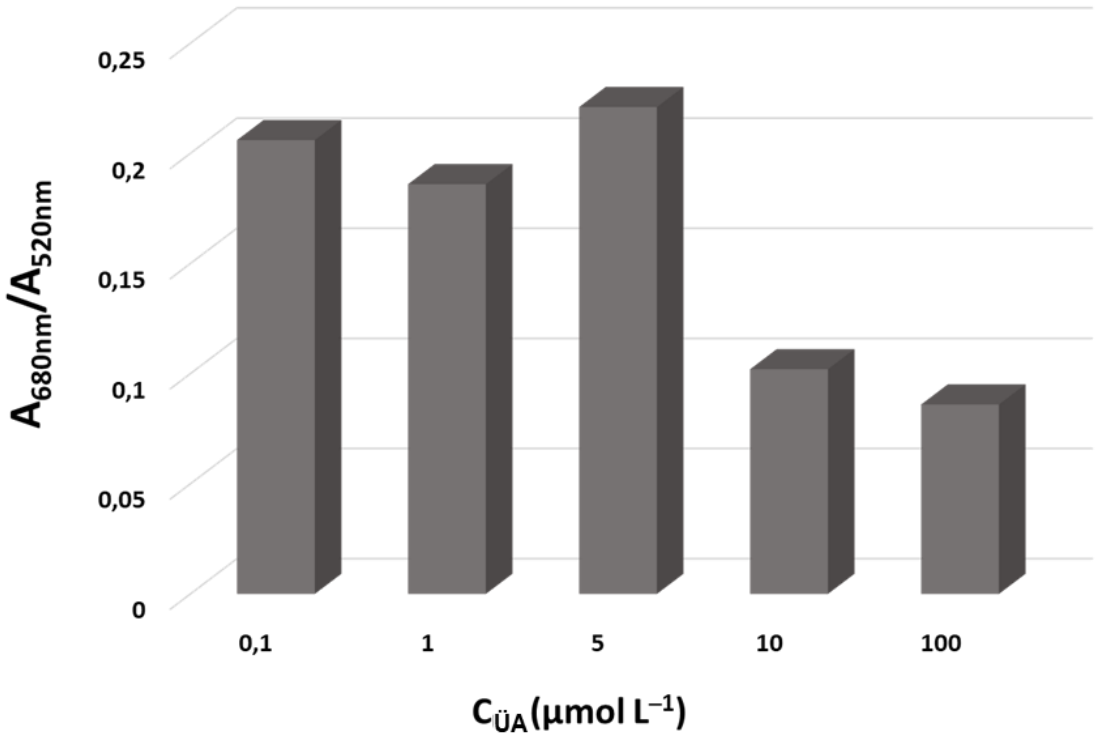


Şekil 4.1: pH 4,0 (a) ve pH 5,0 (b) koşullarındaki AuNP@ÜA sensörün 10 ve 30 mg L^{-1} (son kons.) NQ çözeltilerine uygulanmasıyla elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: [ÜA] = 1,0 µmol L^{-1}, $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, reaksiyon süresi: 10 dk}.

Şekil 4.1'te görüldüğü gibi pH değeri 4,0 olarak ayarlanmış AuNP@ÜA sensörün düşük ve yüksek konsantrasyondaki NQ çözeltilerine uygulanması sonucu elde edilen sinyaller, pH değeri 5,0 olan sensöre kıyasla daha tatmin edicidir. Bu nedenle modifikasyon işlemi sırasında AuNP çözeltisinin pH değeri 4,0 olarak belirlendi.

4.1.1.2. ÜA Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Önerilen kolorimetrik sensörün tasarımı için bir diğer kritik değişken ise modifikasyon aracı olan ÜA'nın konsantrasyonudur. Bu amaçla *Kısım 3.3.2*'de belirtilen prosedür takip edilerek AuNP@ÜA sensörü için optimum ÜA konsantrasyonun belirlenmesi amacıyla 0,1 – 100 µmol L^{-1} konsantrasyon aralığında değişen ÜA çözeltileri kullanılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Modifikasyon işlem ardından elde edilen sensörler kullanılarak 4,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ çözeltisine önerilen yöntem uygulandı.



Şekil 4.2: 0,1 – 100 µmol L^{-1} konsantrasyon aralığında ÜA ile modifiye edilmiş AuNP'lerin, NQ varlığında elde edilen optimizasyonuna ait bar diyagramları {Deneysel koşullar: $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 10 dk}.

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, 5,0 µmol L^{-1} ÜA kullanılarak modifiye edilmiş AuNP@ÜA sensörün NQ varlığında maksimum agregasyon seviyesine ulaştığı gözlendi. Bu bulgu, 5,0 µmol L^{-1} ÜA kullanılarak üretilmiş AuNP@ÜA sensörün hedef analit (NQ) ile etkileşimin maksimum kapasitede olduğunu göstermektedir. Bu nedenle AuNP@ÜA sensörü için optimum ÜA konsantrasyonu, 5,0 µmol L^{-1} olarak belirlendi.

4.1.1.3. İnkübasyon Süresinin Belirlenmesi

Geliştirilen AuNP@ÜA kolorimetrik sensörün performansında etkili olan bir diğer parametre, ÜA'nın AuNP'ler yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe olabilmesi için gereken inkübasyon süresidir. Bu amaçla, *Kısım 3.3.2*'de belirtilen prosedür izlenerek ÜA'nın AuNP yüzeyine maksimum kapasitede adsorbe olması için gerekli olan süreyi belirlemek amacıyla 1, 3, 6 ve 18 saat inkübasyon sürelerinde modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. 5,0 µmol L^{-1} ÜA varlığında farklı inkübasyon süreleri ile elde edilen AuNP@ÜA sensörleri kullanılarak 4,0 mg L^{-1} konsantrasyondaki NQ çözeltisine önerilen yöntem uygulandı. Analit varlığında maksimun agregasyon seviyesinin elde edildiği optimum inkübasyon süresi, 18 saat olarak belirlendi.

4.1.2. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

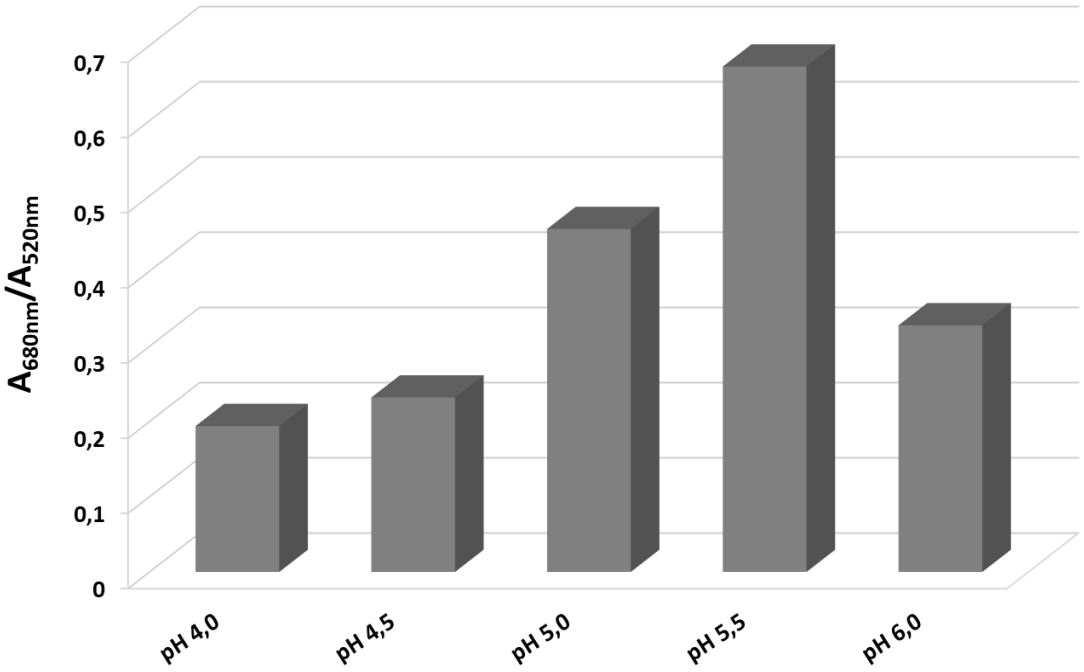
Kısım 4.1.1'deki belirlenen koşullar altında elde edilen sensör kullanılarak, önerilen yöntemin performansını iyileştirmeye yönelik önemli parametrelerin (pH etkisi, çözücü etkisi, reaksiyon süresi) etkisi incelendi. Bu parametrelerin önerilen yöntemin performansı üzerindeki etkileri, aşağıda belirtilen alt başlıklarda detaylı olarak ele alındı.

4.1.2.1. pH Etkisinin İncelenmesi

Önerilen yöntemde reaksiyon pH'sının doğru bir şekilde ayarlanması, kolorimetrik sensör ile hedef analit arasında H-bağlarının oluşumunu teşvik edecektir. Bu durum önerilen yöntemin hassasiyetine doğrudan etki sağlayacaktır. Bu sebeple farklı tampon sistemleri kullanılarak önerilen yöntemin optimum pH koşullarının belirlenmesi amacıyla deneysel araştırmalar yapıldı. İlk olarak evvelden pH değeri 4,0 olarak ayarlanan AuNP@ÜA sensör ortamına herhangi bir tampon sistemi dâhil edilmeden denemeler yapıldı. Ardından ortam pH'sının önerilen yöntem üzerindeki etkisini detaylı incelemek amacıyla pH 4,5 – 6,0 aralığında asetik asit–sodyum asetat tamponu (HAc/NaAc) ve pH 6,5 ve 7,0'de ise fosfat tamponu ($H_2PO_4^-$ /HPO_4^{2-}) kullanıldı ve yöntem örnek ve referans çözeltilerine şu şekilde uygulandı:

Örnek çözeltisi: 0,50 mL AuNP@ÜA çözeltisi + 0,20 mL 0,1 mol L^{-1} tampon çözeltisi veya 0,20 mL H_2O + 0,2 mL 20 mg L^{-1} NQ çözeltisi + 0,10 mL etanol–su karışımı + 10 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,50 mL AuNP@ÜA çözeltisi + 0,20 mL 0,1 mol L^{-1} tampon çözeltisi veya 0,20 mL H_2O + 0,30 mL etanol–su karışımı + 10 dakika oda koşullarında inkübasyon → A_{680nm}/A_{520nm} (V_{toplam} = 1,0 mL)



Şekil 4.3: Önerilen yöntemin ortam pH'sının belirlenmeside elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar: $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 10 dk}.

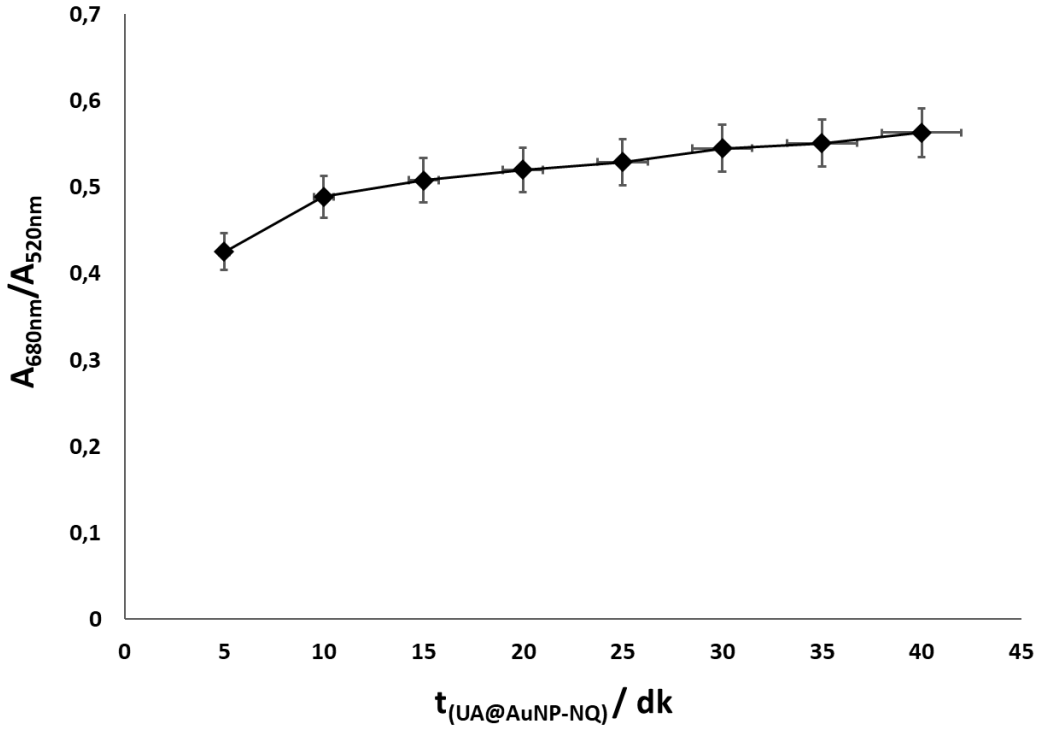
Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, maksimum bağıl absorbans oranının (A_{680nm}/A_{520nm}) pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu ile elde edildiği gözlendi.

4.1.2.2. Çözücü Etkisinin İncelenmesi

Hidrojen bağı etkileşimlerinin baskın olduğu agregasyon çalışmalarında, çözücülerin doğası ve bileşimi, önerilen yöntemin etkinliğini doğrudan etkileyen kritik faktörler arasındadır. Bu bağlamda, hedef analit olan NQ'nun varlığında, AuNP@ÜA'ların agregasyon sürecini kontrollü bir şekilde yönetmek amacıyla farklı hacimsel oranlarda etanol-su (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 ve 1:7, EtOH: H_2O, v/v) çözücü bileşimleri kullanılarak deneysel araştırmalar gerçekleştirildi ve en iyi sonuç 1:4 oranında EtOH: H_2O (v/v) çözücü bileşimi ile elde edildi.

4.1.2.3. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla 5 – 40 dakika arasında 4,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ ile denemeler yapıldı.

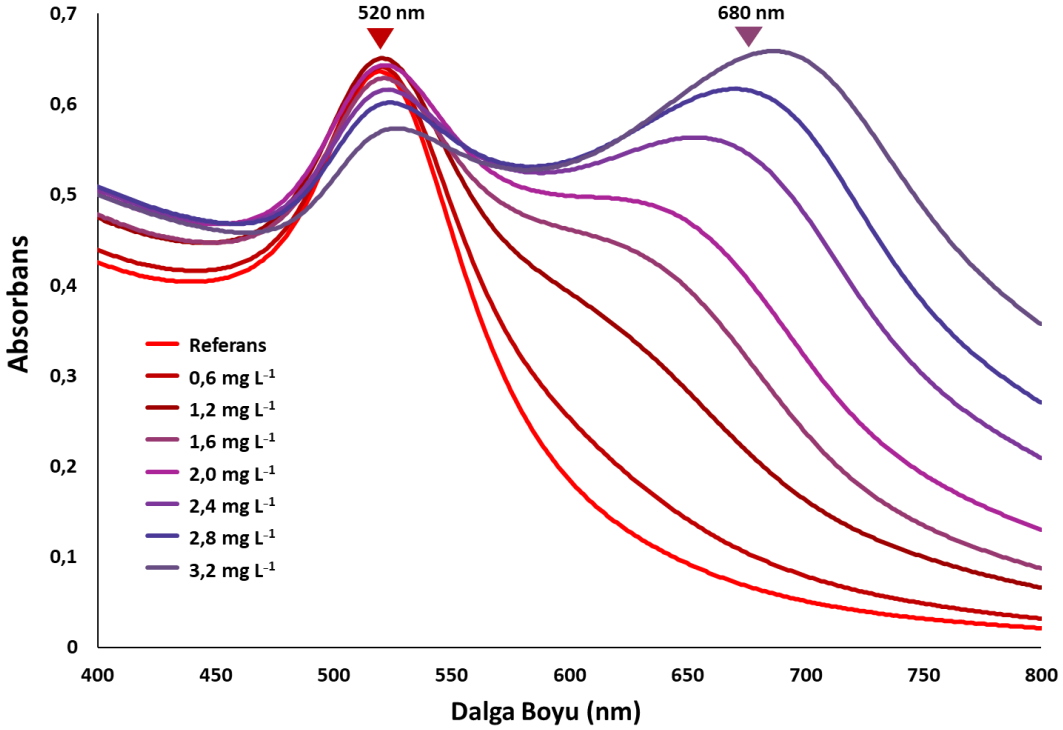


Şekil 4.4: AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki uygun reaksiyon süresinin belirlenmesinde elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}}.

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, 15. dakikadan sonraki reaksiyon sürelerinde elde edilen bağıl absorbans oranları (A_{680nm}/A_{520nm}) arasında anlamlı (dikkate değer) bir fark gözlenmedi. Bu nedenle AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki ideal reaksiyon süresi 15 dakika olarak belirlendi.

4.1.3. Analitik Performans Parametrelerinin Belirlenmesi

Uygun deneysel koşullar altında önerilen tayin yönteminin analitik performansını belirlemek amacıyla son konsantrasyonun 0,6 – 3,2 mg L^{-1} aralığında olduğu NQ çözeltilerine önerilen yöntem *Kısım 3.3.3*'te belirtildiği şekilde uygulandı. Artan NQ konsantrasyonları ile birlikte AuNP@ÜA dispers çözeltilerinin renk skalasında kırmızıdan morumsu maviye doğru kayma gözlendi. Renk skalasındaki bu kayma, 520 nm'deki absorbans bandında bir azalmaya ve 680 nm'deki absorbans bandında ise kademeli bir artışa yol açtı. Önerilen yöntemin değişen konsantrasyonlardaki NQ çözeltilerine uygulanması sonucu AuNP@ÜA çözeltilerinde meydana gelen agregasyona ait görünür bölge spektrumları Şekil 4.5'te gösterildiği gibidir:



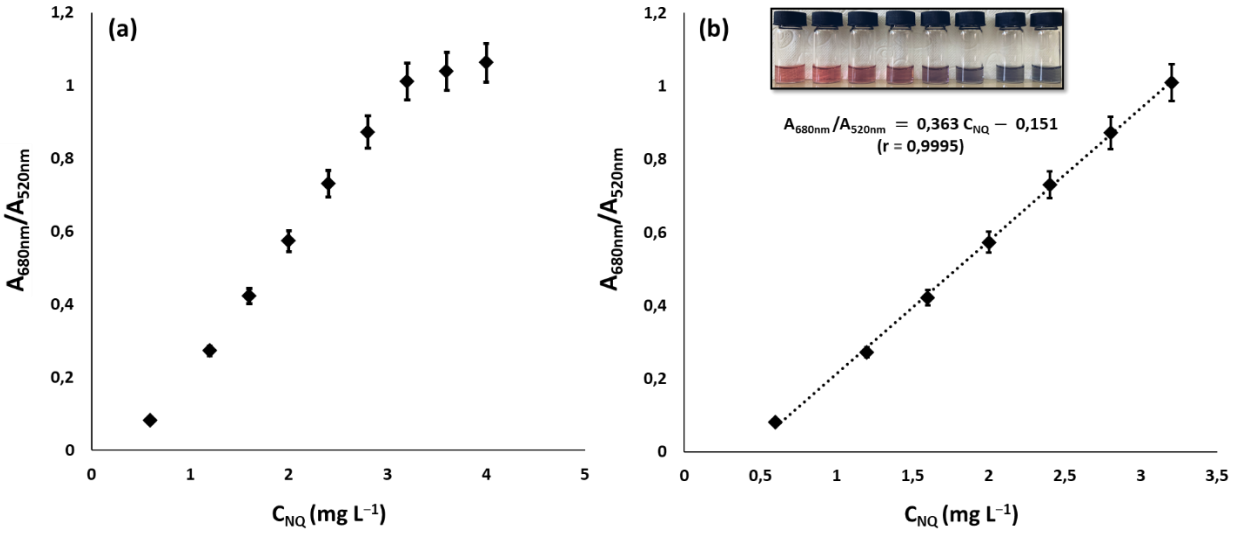
Şekil 4.5: Önerilen yöntemin 0,6 – 3,2 mg L^{-1} (son kons.) aralığındaki NQ çözeltilerine uygulanması sonucu AuNP@ÜA çözeltilerinde meydana gelen agregasyona ait görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar; $V_{AuNP@ÜA}$ = 0,5 mL, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., $[NQ]_{son}$ = 0,6 – 3,2 mg L^{-1}, reaksiyon süresi: 15 dk}.

Yukarıda elde edilen 680 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ile 520 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak düzeltilmiş absorbans değerleri hesaplandı (bkz. Eşitlik 3.1). Elde edilen düzeltilmiş absorbans değerleri ile 0,6 – 3,2 mg L^{-1} NQ son konsantrasyonları arasında doğrusal bir bağlantı olup kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi şu şekildedir (Eşitlik 4.1).

$$A_{680nm}/A_{520nm} = 0{,}363\ C_{NQ} - 0{,}151\ (r = 0{,}9995) \qquad (4.1)$$

Burada A_{680nm} ve A_{520nm} sırasıyla 680 nm ve 520 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri olup C_{NQ} ise mg L^{-1} cinsinden NQ son konsantrasyonudur.

Son konsantrasyonun 0,6 – 3,2 mg L^{-1} aralığında olduğu NQ çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.6'da görüldüğü gibidir:



Şekil 4.6: Artan NQ konsantrasyonlarına (0,6, 1,2, 1,6, 2,0, 2,4, 2,8, 3,2, 3,6 ve 4,0 mg L^{-1}, son kons.) karşı AuNP@ÜA sensörünün düzeltilmiş absorbans değerleri (a) ve 0,6 – 3,2 mg L^{-1} aralığında NQ konsantrasyonu ile AuNP@ÜA sensörünün düzeltilmiş absorbans değerleri arasındaki doğrusal kalibrasyon eğrisi ve soldan sağa doğru artan NQ konsantrasyonları varlığında AuNP@ÜA çözeltilerinin fotoğrafı (b).

Önerilen yöntemin tespit sınırı (Limit of Detection, LOD) ve tayin sınırı (Limit of Quantification, LOQ) sırasıyla 0,063 mg L^{-1} ve 0,21 mg L^{-1}'dir. ($LOD = 3\sigma/m$; σ, boş absorbans oranının standart sapmasıdır ve m, kalibrasyon eğrisinin eğimidir, $LOQ = 10/3$ LOD). Önerilen kolorimetrik sensörün tekrarlanabilirlik düzeyinin belirlenmesi amacıyla gün içi ve günler arası hazırlanmış beş farklı NQ örneklerine sensör uygulandı ve elde edilen absorbans ölçümleri kullanılarak bağıl standart sapma (Relative Standard Deviation, RSD) değerleri yüzde (%) cinsinden hesaplandı. NQ için gün içi ve günler arası % RSD sırasıyla 2,69 ve 4,86'dir.

4.1.4. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesine Yönelik Elde Edilen Bulgular

Toprakta ve/veya ele geçirilen mühimmatlarda mevcut olan farklı sınıftan patlayıcı türlerin (TNT, Tetril, RDX, HMX, PA, PETN, NTO, NH_4NO_3 ve kompozit C–4) önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.3.5*'te bahsedildiği şekilde incelendi. 2,0 mg L^{-1} NQ yanında kütlece 1- ve 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde patlayıcı örneklerine NQ varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan NQ geri kazanım değerleri, Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Farklı kütle oranlarında NQ ve patlayıcı tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Patlayıcı Karışımları	Kütle Oranı (NQ[a]/Patlayıcı maddeler)	Absorbans (A_{680nm}/A_{520nm})	% Geri Kazanım
NQ	-	0,515	-
NQ: TNT	1:1	0,513	99,7
	1:10	0,531	103,1
NQ: Tetryl	1:1	0,517	100,5
	1:10	0,543	108,3
NQ: PA[b]	1:1	0,514	99,8
	1:10	0,456	88,5
NQ: HMX	1:1	0,533	103,5
	1:10	0,568	110,6
NQ: RDX	1:1	0,523	101,5
	1:10	0,585	113,6
NQ: PETN	1:1	0,511	99,2
	1:10	0,540	104,8
NQ: NTO	1:1	**0,020**	**3,8**
	1:10	0,520	101,0[c]
NQ: NH_4NO_3	1:1	0,527	102,4
	1:10	0,548	106,5
NQ: kompozit C–4	1:1	0,557	108,1
	1:10	0,598	116,3

[a]2,0 mg L^{-1} (son kons.)
[b]pH 5,5 çalışma şartlarında monoanyonik formu (pikrat) egemendir.
[c]Girişim etkisi anyon değiştirici reçine kullanılarak giderilmiştir.

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, NQ yanında kütlece 1-kat oranında NTO içeren ikili patlayıcı karışım önerilen yöntemde kayda değer bir girişim etkisine neden oldu. NTO sebepli bu etki NQ kaynaklı agregatların oluşumunu engelleyerek sistemde negatif bir hataya yol açtı. Anyon değiştirici bir reçine kullanılarak NTO'nun neden olduğu bu hata giderildi. Bu işlem için NQ yanında kütlece 10-kat konsantrasyonlarda NTO içeren NQ – NTO ikili sentetik karışım, *Kısım 3.3.1*'de anlatıldığı şekilde şartlanan bazik anyonik reçineye tabî tutuldu. Ortam pH'sı gereği anyonik formda olan NTO bazik anyonik reçinede tutularak çözelti fazından ayrılması sağlandı. Reçine üzerindeki çözelti fazı nötralize (pH ~ 7,0) edilmek süretiyle dekante edildi ve NQ içeren bu çözeltiye önerilen yöntem *Kısım 3.3.3*'te bahsedildiği şekilde uygulandı. Böylelikle ikili patlayıcı karışımlarından %88,5 – 116,3 aralığında NQ geri kazanımları elde edildi (bkz. Tablo 4.1).

4.1.5. Çevresel Ortamlarda Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular

Çevresel sistemlerde karşılaşılabilecek muhtemel katyonik {Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu(II), Fe(II), Fe(III)} ve anyonik (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve PO_4^{3-}) türlerin önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.3.6*'da bahsedildiği şekilde incelendi. 2,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ yanında kütlece 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde iyonik türlere NQ varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan NQ geri kazanım değerleri, Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Farklı kütle oranlarında NQ ve iyonik tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

NQ – İyonik Türler	Kütle Oranı (NQ[a]/İyonik Türler)	Absorbans (A_{680nm}/A_{520nm})	% Geri Kazanım
NQ	-	0,521	-
Na^+	1:10	0,504	96,7
K^+	1:10	0,530	101,8
Ca^{2+}	1:10	**0,882**	**169,4**
	1:10	0,541	103,9[b]
Mg^{2+}	1:10	**0,871**	**167,1**
	1:10	0,568	109,2[b]
Cu^{2+}	1:10	**0,896**	**171,9**
	1:10	0,566	108,7[b]
Fe^{2+}	1:10	**0,902**	**173,2**
	1:10	0,554	106,4[b]
Fe^{3+}	1:10	**0,970**	**186,1**
	1:10	0,564	108,2[b]
Cl^-	1:10	**0,192**	**36,9**
	1:10	0,514	98,6[c]
NO_3^-	1:10	0,539	103,5
SO_4^{2-}	1:10	0,522	100,1
[d]CO_3^{2-}	1:10	0,504	96,8
[e]PO_4^{3-}	1:10	0,497	95,4

[a] 2,0 mg L^{-1} (son kons.)
[b] Girişim etkileri EDTA ile maskelenerek giderildi.
[c] Girişim etkisi reçine kullanılarak giderildi.
[d] pH 5,5 çalışma şartlarında HCO_3^- ve H_2CO_3 formu egemendir.
[e] pH 5,5 çalışma şartlarında $H_2PO_4^-$ formu egemendir.

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi NQ yanında kütlece 10-kat oranında çalışılan Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu(II), Fe(II), Fe(III) katyonlar, önerilen yönteme pozitif hata ile girişim etkisi gösterdi. NQ ile ikili karışım çözeltilerinde serbest haldeki bu katyonların girişim etkisi EDTA ile maskeleme (kelatlama) yapılmak suretiyle bertaraf edildi. Bu işlem için NQ yanında 10-kat konsantrasyonda olacak şekilde her bir katyonik tür farklı hacim oranlarında EDTA çözeltisi ile {1000 mg L^{-1}, başlangıç kons., EDTA katyon oranı: Mg^{2+} için 2,5:1 (v/v), Ca^{2+} için 5:1 (v/v), Cu (II) için 2,5:1 (v/v), Fe (II) için 2,5:1 (v/v) ve Fe(III) için 5:1 (v/v)} maskelendikten sonra elde edilen karışım çözeltilerine önerilen yöntem (bkz. *Kısım 3.3.3*) bilindiği şekilde uygulandı. NQ yanında 10-kat konsantrasyondaki Cl^- iyonlarının önerilen yönteme negatif girişim etkisi ise anyonik bir reçine kullanılarak giderildi. Böylelikle iyonik türleri içeren karışımlarından %95,4 – 109,2 aralığında NQ geri kazanımları elde edildi (bkz. Tablo 4.2).

4.1.6. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Müdahale Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular

Fiziksel görünüşleri açısından NQ ile benzer özelliklere sahip katı veya toz maddelerden asetilsalisilik asit, D-(+)-glukoz, parasetamol ve deterjan maddelerinin önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.3.7*'de bahsedildiği şekilde incelendi. 2,0 mg L^{-1} NQ yanında kütlece 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde kamuflaj maddelere NQ varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan NQ geri kazanım değerleri, Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.3: Farklı kütle oranlarında NQ ve kamuflaj madde içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen düzeltilmiş absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

NQ – Kamuflaj Madde	**Kütlece Oran (NQ[a]:Kamuflaj Madde)**	**Absorbans (A_{680nm}/A_{520nm})**	**Geri Kazanım (%)**
NQ	-	0,537	-
Asetilsalisilik asit	1:10	0,495	92,2
D-(+)-glukoz	1:10	0,518	96,4
Parasetamol	1:10	**0,775**	**144,3**
	1:10	0,484	90,2[b]
Deterjan	1:10	0,525	97,8

[a] 2,0 mg L^{-1} (son kons.)
[b] Girişim etkisi ekstraktif CUPRAC yöntemi ile giderildi.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi, NQ yanında 10 kat konsantrasyondaki parasetamolün NQ varlığında AuNP@ÜA sensörün agregasyonunu tetikleyerek agregat oluşumunu arttırdığı gözlendi. Parasetamolün bu pozitif girişim etkisi ekstraktif CUPRAC yöntemi (Apak ve diğ., 2004) kullanılarak bertaraf edildi. Ekstraktif CUPRAC yönteminin NQ – parasetamol içeren örneğe ve referans çözeltisine uygulanması aşağıda özetlendiği gibidir:

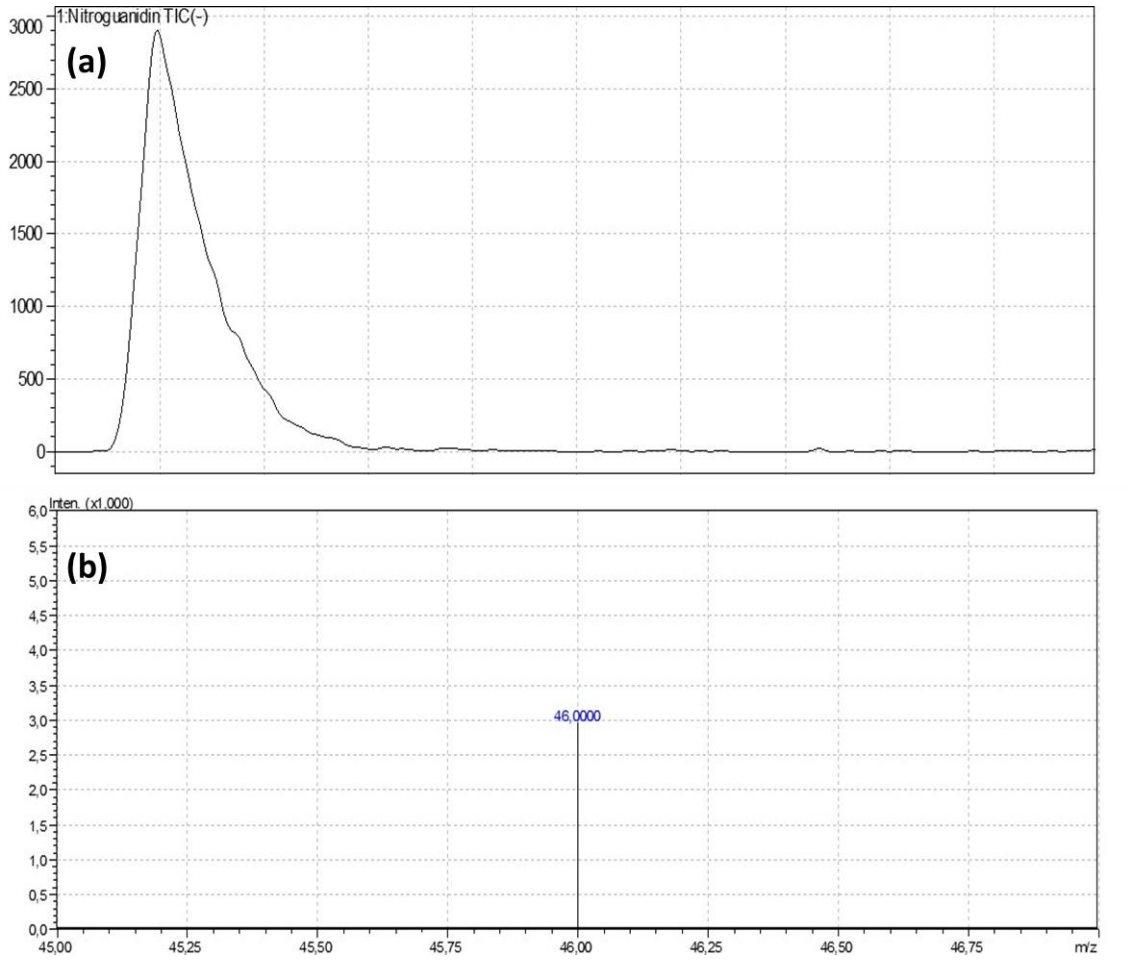
Örnek çözeltisi: 0,5 mL 10 mmol L^{-1} $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ + 1,0 mL 10 mmol L^{-1} Nc + 1,0 mL NH_4Ac tampon (pH 7,0) + 4,0 mL NQ – parasetamol içeren örnek + 4,0 mL diklorometan + 30 dk. oda koşullarında inkübasyon

Referans çözeltisi: 0,5 mL 10 mmol L^{-1} $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ + 1,0 mL 10 mmol L^{-1} Nc + 1,0 mL NH_4Ac tampon (pH 7,0) + 4,0 mL H_2O + 4,0 mL diklorometan + 30 dk. oda koşullarında inkübasyon

Ekstraksiyon sonrası elde edilen 6,2 mL sulu ekstrakt çözeltisi, 10 mL'ye tamamlandıktan sonra önerilen yöntem uygulandı (bkz. *Kısım 3.3.3*). Böylelikle kamuflaj madde karışımlarından %90,2 – 97,8 aralığında NQ geri kazanımları elde edildi (bkz. Tablo 4.3).

4.1.7. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile NQ Analizi

NQ tayini için geliştirilen kolorimetrik yöntemin validasyon çalışması, Mu ve arkadaşları (2012) tarafından rapor edilen LC–MS/MS yöntemi (Mu ve diğ., 2012) kullanılarak gerçekleştirildi. ESI negatif iyon modunda NQ için belirlenen ana iyon (prekürsör iyon) ve parçalanma ürününün kütle/yük oran (m/z) değerleri sırasıyla 103,1 ve 46,0'dir. NQ analizi için LC–MS/MS yöntemin uygulama koşulları belirlendikten sonra (bkz. *Kısım 3.3.9*, Tablo 3.2) referans yöntemin NQ çözeltisine uygulanması sonucu elde edilen LC kromatogramı ve kütle spektrumu Şekil 4.7'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.7: 20,0 mg L^{-1} NQ varlığında elde edilen LC kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).

10 – 100 µg L^{-1} konsantrasyon aralığındaki NQ standart çözeltileri LC-MS/MS yöntemi ile analiz edildi ve NQ konsantrasyonlarına karşı elde edilen pik alanları kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğri denklemi Eşitlik 4.2'de verildiği gibidir:

$$Pik\ alanı = 121{,}41\ C_{NQ} + 587{,}37\ \ (r = 0{,}9979) \qquad (4.2)$$

4.1.8. Önerilen Yöntem ile Referans LC−MS/MS Yönteminin Karşılaştırılması ve Bu Karşılaştırma Sonuçlarının Student's *t*- ve *F*- Testleri ile İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

NQ ile kirletilmiş toprak örneklerine beş tekrarlı analizler halinde (N = 5) sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak istatistiksel karşılaştırma yapıldı.

Tablo 4.4: NQ ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerinin analizi için önerilen spektrofotometrik yöntem ile referans LC-MS/MS yöntemin istatistiksel olarak karşılaştırması.

Yöntem	Ortalama kons. (mg L^{-1})	Standart sapma	Örneklenmiş standart sapma[a] (S)	$t_{deneysel}$[a,b]	t_{kritik}	$F_{deneysel}$[c]	F_{kritik}
Önerilen yöntem	2,11	0,0207	0,0275	1,25	2,31	2,53	6,39
Referans yöntemi	2,13	0,0329					

[a] $S^2 = \{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2\} / (n_1+n_2-2)$, [b] $t = (\bar{a}_1 - \bar{a}_2) / \{S(1/n_1 + 1/n_2)^{1/2}\}$ ve [c] $F = s_1^2 / s_2^2$ ($s_1^2 > s_2^2$

burada S örneklenmiş (pooled) standart sapmayı, s^2_1 ve s^2_2 sırasıyla n_1 ve n_2 örnek sayılarına sahip iki popülasyonun varyans değerlerine ve $\bar{a}_1$ ve $\bar{a}_2$ ise her iki popülasyonun aritmetik ortalamalarına karşılık gelmektedir.

Gerçek örnek analizinde iki örneklemin ortalama ve varyans değerlerinin karşılaştırılması için Student's *t*- ve *F*-testleri uygulanarak, önerilen yöntem referans yöntemine göre doğrulandı (bkz. Tablo 4.4). Sırasıyla önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için kullanılan Student's *t*- ve *F*-testleri, %95 güvenirlik düzeyi dikkate alınarak hesaplandı.

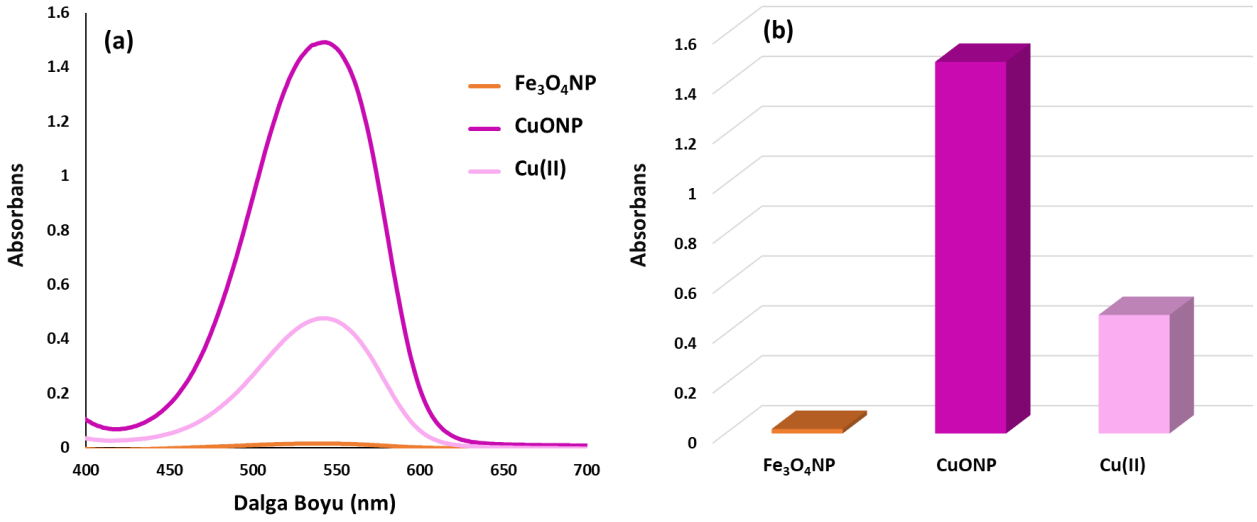
4.2. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRIESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ

4.2.1. Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Tetril tayini için metal oksit NP katalizli bozunma ve akabinde Griess kolorimetrisi esaslı önerilen yöntemde, analitik performans açısından kritik öneme sahip bazı parametrelerin iyi bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Özellikle Tetril'in Fenton-benzeri bir reaksiyonla bozunma prosesinin iyi bir şekilde yönetilmesi, önerilen yöntemin hassasiyetinin artırılması ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğini ve güvenilirliğini sağlaması açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu amaçla Fenton-benzeri bir reaksiyonda sırasıyla katalizör olarak kullanılan metal oksit NP'lerin seçilmesi ve seçilen metal oksit NP'nin konsantrasyonların belirlenmesi, oksidan görevi gören H_2O_2 konsantrasyonun doğru bir şekilde belirlenmesi, Fenton-benzeri oksidasyonun hızını ve etkinliğini arttırmada rol oynayan reaksiyon pH'sının ve reaksiyon sıcaklığının iyi ayarlanması ve inkübasyon süresinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Önerilen yöntemin analitik performansı için kritik öneme sahip bu parametreler, aşağıda belirtilen alt başlıklar altında detaylı bir şekilde ele alındı.

4.2.1.1. Metal Oksit NP'lerin Katalitik Performanslarının Karşılaştırılması

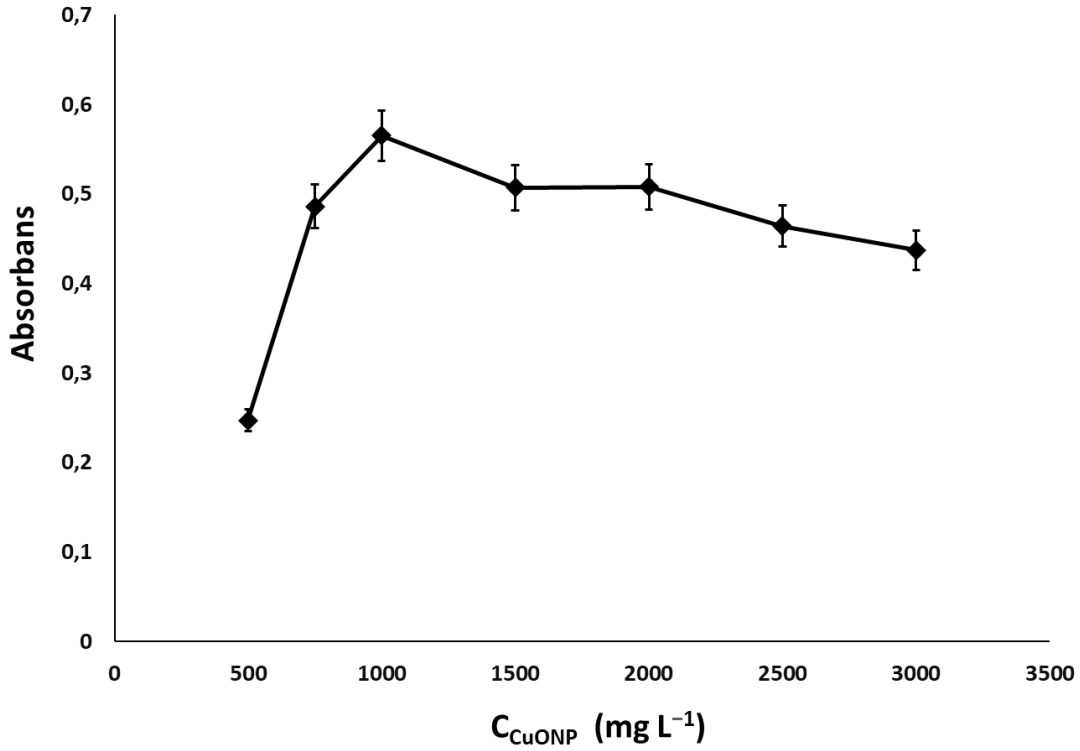
Tetril'in Fenton veya Fenton-benzeri bir reaksiyonla bozunma prosesinin iyi bir şekilde yönetilmesinde ilk olarak belirtilen reaksiyon için maksimum kapasitede katalitik performans sergileyen metal oksit NP'nin seçilmesidir. Literatürde özellikle Fenton veya Fenton-benzeri bir reaksiyon için katalizör olarak çoğunlukla demir veya bakır kaynaklı metal oksitler kullanılmaktadır (Liu ve Wang, 2023) Bu sebeple demir kaynağı olarak Fe_3O_4NP'ler, bakır kaynağı olarak da CuONP'ler sentezlenmiştir (bkz. *Kısım 3.4.2.1* ve *3.4.2.2*). Önerilen yöntemde katalizör olarak sırasıyla Fe_3O_4NP ve CuONP'lerin sulu dispers çözeltileri ile Cu(II) tuzunun sulu çözeltisi kullanıldı. Bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri, *Kısım 3.4.3*'te verilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları ve bar diyagramları kullanılarak karşılaştırıldı (Şekil 4.8a&b).



Şekil 4.8: Sırasıyla Fe_3O_4NP, CuONP ve Cu(II) sulu çözeltilerin Tetril'in bozunmasına yönelik katalitik aktivitesinin Griess yöntemi uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları (a), bar diyagramları (b) kullanılarak karşılaştırılması {Deneysel koşullar: $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,50 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 10,0 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

4.2.1.2. CuONP'lerin Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Fenton-benzeri bir reaksiyon prosesinde katalizör olarak kullanılan CuONP'lerin optimum konsantrasyonunun belirlenmesi, ilgili reaksiyonun verimliliği ve etkinliği açısından kritik öneme sahiptir. Bu amaçla 500 – 3000 mg L^{-1} konsantrasyon aralığında ultra saf suda hazırlanan CuONP dispers çözeltilerine önerilen yöntem *Kısım 3.4.3*'te bahsedildiği şekilde uygulandı.

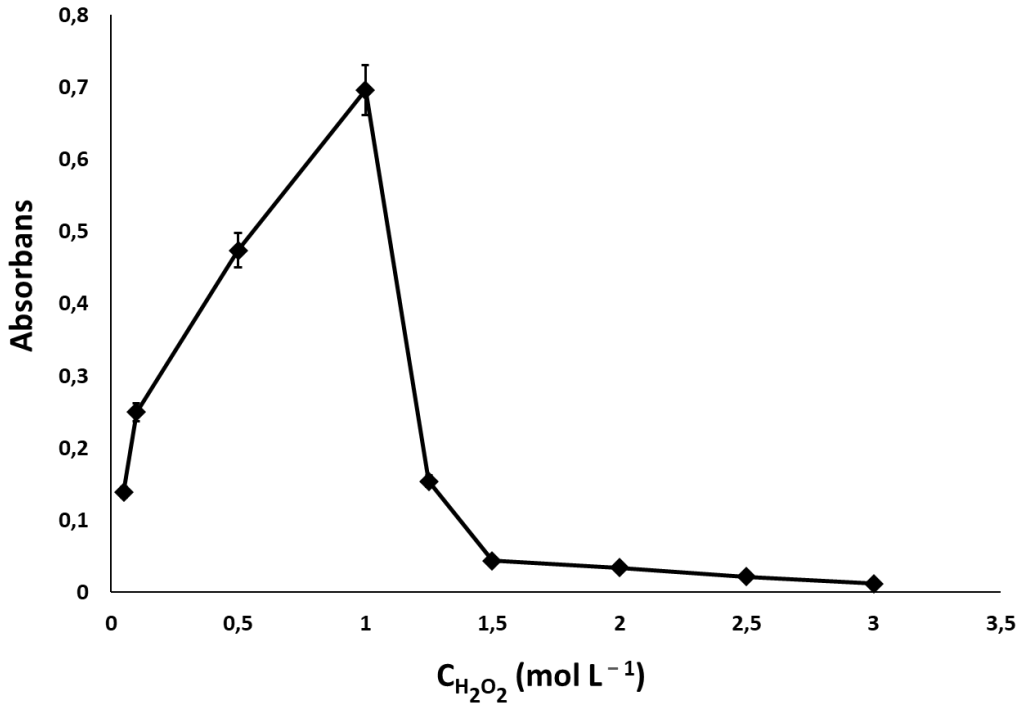


Şekil 4.9: 500 – 3000 mg L^{-1} konsantrasyon aralığında CuONP çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60°C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL).

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, 542 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerinin 1000 mg L^{-1} konsantrasyondaki CuONP'ler ile elde edildiği gözlendi. Bu bulgu, Tetril'in degradasyon için önerilen oksidasyon prosesinde 0,5 mol L^{-1} H_2O_2 varlığında maksimum reaksiyon verimliliğinin 1000 mg L^{-1} (başlangıç kons.) CuONP'ler kullanılarak elde edildiği göstermektedir. Bu nedenle Fenton-benzeri oksidasyon prosesi için ideal CuONP konsantrasyonu 1000 mg L^{-1} olarak belirlendi.

4.2.1.3. H_2O_2 Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Tetril'in degradasyon için önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde optimize edilmesi gereken bir diğer kritik parametre ise oksidan olarak kullanılan H_2O_2'nin konsantrasyonudur. Bu bağlamda 1000 mg L^{-1} CuONP'ler varlığında değişen başlangıç konsantrasyonlarda (0,05, 0,10, 0,50, 1,0, 1,25, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 mol L^{-1}) H_2O_2 çözeltileri kullanılarak önerilen yöntem *Kısım 3.3.2*'de anlatıldığı gibi uygulandı. Bu süreçte, 3,5 mg L^{-1} (son kons.) Tetril çözeltisinin CuONP katalizliğinde değişen konsantrasyonlarda H_2O_2 çözeltileri kullanılarak degradasyon işleminin gerçekleşmesi ve akabinde Griess reaktifi uygulanması (bkz. *Kısım 3.3.2*) sonucu 542 nm dalga boyunda elde edilen maksimum absorbans değerleri, Şekil 4.10'da görüldüğü gibidir.

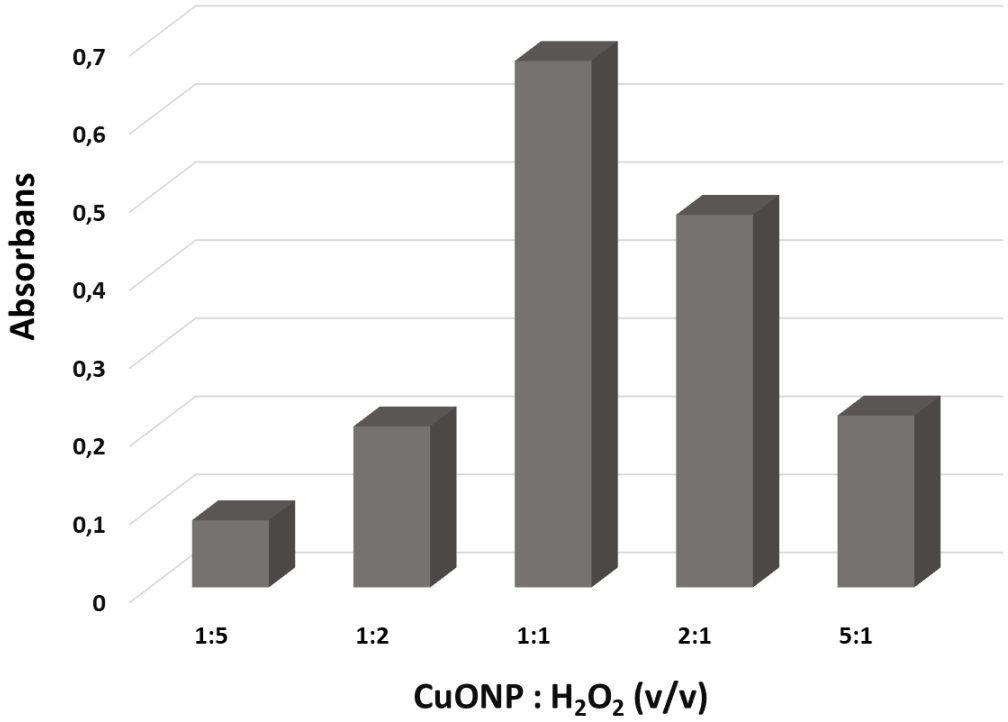


Şekil 4.10: 0,05 – 3,0 mol L^{-1} konsantrasyon aralığındaki H_2O_2 çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar; $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL).

Tetril'in degradasyonu için önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde, CuONP'ler varlığında etkin ve verimli bir oksidasyon reaksiyon için gerekli optimum H_2O_2 başlangıç konsantrasyonu 1,0 mol L^{-1}'dir (bkz. Şekil 4.10). Bu nedenle sonraki denemeler için optimum H_2O_2 konsantrasyonu 1,0 mol L^{-1} olarak belirlendi.

4.2.1.4. Optimum CuONP ve H_2O_2 Oranının Belirlenmesi

Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde katalizör (CuONP) ve oksidan (H_2O_2) türlerin miktar oranlarının belirlenmesi, oksidasyon reaksiyonunda istenmeyen olası yan ürünlerin oluşumunu minimize ederek reaksiyon verimliliği açısından büyük bir etki sağlayacaktır. Bu nedenle CuONP ve H_2O_2 oranlarının doğru bir şekilde seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla değişen hacim oranlarında 1000 mg L^{-1} CuONP ve 1 mol L^{-1} H_2O_2 kullanılarak bu türlerin birbiri yanında optimum oranlarının belirlenmesi için deneysel çalışmalar yapıldı.



Şekil 4.11: Değişen hacim oranlarında CuONP ve H_2O_2 çözeltileri kullanılarak 3,5 mg L^{-1} Tetril çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar; $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL).

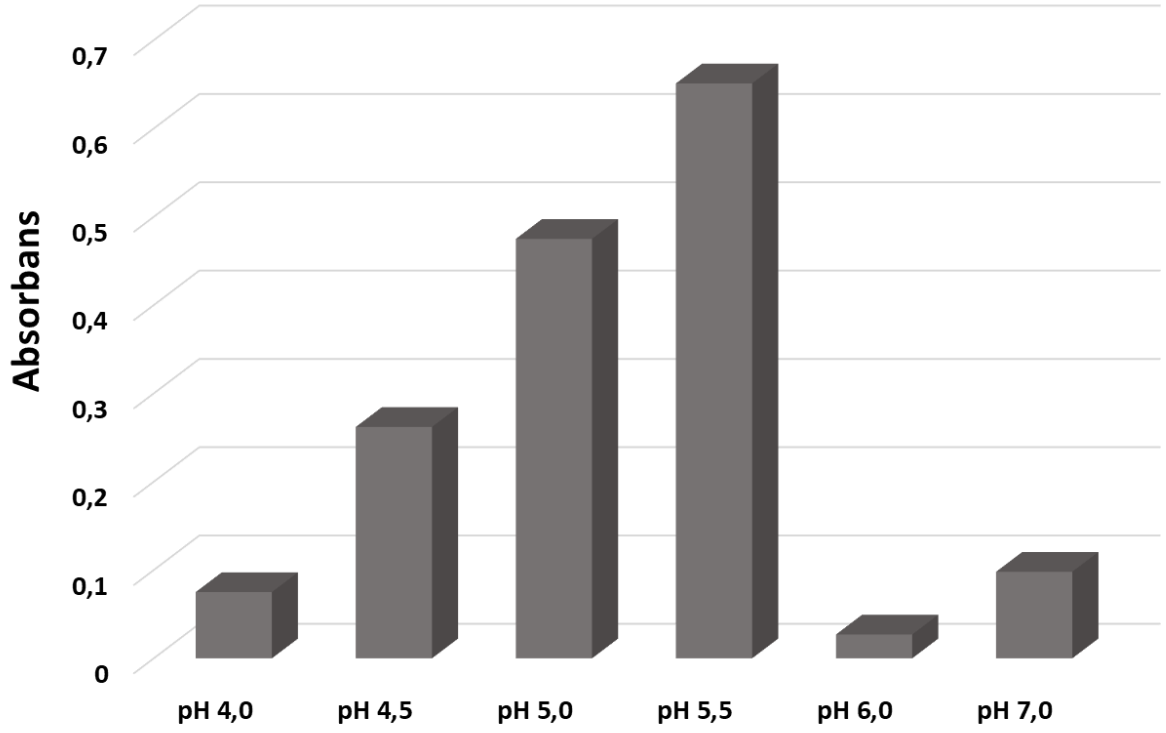
Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, değişen hacim oranlarında CuONP ve H_2O_2 çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması (bkz. *Kısım 3.3.2*) sonucu 542 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerinin 1:1 CuONP:H_2O_2 (v/v) oranında çalışılan çözeltiler ile elde edildiği gözlendi.

4.2.1.5. pH Etkisinin İncelenmesi

Tetril'in degradasyon için önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde özellikle CuONP'lerin katalitik performası açısından etkin rol oynayan ortam pH'sının doğru bir şekilde ayarlanması, bakır iyonlarının ve bozunma ürününün (burada nitrit) doğru formda olmasını sağlayarak reaksiyon verimi ve yöntem performansı açısından olumlu etki sağlayacaktır. Bu amaçla pH 4,0 – 5,5 aralığında 0,1 mol L^{-1} HAc/NaAc ve pH 6,0 ve 7,0 için ise 0,1 mol L^{-1} $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ tampon sistemleri kullanıldı ve yöntem örnek ve referans çözeltilerine şu şekilde uygulandı.

Örnek çözeltisi: 0,5 mL CuONP + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} değişen pH'larda tampon sistemi + 0,14 mL 100 mg L^{-1} Tetril + 0,66 mL EtOH + 30 dakika sıcaklılarda 60 ˚C inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi →A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,5 mL CuONP + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} değişen pH'larda tampon sistemi + 0,8 mL EtOH + 30 dakika sıcaklılarda 60 ˚C inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi → A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)



Şekil 4.12: Önerilen yöntemin ortam pH'sının belirlenmesinde elde edilen optimizasyon bar diyagramları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, 60°C'de 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

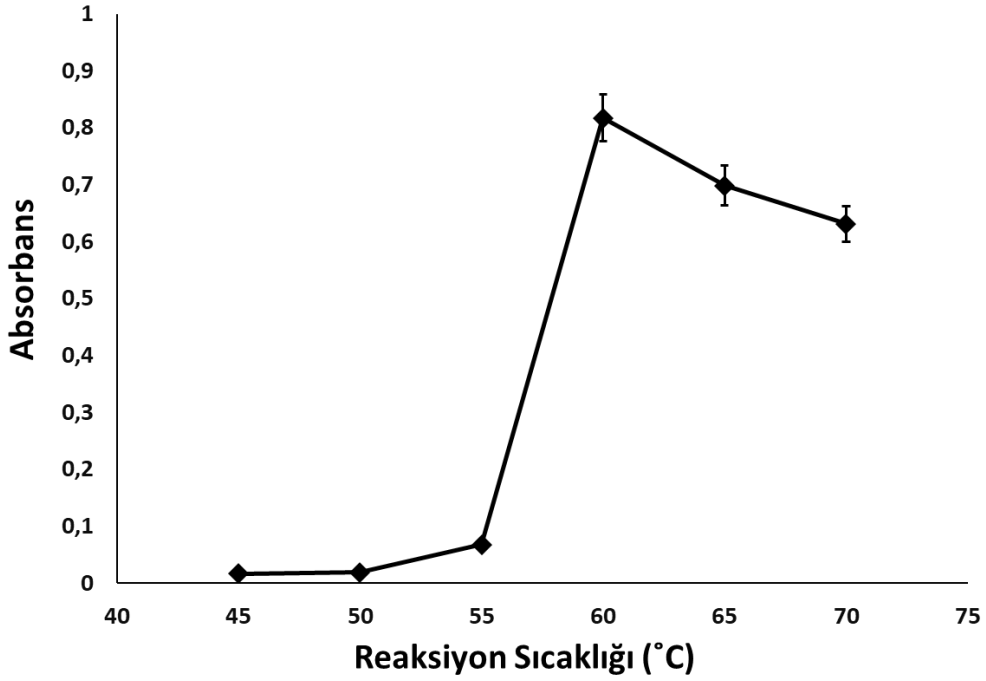
Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, 542 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerinin pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu sisteminin kullanılması ile elde edildiği gözlendi. Şekil 4.12.'de pH 4,0'den küçük pH'lara yer verilmemesi, nitritin nitroz asid üzerinden uçucu azot oksitlerine dönüşme riskini bertaraf etmek içindir. Ancak pH 5,5'dan daha yüksek pH'lara ulaşmak için asetat tamponu değiştirildiğinden bu pH'larda gözlenen ani absorbans azalmasında tampon etken maddesinin karakteri de rol oynayabilir.

4.2.1.6. Sıcaklığın Belirlenmesi

Önerilen yöntemde optimize edilmesi gereken bir diğer kritik parametre ise Fenton-benzeri reaksiyonda özellikle reaksiyon kinetiğini doğrudan etkileyen değişken olan reaksiyon sıcaklığının belirlenmesidir. Bu amaçla Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu için değişen sıcaklıkların (45, 50, 55, 60, 65 ve 70 ˚C) etkisi, aşağıda belirtildiği şekilde incelendi.

Örnek çözeltisi: 0,5 mL CuO NPs + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + 0,16 mL 100 mg L^{-1} Tetril + 0,64 mL EtOH + 30 dakika değişen sıcaklılarda (45 – 70 ˚C) inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi →A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)

Referans çözeltisi: 0,5 mL CuO NPs + 0,5 mL 1,0 mol L^{-1} H_2O_2 + 0,2 mL 1,0 mol L^{-1} asetik asit–sodyum asetat tamponu (pH 5,5) + 0,8 mL EtOH + 30 dakika değişen sıcaklılarda (45 – 70 ˚C) inkübasyon + 2,0 mL Griess reaktifi → A_{542nm} (V_{toplam} = 4,0 mL)

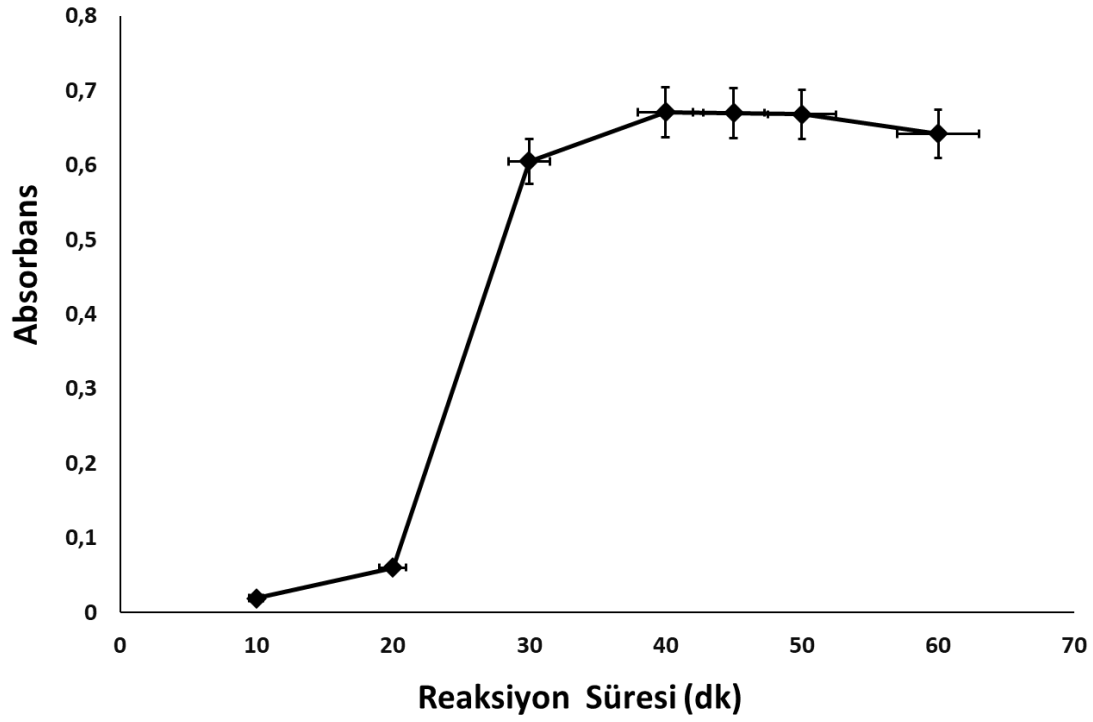


Şekil 4.13: Fenton-benzeri oksidasyon prosesinin değişen sıcaklıklarda (45 – 70 ˚C) Tetril çözeltisine uygulanması sonucu elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 4,0 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 30 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi, 542 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerinin 60 ˚C'lik inkübasyon sıcaklığında elde edildiği gözlendi.

4.2.1.7. Reaksiyon Süresinin Belirlenmesi

Tetril (3,5 mg L^{-1}, son kons.) varlığında Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile 60 ˚C'lik inkübasyon sıcaklığında maksimum seviyede hedef bozunma ürünü (burada nitrit) elde etmek için gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla 10 – 60 dakika arasında denemeler yapıldı.



Şekil 4.14: Tetril'in 60 ˚C'lik inkübasyon sıcaklığı koşullarındaki degradasyonu için gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesine ilişkin elde edilen optimizasyon grafiği {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 3,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., inkübasyon sıcaklığı: 60 ˚C , $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Şekil 4.14'te görüldüğü üzere, 40. dakikadan sonraki reaksiyon sürelerinde 542 nm dalga boyunda elde edilen maksimum absorbans değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmedi. Bu nedenle Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile 60 ˚C'lik inkübasyon sıcaklığında degradasyonu için ideal reaksiyon süresi 40 dakika olarak belirlendi.

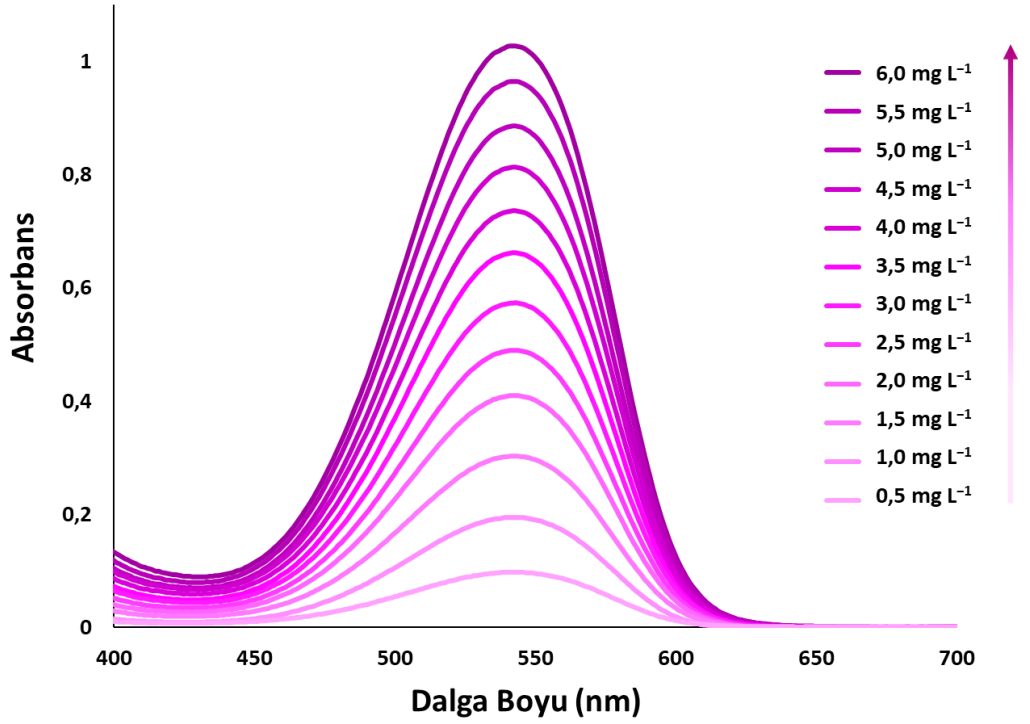
4.2.2. Analitik Performans Parametrelerinin Belirlenmesi

Optimum deneysel koşullar altında önerilen tayin yönteminin analitik performansını belirlemek amacıyla başlangıç konsantrasyonun 50 mg L^{-1} olduğu hedef analit Tetril ve hedef analit kadar sinyal üreten NTO çözeltilerinden alınan uygun hacimler, önerilen prosedüre uygun olarak işlendi; bu işlem, *Kısım 3.4.3*'te detaylı bir şekilde açıklanan adımlar doğrultusunda gerçekleştirildi. Her iki patlayıcı tür (Tetril ve NTO) kapsamında elde edilen veriler üzerinden yapılan hesaplamalar ile önerilen yöntemin bu türler için analitik performans parametreleri belirlendi.

4.2.2.1. Hedef Analit Tetril'in Tayinine Yönelik Elde Edilen Bulgular

Başlangıç konsantrasyonun 50 mg L^{-1} olduğu Tetril çözeltisinden 0,04 – 0,48 mL aralığında değişen hacimlerde alınan çözeltilere önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım*

3.4.3) Son konsantrasyonun 0,5 – 6,0 mg L^{-1} aralığında hesaplanan bu çözeltilere yöntem uygulandığında, artan Tetril konsantrasyonuna bağlı olarak hedef bozunma ürünü nitritin, Griess reaktifi {sülfanilamid ve N-(1-Naftil)etilendiamin karışımının kuvvetli asidik çözeltisi} ile pembe renkli azo boyar maddesi oluşturmasına ilişkin görünür bölge spektrumları Şekil 4.15'te görüldüğü gibidir.



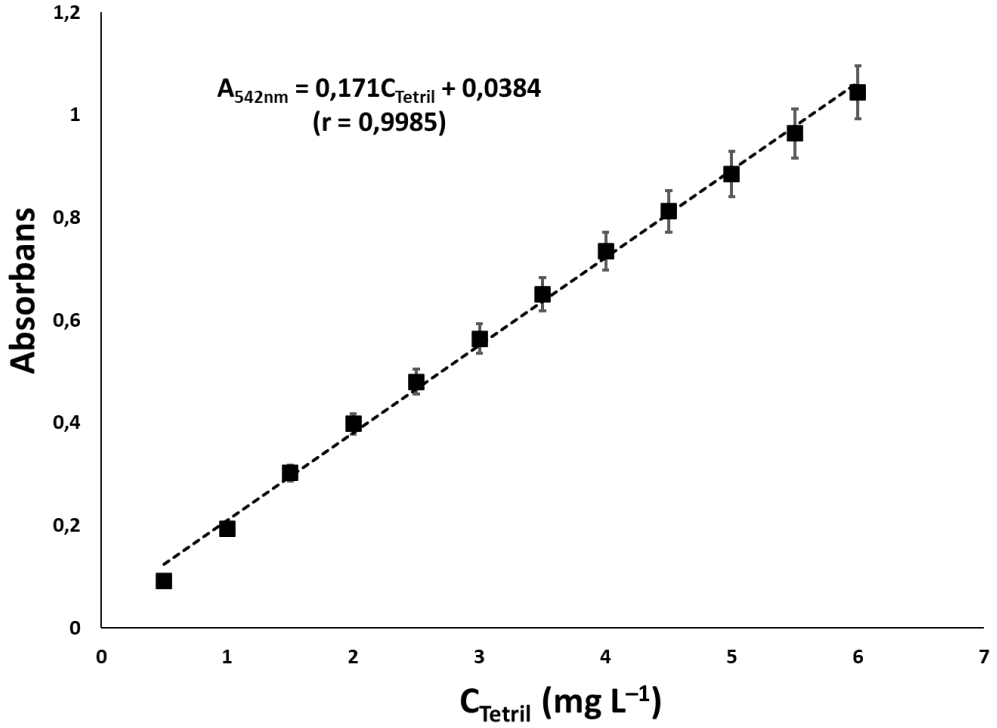
Şekil 4.15: 0,5 – 6,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında Tetril çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Absorbans değerleri, her biri üç kez tekrar edilen ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplandı. Böylelikle, 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri ile 0,5 – 6,0 mg L^{-1} Tetril son konsantrasyonları arasında doğrusal bir bağlantı olup kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi şu şekildedir (Eşitlik 4.3).

$$A_{542nm} = 0{,}171\ C_{\text{Tetril}} + 0{,}0384\ (r = 0{,}9985) \qquad (4.3)$$

Burada A_{542nm} 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri olup C_{Tetril} ise mg L^{-1} cinsinden Tetril son konsantrasyonudur.

Son konsantrasyonun 0,5 – 6,0 mg L^{-1} aralığında olduğu Tetril çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.16'da görüldüğü gibidir:



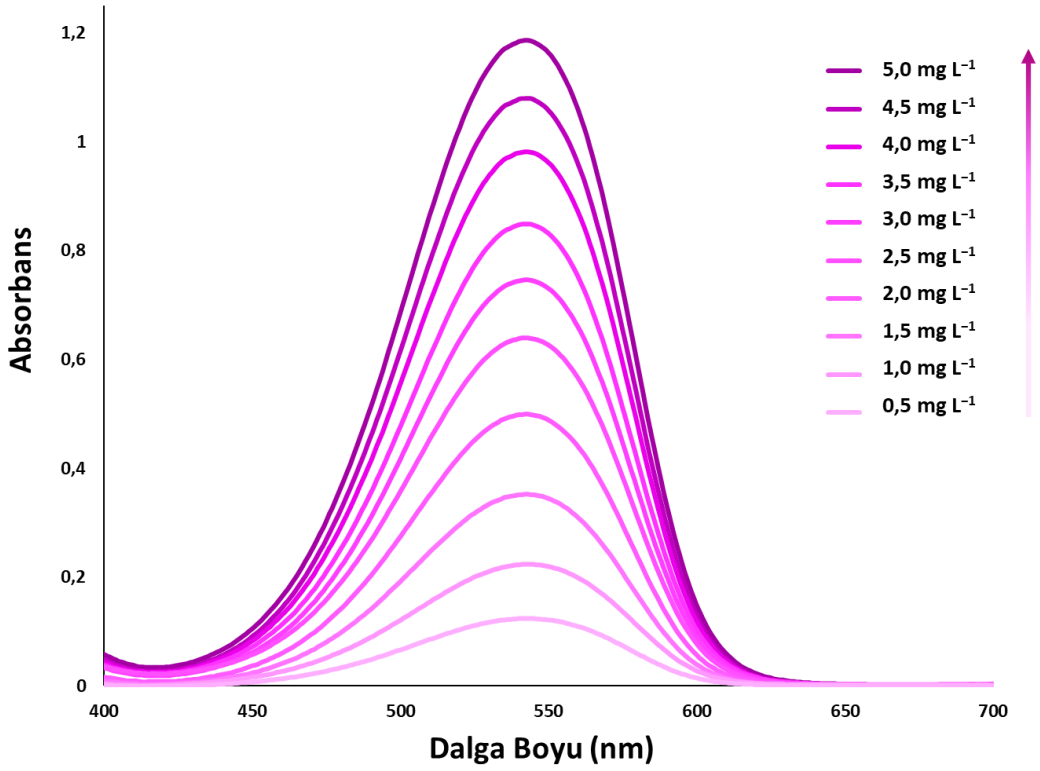
Şekil 4.16: 0,5 – 6,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında Tetril çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu oluşturulan doğrusal kalibrasyon eğrisi ve denklemi {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60°C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Önerilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 25,0 μg L^{-1} ve 83,0 μg L^{-1}'dir. ($LOD = 3\sigma/m$; σ, boş absorbans oranının standart sapmasıdır ve m, kalibrasyon eğrisinin eğimidir, $LOQ = 10/3$ LOD). Tetril'in dolaylı tayini için önerilen yöntemin tekrarlanabilirlik düzeyinin belirlenmesi amacıyla gün içi ve günler arası hazırlanmış beş farklı Tetril çözeltilerine önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ve akabinde Griess yöntemi uygulandı. Elde edilen absorbans ölçümleri kullanılarak bağıl standart sapma (Relative Standard Deviation, RSD) değerleri yüzde (%) cinsinden hesaplandı. Tetril için gün içi ve günler arası % RSD sırasıyla 0,37 ve 0,76'dir.

4.2.2.2. NTO Tayinine Yönelik Elde Edilen Bulgular

Başlangıç konsantrasyonun 50 mg L^{-1} olduğu NTO çözeltisinden 0,04 – 0,40 mL aralığında değişen hacimlerde alınan çözeltilere önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım 3.4.3*) Son konsantrasyonun 0,5 – 5,0 mg L^{-1} aralığında hesaplanan bu çözeltilere yöntem

uygulandığında, artan NTO konsantrasyonuna bağlı olarak hedef bozunma ürünü nitritin, Griess reaktifi ile pembe renkli azo boyar maddesi oluşturmasına ilişkin görünür bölge spektrumları Şekil 4.17'de görüldüğü gibidir.



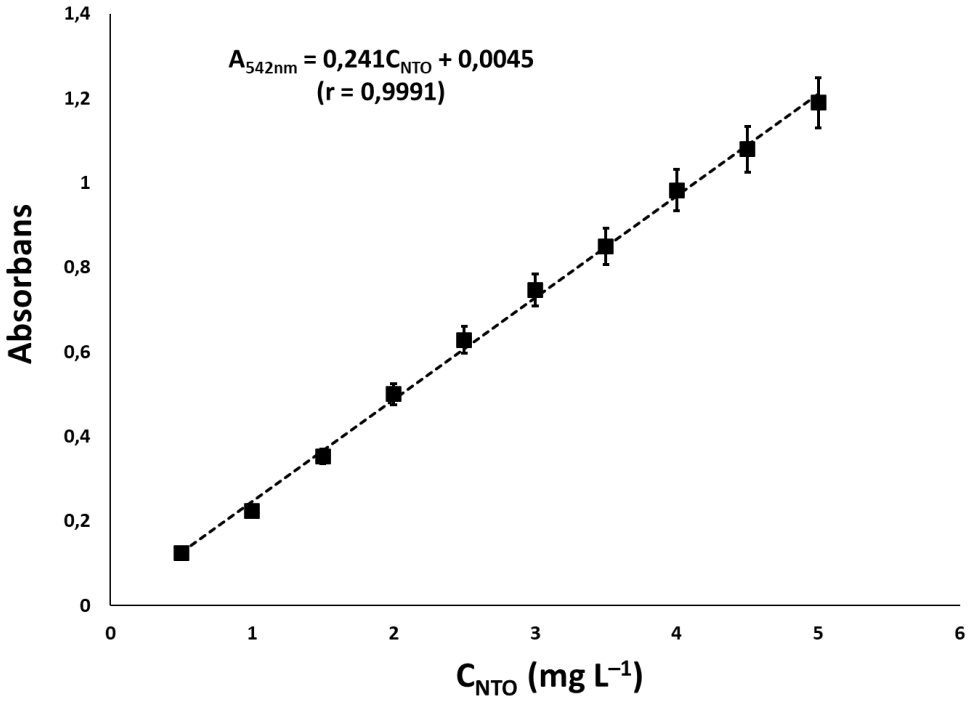
Şekil 4.17: 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Absorbans değerleri, her biri üç kez tekrar edilen ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplandı. Böylelikle, 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri ile 0,5 – 5,0 mg L^{-1} NTO son konsantrasyonları arasında doğrusal bir bağlantı olup kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi şu şekildedir (Eşitlik 4.4).

$$A_{542nm} = 0{,}241\ C_{NTO} + 0{,}0045\ (r = 0{,}9991) \qquad (4.4)$$

Burada A_{542nm} 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri olup C_{NTO} ise mg L^{-1} cinsinden NTO son konsantrasyonudur.

Son konsantrasyonun 0,5 – 5,0 mg L^{-1} aralığında olduğu NTO çözeltileri için oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.18'de görüldüğü gibidir:



Şekil 4.18: 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO çözeltilerin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile degradasyonu ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu oluşturulan doğrusal kalibrasyon eğrisi ve denklemi {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 1,0 mol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu, 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL}.

Önerilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 2,0 μg L^{-1} ve 6,7 μg L^{-1}'dir. NTO'nun dolaylı tayini için önerilen yöntemin tekrarlanabilirlik düzeyinin belirlenmesi amacıyla gün içi ve günler arası hazırlanmış beş farklı NTO çözeltilerine önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ve akabinde Griess yöntemi uygulandı. Elde edilen absorbans ölçümleri kullanılarak RSD değerleri yüzde (%) cinsinden hesaplandı. NTO için gün içi ve günler arası % RSD sırasıyla 0,32 ve 0,67'dir.

4.2.3. Tetril ve NTO Bileşimindeki Sentetik Karışım Çözeltilerinin Absorbans Toplamsallığının İncelenmesi

Başlangıç konsantrasyonları 50 mg L^{-1} olan Tetril ve NTO çözeltilerinden alınan uygun hacimler ile farklı kütle oranlarında (1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 2:3, 3:2 ve 3:1, Tetril:NTO, w/w), hazırlanan sentetik çözeltiler *Kısım 3.4.3*'te verilen adımlar doğrultusunda önerilen yönteme uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve % geri kazınım değerleri, Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5: Tek başına ve farklı kütle oranlarında Tetril ve NTO içeren sentetik karışım çözeltilerine önerilen yöntem uygulanarak absorbans toplamsallığın incelenmesi ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

$[Tetril]_{son}$: $[NTO]_{son}$	Kütle Oranı	$A_{ölçülen}$ (542nm)	$A_{beklenen}$ (542nm)	% Geri Kazanım
1,0 mg L^{-1} Tetril	-	0,209	-	-
1,0 mg L^{-1} NTO	-	0,264	-	-
2,0 mg L^{-1} Tetril	-	0,393	-	-
2,0 mg L^{-1} NTO	-	0,550	-	-
3,0 mg L^{-1} Tetril	-	0,578	-	-
3,0 mg L^{-1} NTO	-	0,743	-	-
2,0 mg L^{-1} Tetril + 2,0 mg L^{-1} NTO	1:1	0,934	0,943	99,0
1,0 mg L^{-1} Tetril + 2,0 mg L^{-1} NTO	1:2	0,768	0,759	101,2
2,0 mg L^{-1} Tetril + 1,0 mg L^{-1} NTO	2:1	0,635	0,657	96,6
1,0 mg L^{-1} Tetril + 3,0 mg L^{-1} NTO	1:3	0,981	0,952	103,0
3,0 mg L^{-1} Tetril + 1,0 mg L^{-1} NTO	3:1	0,831	0,842	98,7
2,0 mg L^{-1} Tetril + 3,0 mg L^{-1} NTO	2:3	1,184	1,136	104,2
3,0 mg L^{-1} Tetril + 2,0 mg L^{-1} NTO	3:2	1,102	1,128	97,7

4.2.4. Sentetik Karışımdan Tetril ve NTO'nun Ayrılmasına Yönelik Uygulanan Prosedür Sonucu Elde Edilen Bulgular

Kısım 3.4.6'da bahsedildiği gibi, Tetril ile bir arada olduğu sentetik karışımdan NTO'nun sudaki çözünürlüğünden yararlanılarak bağımsız olarak ayrılması sağlandıktan sonra elde edilen Tetril ve NTO çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucu, 542 nm dalga boyunda ölçülen ve beklenilen absorbans değerleri kullanılarak hesaplanan % cinsinden Tetril ve NTO kazınım değerleri Tablo 4.6'da görüldüğü gibidir.

Tablo 4.6: Bir arada olduğu sentetik karışımdan bağımsız olarak ayrılması sağlanan Tetril ve NTO'nun önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Tetril ve NTO Sentetik Karışımı	$A_{ölçülen}$ (542nm)	$A_{beklenen}$ (542 nm)	% Geri Kazanım
Tetril[a]	0,507	0,516	98,3
NTO[a]	0,614	0,627	97,9

[a] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)

4.2.5. Bazı Enerjetik Maddelerin Önerilen Yönteme Girişim Etkilerinin İncelenerek Yöntemin Seçicilik Düzeyinin Değerlendirilmesine Yönelik Elde Edilen Bulgular

Toprakta ve/veya ele geçirilen mühimmatlarda mevcut olan farklı sınıftan patlayıcı türlerin (TNT, RDX, HMX, PA, PETN, TNB, 4- ADNT, NTO, NQ ve NH_4NO_3) önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.4.7*'de bahsedildiği şekilde incelendi. 2,5 mg L^{-1} (son kons.) Tetril yanında kütlece 1- ve 10-kat (TNT 1-, 10- ve 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde patlayıcı örneklerine Tetril varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan Tetril geri kazanım değerleri, Tablo 4.7'de sunulmuştur. Tetril ve patlayıcı maddeleri içeren ikili karışımlarından %100,7 – 108,3 aralığında Tetril geri kazanımları elde edildi.

Tablo 4.7: Farklı kütle oranlarında Tetril ve patlayıcı tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Patlayıcı Karışımları	Kütle Oranı (Tetril[a]/Patlayıcı maddeler)	A_{542nm}	% Geri Kazanım
Tetril	-	0,507	-
Tetril: TNT	1:1	0,518	102,2
	1:10	0,528	104,1
	1:50	0,541	106,7
Tetril: PA[b]	1:1	0,525	103,6
	1:10	0,549	108,3
Tetril: RDX	1:1	0,523	103,2
	1:10	0,517	102,0
Tetril: HMX	1:1	0,520	102,6
	1:10	0,510	100,7
Tetril: PETN	1:1	0,527	104,1
	1:10	0,542	107,0
Tetril: TNB	1:1	0,520	102,7
	1:10	0,524	103,4
Tetril: 4- ADNT	1:1	0,517	102,0
	1:10	0,524	103,5
Tetril: NQ	1:1	0,519	102,4
	1:10	0,522	103,1
Tetril: NH_4NO_3	1:1	0,518	102,2
	1:10	0,533	105,2

[a] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)
[b]pH 5,5 çalışma şartlarında pikrik asidin monoanyonik formu (pikrat) egemendir.

Kısım 3.4.7'de bahsedildiği şekilde sentetik olarak hazırlanan Tetril esaslı mühimmat çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucu 542 nm dalga boyunda ölçülen ve beklenilen absorbans değerleri kullanılarak elde edilen % cinsinden Tetril kazınım değerleri Tablo 4.8'de görüldüğü gibi özetlendi.

Tablo 4.8: Sentetik olarak hazırlanan Tetril bileşenli mühimmat karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Sentetik Karışımlar	**Yüzdece Patlayıcı Bileşimleri (Ağırlıkça)**	**$A_{ölçülen}$ (542 nm)**	**$A_{beklenen}$ (542 nm)**	**% Geri Kazanım**
Tetril[a]	-	0,515	0,515	-
Tetritol	%70 Tetril[a] + %30 TNT	0,529		103
PTX-1	%50 Tetril[a] + %20 TNT + %30 RDX	0,534		104

[a] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)

4.2.6. Çevresel Ortamlarda Potansiyel İyonik Türlerin Önerilen Yönteme Girişim Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular

Çevresel sistemlerde karşılaşabilecek muhtemel katyonik {Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe(II) ve Fe(III)} ve anyonik (Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}) türlerin önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.4.8*'de bahsedildiği şekilde incelendi. 2,5 mg L^{-1} (son kons.) Tetril yanında kütlece 1-, 10- ve 100-kat (Al^{3+} ve CO_3^{2-} 1-, 10- ve 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde iyonik türlere Tetril varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan Tetril geri kazanım değerleri, Tablo 4.9'da sunulmuştur. Tetril ve iyonik türleri içeren ikili karışımlarından %95,7 – 110,7 aralığında Tetril geri kazanımları elde edildi.

Tablo 4.9: Farklı kütle oranlarında Tetril ve iyonik tür içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Tetril ve İyonik Türler	Kütle Oranı (Tetril[a]/İyonik Türler)	A_{542nm}	% Geri Kazanım
Tetril	–	0,514	–
Na^+	1:1	0,502	97,7
	1:10	0,510	99,5
	1:100	0,507	98,6
Ca^{2+}	1:1	0,564	109,7
	1:10	0,569	110,7
	1:100	0,518	100
Mg^{2+}	1:1	0,550	107
	1:10	0,559	108,7
	1:100	0,506	98,4
Fe(II)	1:1	0,561	109,1
	1:10	0,542	105,6
	1:100	0,527	102,5
Fe(III)	1:1	0,539	104,8
	1:10	0,543	105,6
	1:100	0,529	102,9
Al^{3+}	1:1	0,523	101,9
	1:10	0,518	100,7
	1:50	0,503	97,8
Cl^-	1:1	0,487	95,7
	1:10	0,545	106
	1:100	0,510	99,2
NO_3^-	1:1	0,495	96,3
	1:10	0,485	94,3
	1:100	0,556	108,1
[b]CO_3^{2-}	1:1	0,512	99,6
	1:10	0,557	108,3
	1:50	0,559	108,7
SO_4^{2-}	1:1	0,545	105,4
	1:10	0,523	101,7
	1:100	0,520	101,2

[a] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)
[b] pH 5,5 çalışma şartlarında HCO_3^- ve H_2CO_3 formu egemendir.

4.2.7. Enerjetik Maddelerin Kamufle Edilmesinde Kullanılan Bazı Maddelerin Önerilen Yönteme Girişim Etkilerinin İncelenmesi Sonucu Elde Edilen Bulgular

Fiziksel görünüşleri açısından Tetril ile benzer özelliklere sahip katı veya toz maddelerden asetilsalisilik asit, D-(+)-glukoz, parasetamol ve deterjan maddelerin önerilen yönteme olası girişim etkileri *Kısım 3.4.9*'da bahsedildiği şekilde incelendi. 2,5 mg L^{-1} (son kons.) Tetril yanında kütlece 1- ve 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde kamuflaj maddelerine Tetril varlığında önerilen yöntem uygulandıktan sonra elde edilen spektrofotometrik verilerin kullanılması sonucu hesaplanan Tetril geri kazanım değerleri, Tablo 4.10'da verilmiştir. Tetril ve kamuflaj madde içeren ikili karışımlarından %90,6 – 107,4 aralığında Tetril geri kazanımları elde edildi.

Tablo 4.10: Farklı kütle oranlarında Tetril ve kamuflaj madde içeren karışımlarına önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen absorbans ve yüzde (%) geri kazanım değerleri.

Tetril ve Kamuflaj Malz.	Kütle Oranı (Tetril[a]/Kamuflaj Malz.)	A_{542nm}	% Geri Kazanım
Tetril	–	0,512	–
Asetilsalisilik A.	1:1	0,474	92,5
	1:10	0,464	90,6
Aspartam	1:1	0,523	102,1
	1:10	0,550	107,4
Deterjan	1:1	0,512	102,5
	1:10	0,527	102,9
Glukoz	1:1	0,525	102,5
	1:10	0,504	98,4
Parasetamol	1:1	0,485	94,7
	1:10	0,478	93,4

[a] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)

4.2.8. Toprak Örneklerinden Tetril ve NTO'nun Geri Kazanımı

Kısım 3.4.10'da anlatıldığı şekilde Tetril, Tetritol (%70 Tetril + %30 TNT) ve Tetril-NTO ikili karışım ile kirletilmiş toprak örneklerinden Tetril'in ekstraksiyonu etanol yardımıyla gerçekleştirilirken, toprağa adsorbe olmuş NTO ise asidik sıyırma yöntemiyle çözelti ortamına başarılı bir şekilde ekstrakte edildi. Hazırlanan ekstrakt çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucunda elde edilen Tetril ve NTO geri kazanım değerleri, Tablo 4.11'de özetlenmiştir.

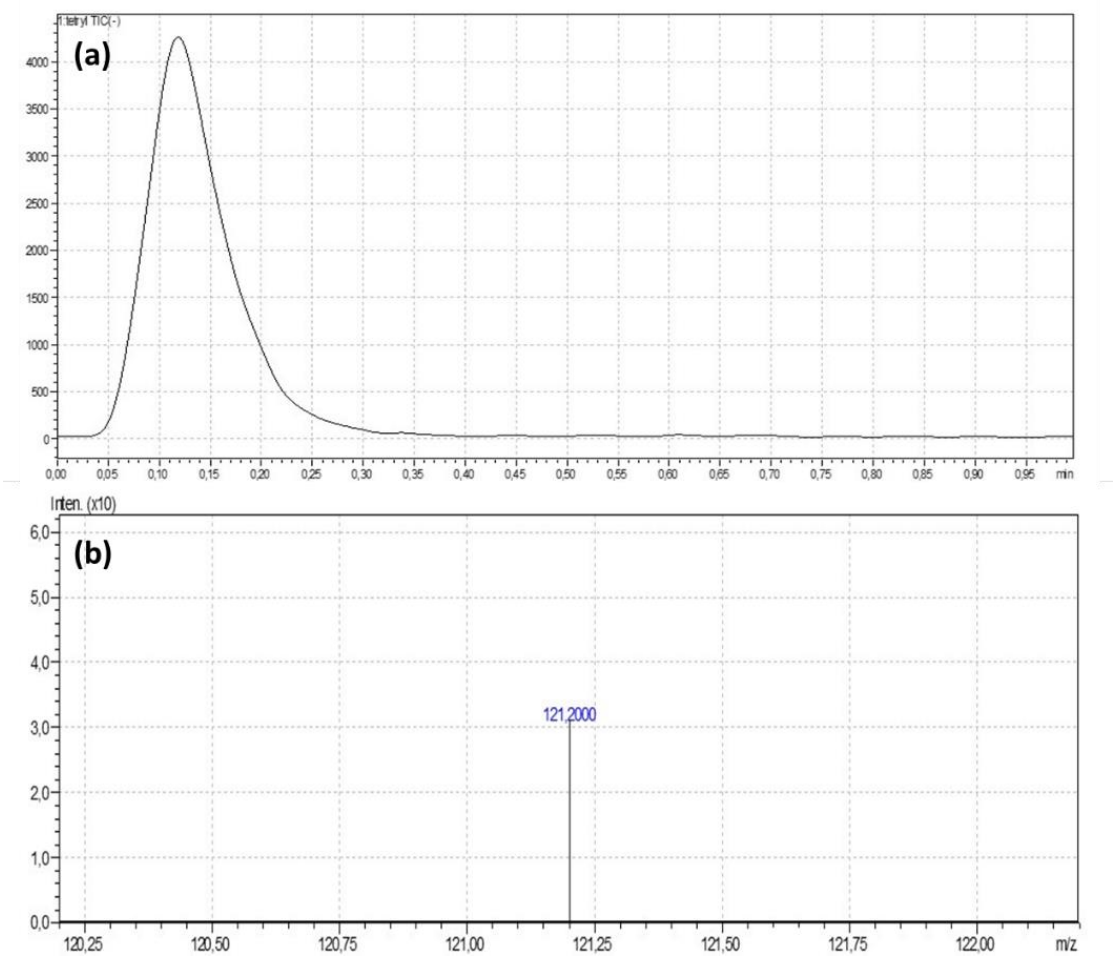
Tablo 4.11: Toprak örneklerinden ekstrakte edilen Tetril, Tetritol ve NTO ekstraksiyon çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucunda elde edilen Tetril ve NTO geri kazanım değerleri.

Sentetik Olarak Kirletilmiş Toprak Örneği	$A_{ölçülen}$ (542nm)	$A_{beklenen}$ (542 nm)	% Geri Kazanım
Tetril[a]	0,497	0,508	97,8
Tetritol (%70 Tetril[a] + %30 TNT)	0,492		96,9
Tetril[a]-NTO[b]	0,489		96,3[c]
	0,618	0,639	96,7[d]

[a,b] 2,5 mg L^{-1} (son kons.)
[c] Tetril'in geri kazanım değeri
[d] NTO'nun geri kazanım değeri

4.2.9. Referans Yöntem Olarak LC–MS/MS ile Tetril Analizi

Tetril tayini için geliştirilen kolorimetrik yöntemin validasyon çalışması, Şen ve arkadaşları (2015) tarafından rapor edilen LC–MS/MS yöntemi (Şen ve diğ., 2015) kullanılarak gerçekleştirildi. ESI negatif iyon modunda Tetril için belirlenen ana iyon (prekürsör iyon) ve parçalanma ürününün kütle/yük oran (m/z) değerleri sırasıyla 219,1 and 121,2'dir. Tetril analizi için LC–MS/MS yöntemin uygulama koşulları belirlendikten sonra (bkz. *Kısım 3.4.12*, Tablo 3.3) referans yöntemin Tetril çözeltisine uygulanması sonucu elde edilen LC kromatogramı ve kütle spektrumu Şekil 4.19'da görüldüğü gibidir.



Şekil 4.19: 25,0 mg L^{-1} Tetril varlığında elde edilen LC kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).

10 – 100 µg L^{-1} konsantrasyon aralığındaki Tetril standart çözeltileri LC-MS/MS yöntemi ile analiz edildi ve Tetril konsantrasyonlarına karşı elde edilen pik alanları kullanılarak oluşturulan kalibrasyon eğri denklemi Eşitlik 4.3'te verildiği gibidir:

$$Pik\ alanı = 4780{,}4\ C_{\text{Tetril}} + 18105 \quad (r = 0{,}9984) \qquad (4.3)$$

4.2.10. Önerilen Yöntem ile Referans LC-MS/MS Yönteminin Karşılaştırılması ve Bu Karşılaştırma Sonuçlarının Student's *t*- ve *F*-Testleri ile İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Tetril ile kirletilmiş toprak örneklerine beş tekrarlı analizler halinde (N = 5) sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak istatistiksel karşılaştırma yapıldı (Tablo 4.12)

Tablo 4.12: Tetril ile sentetik olarak kirletilmiş toprak örneklerinin analizi için önerilen spektrofotometrik yöntem ile referans LC-MS/MS yöntemin istatistiksel olarak karşılaştırması.

Yöntem	**Ortalama kons. (mg L^{-1})**	**Standart sapma**	**Örneklenmiş standart sapma[a] (S)**	**$t_{deneysel}$[a,b]**	**t_{kritik}**	**$F_{deneysel}$[c]**	**F_{kritik}**
Önerilen yöntem	2,58	0,00316	0,0187	1,05	2,31	1,65	6,39
Referans yöntemi	2,61	0,00523					

[a] $S^2 = \{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2\} / (n_1+n_2-2)$, [b] $t = (\bar{a}_1 - \bar{a}_2) / \{S(1/n_1 + 1/n_2)^{1/2}\}$ ve [c] $F = s_1^2 / s_2^2$ ($s_1^2 > s_2^2$

burada S örneklenmiş (pooled) standart sapmayı, s^2_1 ve s^2_2 sırasıyla n_1 ve n_2 örnek sayılarına sahip iki popülasyonun varyans değerlerine ve $\bar{a}_1$ ve $\bar{a}_2$ ise her iki popülasyonun aritmetik ortalamalarına karşılık gelmektedir.

Gerçek örnek analizinde iki örneklemin ortalama ve varyans değerlerinin karşılaştırılması için Student's *t*- ve *F*-testleri uygulanarak, önerilen yöntem referans yöntemine göre doğrulandı (Tablo 4.9). Sırasıyla önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için kullanılan Student's *t*- ve *F*-testleri, %95 güvenirlik düzeyi dikkate alınarak hesaplandı.

5. TARTIŞMA

5.1. DUYARSIZ ENERJETİK MATERYAL NİTROGUANİDİN (NQ) TAYİNİ İÇİN ALTIN NANOPARÇACIKLAR ESASLI KOLORİMETRİK SENSÖRÜN GELİŞTİRİLMESİ

Tezin birinci kısmını oluşturan bu çalışma, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma ve Proje Birimi (İÜC-BAP) tarafından 36497 numaralı doktora tez projesi ile desteklenmiştir. Ayrıca 2023 yılında Talanta dergisinde "Visual colorimetric sensor for nitroguanidine detection based on hydrogen bonding−induced aggregation of uric acid−functionalized gold nanoparticles" başlıklı çalışma, araştırma makalesi olarak literatüre kazandırılmıştır.

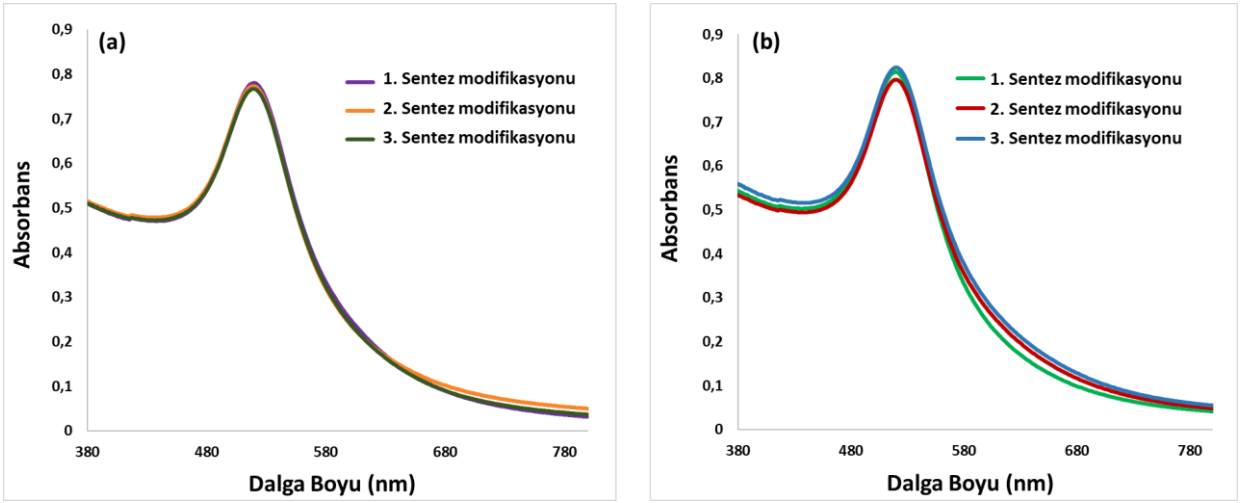
AuNP'ler, görünür dalga boyu aralığında son derece yüksek molar absorpsiyon katsayılarına (ε; 10^8–10^{10} L mol^{-1} cm^{-1}) sahip olmalarına rağmen, agregasyona dayalı stratejiler genellikle yeterli seçiciliği sağlayamamaktadır. Etiketlenmemiş (unlabeled) AuNP'lerin seçiciliği, hedef analite özgü eğilim gösteren uygun moleküllerle fonksiyonelleştirilerek önemli ölçüde geliştirilebilir. Bu yenilikçi yaklaşım, çevresel ve biyolojik analitlerin yanı sıra, özellikle patlayıcı maddelerin seçici olarak belirlenmesinde büyük başarılar elde edilmesine olanak tanımıştır (Zheng ve diğ., 2016; Qin ve diğ., 2017; Chen ve diğ., 2014; Ular ve diğ. 2018). Örneğin, Jiang ve diğerleri (Jiang ve diğ., 2008) TNT'nin pikomolar (pM) düzeyde hassas bir şekilde tespit edilmesine olanak tanıyan sisteamin-stabilize edilmiş AuNP probunu geliştirmiştir. Sisteamin ile modifiye edilmiş AuNP'ler ile TNT arasındaki donör-akseptör (D–A) yük-transfer etkileşimi, nanoparçacıkların kırmızıdan mor-maviye doğru belirgin bir renk değişimi göstermesine yol açmıştır; bu durum hedef analitin tespitine olanak sağlamıştır. Takip eden yıllarda, bu çalışma prensibi temel alınarak yani; D–A etkileşimi ilkesinden yararlanılarak nitroaromatik patlayıcıların eser düzeyde kolorimetrik tespitini sağlayan yöntemler geliştirilmiştir. Benzer bir yaklaşım, Türkekul ve diğerleri (Türkekul ve diğ., 2019) tarafından duyarsız patlayıcı olan NTO'nun tespiti için Cu^{2+} iyonları varlığında L-sistein ile modifiye edilmiş AuNP'lerin tasarımında kullanılmıştır. Yukarıda özetlenen yöntemlerle birlikte patlayıcı tespitinde prob olarak uygun tanıma molekülleriyle işlevselleştirilmiş AuNP'lerin kullanılmasına yönelik ilgi giderek artırmıştır (Taefi ve diğ., 2020; Mamatioğlu ve diğ., 2021).

Tüm bu bilgiler ışığında tez kapsamında ilk çalışma, NQ'nun yüksek hassasiyetle ve seçicilikle tayini için ürik asit modifiye edilmiş AuNP'lerin (AuNP@ÜA) tasarlanmasıdır.

Hedeflenen nanoparçacık esaslı yöntemin tasarımı için ilk adım, AuNP'lerin sentezi için uygun bir prosedürün belirlenmesidir. Bunun için ilk olarak kuvvetli indirgen olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$) indirgemeli AuNP sentez yöntemi kullanılmıştır. $NaBH_4$ ile sentezlenmiş AuNP'ler kullanılarak hazırlanan AuNP@ÜA sensörü ile yapılan ön denemelerde hedef analit varlığında meydana gelen spektral değişimlerin tatmin edici nitelikte olmadığı görüldü. Bunun nedeni kuvvetli indirgen olan $NaBH_4$ varlığında altın iyonlarının hızlıca indirgenmesi ve oluşan AuNP'lerin boyutlarının genellikle 10 nm'nin altında olmasından ötürü yüksek yüzey alanlarına sahip olması, AuNP'leri hedef analit varlığında agregasyona karşı daha dirençli hale getirmesi olabilir. Bu sorunu aşmak için; yani $NaBH_4$ indirgemeli AuNP'lerin boyut kontrolünü sağlayarak hedef analit varlığında nanosensörün agrege olma eğilimini artırmak için sentez prosedürüne stabilizatör olarak polyvinilpirolidon (PVP) eklendi. Ancak bu strateji PVP molekülün AuNP'lerin yüzeyinde sterik engel oluşturarak ÜA ile yüzey modifikasyon verimliliğini azaltmasına yol açmış olacak ki analit varlığında AuNP@ÜA sensörün görünür bölge spektrumundaki dalga boyu kaymalarında kayda değer bir değişim olmamıştır. Bu durumun, PVP aracılığıyla AuNP'lerin ÜA ile olan etkileşimini azaltarak sensörün algılama performansını etkilediği sonucuna varılabilir. Tüm bu bulgular neticesinde $NaBH_4$ indirgemeli AuNP'lere kıyasla daha büyük boyutlu AuNP'lerin oluşması ve indirgenme sürecinin daha kontrollü olması açısından sodyum sitrat (Na_3Cit) indirgemeli AuNP'lerin sentezi ve akabinde modifikasyonu için ön denemelere devam edildi. Bu aşamada klasik Turkevich yöntemi (Turkevich ve diğ., 1951) esas alınarak kolloidal AuNP'lerin sentezi gerçekleştirilmiş ve Na_3Cit'in hem indirgeyici hem de stabilize edici ajan olarak görev yaptığı sentez prosedürü uygun görülmüştür. Cit^{3-}'nin karboksilat grupları, dikarboksi aseton ve aseton içeren oksidasyon yan ürünleri ile birlikte, kolloidal altın çözeltileri üzerinde anyonik elektrostatik itme için gerekli olan anyonik yükü oluşturarak monodispers AuNP'lerin üretimine olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, monodispers AuNP'lerin veriminin, partikül boyutunun ve sentezin tekrarlanabilirliğinin büyük ölçüde Cit^{3-} ve $HAuCl_4$ türlerin hidrolizine bağlı olduğu bilinmektedir (Frens, 1973). Bu durum büyük çoğunlukla pH'ya bağlı değişiklik göstermektedir. Turkevich yöntemi esas alınarak gerçekleştirilen sentez prosedüründe öncelikli olarak, diğer kloroaurat türlerine {$[AuCl_3(OH)]$, $[AuCl_2(OH)_2]^-$, $[AuCl(OH)_3]^-$ ve $[Au(OH)_4]^-$ } kıyasla daha reaktif olan türün {$[AuCl_4]^-$} baskın olduğu pH aralıklarında çalışıldı. Bu

nedenle, $HAuCl_4$ çözeltisinin pH değeri başlangıçta 0,10 mol L^{-1} NaOH ile 3,0 – 3,5 aralığa ayarlanmıştır. Ayrıca, reaksiyon karışımında yüksek miktarda monoprotonlanmış sitrat ($HCit^{2-}$) bulunması, elde edilen nanoparçacıkların büyük ölçüde küçük boyutlu ve düşük polidispersiteli parçacıklardan oluşmasını sağlar (Gao ve Torrente-Murciano, 2020; Gunasekaran ve diğ., 2005). Bu nedenle, $HCit^{2-}$ konsantrasyonunu maksimize etmek amacıyla, reaksiyon karışımının nihai pH değeri 5,5 ila 6,0 arasına ayarlanmıştır. Böylece pH kontrollü sentez ile daha küçük boyutlu ve monodispers bir AuNP sentezi gerçekleştirildi. Monodispers AuNP'lerin sentezinin ardından, fazla sodyum sitrat ve protonlanmış türlerin {yani $HCit^{2-}$ (baskın) ve H_2Cit^-} NP'lerin agregasyonu üzerindeki olası negatif etkilerini bertaraf etmek için bu NP'ler santrifüjleme işlemine tâbi tutuldu. Santrifüjlemeden sonra, ayrılan AuNP'ler ultra saf su ile dispers edilerek NQ'nun algılanması için ÜA ile modifiye edildi.

AuNP@ÜA sensörünün optik özellikleri, SPR absorpsiyon bantlarının UV-görünür bölge spektrumları üzerinden elde edilmesiyle detaylı bir şekilde incelendi. Şekil 5.1'de açıkça görüldüğü üzere, AuNP@ÜA sensörüne ait yaklaşık 520 nm'de belirgin bir SPR absorpsiyon piki gözlemlenmiştir. Buna ek olarak AuNP@ÜA'nın tekrar üretilebirliği, gün içi (Şekil 5.1a) ve günler arası (Şekil 5.1b) üç ayrı denemede kaydedilen UV-görünür bölge spektrumlarının karşılaştırılmasıyla test edilmiştir.



Şekil 5.1: Aynı koşullar altında modifiye edilmiş AuNP'lerin aynı gün (a) ve farklı (b) günlerdeki sentez modifikasyonlarına ait görünür bölge spektrumları.

Elde edilen sonuçlar AuNP@ÜA sensörünün aynı ve farklı günlerde yapılan ölçümler arasında önemli bir fark olmadığını göstermiş; bu da sensörün yüksek stabiliteye sahip olduğunu ve yeniden üretilebilirliğinin yüksek olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

NQ tayini için önerilen yöntemde AuNP'lerin modifikasyonunda kullanılan ÜA'nın, AuNP yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe edilmesi, yöntemin performansı açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, sensörün etkinliğini sağlamak amacıyla AuNP çözelti pH'sının doğru bir şekilde ayarlanması, ÜA çözeltisinin uygun konsantrasyonlarda hazırlanması ve inkübasyon süresinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda ilk olarak ÜA'nın AuNP yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe edilmesinde en önemli parametre, sentezlenen sitrat kaplı AuNP çözeltisinin pH değerinin ayarlanmasıdır. Sitrat kaplı AuNP'lerin çözelti pH değeri yaklaşık olarak 6,0'dır, bu da sitratın dikarboksilat grubunun deprotonasyonu nedeniyle AuNP'leri bu pH'da negatif yüklü hale getirir {sitrat için, pKa_1: 3,13, pKa_2: 4,76, pKa_3: 6,40 (pKa: asidin disosiyasyon sabitinin negatif logaritması)}. ÜA bu pH'da kısmen anyonik olduğundan (ÜA için pKa: 5,8) elektrostatik yük itmeleri nedeniyle AuNP yüzeyine zorlukla bağlanabilir. Sitrat kaplı AuNP ve ÜA arasındaki bu itmeleri en aza indirmek ve ÜA'yı AuNP yüzeyine etkili bir şekilde adsorbe etmek için AuNP çözeltisinin pH değeri sırasıyla 4,0 ve 5,0'a ayarlanılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. pH değeri 4,0 olarak ayarlanmış AuNP@ÜA sensörün düşük ve yüksek konsantrasyondaki NQ çözeltilerine uygulanması sonucu elde edilen sinyallerin, pH değeri 5,0 olan sensöre kıyasla oldukça tatmin edici olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 4.1). Bu bulgu, pH 4,0 değerinin AuNP@ÜA sensör hassasiyetini artırmada daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum, sitratın pH 4,0'da monoanyonik (monokarboksilat) formda olması sebebiyle AuNP yüzeyindeki etkileşimin zayıflamasına ve böylelikle ÜA'nın yüksek yüzey afinitesi sayesinde sitratı AuNP yüzeyinden uzaklaştırma yeteneğine atfedilir.

Önerilen kolorimetrik sensörün etkili bir şekilde tasarımında kritik parametre olan ÜA konsantrasyonunun belirlenmesi için, *Kısım 4.1.1.2*'de bahsedildiği şekilde 0,1 – 100 µmol L^{-1} konsantrasyon aralığında değişen ÜA çözeltileri kullanılarak modifikasyon işlemi gerçekleştirildi. Modifikasyon işlemi ardından elde edilen sensörler kullanılarak 4,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ çözeltisine önerilen yöntemin uygulanması sonucunda AuNP@ÜA sensörün maksimum agregasyon seviyesine ulaştığı ÜA konsantrasyonu, 5,0 µmol L^{-1} olarak belirlendi (bkz. Şekil 4.2). NQ varlığında 0,1 ve 1,0 µmol L^{-1} ÜA ile modifiye edilmiş AuNP'lerin agregasyonuna ilişkin elde edilen sinyaller her ne kadar tatmin edici olsa da bu konsantrasyonlarda modifiye edilmiş nanosensör hedef analitin (NQ) belirlenmesinde tekrarlanabilir sonuçlar vermemiştir. Ayrıca, 10 ve 100 µmol L^{-1} ÜA konsantrasyonlarında, modifiye edilmeden çözeltide kalan ÜA fazlasının NQ ile rekabetçi moleküller arası

etkileşimlere bağlı olarak daha düşük bağıl absorbans sinyalleriyle sonuçlandığını düşündürmektedir. Yani çözeltideki NQ ile ÜA arasındaki rekabetçi etkileşim, AuNP@ÜA sensör ile NQ arasındaki H-bağı ve van der Waals gibi diğer zayıf etkileşimlerin azalmasına yol açmış olabilir. Bu bulgu, çözeltideki moleküler dinamiklerin nanoparçacık bazlı sensörlerin duyarlılığını doğrudan etkileyebileceğini göstermektedir.

ÜA'nın AuNP yüzeyine maksimum kapasitede bağlanması için gerekli inkübasyon süresi, *Kısım 4.1.1.3*'te bahsedilen deneysel çalışmalar izlenilerek gerçekleştirildi. Hedef analit varlığında elde edilen sonuçlarda maksimum analitik sinyal, 18 saatlik inkübasyon süresi olan kolorimetrik nanosensör ile alındı.

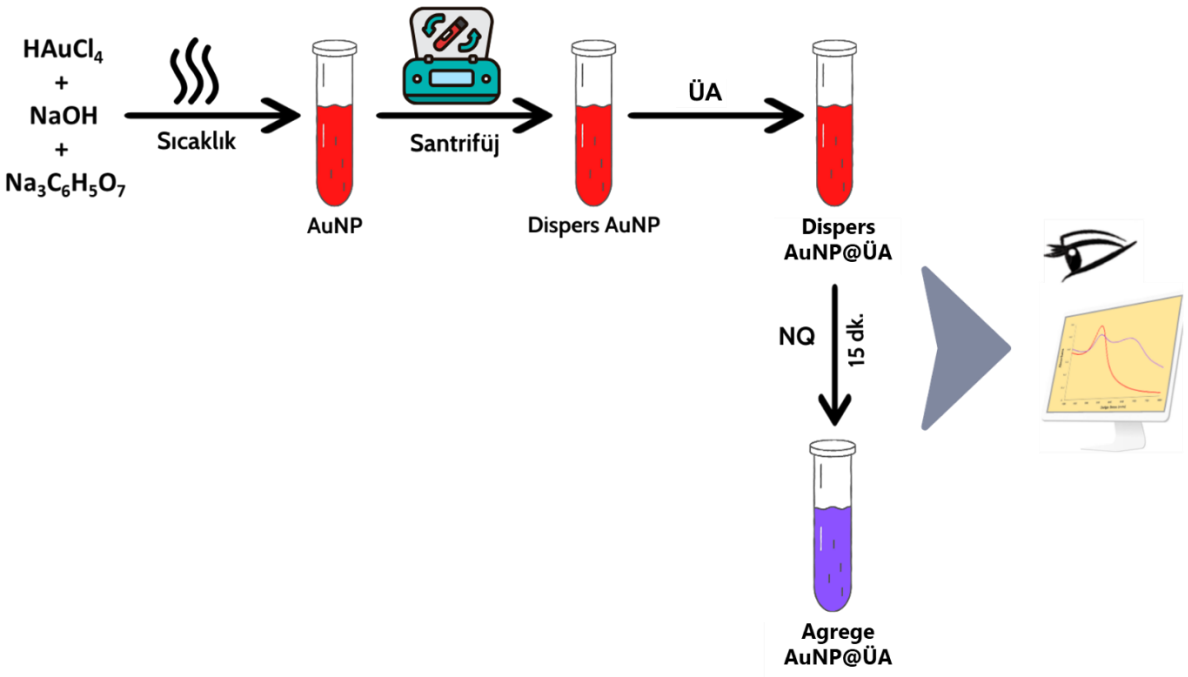
NQ'nun algılanması için tasarlanan kolorimetrik yöntemin birinci adımı, tekrar üretilebilirliği yüksek, düşük analit konsantrasyonlarında yüksek analitik sinyal üreten nanosensörün hazırlanması için kritik parametrelerin incelenmesidir ki; bu parametreler yukarıda detaylı olarak ele alındı. İkinci adım ise önerilen yöntemin analitik performansını iyileştirmeye yönelik önemli parametrelerin araştırılmasıdır. Bu bağlamda ilk olarak önerilen kolorimetrik nanosensör ile hedef analit arasında H-bağlarının oluşumunu teşvik ederek önerilen yöntemin hassasiyetini doğrudan etkileyen pH'nın doğru bir şekilde belirlenmesi gerekir. *Kısım 4.1.2.1*'de anlatıldığı gibi farklı pH ve tampon sitemlerinde deneysel araştırmalar yapıldı. İlk olarak evvelden pH'sı 4,0 olarak ayarlanan AuNP@ÜA sensör ortamına herhangi bir tampon sistemi dâhil edilmeden denemeler yapıldı. Ardından ortam pH'sının önerilen yöntem üzerindeki etkisini detaylı incelemek amacıyla pH 4,5 – 6,0 aralığında HAc/NaAc tamponu ve pH 6,5 ve 7,0'de ise $H_2PO_4^-$/HPO_4^{2-} tamponu kullanılarak denemeler yapıldı. AuNP'lerin fosfat iyonları içeren çözeltilerde kararsız olduğu bilinmektedir (Ji ve diğ., 2007). Bu durum, fosfat iyonları içeren tamponların hedef analit yokluğunda AuNP@ÜA sensörün kendiliğinden agregasyona (self-aggregation) neden olmasıyla doğrulanmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde maksimum bağıl absorbans oranı (A_{680nm}/A_{520nm}) pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu ile elde edildi (bkz. Şekil 4.3). Absorbans oranının pH 6,0'da düşmesi, AuNP'lerin yüzeyine adsorbe olan ÜA'nın bu pH değerinde (ÜA için pKa: 5,8) çözelti ortamına disosiye olmasıyla ilişkilendirilebilir.

Hidrojen bağı etkileşimine dayalı önerilen yöntemde analitik performans parametrelerini doğrudan etkileyen kritik faktörlerden bir diğeri ise çözücü seçimidir. Bu nedenle önerilen yöntem için uygun çözücü bileşimini belirlemeye yönelik deneysel araştırmalar yapıldı.

Öncelikle NQ'nun yüksek oranda suda çözünebilme özelliği göz önünde bulundurulduğunda, yöntem için en uygun çözücünün su olabileceği düşünüldü. Ancak su, dipolar yapısı nedeniyle rekabetçi H-bağlarının oluşmasına yol açarak çözeltinin genel etkileşimi üzerinde belirgin bir etkiye neden olmaktadır. Bu durum, önerilen yöntemde agregasyon sürecinin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini engelleyerek tekrarlı analitik sinyallerin elde edilememesine neden olmaktadır. Etanol ise suya göre daha az rekabetçi H-bağı oluşturması nedeniyle agregasyon süreçlerinde daha uygun bir ortam oluşturabilir. Ancak NQ'nun etanol içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahip olması nedeniyle önerilen yöntem için etanolün tek başına kullanılması tatmin edici nitelikte değildir. Bu nedenle önerilen yöntemde su ve etanol arasında denge sağlanarak uygun çözücü ortamının oluşturulması amacıyla 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 ve 1:7 ($EtOH:H_2O$, v/v) oranlarda çözücü bileşimleri kullanıldı. Yapılan denemeler sonucunda önerilen yöntem için uygun çözücü bileşimi olarak 1:4 oranında $EtOH:H_2O$ (v/v) seçildi.

Kısım 4.1.2.3'te bahsedildiği gibi AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi için 4,0 mg L^{-1} (son kons.) NQ varlığında maksimum analitik sinyal 15 dakikada alındı. 15 dakika sonrasında elde edilen sinyallerde kayda değer bir değişim gözlenmedi (bkz. Şekil 4.4). Bu nedenle AuNP@ÜA sensörü ile NQ arasındaki ideal reaksiyon süresi olarak 15 dakikaya karar verildi.

Yukarıda özetlenen tüm optimizasyon çalışmaları, elde edilen veriler doğrultusunda belirlenen optimum deneysel koşullar altında geliştirilen yöntemin temelini oluşturmaktadır. Bu yöntem kapsamında, kolloidal AuNP ve AuNP@ÜA'ların hazırlanma prosedürü ve NQ'nun kolorimetrik tayini için uygulama şekli, Şekil 5.2'de şematize edilmiştir. Burada, AuNP'lerin sentez aşamasından, NQ'nun algılanmasına kadar olan süreç özet halinde görselleştirilmiştir.

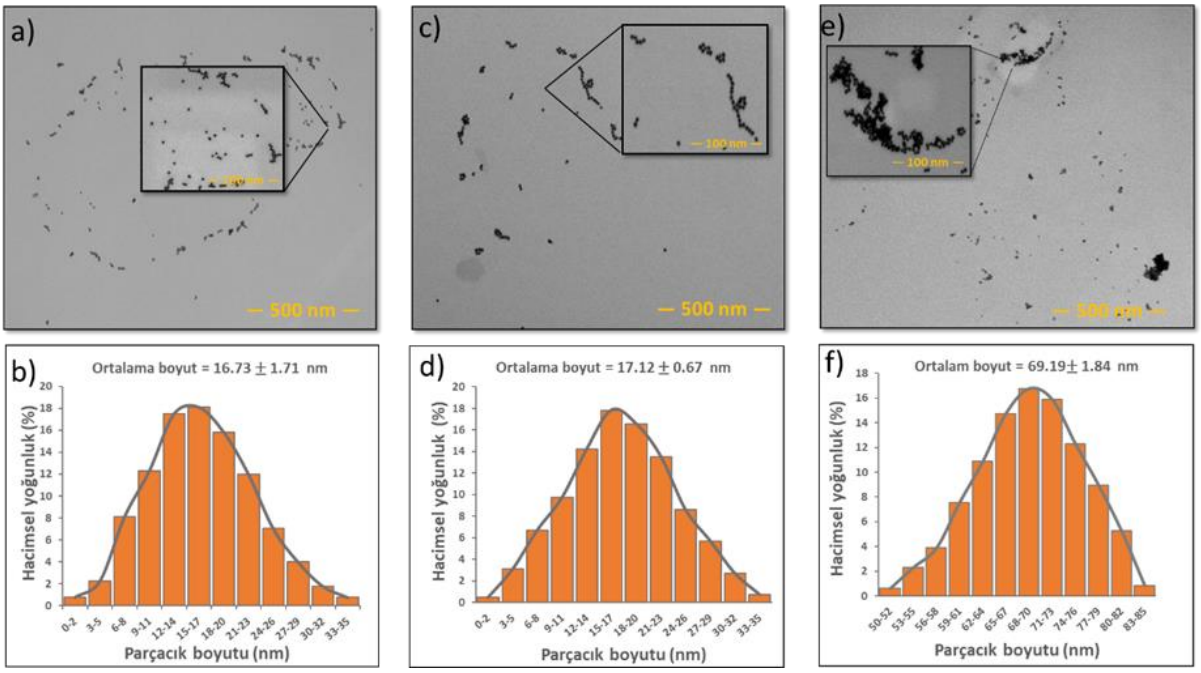


Şekil 5.2: AuNP esaslı sensörün hazırlanma prosedürü ve NQ varlığında AuNP@ÜA sensörün kolorimetrik yanıtının şematik gösterimi.

Kısım 4.1.3'de verilen analitik performans parametreleri neticesinde NQ'nun yüksek tekrarlanabilirlik ve hassasiyetle algılanmasına olanak tanıyan yöntemin mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik bazı mikroskobik ve spektroskopik tekniklerden faydalanıldı. Bu kapsamda önerilen yöntemde belirlenen deneysel koşullara sadık kalınarak STEM görüntüleme, DLS ölçümleri, ATR-FTIR ve UV-görünür bölge spektroskopik ölçümleri yapıldı.

Kolloidal AuNP, AuNP@ÜA nanosensör ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerinin yapısal morfolojisini yüksek çözünürlükle görüntülemek ve bunların boyut dağılımı ve çözelti içerisindeki dinamiklerini karşılaştırmak amacıyla STEM görüntüleri ve DLS histogramları Şekil 5.3'te verilmiştir. 500 ve 100 nm ölçekte alınan STEM görüntülerinde modifiye edilmemiş AuNP kolloidal çözeltisinin (Şekil 5.3a) neredeyse tek tip boyutta ve iyi dağıldığı, AuNP@ÜA kolloidal çözeltisinin (Şekil 5.3c) ise kısmen agrege olduğu ve son olarak NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltisinde (Şekil 5.3e) daha ileri agregasyonun meydana geldiği açıkça gözlendi. Her bir kolloidal çözelti için DLS histogramları incelendiğinde ise sonuçların STEM verileriyle uyum içinde olduğu görüldü. Şekil 5.3b ve 5.3d'de görüldüğü gibi, sırasıyla modifiye edilmemiş AuNP'lerin ve AuNP@ÜA sensörün ölçülen ortalama hidrodinamik çapları 16,73 ± 1,71 nm ve 17,12 ± 0,67 nm olup boyut dağılımlarında önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Ancak NQ'nun AuNP@ÜA nanosensöre ilâve edilmesiyle ÜA'nın –NH (H-

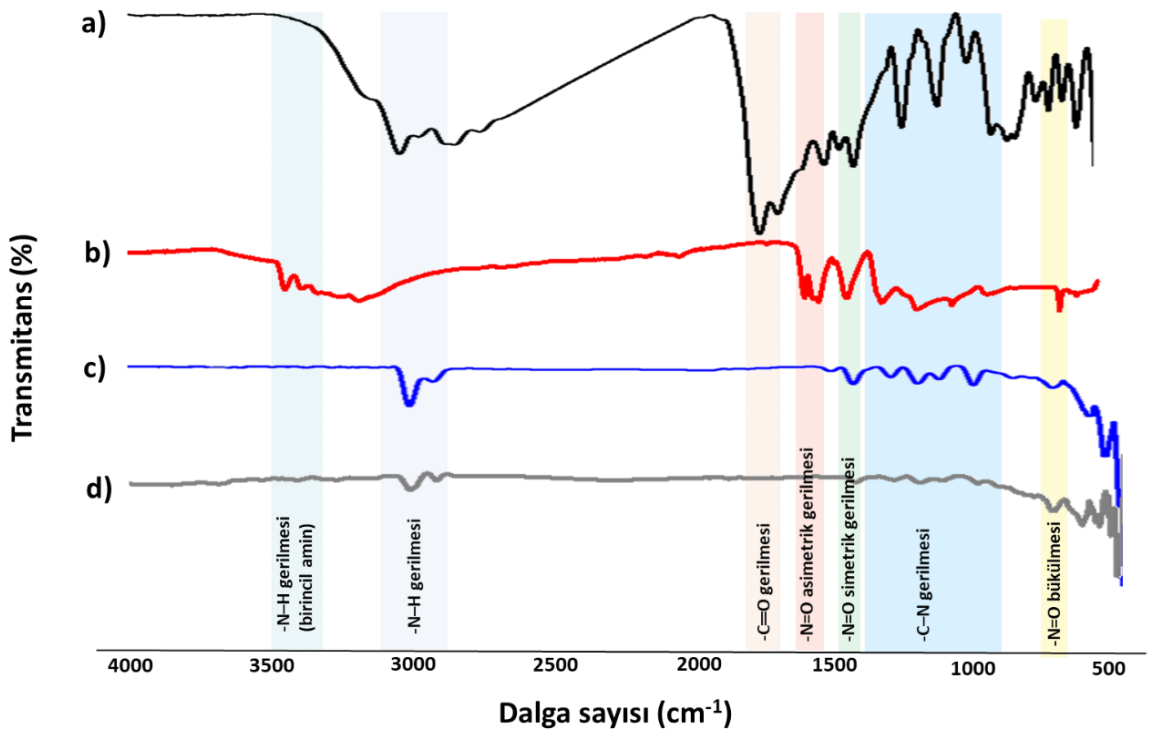
donör ve/veya alıcı) grubu ile NQ'nun $–NO_2$ (H-alıcı), –N (H-alıcı) ve $–NH_2$ (H-donör ve/veya alıcı) grubları arasındaki H-köprüsü etkileşimi sonucunda agregasyonun meydana gelmesi ile ortalama hidrodinamik çapta (69,19 ± 1,84 nm) bir artış meydana geldiği görülmektedir (bkz Şekil 5.3f).



Şekil 5.3: Sırasıyla kolloidal AuNP (a ve b), AuNP@ÜA (c ve d) ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerine (e ve f) ait STEM görüntüleri ve DLS histomogramları $\{[NQ]_{son}= 2,5 \text{ mg } L^{-1}\}$.

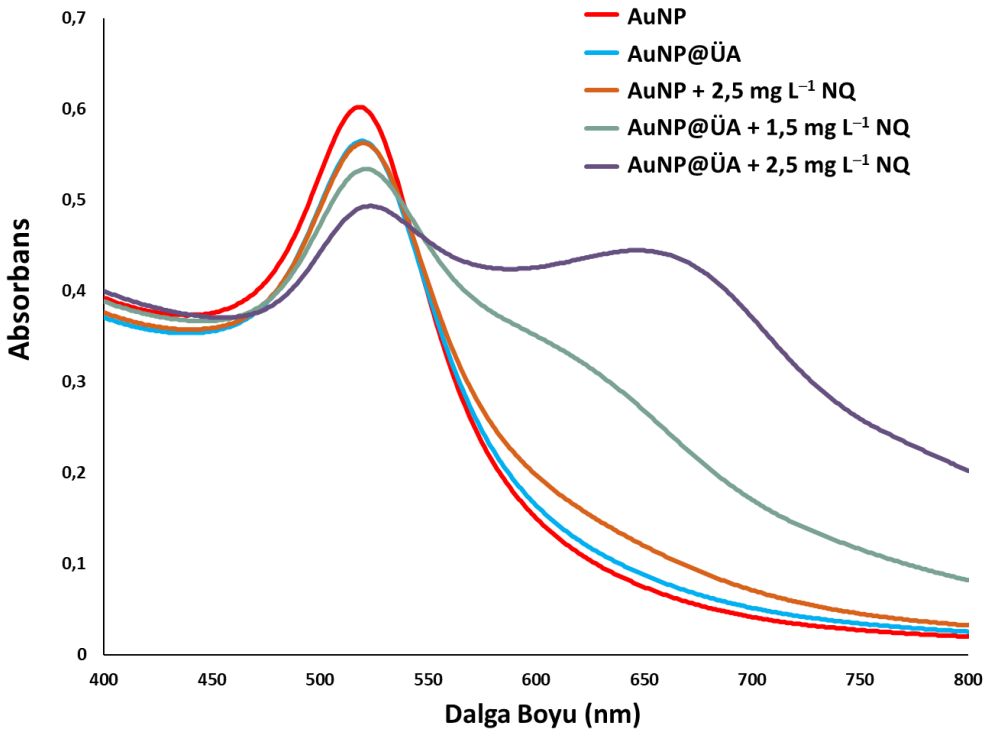
AuNP@ÜA nanosensör yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığı ve bunların hedef analit (burada NQ) ile kimyasal etkileşimlerini incelemek amacıyla ATR-FTIR spektroskopisi tekniğinden yararlanıldı. Tek başına ÜA (Şekil 5.4, a eğrisi), tek başına NQ (Şekil 5.4, b eğrisi), AuNP@ÜA (Şekil 5.4, c eğrisi) ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerine (Şekil 5.4, d eğrisi) ait toplu ATR-FTIR spektrumları Şekil 5.4'te verilmiştir. ÜA, altı üyeli bir pirimidin halkası ve beş üyeli bir imidazol halkasına sahip heterosiklik bir bileşiktir (Gunasekaran ve diğ., 2005). Bu nedenle bu bileşiğin karakteristik titreşim pikleri (Şekil 5.4, a eğrisi) dikkate alınarak incelendiğinde, imidazol halkasındaki N–H gerilme piki 3076 cm^{-1} civarında olup, 2979 cm^{-1} ve 1909 cm^{-1} civarındaki diğer iki bant ise sırasıyla asimetrik ve simetrik N–H gerilmelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 1636 cm^{-1} ve 1581 cm^{-1}'de gözlenen güçlü bantların sırasıyla asimetrik ve simetrik –C=O gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.4, a eğrisi). Karbonil (–C=O) grubundaki oksijenin ve imid (RC(=O)NC(=O)R') grubundaki azotun AuNP'lerin yüzeylerine bağlanabildiği bilinmektedir (Hadjiliadis ve diğ.., 1981; Pergolese ve diğ., 2005). ÜA'nın –C=O grubundaki oksijen üzerinden AuNP'ler yüzeyine

adsorbe olması sonucunda –C=O gerilme pikine ait bantların kaybolduğu görülmektedir (Şekil 5.4, c eğrisi). Benzer şekilde ÜA'nın AuNP'lerin yüzeyine bağlandığı, imidazol ve pirimidin halkasının C–N gerilme piklerindeki (1396 cm^{-1}, 1347 cm^{-1}, 1299 cm^{-1}, 1120 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1}) ve N–H gerilme piklerindeki düşük yoğunluklu ve geniş absorpsiyon bantlarının ortaya çıkmasıyla açıkça görülmektedir (Şekil 5.4, c eğrisi). Tüm bu değişiklikler ÜA'nın imid grubu üzerinden AuNP'lerin yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Tek başına NQ spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.4, b eğrisi), $–NH_2$ gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 3500 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} aralığında en az beş banda ayrıldığı görülmektedir. Yaklaşık 1610 cm^{-1} ve 1284 cm^{-1}'deki pikler, $–N=C(NH_2)_2$ grubuna karşılık gelen C=N ve C–N'ye ait gerilme ve bükülme titreşimlerine atfedilebilir. Her ne kadar literatürde C–N bükülme piki yaklaşık 1274 cm^{-1}'de görünse de (Oyumi ve diğ.., 1987) NQ'nun delokalize elektron dağılımı göz önüne alındığında bu piklerin literatür ile tutarlı olduğu görülmektedir. Yaklaşık 1515 cm^{-1} ve 1397 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla nitro ($–NO_2$) grubunun asimetrik ve simetrik –N=O gerilme titreşimlerine atfedilebilir (b eğrisi). NQ'nun AuNP@ÜA ile etkileşimi sonucunda (Şekil 5.4, d eğrisi), AuNP@ÜA'ların C–N ve N–H gerilme piklerinin yoğunluklarında kayda değer bir azalma ve genişleme vardır. Ayrıca NQ'nun $–NO_2$ grubuna karşılık gelen 745 cm^{-1} civarındaki –N=O bükülme pik yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Tüm bu değişiklikler, NQ'nun AuNP@ÜA'lar ile H-bağı etkileşimi sonucunda agregasyonun meydana geldiğini doğrulamaktadır.



Şekil 5.4: Tek başına ÜA (a) tek başına NQ (b), AuNP@ÜA (c) ve NQ varlığında AuNP@ÜA çözeltilerine ait ATR-FTIR spektrumları {$[NQ]_{son}$= 2,5 mg L^{-1}}.

Geliştirilen yöntemin olası mekanizmasını desteklemek için aynı koşullar altında AuNP, AuNP@ÜA, NQ varlığında AuNP ve AuNP@ÜA çözeltilerine ait UV- görünür bölge spektrumları Şekil 5.5'te verilmiştir. İlk olarak, AuNP@ÜA sensörü AuNP ile karşılaştırıldığında, AuNP@ÜA sensörün 520 nm'deki absorbans bandında kayda değer bir düşüş gözlendi. Uzun süreli inkübasyon göz önüne alındığında, birden fazla H-bağı alıcı-donör grubu içeren ÜA, H-bağı etkileşimi nedeniyle AuNP'lerin kısmi agregasyonuna yol açmış olabilir ki; bu durum STEM analizi ile uyum halindedir (bkz. Şekil 5.3c). Benzer şekilde, NQ ile etiketsiz (işlevselleştirilmemiş) AuNP'ler arasında meydana gelebilecek van der Waals gibi zayıf etkileşimlerin AuNP'lerin agregasyonunu teşvik edecek nitelikte olmadığı görüldü. Ancak NQ varlığında AuNP@ÜA nanosensörde, ÜA'nın –NH (H-verici ve/veya alıcı) grubu ile NQ'nun $–NO_2$ (H-alıcı), –N (H-alıcı) ve $–NH_2$ (H-verici ve/veya alıcı) grupları arasındaki H-köprüsü etkileşimi sonucunda meydana gelen agregasyona bağlı olarak 680 nm'deki absorbans band yoğunluğunun NQ konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Tüm bu deneysel çalışmalar, NQ'nun moleküller arası H-bağı yoluyla ÜA-fonksiyonelleştirilmiş NP'lerle köprü kurarak AuNPs@ÜA'ların agregasyonunu tetiklendiği göstermiştir (Şekil 5.5).

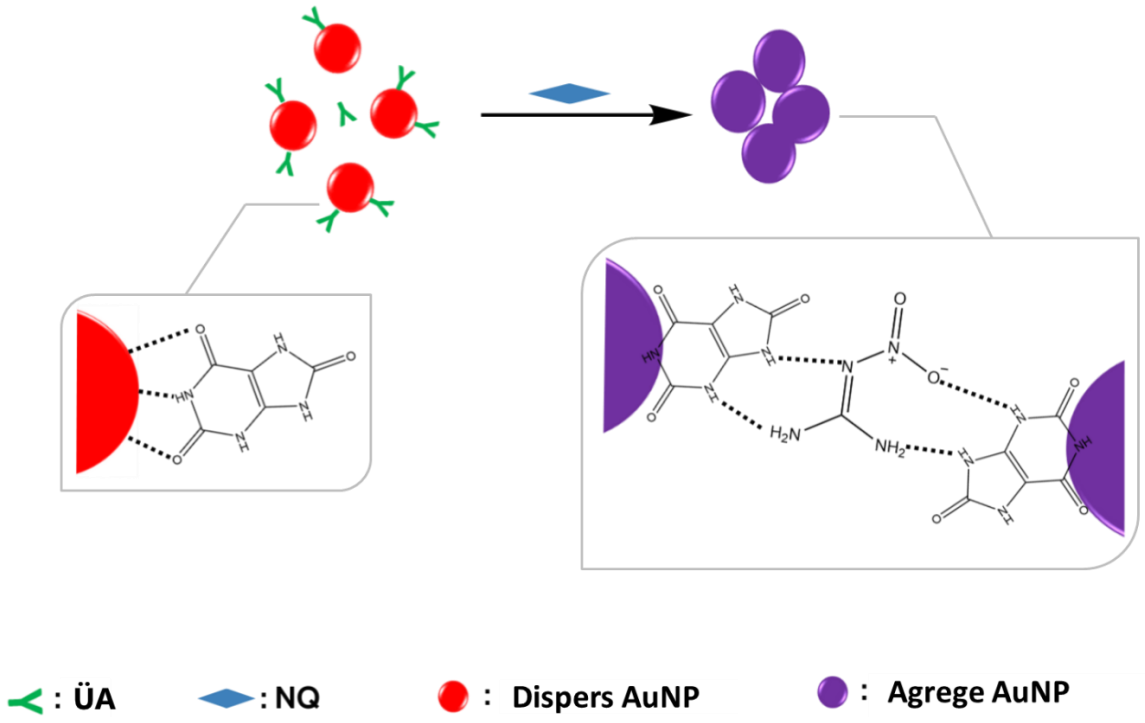


Şekil 5.5: Aynı koşullar altında AuNP, AuNP@ÜA, 2,5 mg L^{-1} NQ varlığında AuNP, 1,5 mg L^{-1} ve 2,5 mg L^{-1} NQ varlığında AuNP@ÜA sensörüne ait UV-görünür bölge spektrumları.

ÜA ve NQ arasındaki H-bağı etkileşiminden yararlanarak NQ tayini için geliştirilen yöntemin olası mekanizması Şekil 5.6'da şematize edilmiştir. ÜA, altı üyeli pirimidin halkası ve beş üyeli imidazol halkasına sahip, dört H-verici (–NH) bölgesi ve üç H-alıcı (–C=O) bölgesi içeren heterosiklik bir bileşiktir (bkz. Şekil 2.5). ÜA'nın kimyasal yapısında çok sayıda H-verici-alıcı bölgesinin bulunması, onu hem bir ara reaktif hem de bir analit olarak H-bağı etkileşimleri için uygun hale getirir (Dalapati ve Biswas, 2019; Bera ve diğ., 2011; Asami ve Saigusa, 2014). İmid gruplarının AuNP'lerin yüzeyine amino ve hidroksil gruplarından daha fazla afinite gösterdiği bilinmektedir (Pu ve diğ., 2015; Roy ve diğ., 2011). Bu nedenle ÜA, imid grubu aracılığıyla AuNP'lerin yüzeylerine kolayca bağlanmakta olup, bu durum FTIR analiziyle doğrulanmıştır (bkz. Şekil 5.4, c eğrisi). Bununla birlikte ÜA yapısal olarak nükleik baz guanine benzemektedir (Chen ve diğ., 2020) ve Au···H–N etkileşimi yoluyla AuNP'lerle geleneksel olmayan H-bağları oluşturabildiği gösterilmiştir; bu bağlara Au işgalli orbital ve H–N işgal edilmemiş orbital katkıda bulunmaktadır (Zhang ve diğ., 2013). Guanin bakımından zengin nanoparçacıklar arasındaki Hoogsteen H-bağları yoluyla guanin-dört katlı yapıların nanoparçacık agregasyonunu teşvik ettiği guanin fonksiyonlu AuNP'lere (Wu ve diğ., 2007) benzer şekilde, ÜA fonksiyonlu AuNP'lerde de benzer etkileşimler söz konusu olabilir. Kendi kendine birleşme eğiliminde olan düzlemsel organik yapılar, H-bağı yoluyla baz çiftleri

arasında interkalasyon (ara köprü) yapma özelliğine sahiptirler (Hasanzadeh ve Shadjou, 2016). Amidin (–N=C(N)–N–) fonksiyonel grubuna sahip NQ, amin-imin tautomerisi (Eşitlik 5.1) sayesinde neredeyse düzlemsel yapıda olması ve ayrıca yapısındaki amino ve nitro grupları ile hem intra- hem de inter-moleküler H-bağları oluşturma kapasitesine sahiptir (Bryden ve diğ., 1956). Tüm bu bilgiler kapsamında NQ ile AuNP@ÜA nanosensörü arasındaki H-bağına bağlı olarak agregatların oluşumu, önerilen yöntemin temel mekanizmasını oluşturur.

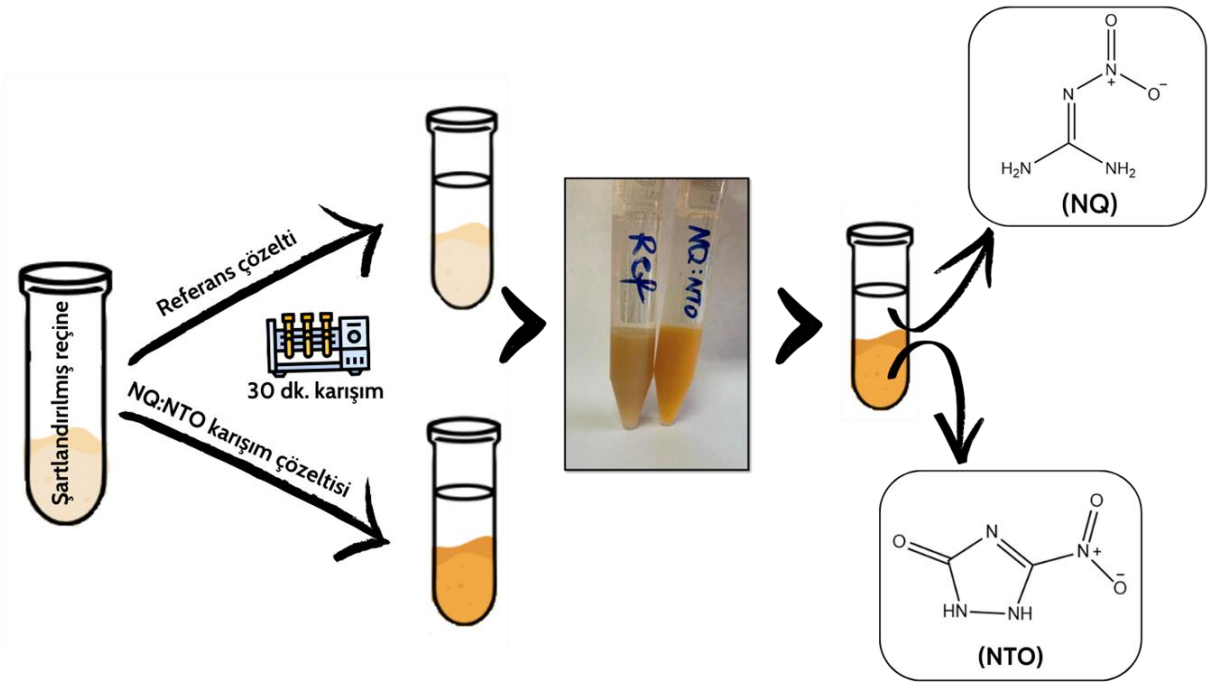
$$(NH_2)_2C{=}N{-}NO_2 \longleftrightarrow (NH_2)NH{=}C{-}NH{-}NO_2) \qquad (5.1)$$



Şekil 5.6: NQ'nun AuNP'lerin agregasyonu esaslı tayini için önerilen yöntemin olası mekanizmasının şematik gösterimi.

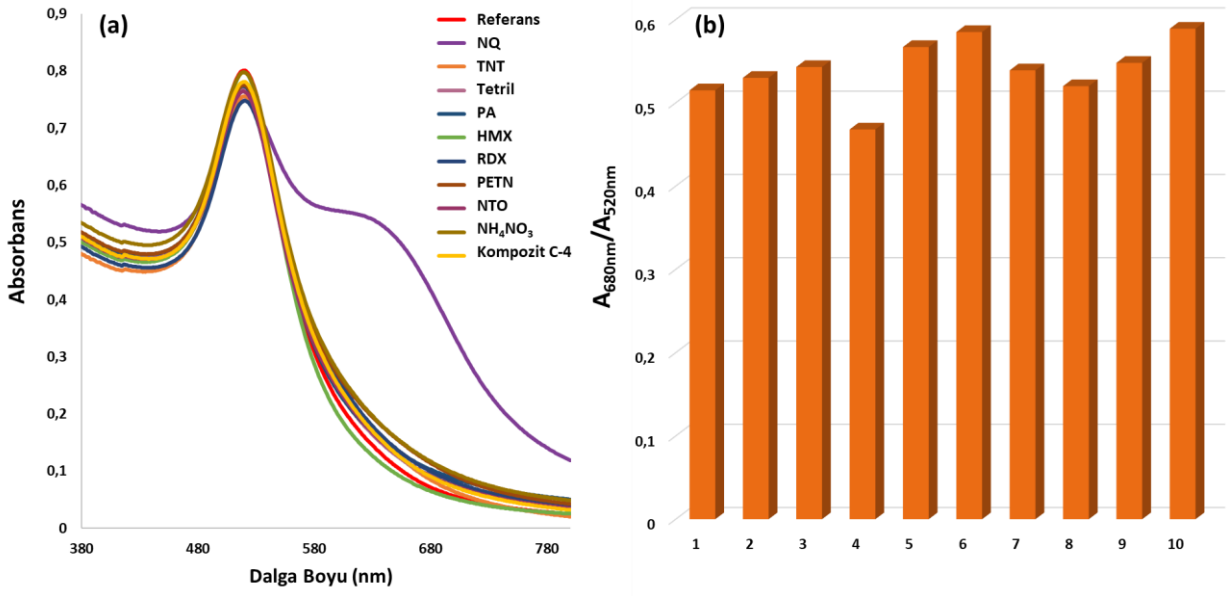
Önerilen yöntemin seçicilik düzeyinin belirlenmesi için NQ varlığında ve yokluğunda diğer patlayıcı bileşiklerin yöntem üzerindeki potansiyel etkileri incelendi. Bu amaçla, NQ ($[NQ]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}) varlığında 1- ve 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde sentetik olarak hazırlanan patlayıcı karışımlarına önerilen yöntem uygulandıktan sonra patlayıcı karışımlarından NQ'nun geri kazanım değerleri yüzde (%) cinsinden hesaplandı (bkz. Tablo 4.2). Şekil 5.8'de görüldüğü gibi NQ yanında 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde NQ yokluğunda ve varlığında patlayıcı türlere önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar NQ'nunkiyle karşılaştırıldı. Tek başına patlayıcı türlerin AuNP@ÜA sensörün optik davranışını etkileyecek düzeyde bir etkileşimde bulunmadığı ve meydana gelen agregasyonun sadece NQ kaynaklı

olduğu görüldü (Şekil 5.8a). NQ varlığında patlayıcı türlerin önerilen yöntemdeki etkileri incelendiğinde ise PA içeren sentetik karışımın önerilen yönteme kısmen negatif bir hataya yol açtığı görülmektedir (Şekil 5.8b). PA, asetik asit–sodyum asetat (HAc/NaAc) tamponu ile pH 5,5'e ayarlanmış bir ortamda, pikrat adı verilen konjuge bir baz anyonu formunda bulunur (PA için pKa: 0,38) (Tewari ve Mohan, 1998). Bu nedenle, tolere edilebilir düzeydeki bu negatif hata, AuNP yüzeyine adsorbe olan pikrat anyonuna atfedilebilir. Benzer şekilde NTO'nun NQ kaynaklı agregasyonu engelleyerek önerilen yönteme kayda değer bir şekilde negatif girişimde bulunduğu gözlendi. Durmazel ve diğerleri (Durmazel ve diğ., 2022) tarafından anyonik formdaki NTO'nun (NTO için pKa: 3,76), AuNP'ler yüzeyine −NH (H verici ve/veya alıcı) ve −N (H alıcı) grupları aracılığıyla güçlü bir şekilde adsorbe olması sebebiyle melamin kaynaklı AuNP'lerin agregasyonunu engellenmesine yönelik bir çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışma, NTO'nun NQ kaynaklı agregasyon mekanizmasına nasıl müdahale ettiğini açıklamada oldukça yol gösterici olmuştur. Anyonik formdaki NTO'nun AuNP'lerin yüzeyine adsorbe olması, nanoparçacıklar arasındaki elektrostatik itme kuvvetini (pikrat anyonunda görüldüğü gibi) artırır ve bu durum, AuNP'lerin disagregasyonuna (ayrışmasına) neden olur. Elde edilen bulgular, NTO'nun anyonik formunun AuNP'lere güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu doğrulamaktadır. Anyonik formdaki NTO'nun girişim etkisi, Şekil 5.7'de görüldüğü gibi anyon değiştirici bir reçine kullanılarak başarılı bir şekilde giderildi.



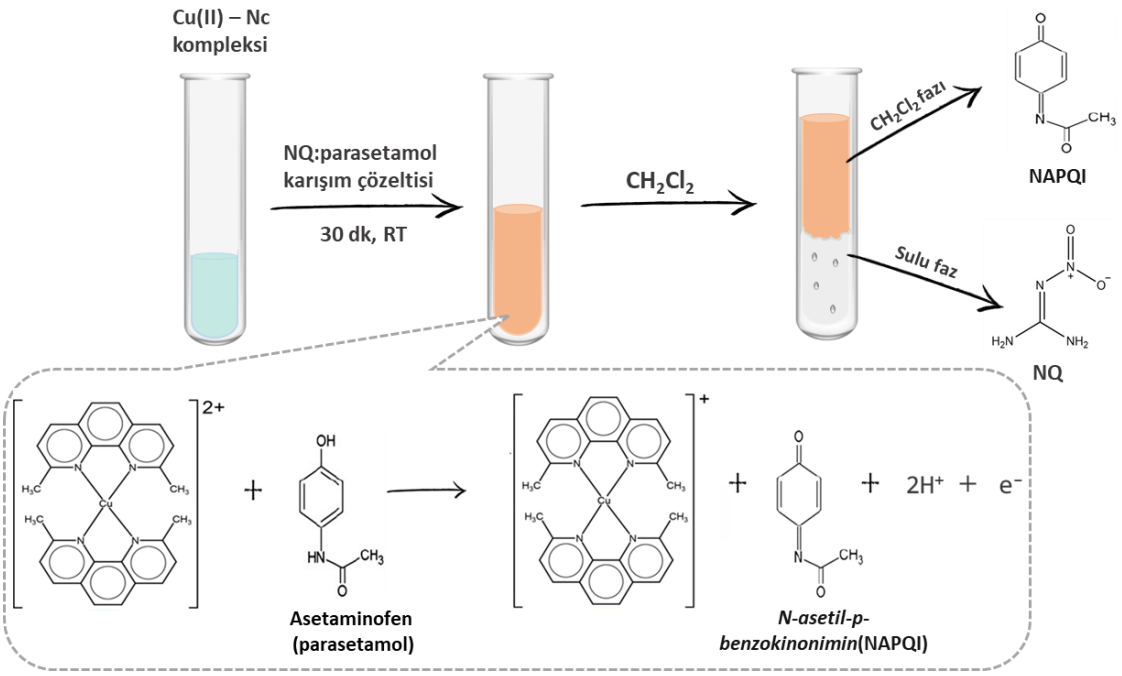
Şekil 5.7: NQ–NTO ikili sentetik karışım çözeltisinden NQ'nun yüksek verimle ayrılmasına ilişkin uygulanan prosedürün şematik gösterimi {$[NQ]_{başlangıç}$: 15,0 mg L^{-1} ve $[NTO]_{başlangıç.}$: 150,0 mg L^{-1}}.

Kısım 3.3.1'de bahsedildiği şekilde kullanıma hazır hale getirilen bazik anyonik reçineye NQ yanında 10-kat olacak şekilde NTO içeren sentetik NTO – NQ karışım çözeltisi uygulandı. Sulu çözeltilerinde sarı renkli anyonik formda olan NTO'nun (NTO için pKa: 3,76), bazik olan reçineye güçlü bir şekilde adsorbe olduğu görülmüştür (Şekil 5.7). Buna karşılık**,** geniş bir pH aralığında (–0,5≤pH≤12,2) nötr özellikte olan NQ (DeVries ve Gantz, 1954) ise sulu çözelti fazında kalmıştır. Çözelti ortamındaki NTO'nun spesifik anyonik formu ile bazik anyonik karakterdeki reçinenin hidroksit (OH^-) formu arasında iyon değişim kapasitesinin dengeye gelmesi sonrasında çözelti fazında kalan NQ çözeltisi dekante edildi. Böylece, NTO'nun çözelti fazından ayrılmasını sağlayan reçine prosedüründen yararlanılarak NTO'nun yöntem üzerindeki negatif girişim etkisi ortadan kaldırıldı. Son olarak elde edilen bazik NQ çözeltisi, HCl çözeltisi ile dikkatli bir şekilde nötralize edildikten sonra önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım 3.3.3*). Önerilen yönteme RDX ve kompozit C-4 (aktif bileşenlerden biri RDX'tir) patlayıcı karışımlarında tolere edilebilir düzeyde pozitif hatalar gözlendi. Bu pozitif hatalar, RDX'in çoklu $-N-NO_2$ gruplarının AuNP@ÜA ile H-bağı etkileşimine atfedilebilir. Elde edilen deneysel sonuçlar analiz edildiğinde, NQ–patlayıcı türler içeren ikili karışımlardan NQ'nun geri kazanım yüzdesi 88,5 – 116,3 aralığındadır (Şekil 5.8b)



Şekil 5.8: Sensörün NQ ve diğer patlayıcı bileşiklerine uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (a) ve NQ varlığında diğer patlayıcı bileşiklerin bağıl absorbans oranlarına (A_{680nm}/A_{520nm}) ait bar diagramları (b) {NQ (1), TNT (2), Tetryl (3), PA (4), HMX (5), RDX (6), PETN (7), [NTO + reçine] (8), NH_4NO_3 (9), kompozit C–4 (10); $[NQ]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[diğer\ patlayıcılar]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}.

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için çevresel sistemlerde sıklıkla karşılaştığımız belirli iyonların (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu(II), Fe(II), Fe(III), Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve PO_4^{3-}) ve enerjetik malzemelerin taşınması süreçleri sırasında kullanılan kamuflaj malzemelerinin (asetilsalisilik asit (aspirin), D-(+)-glukoz, parasetamol ve ev tipi toz deterjanlar) önerilen yöntem üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak NQ'nun yanında kütlece 10-kat konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanan iyonik türleri içeren sentetik karışım çözeltileri önerilen yönteme bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım 3.3.3*). Şekil 5.10'da Na^+, K^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ve PO_4^{3-} iyonların önerilen yönteme herhangi bir girişim oluşturmadıkları açıkça görülmektedir. NQ'nun yanında kütlece 10-kat konsantrasyonda bulunan Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cu(II), Fe(II) ve Fe(III) katyonların pozitif girişimi, ilgili metal katyonların ÜA molekülündeki karbonil (−C=O) ve amin (−NH) grupları üzerinden AuNP@ÜA sensörü ile koordine olmaları sonucu agregat oluşumunu tektiklenmesi olarak açıklanabilir. Bu katyonların oluşturduğu pozitif girişim etkisi ilgili katyonların, maskeleme ajanı olan EDTA ile kompleks oluşturulmasından yararlanılarak bertaraf edilmiştir. Bu işlem için NQ yanında 10-kat konsantrasyonda olacak şekilde her bir katyonik tür farklı hacim oranlarında EDTA çözeltisi ile {1000 mg L^{-1}, başlangıç kons., EDTA katyon oranı: Mg^{2+} için 2,5:1 (v/v), Ca^{2+} için 5:1 (v/v), Cu (II) için 2,5:1 (v/v), Fe (II) için 2,5:1 (v/v) ve Fe(III) için 5:1 (v/v)} maskelendikten sonra elde edilen karışım çözeltilerine önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı ve %103,9 – 109,2 aralığında NQ geri kazanımları elde edildi (Şekil 5.10). Önerilen yönteme negatif girişim gösteren Cl^- iyonlarının, negatif yüklü Cl^- iyonları ile kısmen negatif yüklü AuNP@ÜA arasındaki elektrostatik itmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Cl^- iyonlarının yarattığı bu negatif girişim etkisi, anyon değiştirici bir reçine kullanılarak bertaraf edilmiştir. Şekil 5.10'da, enerjik malzemelerin taşınması sırasında kamuflaj malzemesi olarak kullanılan D-(+)-glukoz, tatlandırıcılar, asetilsalisilik asit (aspirin) ve ev tipi toz deterjanların NQ varlığında yöntem üzerinde ölçülebilir bir girişim etkisi yaratmadığı görülmektedir. Ancak bir diğer kamuflaj malzemesi olan parasetamolün, yapısında çoklu H-bağı yapma eğilimine sahip fonksiyonel grupların (yani −OH, −C=O ve −NH grupları) agregasyonu tetikleyerek sistemde kayda değer pozitif bir hataya sebep olduğu görülmüştür (Kolesov ve diğ., 2011). Parasetamol kaynaklı bu pozitif girişim etkisi, *Kısım 4.1.6*'da bahsedilen ekstraktif CUPRAC (CUPric Reducing Antioxidant Capacity) yöntemi uygulanarak giderilmiştir (Çelik ve diğ., 2010) (Şekil 5.9).

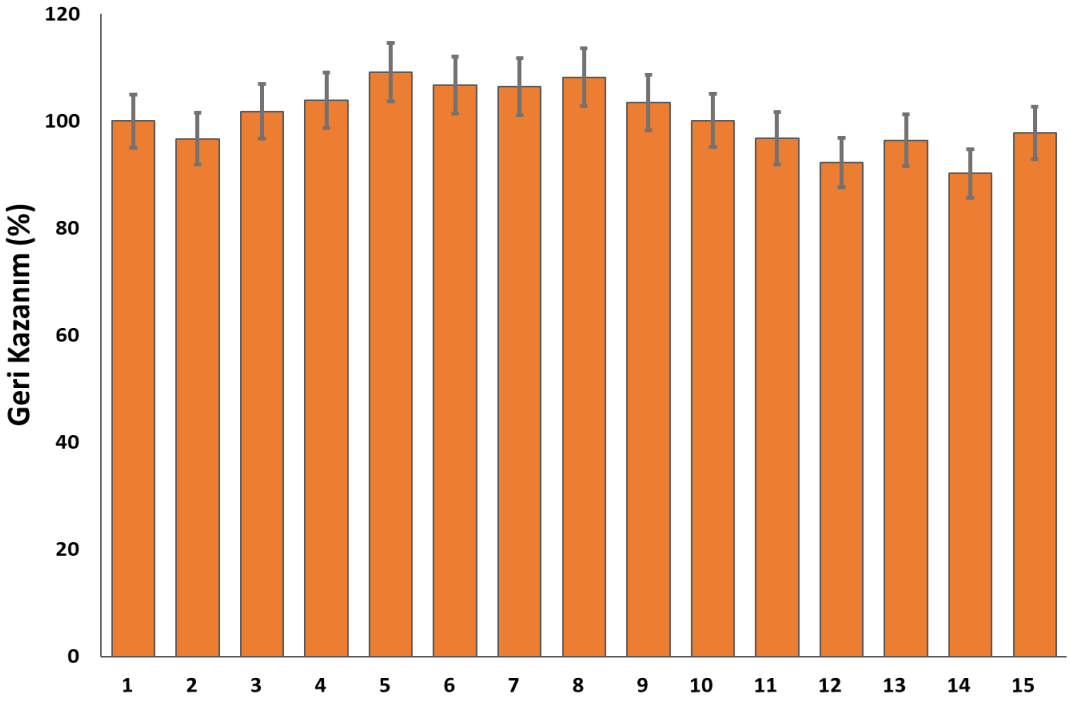


Şekil 5.9: NQ–parasetamol ikili sentetik karışım çözeltisinden NQ'nun yüksek verimle ayrılmasına ilişkin uygulanan ekstraktif CUPRAC yönteminin şematik gösterimi {$[NQ]_{başlangıç}$: 15,0 mg L^{-1} ve $[paracetamol]_{başlangıç.}$: 150,0 mg L^{-1}}.

Şekil 5.9'da görüldüğü gibi, parasetamol fenolik grubu üzerinden CUPRAC reaktifi bis(neokuproin) bakır(II) (Cu(II)-Nc) kompleksinin koordinasyon merkezindeki Cu(II) iyonuna bir elektron (e^-) vererek Cu(I)-Nc kompleksini oluştururken, kendisi de kinonik yapıdaki N-asetil-p-benzokinon imin'e (NAPQI) okside olmuştur. Oluşan sarı-turuncu renkli Cu(I)-Nc kompleksi 450 nm dalga boyunda güçlü bir absorpsiyon göstermektedir. Parasetamol ve NQ'nun birbirinden ayrılması için sulu sisteme organik çözücü diklorometan (CH_2Cl_2) dahil edilerek bir faz oluşturulmuştur. Burada Cu(II)-Nc kompleksi ile parasetamol arasındaki redoks reaksiyonu sonucu oluşan Cu(I)-Nc kompleksi ile NAPQI'nın organik fazı (H_2Cl_2 fazı) tercih etmesi, organik çözücülerde sınırlı çözünürlüğe sahip olan NQ'nun ise sulu fazda kalması ile parasetamol ve NQ'nun birbirinden ayrılması sağlandı. Son olarak, organik faz ile sulu faz ekstraksiyon dengesi sağlandıktan sonra her iki fazın ayrılması dikkatli bir şekilde gerçekleştirildi ve NQ içeren faz çözeltisine uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım 3.3.3*).

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması sırasında bazı iyonların ve kamuflaj maddelerinin yöntem üzerinde yarattığı pozitif ve negatif girişim etkileri uygun analitik teknikler ile giderildikten sonra NQ–iyonik türleri ve NQ–kamuflaj maddeleri içeren ikili

karışımlarından NQ'nun geri kazanımları sırasıyla %95,4 – 109,2 ve %90,2 – 97,8 aralıklarında elde edildi (Şekil 5.10).



Şekil 5.10: Sensörün NQ (1) ve NQ–girişim türleri karışımından NQ'nun geri kazanımına (%) ait bar diagramları. {Na^+ (2), K^+ (3), [Ca^{2+} + EDTA] (4), [Mg^{2+} + EDTA] (5), [Cu(II)+ EDTA] (6), [Fe(II) + EDTA] (7), [Fe(III) + EDTA] (8), [Cl^- + reçine] (9), NO_3^- (10), SO_4^{2-} (11), CO_3^{2-} (12), PO_4^{3-} (13), asetilsalisilik asit (14), D(+)-glukoz (15), [parasetamol + ekstraktif CUPRAC yöntemi] (16) ve ev deterjanı (17); $[NQ]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[diğer\ türler]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}.

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için aynı koşullarda ve aynı konsantrasyonlarda 5 farklı NQ ile kirletilmiş toprak örneklerine sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak iki popülasyonun ortalama ve varyans değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Student's *t*- ve *F*-testleri ile istatistiksel olarak karşılaştırılıp değerlendirildiğinde, %95 güvenirlik düzeyinde NQ ile kirletilmiş toprak örnekleri için önerilen yöntem ile referans yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü.

Literatürde NQ'nun tayinine yönelik rapor edilen çalışmalar oldukça sınırlıdır. NQ'nun algılanmasına ilişkin rapor edilen çalışmaların analitik performans parametreleri geliştirilen yöntem ile karşılaştırılarak Tablo 5.1'de özet halinde verilmiştir.

Tablo 5.1: Önerilen yöntemin analitik performans parametrelerinin NQ tayini için rapor edilen diğer yöntemlerle karşılaştırılması.

Analitik Yöntemler	Meteryal	Lineer Aralık	LOD	Gerçek Örnek	Ref.
UFLC–MS/MS	RP: Knietex C18 kolon	0,25–200 μg L^{-1}	0,7 μg L^{-1}	Toprak, musluk suyu ve nehir suyu	Mu ve diğ., 2012
LC–MS	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 kolon	1,0–500 μg L^{-1}	5,0 ng L^{-1}	Toprak	Voloshenko Rossin ve diğ., 2017
HPLC	Mixed mode: C 18/cation Exchange kolon	4,75–951 μg L^{-1}	5,0 μg L^{-1}	Su ve toprak	Walsh, 1989
Elektrokimya	GC/PVP/MWCN	3–100 mg L^{-1}	0,6 mg L^{-1}	Toprak	Moussa ve diğ., 2022
Kolorimetri	Kreatinin modifiye AuNP	15–55 μmol L^{-1}	1,0 μmol L^{-1}	Göl suyu, nehir suyu ve musluk suyu	Zhang ve diğ., 2016
Kolorimetri	AuNP@ÜA	0,6–3,2 mg L^{-1}	0,063 mg L^{-1}	Toprak	Can ve diğ., 2023 (bu çalışma)

UFLC-MS/MS: ultra hızlı sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometrisi; HPLC: yüksek performanslı sıvı kromatografisi; GC/PVP/MWCNT: polivinilpirolidon ve karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot.

Tablo 5.1'de görüldüğü üzere, NQ tayini için geliştirilen kromatografik yöntemlerden özellikle birçok farklı dedektör tipiyle birleştirilmiş sıvı kromatografisi esaslı yöntemler (UFLC–MS/MS HPLC, LC-MS gibi) oldukça hassas ve seçici analitik yaklaşımlar olmasına rağmen, bu yöntemlerin numune hazırlama ön işlemi gerektirmesi, zaman alıcı olması, fazla miktarlarda organik çözücü kullanımı ve saha uygulamalarında yetersizlikler nedeniyle NQ tayininde sınırlamalara neden olmaktadırlar (Mu ve diğ., 2012; Voloshenko Rossin ve diğ., 2017; Walsh, 1989). Tablo 5.1'de görüldüğü üzere, NQ algılanmasına ilişkin literatürde var olan tek kolorimetrik yaklaşım Zhang ve arkadaşları (2016) tarafından bildirilmiştir (Zhang ve diğ., 2016). Yazarlar bu çalışmada kreatinin ve NQ arasındaki H-bağı etkileşimine dayalı olarak AuNP'lerin agregasyonu esaslı kolorimetrik bir yaklaşım tasarlanmıştır. Kolorimetrik sensörün performansı, referans ve NQ varlığında 519 nm dalga boyunda elde edilen absorbans değerlerinin farkı ($\Delta A = A_{referans} - A_{örnek}$) alınarak değerlendirilmiştir. Burada artan NQ konsantrasyonlarına karşı doğrusal olmayan bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Ayrıca,

önerilen yöntemin seçicilik çalışmaları tatmin edici değildir. Özellikle, IMX-101 formülasyonunun kompozit karışımında NQ ile farklı kombinasyonlarda da bulunan duyarsız bir patlayıcı olan NTO'nun etkisi incelenmemiştir. NQ algılanmasına yönelik literatürde mevcut olan yöntemlerle özellikle spektroskopik yöntemle karşılaştırıldığında, tez kapsamında önerilen bu yöntem, NQ varlığında kısa sürede analitik sinyalin alınması, daha hassas tayin sınırına sahip olması ve çevresel sistemlerde çokça karşılaşılan iyonik türlerden, patlayıcıların transferi sırasında kullanılan kamuflaj maddelerinden ve sentetik olarak kirletilmiş gerçek toprak örneğinden NQ'nun yüksek oranda geri kazanımı açısından üstün ve değerlidir.

5.2. DUYARLI NİTROAROMATİK PATLAYICI TETRİL'İN PEROKSİDAZ BENZERİ AKTİVİTE GÖSTEREN BAKIR OKSİT NANOPARÇACIKLAR VE GRIESS KOLORİMETRİSİ ESASLI SEÇİMLİ TAYİNİ

Tezin ikinci kısmını oluşturan bu çalışma, 2024 yılında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 223Z303 numaralı ve "Duyarlı Nitroaromatik Patlayıcı Tetril'in Peroksidaz Benzeri Aktivite Gösteren Bakır Oksit Nanoparçacıklar ve Griess Kolorimetrisi Esaslı Seçimli Tayini" başlıklı proje desteklenmeye hak kazanmıştır.

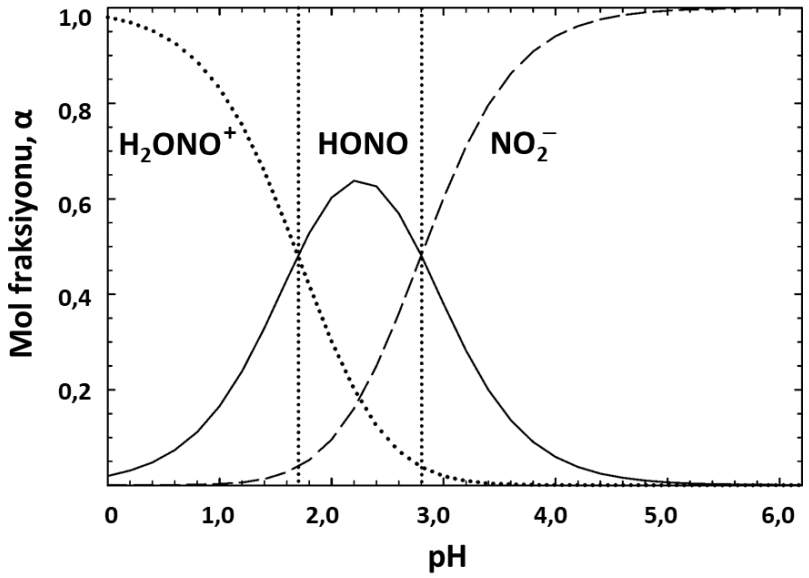
Nitroaromatik bileşiklerin hidroksit veya metoksit iyonları ile reaksiyona girdiğinde renkli ürünler ürettiği bilinmektedir (Meisenheimer, 1902). Polinitro aromatik patlayıcıların (özellikle TNT ve Tetril'in) kolorimetrik tayinine ilişkin rapor edilen çalışmaların genel tayin prensibi, bu patlayıcıların elektrofilik nitro kısımlarının (elektron alıcı) bir nükleofilik reaktif (elektron verici) ile reaksiyona girmesi sonucu yoğun renkli Janovsky veya Meisenheimer komplekslerinin (anyonik σ-komplekslerinin) oluşmasına dayanmaktadır (Meisenheimer, 1902). Bu prensipten yola çıkarak pek çok çalışma rapor edilmiştir. Örneğin, Erçağ ve diğerleri (2009) tarafından TNT/Tetril kalıntılarının sahada analizi için disikloheksilamin (DCHA) esaslı bir sensör membran geliştirilmiştir. Sensör membran DCHA'nın (elektron verici reaktifin) dioktilftalat (DOP) ile plastikleştirilmiş bir polivinilklorür (PVC) polimer matrisinin içine hapsedilmesi sonucu hazırlanmıştır. Çalışma, polimerik sensörün aktif bileşenini oluşturan DCHA'nın TNT ile mor (λ_{maks} = 530 nm) Tetril ile turuncu (λ_{maks} = 460 nm) renkli yük-transfer komplekslerinin meydana gelmesine dayanmaktadır (Erçağ ve diğ., 2009). Takip eden yıllarda nitroaromatik patlayıcıların tayini için geliştirilen kolorimetrik sensörlerden bir diğeri ise Pesenti ve diğerleri (2014) tarafından polinitro aromatik patlayıcıların {TNT, Tetril ve 1,3,5-trinitrobenzene (TNB)} algılanıp tayin edilmesi için çip üzerinde laboratuvar tekniğinden yararlanılarak bir mikroakışkan kâğıt bazlı analitik cihazın (microfluidic paper-based analytical devices, μPAD) geliştirilmesidir. Çalışma, üzerine potasyum hidroksit (KOH) damlatılarak kurutulmuş μPAD'lar ile ilgili patlayıcılar arasında renkli Meisenheimer kompleksi oluşmasına dayanmaktadır (Pesenti ve diğ., 2014). Kromojenik reaktifler kullanılarak patlayıcıların tayini için geliştirilen spot testler ile karşılaştırıldığında kolorimetrik nanosensörler, nanomalzemelerin benzersiz optik ve elektronik özellliklerinden faydalanarak daha seciçi ve eser miktarda hedef analitlerin algılanmasına imkân sağlamaktadır (Khan ve diğ., 2019; Chen ve diğ., 2006). Nanomalzemelerin bu benzersiz özelliklerinden yola çıkarak TNT ve Tetril'in daha hassas analizi için kolorimetrik nanosensörler araştırma grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Bunlardan biri, TNT ve Tetril'in pikomolar (pmol L^{-1}) düzeylerde saptanmasına

imkân veren modifiye altın nanoparçacıkların (AuNP'lerin) agregasyonu esaslı bir yöntemin geliştirilmesidir. Grubumuzun geliştirdiği sensör, AuNP'lerin yüzeyine tiyoglikolik asit (TGA), tiyol (–SH) grubu üzerinden kolayca bağlanarak kendiliğinden bir tabaka oluşturmasının ardından TGA'nın karboksilat ($R–COO^-$) ucuna diaminosikloheksan (DACH) (+)-yüklü amonyum-azotundan bağlanarak hazırlanmıştır. Bu sensör, AuNP yüzeyinde modifiye DACH'nin serbest amin ($–NH_2$) grubu tarafından TNT ve Tetril ile kolayca bir Meisenheimer tipi yük-transfer kompleksi üretebilmesini sağlamıştır. Analitin nanoparçacık yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile etkileşimleri sonucu nanosensörde meydana gelen agregasyon, TNT ve Tetril'in tayinine imkân sağlamıştır (Ular ve diğ., 2018). TNT/Tetril tayini için nanoparçacık esaslı geliştirilen bir diğer kolorimetrik çalışma ise kükürt (S) atomları aracılığıyla AuNP'ler yüzeyine modifiye edilen tetrametiltiuram disülfürün (tiram) tersiyer-amin grupları ile TNT'nin ve Tetril'in nitro ($–NO_2$) grupları arasında yük-transfer (donör-alıcı) komplekslerinin oluşmasına yöneliktir. TNT/Tetril'in artan konsantrasyonuna bağlı olarak tiram modifiye AuNP'lerin agregasyonu gerçekleşmiştir; bu durum TNT'nin ve Tetril'in tayinine olanak sağlamıştır (Demircioğlu ve diğ., 2022).

Yukarıda özetlenen çalışmalar incelendiğinde Tetril ve beraberinde diğer nitroaromatik patlayıcılar için geliştirilen kolorimetrik yöntemler Meisenheimer tipi yük-transfer kompleksi oluşumu üzerinden yürümektedir. Bu mekanizma ile rapor edilmiş yöntemlerin Tetril'e seçimli olmayıp diğer patlayıcı/patlayıcıların (çoğunlukla TNT) tayinine de olanak verdiği görülmektedir. Bu sebeple, 'TNT yanında Tetril'in geleneksel bir renk reaktifi ile seçimli olarak tayin edilmesi mümkün müdür?' sorusundan yola çıkılarak tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan yöntem tasarlanmış ve Jenkins ve Walsh öncülüğünde 1992 yılında geliştirilen (Jenkins ve Walsh, 1992) 'nitroaromatik ve nitramin türü bileşikler için basit renk testlerine günümüz nanoteknolojisi entegre edilerek yeni bir soluk getirilme isteği tez kapsamında ikinci çalışmanın çıkış noktasını oluşturmuştur. Bu doğrultuda doktora tezinin ikinci çalışması olarak Griess reaktifi destekli kolorimetrik bir yöntemin metal oksit nanoparçacık esaslı Fenton-benzeri bir bozunma prosesi vasıtasıyla ilgili analite (burada Tetril) seçimli kılınması hedeflenmiştir.

Yukarıda bahsedilen araştırma sorusuna yönelik ilk deneysel çalışmalar (ön denemeler), Fenton veya Fenton-benzeri bir reaksiyonda maksimum kapasitede katalizör görevi gören metal oksit NP'lerin belirlenmesine yönelik yapılmıştır. Bu amaçla *Kısım 3.4.2*'de detaylı bir şekilde bahsedilen Fe_3O_4NP'ler ve CuONP'ler sentezlendi ve her iki metal oksit NP için aynı deneysel

koşullarda ön denemeler yapılarak bunların katalitik aktiviteleri görünür bölge spektrumları ve (maksimum absorbanslarına ilişkin) bar diyagramları kullanılarak karşılaştırıldı (bkz. Şekil 4.8a&b). Sistem bu aşamada optimize edilmemiş halde olmasına rağmen önerilen yöntemin çalışma pH'sı Tetril'in bozunma ürünü (burada nitrit) açısından oldukça kritiktir. Bunun sebebi, Tetril'in Fenton-benzeri bozunma prosesi sonucu ilgili bozunma ürünü nitritin belirgin asidik bölgede (pH<3,0) baskın olan türlere; yani sırasıyla nitröz asidine (HONO'ya) ve nitröz asidin protonlanmış (katyonik) formuna (H_2ONO^+'ya) dönüşerek azot oksitleri halinde kaybının söz konusu olmasıdır (Anastasio ve Chu, 2009 (Şekil 5.11). Bu nedenle önerilen yöntem için uygun katalizörün belirlenmesi amacıyla yapılan ön denemeler, nitrit kaybını engellemek için pH 5,5 reaksiyon koşulunda gerçekleştirildi. Bu spesifik pH değeri (pH 5,5), Tetril'in Fenton ve/veya Fenton-benzeri degradasyonu sonucu oluşan nitritin stabilitesini koruyarak deneysel sürecin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak amacıyla stratejik olarak belirlendi.



Şekil 5.11: Nitröz asidin protonlanmış (katyonik) formu, nitröz asidi ve nitritin pH'ya bağlı tür dağılım diyagramı (Anastasio ve Chu, 2009).

Sistemin bu aşamadaki ön denemelerinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde CuONP'lerin, Fe_3O_4NP'lere kıyasla oldukça üstün katalitik performans sergilediğini görülmektedir (bkz. Şekil 4.8a ve Şekil 4.8b). Bu durum Fe_3O_4NP'lerin bünyesinde bulunan Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının ortam pH'sına (pH 5,5) bağlı olarak farklı formlarda bulunması sonucu serbest demir iyonları varlığının azalmasına; bunun sonucunda da radikal türlerin oluşumunun sınırlanmasına neden olmasıyla açıklanabilir. Demir kaynaklı geleneksel Fenton reaksiyonu etkinliği için optimum reaksiyon pH değeri 2,0 – 4,0 aralığında değişmektedir

(Bokare ve Choi, 2014). Bu pH aralığında, demir iyonları H_2O_2'nin ayrışmasını arttırarak radikal üretimini en üst düzeye çıkarır. Ancak reaksiyon pH'sının 4,0'ın üzerinde olması (pH>4,0) durumunda Fe_3O_4NP kaynaklı Fenton reaksiyonun aktivitesi, Fe(II) kompleksinin oluşumu $\{Fe(OH)^+\}$ ve Fe(III) hidroksitlerin $\{Fe(OH)_3\}$ çökmesine bağlı olarak azalmaktadır (Zepp ve diğ., 1992). Teril'in bozunma verimini doğrudan etkileyen bu olgu, Fe_3O_4NP'ler katalizliğinde elde edilen analit sinyal seviyesinin, CuONP'ler ile kıyaslandığında, belirgin bir şekilde azalmasında birincil sebep olarak düşünülmektedir. Özetle, pH 5,5 değerinde serbest demir kaynağının azalması, Fe_3O_4NP katalizliğinde H_2O_2'nin ayrışması sonucu oluşan başta reaktif türdeki $^{\bullet}OH$'leri olmak üzere diğer olası radikal türlerin oluşumunu sınırlayarak Tetril'in bozunma ürünü üzerinden elde edilen analitik sinyalin azalmasına neden olmaktadır (bkz. Şekil 4.8). Öte yandan, CuONP'lerin H_2O_2 varlığında radikal türleri oluşturma etkinliği pH 4,0 – 7,0 aralığında değişmekte (Lee ve diğ., 2013) olup önerilen yöntemin çalışma pH'sı (yani pH 5,5) CuONP'lerin katalitik performansını sergilemek için ideal pH aralığındadır. Sonuç olarak, elde edilen bulgular neticesinde önerilen uygun yöntem için katalizör olarak CuONP'ler seçildi ve sonraki tüm denemelere CuONP'ler kullanılarak devam edildi.

CuONP'lerin üstün katalitik özellikleri, CuONP'lerin sentezinde Cu(II) kaynağı olarak kullanılan tuzun sulu çözeltisiyle de karşılaştırıldı. Benzer şekilde CuONP'ler, Cu(II) tuzuna kıyasla daha yüksek katalitik performans sergilemiştir (bkz. Şekil 4.8a&b). Bu durum, CuONP'lerin nano boyutta olmasına ve üstün yüzey özelliklerine atfedilir (Chen ve diğ.., 2012). Ayarlanabilir özellikleriyle nanomalzemeler (burada CuONP'ler), yığın halindeki muadillerinin yani daha büyük boyutta eşdeğer kimyasal bileşiklerinin, burada Cu(II) tuzunun, aksine benzersiz fizikokimyasal davranış sergilerler (Kaur ve diğ., 2019; Ghasemi ve diğ., 2018). Cu(II) tuzunun oksidi şeklinde nano boyutta sentezlenmesi sonucu oluşan CuONP'lerin, nanomalzemelerin eşsiz optik ve kimyasal özellikleri gereği Cu(II)'ye göre yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması ve buna bağlı olarak katalitik aktivitesinin yüksek olması; CuONP'lerin Fenton-benzeri oksidasyon gücünü yani radikal türleri oluşturma yeteneğini ve bu doğrultuda hedef analit Tetril'i bozundurma verimini arttırmaktadır (bkz. Şekil 4.8a&b). Bu durum Tetril'in yüksek duyarlılıkla tayin edilmesine imkân sağlamaktadır.

Önerilen yöntemde katalizör olarak kullanılan metal oksit NP'lerin (burada CuONP'ler) optimum konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla *Kısım 4.2.1.2*'de bahsedildiği şekilde, 500–3000 mg L^{-1} aralığında başlangıç konsantrasyonlarına sahip CuONP sulu dispers çözeltileri kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar neticesinde, 542 nm dalga

boyunda maksimum absorbans değerinin alındığı CuONP başlangıç konsantrasyonu 1000 mg L^{-1} olarak belirlendi (bkz. Şekil 4.9).

Fenton-benzeri reaksiyon sisteminde oksidan olarak görev gören H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, maksimum oksidasyon verimi için optimum H_2O_2 başlangıç konsantrasyonu 1,0 mol L^{-1} olarak belirlendi (bkz. Şekil 4.10). Yapılan optimizasyon çalışmalarında 1,0 mol L^{-1} üstü H_2O_2 konsantrasyonlarında 542 nm dalga boyundaki absorbans şiddetinde ani bir düşüş gerçekleşti (bkz. Şekil 4.10). Bu durum ortamda bulunan aşırı H_2O_2'nin Fenton-benzeri oksidasyon prosesi sonucu oluşan $^{\bullet}OH$'leri ile reaksiyona girerek serbest radikal temizleyicisi olarak hareket etmesi sonucu $^{\bullet}OH$'lerin konsantrasyonunu azaltarak daha az reaktif olan hidroperoksil radikallerini ($^{\bullet}OOH$) üretmesine atfedilir (Florence, 1984). Bu durum Tetril'in bozunma veriminin büyük ölçüde azalmasına neden olmuştur (bkz. Şekil 4.10).

Fenton-benzeri oksidasyon reaksiyonunda istenmeyen olası yan ürünlerin oluşumunu minimize etmek ve başlangıç türlerinin aşırısından kaçınmak amacıyla CuONP ve H_2O_2 miktar oranlarının belirlenmesi için *Kısım 4.2.1.4*'te anlatıldığı şekilde deneysel çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlarda maksimun reaksiyon verimliliğinin 1:1 CuONP:H_2O_2 (v/v) oranında çalışılan çözeltiler ile elde edildiği gözlendi (bkz. Şekil 4.12). CuONP veya H_2O_2 miktarının yüksek olduğu oranlarda elde edilen analitik sinyallerdeki azalma Fenton-benzeri oksidasyonda ortamda bulunan reaksiyon başlatıcıların {burada Cu(II) ve H_2O_2} aşırısının, $^{\bullet}OH$'lerini süpürmesi (Florence, 1984; Abbas ve diğ., 2010) ve/veya oksidasyon sonucu istenmeyen yan ürünlerin aşırı miktarda oluşmasına bağlı olarak $^{\bullet}OH$'lerin varlığının azalmasına atfedilir.

CuONP'lerin katalitik aktivitesi/oksidasyon gücünü açısından etkin rol oynayan ortam pH'sı, *Kısım 4.2.1.5*'te belirtildiği şekilde incelendi. Yukarıda verilen tür dağılım diyagramda pH'ya bağlı nitrit türlemesi göz önüne alınarak Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyonu sonucu oluşan nitritin baskın tür olduğu pH aralığında (yani pH 4,0 ile 7,0 arasında) denemeler yapıldı (bkz. *Kısım 4.2.1.5*). Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 542 nm dalga boyunda maksimum absorbans değerinin pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamponu sistemi varlığında elde edildiği görüldü (bkz. Şekil 4.12). Literatürde Fenton esaslı reaksiyonlarda asetik asit/asetat tampon sistemi maksimum oksidasyon verimliliğini sağlarken, fosfat ve sülfat tamponlarının oksidasyon verimi üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu bildirilmiştir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2014). Ayrıca CuONP'lerin pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tampon siteminde bakır iyonları şeklinde çözelti ortamına disosiye olduğu ve ilgili NP'lerin katalitik

performansına yönelik avantaj sağladığı bildirilmiştir (Deng ve diğ., 2022). Dolayısıyla elde edilen sonuçlar bahsi geçen çalışmaları destekleyici niteliktedir.

Önerilen bozunma prosesinde Tetril'in bozunma verimini artırmada son derecede etkili olan inkübasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla sırasıyla *Kısım 4.2.1.6* ve *Kısım 4.2.1.7*'de bahsedilen denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde bozunma ürünü nitritin 60 ˚C sıcaklıkta (bkz. Şekil 4.13) 40 dakika (bkz. Şekil 4.13) boyunca yapılan inkübasyon koşullarında maksimum seviyeye ulaştığı görüldü. Bu nedenle Tetril'in ilgili bozunma ürünü üzerinden maksimum analitik sinyal elde etmek için önerilen bozunma prosesinin 60 ˚C inkübasyon sıcaklığında 40 dakika reaksiyon süresi ile gerçekleştirilmesine karar verildi.

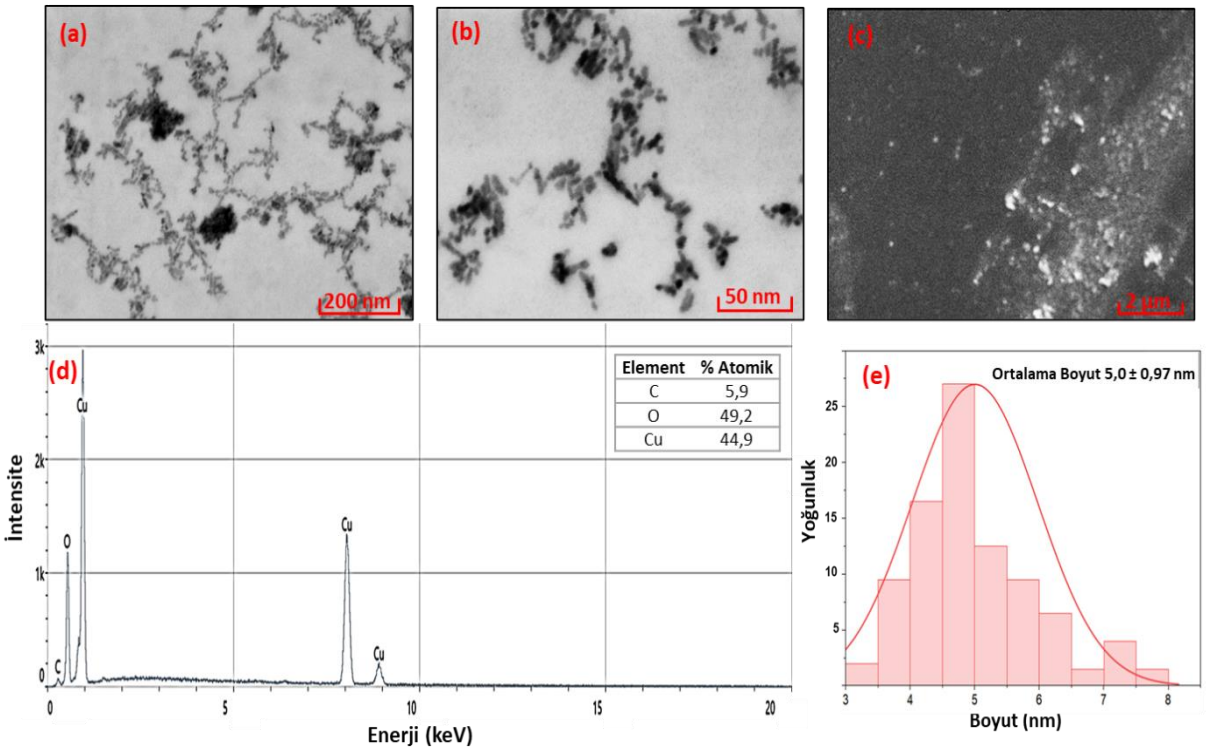
Yukarıda özetlenen tüm optimizasyon çalışmaları, elde edilen verilerin doğrultusunda belirlenen optimum deneysel koşullar altında geliştirilen yöntemin temelini oluşturmaktadır. Bu yöntem kapsamında, Tetril'in CuONP'ler esaslı Fenton-benzeri bir reaksiyonla gerçekleştirilen bozunma prosedürü ve açığa çıkan bozunma ürünü nitrit üzerinden ilgili bozunma ürününe seçici geleneksel Griess reaktifi kullanılarak kolorimetrik tayin süreci özet halinde Şekil 5.12'de şematize edilmiştir.



Şekil 5.12: Tetril tayini için önerilen yöntemin uygulanmasına ilişkin şematik bir gösterim.

Sentezlenen CuONP'lerin boyut ve morfolojisini belirlemek, varlıklarını doğrulamak ve elementel bileşimlerini hesaplamak amacıyla sırasıyla STEM ve SEM-EDX analiz çalışmaları yürütüldü. Farklı ölçekte (200 nm ve 50 nm) alınan STEM görüntülerinde, sentezlenen CuONP'lerin dar bir boyut dağılımına sahip küresel bir morfoloji sergilediği açıkça görülmektedir (Şekil 5.13a&b). CuONP'lerin EDX spektrumu ve elementel bileşim analizi, SEM görüntüsündeki (Şekil 5.13c) belirli alanın taranmasıyla elde edildi. CuONP'lerin

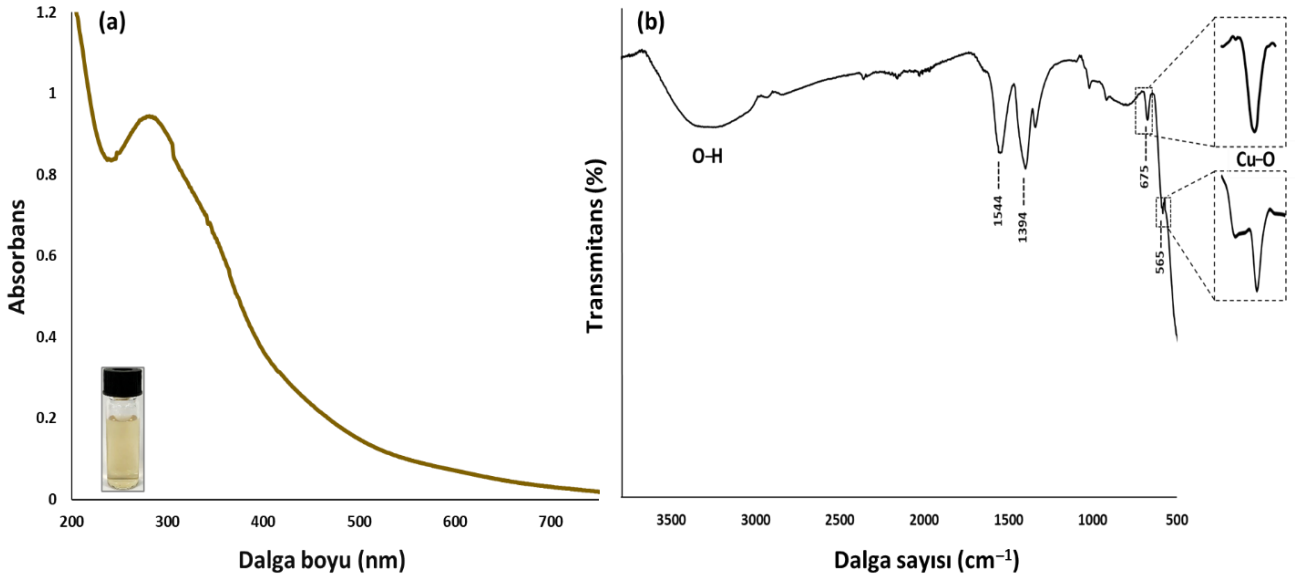
yapılarındaki Cu ve O elementlerinin bileşimi, atomik yüzde şeklinde sırayla %44,9 ve %49,2 olarak belirlendi (Şekil 5.13d). Şekil 5.13d'de görüldüğü üzere, CuONP'lerin yapısında %5,9 atomik yüzdeye sahip C elementinin varlığı, CuONP'lerin yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması nedeniyle atmosferdeki bir miktar C'nin NP'ler yüzeyine adsorbe olmasına atfedilebilir. Şekil 5.13e'de verilen CuONP'lerin ortalama boyut dağılımı, 50 nm ölçekli STEM görüntüsü (Şekil 5.13b) kullanılarak ImageJ (NIH, USA) yazılımı yardımıyla 5,0 ± 0,97 nm olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, CuONP'lerin sentez prosedürü için yararlanılan çalışmada (Chen ve diğ., 2012) sunulan CuONP'lerin boyutu ve morfolojisi ile uyumludur.



Şekil 5.13: CuONP'lerin 200 nm (a) ve 50 nm (b) ölçekli STEM görüntüsü 2 µm (c) ölçekli SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve ek olarak elementlerin yüzde bileşimi (d) ve STEM görüntüsüne karşılık gelen boyut dağılımları (e).

Sentezlenen CuONP'lerin yapısal analizi için sırasıyla UV-görünür bölge spektrofotometresi ve ATR-FTIR spektroskopisinden yararlanıldı. Sentezlenen CuONP'ler ultrasaf su içerisinde oldukça iyi bir dağılım sergilemekte ve şeffaf kahverengi bir çözelti oluşturmaktadır. Bu çözelti kullanılarak CuONP'lerin UV-görünür bölge spektrumu kaydedildi. Şekil 5.14a'da görüldüğü üzere, CuONP'lerin 280 nm'de karakteristik absorpsiyon piki elde edildi. Elde edilen bu sonuçlar CuONP'lerin optik olarak karakterize edildiği literatür çalışmalarıyla uyumludur (Chen ve diğ., 2012; He ve diğ., 2018). CuONP'ler ATR-FTIR spektroskopisiyle Şekil 5.14b görüldüğü gibi 400 – 4000 cm^{-1} aralığında analiz edilmiştir. 400 – 700 cm^{-1} aralığında

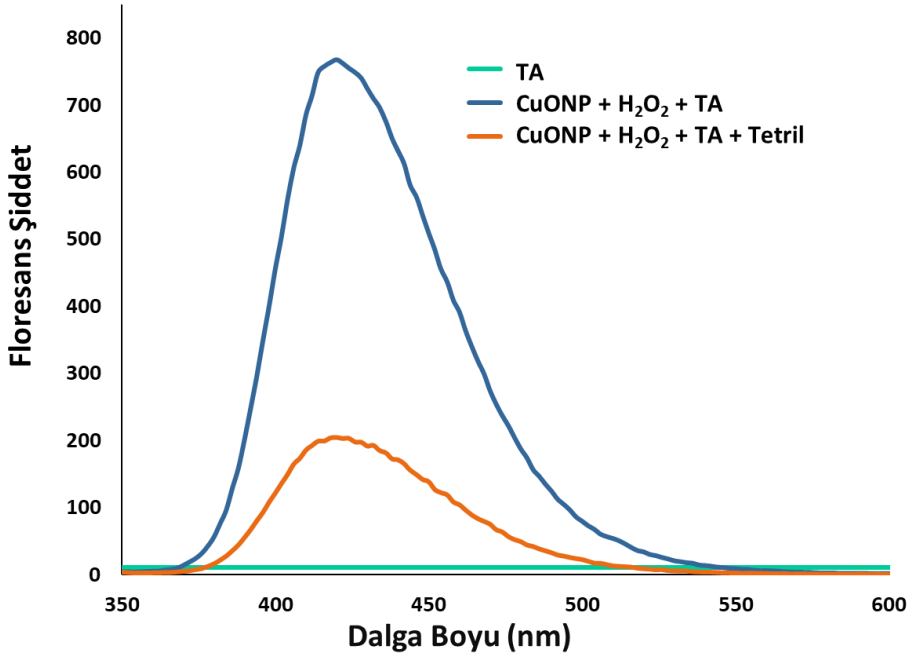
gözlemlenen pikler, metal oksit bağlarının titreşim frekanslarıyla ilişkilendirilir (Jayaprakash ve diğ., 2015). Bu spesifik dalga sayısı aralığı dikkatli bir şekilde incelendiğinde 675 cm^{-1} ve 565 nm titreşim bandlarında karakteristik pikler gözlenmektedir. Bu pikler Cu-O gerilme titreşimine atfedilebilir (Dubal ve diğ., 2013). Cu-O bağının varlığını CuONP'lerin başarıyla sentezlediğini göstermektedir. FTIR spektrumunda 3630 ile 2960 cm^{-1} aralığında yayvan seyreden bant (Şekil 5.14b), CuONP'lerin yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması nedeniyle kafeslerindeki nem emilimi sonucu absorbe edilen su moleküllerinin –OH gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1544 cm^{-1} ve 1394 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise, asetat matrisinde sentezlenen CuONP'lere bidentat ligand olarak bağlı olan karboksilat iyonunun C=O gerilme titreşimlerine atfedilir. Bu koordinasyon, karboksilat iyonunun CuONP'lerde bulunan Cu(II) iyonlarıyla bidentat bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir. 1544 cm^{-1}'deki tepe noktası yalnızca bidentat ürünün varlığını göstermekle kalmaz, aynı zamanda CuONP'lerin yüzeyindeki –OH grupları ile karboksilat iyonu arasında (–C=O)–O–Cu yapıyı oluşturan kovalent bağ oluşumunu da yansıtmaktadır (El-Trass ve diğ., 2012).



Şekil 5.14: Sulu sistemde dispers haldeki CuONP'lere ait UV-görünür bölge spektrumu ve ek olarak CuONP'lerin dispers çözeltisine ait viyal görüntüsü (a) ve ATR- FTIR spektrumu (b).

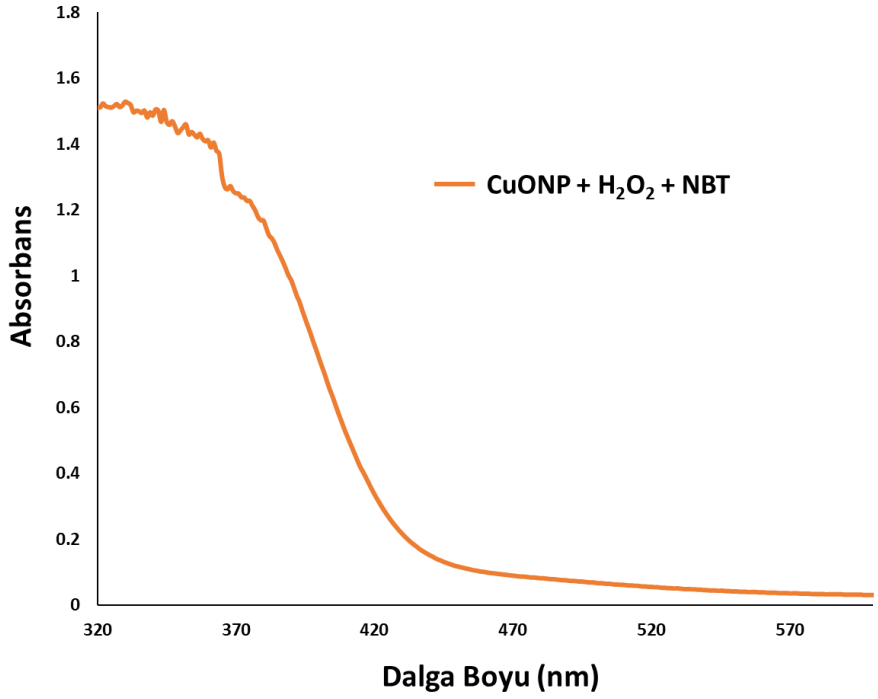
Fenton-benzeri bir reaksiyon sisteminde yüksek olasılıkla oluşması beklenen $^{\bullet}OH$ ve $O_2^{\bullet-}$ gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) varlığını ve bunların hedef analit varlığında harcandığını belirlemek, önerilen yöntemin mekanizmasının aydınlatılması açısından son derece önemlidir. Bu doğrultuda, basit ve güvenilir gösterge probları (TA ve NBT) kullanılarak bu türlerin varlığını belirlemek ve önerilen yöntemin mekanizmasına hizmet edip etmediğini anlamak için *Kısım 3.4.4.1* ve *Kısım 3.4.4.2*'de verilen testler yapıldı. İlk olarak, Fenton-benzeri reaksiyonda

yüksek olasılıkla oluşması beklenen birincil reaktif türdeki ˙OH'lerin varlığını belirlemek ve Tetril varlığında bu reaktif türlerin harcandığını ispatlamak amacıyla florojenik prob olan tereftalik asit (TA) kullanıldı. ˙OH probu olarak da tanımlanan TA, ortamda bulunan serbest ˙OH'ler ile reaksiyona girerek floresans aktif tür olan hidroksitereftalatik asit (TAOH) oluşturur (Ishibashi ve diğ., 2000). Şekil 5.15'te görüldüğü üzere, tek başına TA varlığında herhangi bir floresans sinyali gözlenmezken, CuONP – H_2O_2 – TA sistemde ise 420 nm dalga boyunda güçlü bir floresans sinyali elde edildi. Bu sinyal, CuONP'ler katalizliğinde H_2O_2'nın ayrışması sonucu oluşan reaktif türdeki ·OH'lerin TA ile reaksiyona girerek floresan ürün olan TAOH'ı oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum, CuONP – H_2O_2 sisteminde oluşan serbest ˙OH'lerini kanıtlar nitelikte olup bu da H_2O_2'nin ˙OH'lerine ayrışmasını katalizleyen CuONP'lerin peroksidaz benzeri katalitik aktivite sergilediğinin güçlü bir göstergesidir. Şekil 5.15'te görüldüğü gibi Tetril varlığında CuONP – H_2O_2 – TA sisteminden alınan floresans şiddetinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, TA varlığında TAOH'ı oluşturan ˙OH'lerinin Tetril'in bozunması sırasında harcandığını göstermektedir; bu da ˙OH'lerinin Tetril'in bozunmasında birincil olarak rol oynadığını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 5.15: Tek başına TA, TA-H_2O_2-CuONP ve Tetril varlığında TA-H_2O_2-CuONP sistemlerine ait floresans spektrumları {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1}, $[Tetril]_{son}$ = 2,5 mg L^{-1}, $[TA]_{başlangıç}$ = 5,0 mmol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60° C'de 40 dakika inkübasyon}.

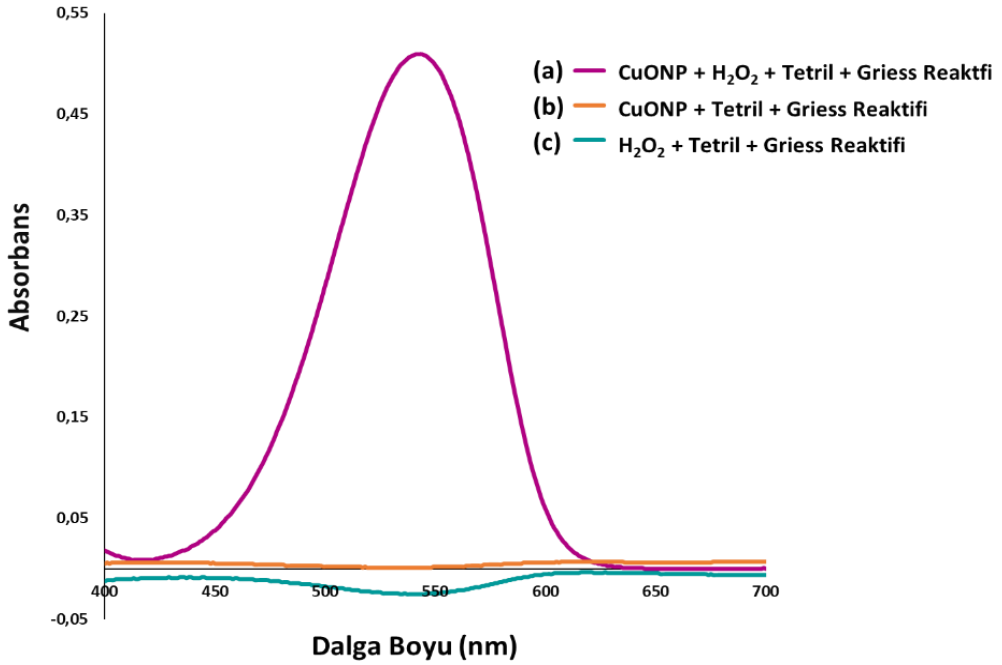
Peroksidaz benzeri katalitik aktivite sergileyen CuONP'ler ve H_2O_2 varlığında gerçekleştirilen Fenton-benzeri reaksiyonda oluşması muhtemel bir diğer reaktif oksijen türü $O_2^{-\bullet}$'lerinin varlığını ve bu reaktif türün önerilen yöntemin tayin mekanizmasına hizmet edip etmediğini belirlemek amacıyla spektrofotometrik olarak izlenebilen nitroblue tetrazolium (NBT) testi uygulanmıştır (Bielski ve diğ., 1980) (bkz. *Kısım 3.4.4.2*). Etanol ortamında soluk sarı renkli bir çözelti oluşturan kromojenik reaktif NBT, $O_2^{-\bullet}$'lerinin varlığında NBT'nin indirgenmiş formu olan ve yaklaşık olarak 560 nm dalga boyunda karakteristik bir absorbans sinyali veren mavi renkli formazan türüne dönüşmektedir (Bekdeşer ve diğ., 2011). Test edilen koşullar altında, CuONP – H_2O_2 – NBT sisteminde $O_2^{-\bullet}$'lerinin tespit edilmediği Şekil 5.16'da verilen spektrumda açıkça görülmektedir. Bu durum CuONP katalizli Fenton-benzeri reaksiyon sisteminde $O_2^{-\bullet}$'lerinin oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 5.16: CuONP – H_2O_2 – NBT sistemine ait görünür bölge spektrumu {Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1}, $[NBT]_{başlangıç}$= 300 µmol L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60°C'de 40 dakika inkübasyon}.

Yukarıda önerilen yöntemin mekanizmasını aydınlatmaya yönelik uygulanan TA ve NBT testlerinden elde edilen bulgular, Tetril'in bozunması için geliştirilen Fenton-benzeri sistemde potansiyel reaktif oksijen türlerinden esas olarak $^{\bullet}OH$'lerinin oluştuğunu ve Tetril'in bozunma sürecinde yalnızca bu reaktif türlerin doğrudan katkı sağladığını açıkça ortaya koymaktadır. Tüm bu sonuçlar, $^{\bullet}OH$'lerinin önerilen yöntemin mekanizmasının işleyişine aktif olarak hizmet ettiğini göstermektedir.

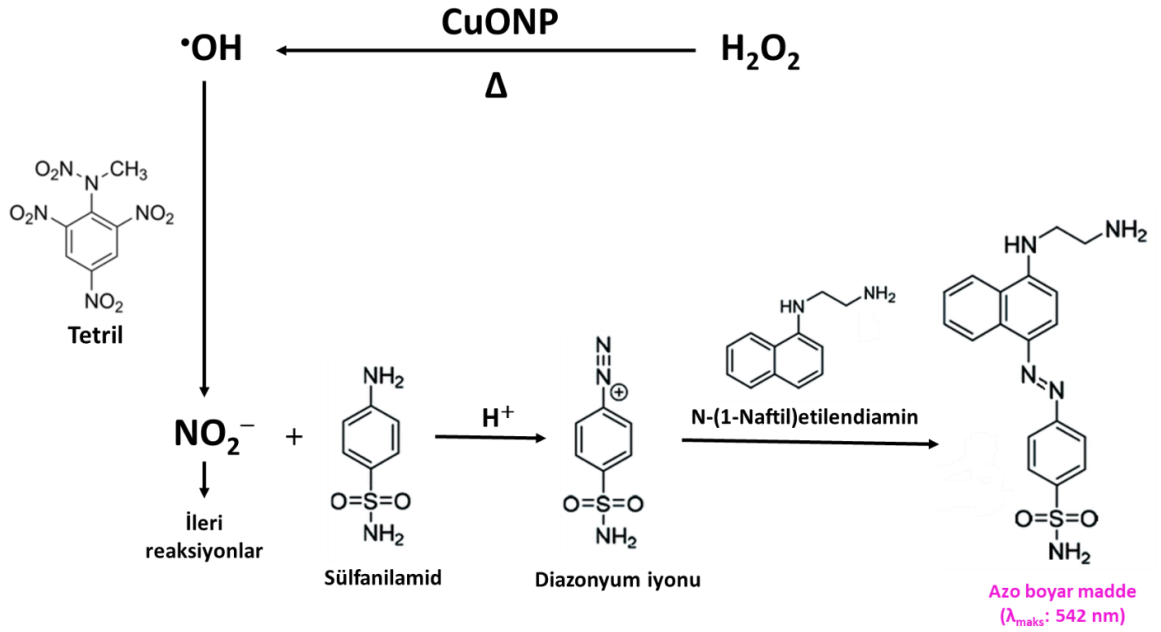
Tetril'in bozunmasına yönelik geliştirilen CuONP katalizli Fenton-benzeri reaksiyonun etkinliğini değerlendirmek ve bozunma mekanizmasını daha iyi anlamak amacıyla Tetril çözeltileri (2,5 mg L^{-1}, son kons.), sırasıyla CuONP ve H_2O_2, tek başına CuONP ve tek başına H_2O_2 varlığında aynı bozunma sürecine tabî tutuldu. Bozunma süreci sonrası oda sıcalıklığına gelen örneklere Griess reaktifi {sülfanilamid ve N-(1-Naftil)etilendiamin karışımının kuvvetli asidik çözeltisi} eklenerek her bir değişkene ait görünür bölge spektrumları elde edildi (Şekil 5.17). Griess reaktifi, nitrit seçici bir reaktif olup hem renk oluşumuna dayalı tayin çalışmalarında hem de mekanizma aydınlatılmasına (nitrit varlığının doğrulanmasına) yönelik ispat çalışmalarında yıllardan beri kullanılan güvenilir bir testtir (Griess, 1879). Önerilen yöntemde Griess reaktifi, Tetril'in bozunma ürünü nitrit varlığında belirgin bir renk değişikliği yaratması sonucu gözle algılamayı sağlaması ve reaktifin nitrite karşı yüksek derecede spesifik bir tepkime göstererek istenmeyen olası reaksiyonların önüne geçmesi nedeniyle tercih edildi. Şekil 5.17'de CuONP ve H_2O_2 varlığında gerçekleşen bozunma prosesi ile açığa çıkan bozunma ürünün Griess pozitif olduğu görülmüştür (a eğrisi). Bu durum, Tetril için belirlenen bozunma prosesinde birincil bozunma ürünü veya ürünleri arasında nitritin varlığını göstermektedir. Açığa çıkan nitritin Griess reaktifi ile reaksiyona girmesi sonucunda 542 nm'de maksimum absorbans veren pembe renkli azo boyar maddesi elde edildi. Şekil 5.17'de görüldüğü gibi Tetril'in tek başına CuONP ve tek başına H_2O_2 varlığında gerçekleşen bozunma prosesinde Griess reaktifi varlığında analitik bir sinyalin alınmaması, nitrit oluşumunun CuONP ve H_2O_2 varlığında Fenton-benzeri bir reaksiyon sonucu oluşan reaktif türdeki $^{\bullet}OH$'leri tarafından sağlandığını kanıtlar niteliğindedir. Sonuç olarak, Fenton-benzeri bir reaksiyonu sonucu oluşan reaktif türün varlığı, Tetril üzerinden nitrit oluşumunu doğrudan etkilemektedir.



Şekil 5.17: Tetril'in (a) CuONP ve H_2O_2 (b) tek başına CuONP ve (c) tek başına H_2O_2 varlığında bozunması sonrasında Griess reaktifinin uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (Deneysel koşullar: $[CuONP]_{başlangıç}$ = 1000 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_{başlangıç}$ = 0,5 mol L^{-1} $[Tetril]_{son}$ = 2,5 mg L^{-1}, pH 5,5 asetik asit–sodyum asetat tamp., 60 °C'de 40 dakika inkübasyon, $V_{Griess\ reaktifi}$ = 2,0 mL).

Yukarıda elde edilen bulgulardan yola çıkarak, peroksidaz benzeri katalitik aktivite sergileyen CuONP'ler katalizliğinde ve sıcaklıkla varlığında H_2O_2'nin ayrışması sonucu oluşan reaktif türdeki •OH'leri aracılığıyla Tetril'in bozunması ve bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünü nitritin diazolama (diazotization) reaktifi olarak sülfanilamid (SA) ile asidik ortamda bir diazonyum tuzu oluşturduktan sonra birleştirme maddesi (coupling agent) olarak N-(1-Naftil)etilendiamin (NED) ile bir azo boyar maddesi oluşturulmasına (Griess, 1879) kadar yürüyen olası reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 5.18'de görüldüğü gibidir. Tetril, aromatik halkadaki nitro (–NO_2) ve halka dışındaki nitramin (–N–NO_2) fonksiyonel grupları içermesi sebebiyle hem nitroaromatik hem de nitramin sınıfına ait bir patlayıcıdır (Shah ve Spain,1996). Aromatik halkaya bağlı güçlü elektron çekici özellikteki –NO_2 grupları aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak halkayı deaktivite ederken, halka dışındaki metil(nitro)amin (−NCH_3NO_2) grubu ise elektron verici olup aromatik halkanın elektron yoğunluğunu artırarak yapının rezonans kararlığını güçlendirir ve halkayı aktive eder (Liou ve diğ., 2003). Ancak −NCH_3NO_2 grubunun aromatik halkaya elektron vericiliği N–NO_2 grubunu elektronca fakir hâle getirerek bu bağın zayıflamasına neden olmaktadır (Shah ve Spain, 1996). Böylece, Tetril'in •OH'leri varlığında bozunma sürecinin ilk adımı olarak, nispeten daha kolay kopma eğiliminde olan ve nitriti serbest bırakan N–NO_2 bağ kırılmasının

etkin rol oynadığı düşünüldü. Bu öngörüyü desteklemek amacıyla Tetril'e ait fonksiyonel grupların bağ ayrışma enerjileri (Bond Dissociation Energy, BED) literatür kapsamında incelendi. Bu doğrultuda, Tan ve arkadaşları (Tan ve diğ., 2010) tarafından rapor edilen çalışma, yukarıda verilen teorik yaklaşıma destek sağlamada ve mekanizmayı anlamada oldukça yol gösterici olmuştur. Yazarlar çalışmada patlayıcıların X–NO_2 (X= C, N ve O) gruplarına ait BED değerlerini, kuantum kimyasını esas alan çeşitli yöntemler kullanılarak hesaplamış ve Tetril'in N–NO_2 grubuna ait BED değerini 134,6 kJ mol^{-1} olarak bildirmişlerdir. Öte yandan, çalışmada Tetril türevi olan nitroaromatik patlayıcıların C–NO_2 gruplarının BED değerlerinin yaklaşık olarak 260 – 278 kJ mol^{-1} arasında değiştiği rapor edilmiştir (Tan ve diğ., 2010). Bu sonuçlar, Tetril'in nitramin kısmını oluşturan N–NO_2 bağının, C–NO_2 bağına göre oldukça zayıf olduğunu açıkça göstermektedir. Sonuç olarak, Tetril'den nitrit salımı ile ilgili yukarıda verilen teorik yaklaşımlar, belirlenen deneysel koşullar altında gerçekleştirilen Fenton-benzeri reaksiyonda oluşan reaktif türdeki •OH'lerin, Tetril'in fonksiyonel gruplarına seçici olmayan bir şekilde atak yapması sonucu bozunmanın ilk adımı olarak radikal saldırısına karşı daha duyarlı olan N–NO_2 bağın kopmasına ve birincil bozunma ürünü nitritin salınmasına yol açtığı fikrini desteklemektedir. Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile bozunması sonucu açığa çıkan nitritin Griess reaktifi ile oluşturduğu azo boyar madde sayesinde, Tetril'in dolaylı olarak hem gözle ve hem de UV-görünür bölge spektrofotometre aracılığıyla algılanabilmesi sağlandı (bkz. *Kısım 4.2.2.1*).

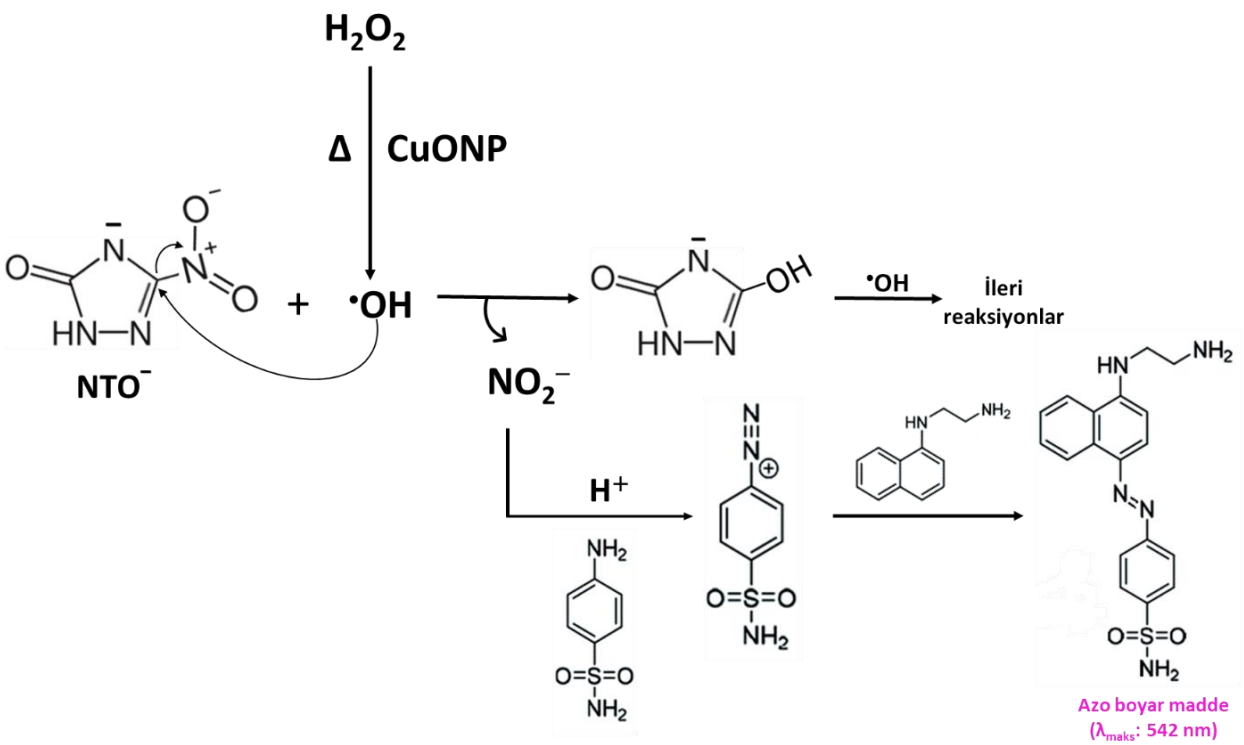


Şekil 5.18: Tetril tayini için önerilen CuONP'ler ve sıcaklık katalizliğinde bozunma işlemine ve nitrit-seçimli Griess reaksiyonuna ait olası reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterimi.

Tetril tayini için önerilen yöntemin analitik performans parametreleri, *Kısım 4.2.2.1*'de elde edilen spektral verilerin değerlendirilmesiyle belirlendi. Önerilen yöntemin değişen konsantrasyonlarda Tetril çözeltilerine uygulanması sonucu sistemin 0,5 – 6,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında Tetril'e doğrusal yanıt verdiği gözlendi (bkz. Şekil 4.16). 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri ile Tetril'in son konsantrasyon değerleri kullanılarak kalibrasyon doğru denklemi ($A_{542nm} = 0{,}171\ C_{\text{Tetril}} + 0{,}0384\ , r = 0{,}9985$) oluşturuldu (bkz. Eşitlik 4.3). Tetril tayini için önerilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 25,0 μg L^{-1} ve 83,0 μg L^{-1} olup gün içi ve günler arası % RSD değeri ise sırasıyla 0,37 ve 0,76'dir. Elde edilen bu analitik değerler, önerilen yöntemin hassasiyet düzeyinin oldukça tatmin edici olduğunu ve önerilen yönteme ait spektroskopik ölçümlerin güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Önerilen yöntemin seçicilik düzeyinin belirlenmesini amaçlayan çalışmalarda, NTO'nun beklenmedik bir şekilde pozitif hata ile girişim göstermesi, yöntemin temsili analite (burada Tetril) ek olarak NTO'nun tayinine de izin verebileceğini düşündürdü. Bu amaçla, önerilen yöntemin değişen konsantrasyonlarda NTO çözeltilerine uygulanması sonucu sistemin 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO'ya doğrusal yanıt verdiği gözlendi (bkz. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18). Bu durum, NTO'nun önerilen Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile bozunması sırasında yan ürün olarak nitritin açığa çıktığını göstermektedir. NTO'nun Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile bozunma mekanizmasının şekillenmesinde, Le Campion ve arkadaşları (1998) tarafından bildirilen çalışma önemli ölçüde ışık tutmuştur (Le Campion ve diğ., 1998) Yazarlar, nötr formdaki NTO'nun TiO_2'nin sulu süspansiyonunda fotokatalitik bozunmasını Fe(II) kaynaklı Fenton oksidasyonu ile karşılaştırmışlar ve Fenton oksidasyon prosesinde üretilen reaktif türdeki $^{\bullet}OH$'leri tarafından NTO'nun bozunma mekanizmasını önermişlerdir (Le Campion ve diğ., 1998). Yazarlar tarafından önerilen bu bozunma mekanizması temel alınarak, anyonik formdaki NTO'nun CuONP'ler katalizliğinde Fenton benzeri oksidasyon ile bozunmasına yönelik reaksiyon süreci ve bozunma yan ürünü nitritin Griess reaktifi {sülfanilamid ve N-(1-Naftil)etilendiamin karışımının kuvvetli asidik çözeltisi} ile reaksiyona girmesi sonucunda pembe renkli azo boyar maddenin oluşmasına ilişkin olası reaksiyon mekanizması Şekil 5.19'da görüldüğü gibidir. Önerilen yöntemin çalışma pH'sında (pH 5,5) anyonik karakterde olan NTO'nun (NTO için pKa: 3,76) $^{\bullet}OH$'leri tarafından bozunma reaksiyonunun senaryosunun, NTO'nun nötr formu ile benzer olduğu bildirilmiştir (Wang ve Shukla, 2021). Şekilde 5.19'da görüldüğü üzere CuONP'ler ve sıcaklık katalizliğinde H_2O_2'nin

ayrışması sonucu oluşan reaktif türdeki ˙OH'lerinin, anyonik formdaki NTO molekülünün triazol halkasındaki nitro ikameli C3 karbon atomuna atak yaparak halkaya katılmasıyla eş zamanlı olarak nitrit eliminasyonu gerçekleşmektedir. Bozunma yan ürünü olarak açığa çıkan nitritin Griess reaktifi ile oluşturduğu azo boyar madde sayesinde, NTO'nun da dolaylı olarak hem gözle ve hem de UV-görünür bölge spektrofotometre aracılığıyla algılanabilmesi sağlandı (bkz. *Kısım 4.2.2.2*).



Şekil 5.19: NTO'nun Fenton-benzeri bir reaksiyon ile bozunmasında birincil olarak meydana gelen nitrit eliminasyonuna (Le Campion ve diğ., 1999) ve açığa çıkan nitritin Griess reaktifi varlığındaki olası reaksiyon mekanizmasına ait şematik gösterimi.

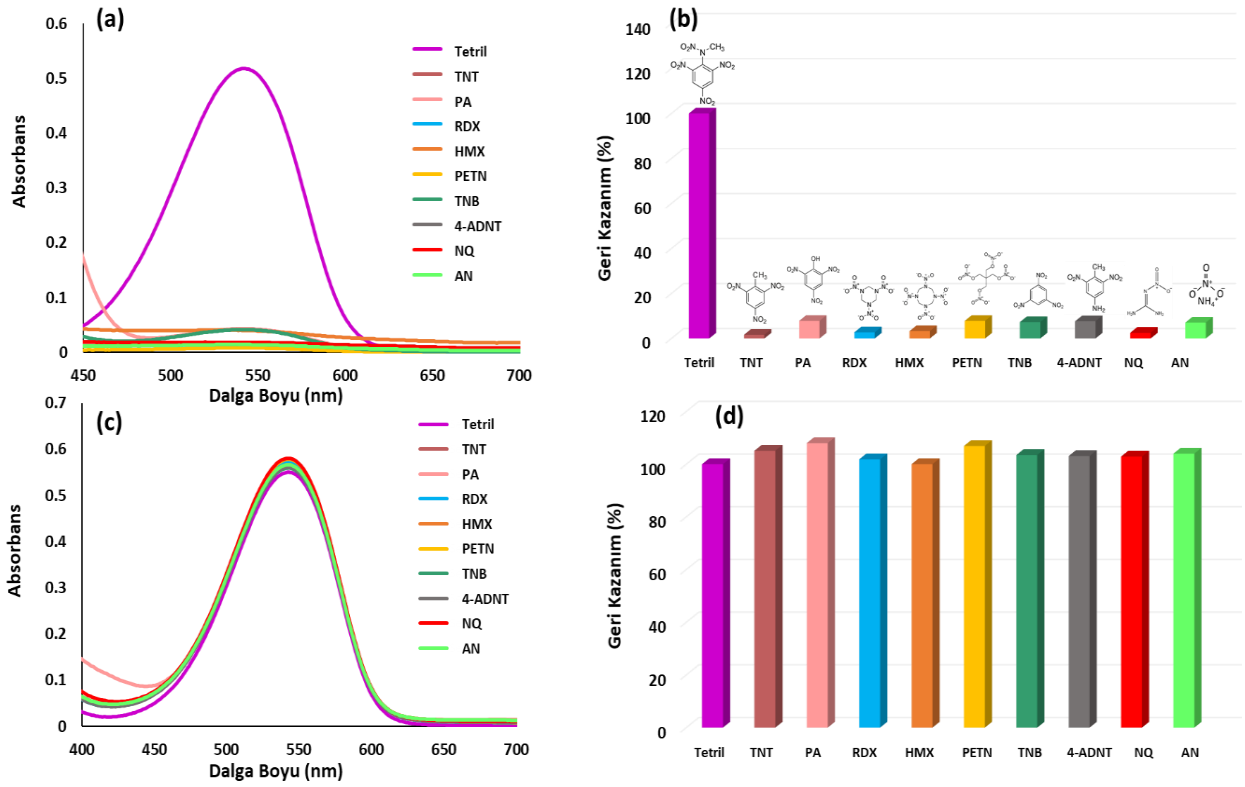
Tetril ve NTO'nun doğrudan bir arada olduğu bir patlayıcı karışımı veya mühimmat örneği bulunmamaktadır. Ancak her iki patlayıcı bileşiğin TNT ile belirli oranlarda bir arada olduğu mühimmat örnekleri (örneğin; TNT ve Tetril karışımı olan Tetritol, TNT ve NTO karışımı olan TNTO mühimmatları gibi) mevcuttur. Bu sebeple bileşimlerinden birinin TNT olduğu patlayıcı karışımlarında Tetril ve NTO dolaylı olarak bir arada bulunabilmesi söz konusu olabilir. Bu durumda, Tetril ve NTO için bağımsız analitik sinyal elde etmek amacıyla bu patlayıcıların etkili bir şekilde ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla, *Kısım 3.4.6*'da bahsedildiği şekilde Tetril ve NTO'nun sudaki çözünürlüğünden yararlanılarak çözünürlük farkı esaslı bir ayrım yöntemi önerildi. Bu yaklaşımda kritik nokta, bileşenlerin farklı çözünürlük özelliklerine sahip olduğu

bir çözücünün seçilmesidir. Bu bağlamda NTO'nun sudaki yüksek çözünürlüğünün (16,6 g L^{-1} / 25 °C'de) (Yinon,1999) yanında Tetril'in oldukça sınırlı çözünürlüğe (0,008 g L^{-1} / 25 °C'de) (Halasz ve diğ., 2018) sahip olması göz önünde bulundurulduğunda, su bu ayırma yaklaşımı için uygun bir çözücü görevi görür. Böylelikle, Tetril ve NTO'nun sudaki çözünürlük farklılıklarından yararlanılarak her iki patlayıcı bileşenin bağımsız olarak ayrılması sağlandı ve bu durum Tetril yanında NTO'nun önerilen yönteme pozitif girişim etkisini ortadan kaldırdı. Çözünürlük farkı ile ayrılması sağlanan Tetril ve NTO çözeltilerine önerilen yöntemin uygulanması sonucu elde edilen geri kazanım değerleri sırasıyla %98,3 ve %97,9'idi (bkz. Tablo 4.6).

Önerilen yöntemin seçicilik düzeyinin belirlemesi için Tetril varlığında ve yokluğunda diğer patlayıcı bileşiklerin (TNT, RDX, HMX, PA, PETN, TNB, 4-ADNT, NTO, NQ ve NH_4NO_3) yöntem üzerindeki potansiyel etkileri incelendi. Bu amaçla, Tetril ($[Tetril]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}) varlığında 1- ve 10-kat (TNT için 1-, 10- ve 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde sentetik olarak hazırlanan patlayıcı karışımlarına önerilen yöntem uygulandıktan sonra patlayıcı karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri yüzde (%) cinsinden hesaplandı (bkz. Tablo 4.7). Tablo 4.7'da elde edilen verilere göre, Tetril ve patlayıcı türleri içeren ikili karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri %100,7 – 107,0 aralığındadır. Şekil 5.20'de görüldüğü gibi Tetril yokluğunda ve varlığında 10-kat (TNT için 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde patlayıcı türlere önerilen CuONP esaslı bozunma işlemi ve ardından Griess yönteminin uygulanması sonucu elde edilen görünür bölge spektrumları ve bu spektral verilerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen % geri kazanım değerleri, Tetril sonuçları ile karşılaştırıldı. Burada, önerilen yöntemin Tetril dışındaki diğer patlayıcı türlere anlamlı bir yanıt vermediği açıkça görülmektedir (Şekil 5.20). Literatürde patlayıcıların Fenton veya Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri aracılığıyla bozunmasına yönelik çalışmalar mevcuttur (Liou ve diğ., 2003; Matta ve diğ., 2007; Liu ve Zheng, 2007). Literatür araştırmaları ağırlıklı olarak, nitroaromatik ve nitramin fonksiyonel gruplarını içeren Tetril'in bileşeni olduğu Tetritol (ağırlıkça %70 Tetril ve %30 TNT) ile PTX-1 (ağırlıkça %50 Tetril, %20 TNT ve %30 RDX) mühimmat formülasyonlarının bünyesinde yer alan TNT ve RDX'in, Fenton veya Fenton-benzeri proseslerde olası bozunma mekanizmalarına yönelik yapıldı. Literatürde TNT'nin Fenton oksidasyonu yoluyla bozunmasına ilişkin farklı mekanizma senaryoları bildirilmiştir (Liou ve diğ., 2003; Li ve diğ., 1997; Matta ve diğ., 2007). Bunlardan biri olan Li ve arkadaşları (1997), TNT'nin metil grubunun oksidasyonu ve dekarboksilasyonu üzerinden yürüyen iki

yönlü mekanizma üzerinden son bozunma ürünlerinin NO_3^-, CO_2 ve H_2O olduğunu bildirmişlerdir (Li ve diğ., 1997). Matta ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada ise TNT'nin oksidatif bozunmasının, $^{\bullet}OH$'lerinin metil ($-CH_3$) grubu ikameli C1 karbon atomuna atak yaparak halkaya katılması sonrasında bozunma sürecinin iki farklı yoldan ilerlediği rapor edilmiştir. İlk yol hidroksillenmiş iki yapının bir araya gelerek dimerleşmesini, ikinci yol ise halka açılmasını tetikleyen epoksit oluşumu ve sonrasında halka hidroksillenmesinin devam ettiği ara ürünlerin oluşumunu içerir. Her iki bozunma mekanizmasının son ürünleri olarak oksalik asit ($H_2C_2O_4$), formik asit (HCOOH) ve NO_3^-'nin açığa çıktığı bildirilmiştir (Matta ve diğ., 2007). Sonuç olarak, TNT'nin Fenton esaslı oksidatif bozunma mekanizmasını farklı mekanizmalarla öneren her iki çalışmada da bozunma ürünü olarak nitritin oluşmadığı aşikârdır. Benzer şekilde TNT dışında diğer nitroaromatik sınıfı diğer enerjetik materyallerin (PA, TNB, 4-ADNT) de sisteme yanıt vermediği Şekil 5.20'de açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar, nitroaromatik nitramin yapısındaki Tetril'in Fenton-benzeri oksidasyonu sonucu açığa çıkan bozunma ürünü nitritin, halka dışındaki $N–NO_2$ bağının kırılmasından ileri geldiği fikrini desteklemektedir. Bu durum, yapısında çoklu $N–NO_2$ fonksiyonel gruplarını barındıran heterosiklik nitramin sınıfını temsil eden RDX'in önerilen yönteme nasıl yanıt vereceğini düşündürdü. Elde edilen deneysel bulgular (bkz. Tablo 4.7) nitritin, RDX'in önerilen oksidasyon prosesi sırasında bozunma ürünü olarak salınmadığını ortaya koymuştur. Bu durumu desteklemek için yapılan teorik araştırmalarda Dai-Lam ve arkadaşlarının (Dai-Lam ve diğ., 2014) bildirdiği çalışma oldukça yol gösterici olmuştur. Çalışmada nitramin sınıfı enerjetik materyallerden Tetril ve RDX'in ileri oksidasyon prosesleri (elektro-oksidasyonu ve Fenton oksidasyonu) kullanılarak bozunma verimleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, RDX bozunmasının Tetril'e kıyasla daha az verimle gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Yazarlar, bozunma verimliliğindeki bu farklığın sırasıyla heterosiklik nitramin ve nitroaromatik nitramin molekülüne sahip olan RDX ve Tetril'in moleküler yapılarındaki farklılıktan kaynakladığını; yani RDX'in Tetril'e kıyasla elektronca fakir bir yapıya sahip olmasının onu olası oksidatif ataklara karşı daha dirençli hâle getirdiğini ve sonuç olarak aynı koşullar altında RDX'in Tetril'e kıyasla daha az verimle bozunduğunu belirtmişlerdir (Dai-Lam ve diğ., 2014). Bu çalışmayı destekleyeceği düşünülerek, RDX'in $N–NO_2$ grubuna ait BED değerleri araştırıldı ve bu değerin yaklaşık olarak 200,8 kJ mol^{-1} olduğu ve oksidasyon proseslerinde birincil ayrışmanın bu enerji seviyesine sahip $N–NO_2$ bağın kırılması ile gerçekleştiği görüldü. (Liu ve Zheng, 2007). Bu değer, Tetril'in $N–NO_2$ bağına ait 134,6 kJ mol^{-1}'luk BED değeri (Tan ve diğ., 2010) ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir enerji bariyerine karşılık gelmektedir; bu

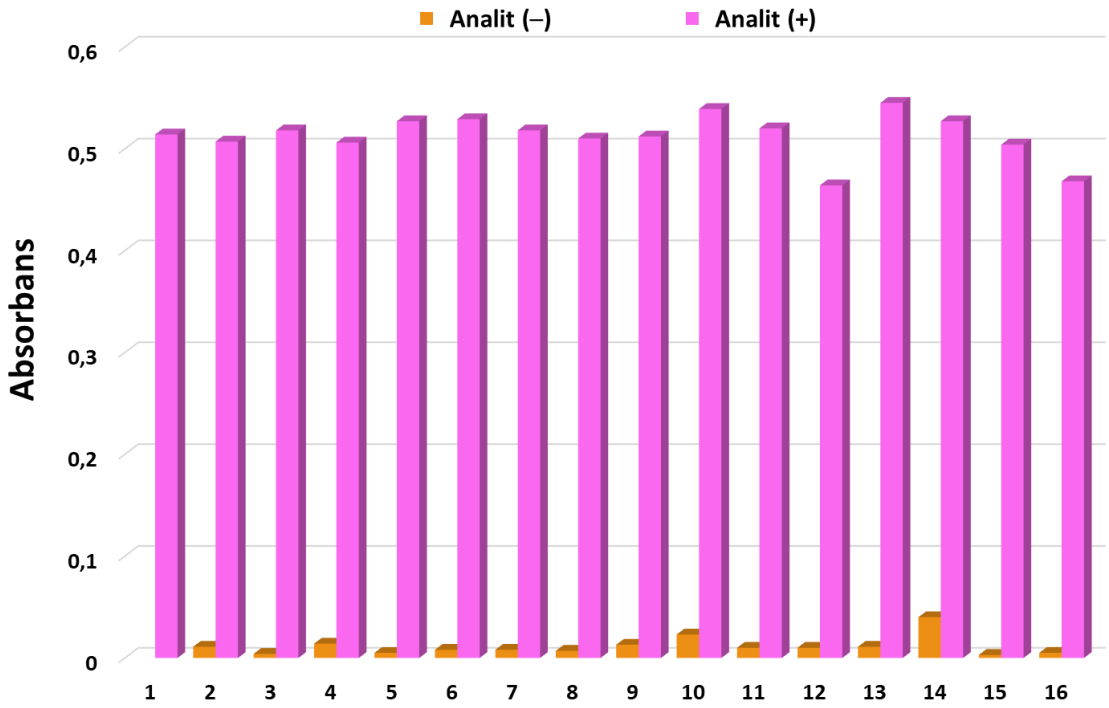
olgu olası bir bozunma reaksiyonunda Tetril'e ait N–NO_2 bağın kırılmasının termodinamik olarak daha elverişli olduğunu göstermektedir. RDX'in CuONP'lerin katalizliğindeki Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile bozunmasına ilişkin yapılan denemelerde bu bileşiğin bozunma ürünü olarak nitrit üretmediği aşikârdır. Bu durum, önerilen bozunma prosesinin, RDX'in N–NO_2 bağının BED bariyerini aşması için gereken enerji eşiğine ulaşamamasına bağlanabilir. Şekil 5.20'de, farklı sınıflardan patlayıcı materyallerin (nitroaromatik, nitramin, nitrat esterleri ve inorganik patlayıcılar) önerilen bozunma prosesi ile bozunması sonucu oluşan olası bozunma ürünlerinin, önerilen yöntemin tayin mekanizmasına hizmet etmediği (yani nitrit doğurucu mahiyette bir girişim yapmadığı) açıkça görülmektedir. Bu da önerilen yöntem ile Tetril'in söz konusu patlayıcılar (özellikle TNT ve RDX) yanında yüksek seçicilikle tayin edilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 5.20: Önerilen yöntemin sırasıyla Tetril'e ve diğer patlayıcı türlerine (TNT, PA, RDX, HMX, PETN, TNB, 4-ADNT, NQ ve AN) ve bunların Tetril ile farklı kütle oranlarındaki karışımlarına (c,d) uygulanması sonucu elde edilen UV-görünür bölge spektrumları (a,c) ve alınan her bir sinyale karşılık hesaplanan % geri kazanım değerlerine ait bar diyagramları (b,d) $[Tetril]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[TNT]_{son}$: 125 mg L^{-1}, [diğer patlayıcı türler]$_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}.

Önerilen yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek için çevresel sistemlerde sıklıkla karşılaştığımız belirli iyonların (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe(II), Fe(III), Al^{3+}, Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-} ve SO_4^{2-}) ve enerjetik malzemelerin taşınması sırasında kullanılan kamuflaj malzemelerinin

(asetilsalisilik asit (aspirin), aspartam, ev deterjanı, D-(+)-glukoz ve parasetamol) önerilen yöntem üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak Tetril yanında kütlece 1-, 10- ve 100-kat (Al^{3+} ve CO_3^{2-} için 1-, 10- ve 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlanan iyonik türleri içeren sentetik karışım çözeltilerine önerilen yöntem bilindiği şekilde uygulandı (bkz. *Kısım 3.3.3*). Tablo 4.9'da elde edilen verilere göre, Tetril ve iyonik türleri bir arada içeren ikili karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri %95,7 – 110,7 aralığındadır. Burada özellikle Fe(II) iyonlarının H_2O_2 varlığında klasik Fenton reaksiyonu gereği $^{\bullet}OH$'leri üreterek önerilen yöntemi pozitif hata yönünde etkilemesi bekleniyordu. Ancak elde edilen sonuçlar farklı konsantrasyondaki Fe(II) iyonlarının sisteme herhangi bir girişim yapmadığını göstermektedir. Bu durum önerilen yöntemin çalışma pH'sının (pH 5,5), geleneksel Fenton reaksiyonunun etkinliği için ideal olan pH aralığının (pH 2,0 – 4,0) dışında olmasına bağlı olarak $^{\bullet}OH$'leri üretiminin sınırlı olmasına atfedilebilir. Bu bulgular, önerilen yöntem için ideal katalizörün belirlenmesi aşamasında bünyesinde Fe(II) ve Fe(III) iyonları barındıran Fe_3O_4NP'ler kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde elde edilen sonuçlar ile oldukça uyumludur. Patlayıcı maddelerle benzer fiziksel özelliklere sahip olup taşınmaları sırasında kamuflaj olarak kullanılan asetilsalisilik asit (aspirin), aspartam, ev deterjanı, D-(+)-glukoz ve parasetamolün önerilen yönteme girişim etkileri Tetril yanında kütlece 1- ve 10-kat konsantrasyonlarda olacak şekilde incelendi. Tablo 4.10'da elde edilen verilere göre, Tetril ve kamuflaj maddeleri içeren ikili karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri %90,6 – 107,5 aralığındadır. Tetril varlığında ve yokluğunda iyonik türlerin ve kamuflaj malzemelerin girişim etkilerini 542 nm dalga boyundaki absorbans değerleri kullanılarak karşılaştırmalı bir görünümle sunan bar diyagramı, Şekil 5.21'de gösterilmektedir. Girişim yapma potansiyeline sahip bu maddelerin önerilen yöntem üzerinde kayda değer herhangi bir etkisinin olmaması, önerilen yöntemin oldukça sağlam (robust) olduğunu ve karmaşık matrislere güvenilir bir şekilde uygulanabileceğini ortaya koyar.



Şekil 5.21: Önerilen yöntemin Tetril'e (1), iyonik türlere {Na^+ (2), Ca^{2+} (3), Mg^{2+} (4), Fe(II) (5), Fe(III) (6), Al^{3+} (7) Cl^- (8), NO_3^- (9), CO_3^{2-} (10) ve SO_4^{2-} (11)} ve kamuflaj malzemelere { asetilsalisilik asit (12), aspartam (13) ev deterjanı (14), D(+)-glukoz (15) ve parasetamol (16)} ve bunların Tetril ile farklı kütle oranlarında karışımlarına uygulanması sonucu elde edilen absorbans değerlerine ait bar diyagramı $[Tetril]_{son}$: 2,5 mg L^{-1}, $[iyonik\ türler]_{son}$: 250,0 mg L^{-1} ($[Al^{3+}]_{son}$ ve $[CO_3^{2-}]_{son}$: 125 mg L^{-1}) ve $[kamuflaj\ malz.]_{son}$: 25,0 mg L^{-1}}.

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve güvenirliğini değerlendirmek amacıyla *Kısım 3.4.10*'da anlatıldığı gibi sırasıyla Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ile sentetik olarak kirletilmiş sertifikalı referans toprak örnekleri (CLNSOIL-1) kullanılarak gerçek örnek analizi yapıldı. Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ile kirletilmiş toprak örnekleri kurutulduktan sonra kurutulmuş toprak örneklerinden Tetril ekstraksiyonu etanol yardımıyla başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Öte yandan Tetril-NTO ikili karışımının etanol ile ekstraksiyonunda, NTO'nun oldukça düşük bir verimle çözelti fazına ekstrakte olduğu görüldü. Bu durum, çevresel ortamlarda NTO'nun anyonik formunun {NTO için pKa: 3,76 (Nandi ve diğ., 2013)} baskın olması sebebiyle toprakta pozitif yüklü mineraller veya türler ile bir takım fiziksel/kimyasal etkileşimlere elverişli olmasına bağlanabilir. NTO'nun toprak örneğine adsorbe olması, Tetril-NTO ikili karışımdaki türlerin herhangi bir ön işlem gerektirmeden bağımsız bir şekilde kendiliğinden ayrılması açısından avantaj sağlamıştır. Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO kirletilmiş sertifikalı referans toprak örneklerinden Tetril ekstraksiyonu sağlandıktan sonra toprağa adsorbe olmuş NTO'nun yüksek verimle ekstraksiyonu için toprak süspansiyonu 0,5 mol L^{-1} HCl ile muamele edildi. Böylelikle toprak süspansiyonu, NTO'nun nötral formunun egemen olduğu pH

değerlerine (pH ≤ 3,5) çekilerek ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. NTO'nun asidik ekstrakt çözeltisi 0,10 mol L^{-1} NaOH kullanılarak nötralize edildi. Sırasıyla Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ile kirletilmiş toprak örneklerinden başarılı bir şekilde ekstrakte edilen Tetril ve NTO çözeltilerine uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra önerilen yöntem (bkz. *Kısım 3.4.3*) uygulandı. Elde edilen spektral veriler değerlendirildiğinde toprak örneklerinden Tetril ve NTO'nun geri kazanım değerleri %96,3 – 97,8 aralığındadır (bkz. Tablo 4.11).

Önerilen yöntemin doğruluğunu ve kesinliğini değerlendirmek için aynı koşullarda ve aynı konsantrasyonlarda 5 farklı Tetril ile kirletilmiş toprak örneklerine sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak iki popülasyonun ortalama ve varyans değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Student's *t*- ve *F*-testleri ile istatistiksel olarak karşılaştırılıp değerlendirildiğinde, %95 güven düzeyinde Tetril ile kirlemiş toprak örnekleri için önerilen yöntem ile referans yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü (bkz. Tablo 4.12)

Tablo 5.2: Önerilen yöntemin tayin prensibinin ve tespit sınırının (LOD) Tetril tayini için bildirilen kolorimetrik yöntemlerle karşılaştırılması**.**

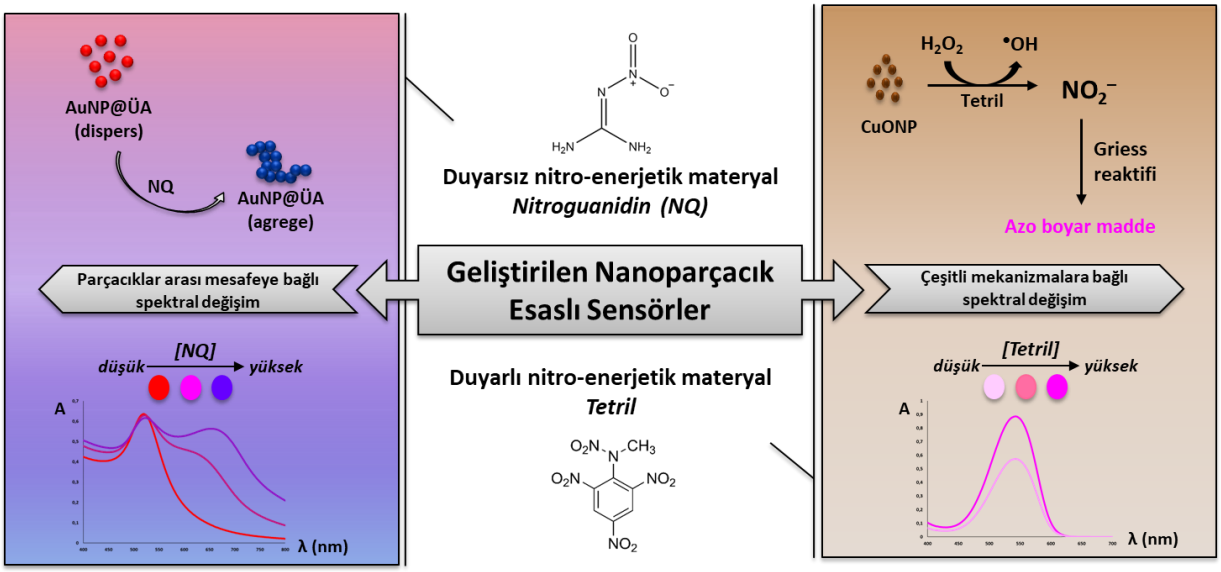
Hedef analit(ler)	Sensör materyali	Tayin prensibi	LOD	Ref.
TNT/Tetril	DCHA/ PVC	Sensörün aktif bileşenini oluşturan DCHA'nın TNT ile mor (λ_{maks} = 530 nm) Tetril ile turuncu (λ_{maks} = 460 nm) renkli yük-transfer komplekslerini oluşturması	TNT: 3,0 mg L^{-1} Tetril: 3,8 mg L^{-1}	Erçağ ve diğ., 2009
Tetril	Skuarain boyar (squaraine dye) madde	Silika NP'ler yüzeyinde bulunan amin grupları ile Tetril'in $-NO_2$ grupları arasında yük-transfer kompleksleri oluşumunun, NP'ler yüzeyindeki tiyol grupları ile skuarain boya arasındaki reaksiyonu engelleyerek mavi (λ_{maks} = 642 nm) renkli boyanın ağarmasını engellenmesi	–	Salinas ve diğ., 2011
TNT/Tetril	DACH ve TGA modifiye AuNP'ler	AuNP'lerin yüzeydeki DACH'nin serbest amin ($-NH_2$) grubu ile TNT ve Tetril'in $-NO_2$ grupları arasında Meisenheimer tipi yük-transfer komplekslerinin oluşumu sonucu AuNP'ler arası mesafenin azalmasına bağlı olarak sensörde meydana gelen plazmonik kayma	TNT: 1,76 pmol L^{-1} Tetril: 1,74 pmol L^{-1}	Ular ve diğ., 2018
TNT/Tetril	CTAB-DDTC modifiye AuNP'ler	AuNP'lerin yüzeydeki DDTC'in TNT ile mor (λ_{maks} = 534 nm) ve Tetril ile turuncu (λ_{maks} = 458 nm) renkli Meisenheimer tipi yük-transfer komplekslerinin oluşumu sonucu nanosensörün SPR absorpsiyon bandında batokromik kayma	TNT: 35,2 µmol L^{-1} Tetril: 2,78 µmol L^{-1}	Özcan ve diğ., 2019
TNT/Tetril	EDA bağlı MNP'ler	MNP'ler yüzeyindeki EDA'nın serbest $-NH_2$ grubu ile TNT ve Tetril'in $-NO_2$ grupları arasında Meisenheimer tipi yük-transfer komplekslerinin oluşumu (λ_{maks} = 512 nm)	TNT: 0,25 mg L^{-1} Tetril: 0,1 mg L^{-1}	Yardımcı ve diğ., 2021
		EDA fonsiyonellendirilmiş MNP'ler ve H_2O_2 varlığında üretilen ˙OH'lerin, TMB'yi okside (oks.TMB) etmesi sonucu oluşan mavi (λ_{maks} = 650 nm) renkli diimin yük-transfer kompleksinin (oks.TMB-TMB) TNT ve Tetril varlığında engellenmesi	TNT: 0,95 mg L^{-1} Tetril: 1,75 mg L^{-1}	
TNT/Tetril	Thiram modifiye AuNP'ler	AuNP'ler yüzeyindeki thiramın tersiyer-amin grupları ile TNT ve Tetril'in $-NO_2$ grupları arasında yük-transfer komplekslerinin oluşumu sonucu AuNP'lerin agregasyona bağlı olarak sensörde meydana gelen plazmonik kayma	TNT: 5,0 µg L^{-1} Tetril: 5,0 µg L^{-1}	Demircioğlu ve diğ., 2022
Tetril	CuONP/H_2O_2/ Griess	CuONP esaslı Fenton-benzeri oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşan bozunma ürünü nitritin Griess reaktifi ile pembe (λ_{maks} = 542 nm) renkli azo boyar madde oluşturması	Tetril: 25,0 µg L^{-1}	Bu çalışma

DCHA: disikloheksilamin; PVC: polivinilklorür; DACH: diaminosiklohekzan; TGA: tiyoglikolik asit; CTAB: setiltrimetilamonyum bromür; DDTC: dietilditiyokarbamat; EDA: etilendiamin; TMB: 3,3',5,5'-tetrametilbenzidin; 4-ATP: 4-aminotiyofenol; NED: N-(1-Naftil)etilendiamin; tiram: tetrametiltiuram disülfür; MNP: manyetit nanoparçacıkları.

Tablo 5.3'te özetlenen kolorimetrik esaslı çalışmaların tayin prensibi Meisenheimer tipi yük-transfer kompleksi oluşumu üzerinden yürütülmüş olup bu kolorimetrik yaklaşımlarla hem TNT hem de Tetril'in tayini gerçekleştirilmiştir. TNT yanında Tetril'e de pozitif analitik sinyal veren kolorimetrik yöntemlerle karşılaştırıldığında önerilen yöntemin Tetril tayini için benzersiz bir mekanizma sunması ve özellikle TNT'nin yan yana bulunabileceği muhtemel formülasyonlarda Tetril'in TNT yanında seçimli olarak ayrılması ve/veya tayin edilmesi açısından literatürdeki önemli bir boşluğu dolduracak nitelikte olması dikkate değerdir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Geleceğin mühimmat sistemlerinin tasarımında, patlayıcıların patlama performansı ile ulusal güvenlik etkilerinin dengelenmesi ilkesi benimsenmektedir. Bu durum, patlama performansının yüksek olduğu geleneksel nitro-enerjetik materyallerin taşıma ve depolama sırasında güvenliğini artırmak amacıyla duyarsız enerjetik materyallerin entegre edildiği yeni mühimmat formülasyonlarının geliştirilmesine yönelik stratejik talebin giderek artmasına sebep olmuştur; bu da patlayıcıların yerinde, hızlı ve etkin bir şekilde tespit edilmesine yönelik yeni yaklaşımların geliştirilmesine olan ihtiyacı artırmıştır. Bu doğrultuda tez kapsamında çalışılan enerjetik maddeler duyarsız patlayıcı sınıfından NQ ve duyarlı nitroaromatik patlayıcı sınıfından Tetril ile sınırlandırılmış olup tayin mekanizmaları "*parçacıklar arası mesafeye*" ve "*çeşitli mekanizmalara*" bağlı olarak gelişen spektral değişim esasına dayalı iki farklı çalışma sırasıyla AuNP'ler kullanılarak duyarsız nitro-enerjetik NQ ve CuONP'ler kullanılarak duyarlı nitro-enerjetik Tetril için moleküler spektroskopik tayin yöntemleri önerildi ve geliştirildi (Şekil 6.1)



Şekil 6.1: NQ ve Tetril'in tayini için geliştirilen nanoparçacık esaslı sensörlerin çalışma prensiplerine ait toplu şematik gösterimi.

Tez kapsamında geliştirilen ilk çalışmada, AuNP@ÜA nanosensör ile NQ arasında H-bağı etkileşimi ilkesine dayalı olarak AuNP'ler arası mesafenin azalması (agregasyon) esaslı kolorimetrik bir yaklaşım tasarlandı. Çalışmanın prensibi, imid grupları üzerinden AuNP'ler yüzeyine bağlanan ÜA'nın –NH (H-donör ve/veya alıcı) grubu ile NQ'nun $–NO_2$ (H-alıcı), –N (H-alıcı) ve $–NH_2$ (H-donör ve/veya alıcı) grubları arasındaki H-köprüsü etkileşimi sonucunda

AuNP'ler arası mesafenin azalmasına dayanmaktadır. AuNP@ÜA nanosensörün etkinliği ve yöntemin performansı açısından kritik parametreler belirlendikten sonra artan konsantrasyonlardaki NQ çözeltilerine geliştirilen yöntemin uygulanması sonucu AuNP'ler arası mesafenin azalmasına bağlı olarak AuNP@ÜA nanosensörünün SPR absorpsiyon bandında kırmızıdan morumsu maviye doğru spektral kaymaların meydana geldiği görüldü. Elde edilen spektral verilen değerlendirilmesi, 680 nm'deki absorbans değerinin 520 nm'deki absorbans değerlerine oranlanmasıyla yapıldı. Bu oran kullanılarak elde edilen düzeltilmiş absorbans değerleri ile 0,6 – 3,2 mg L^{-1} NQ son konsantrasyonları arasında doğrusal bir ilişki olduğu görüldü ve kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi $A_{680nm}/A_{520nm} = 0{,}363\ C_{NQ} - 0{,}151$ (r = 0,9995) olarak bulundu. NQ için geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,063 mg L^{-1} ve 0,21 mg L^{-1} olup gün içi ve günler arası % RSD değerleri ise sırasıyla 2,69 ve 4,86'dir. NQ'nun yüksek tekrarlanabilirlik ve hassasiyetle algılanmasına olanak tanıyan yöntemin mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik bazı mikroskobik ve spektroskopik tekniklerden faydalanıldı. Bu kapsamda yöntemde belirlenen deneysel koşullara sadık kalınarak STEM görüntüleme, DLS ölçümleri, ATR-FTIR ve UV-görünür bölge spektroskopik ölçümleri yapıldı. Yöntemin seçicilik düzeyinin belirlenmesi aşamasında NQ varlığında ve yokluğunda diğer patlayıcı bileşiklerin yöntem üzerindeki potansiyel etkileri incelendi. Bu aşamada, özellikle NQ ile farklı kombinasyonlarda bir arada bulunan NTO'nun yöntem üzerinde oluşturduğu negatif girişim etkisi başarılı bir şekilde ortadan kaldırıldıktan sonra NQ–patlayıcı türleri içeren ikili karışımlarından NQ'nun geri kazanımı %88,5 – 116,3 aralığında elde edildi. Yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması sırasında ise bazı iyonların ve kamuflaj maddelerinin yöntem üzerinde oluşturduğu pozitif ve negatif girişim etkileri uygun analitik teknikler ile giderildikten sonra NQ–iyonik türleri ve NQ–kamuflaj maddeleri içeren ikili karışımlarından NQ'nun geri kazanımları sırasıyla %95,4 – 109,2 ve %90,2 – 97,8 aralıklarında elde edildi. NQ tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin değerlendirilmesi, literatürde mevcut bir LC–MS/MS yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu aşamada ilk olarak NQ standart çözeltilerine referans LC–MS/MS yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen pik alanları kullanılarak doğrusal çalışma denklemi {Pik alanı = $121{,}41\ C_{NQ}$ + 587,37 (r = 0,9979)} elde edildi. Daha sonra NQ ile kirletilmiş toprak örneklerine beş tekrarlı analizler halinde (N = 5) sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak iki popülasyonun ortalama ve varyans değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Student's *t*- ve *F*-testleri ile istatistiksel olarak

karşılaştırılıp değerlendirildiğinde, %95 güvenirlik düzeyinde NQ ile kirletilmiş toprak örnekleri için önerilen yöntem ile referans yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü

Tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan çalışmada, Tetril'in CuONP'ler katalizliğinde Fenton-benzeri bir reaksiyon ile bozunması sonucu açığa çıkan bozunma ürünü nitrit üzerinden Griess reaktifi destekli kolorimetrik bir yöntem tasarlandı. Çalışmanın prensibi, peroksidaz benzeri katalitik aktivite sergileyen CuONP'ler katalizliğinde ve sıcaklıkla varlığında H_2O_2'nin ayrışması sonucu oluşan reaktif türdeki $^{\bullet}OH$'leri aracılığıyla Tetril'in bozunması ve bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünü nitritin Griess reaktifi {sülfanilamid ve N-(1-Naftil)etilendiamin karışımının kuvvetli asidik çözeltisi}ile pembe renkli azo boyar madde oluşturmasına dayanmaktadır. Tetril tayini için geliştirilen yöntemin kritik parametreleri (katalizör ve oksidan konsantrasyonlarının ve bunların miktar oranlarının belirlenmesi, uygun tampon siteminin ve pH'nın belirlenmesi, inkübasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin araştırılması) belirlendikten sonra artan konsantrasyonlarda Tetril çözeltilerine yöntemin uygulanması sonucu oluşan pembe renkli azo boyar madde sebebiyle 542 nm dalga boyunda spektral artışlar meydana geldi. 542 nm dalga boyunda elde edilen ortalama absorbans değerleri ($N=3$) ile 0,5 – 6,0 mg L^{-1} Tetril son konsantrasyonları arasında doğrusal bir ilişki olduğu görüldü ve kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi $A_{542nm} = 0{,}171\ C_{Tetril} + 0{,}0384$ ($r = 0{,}9985$) olarak bulundu. Tetril tayini için geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 25,0 µg L^{-1} ve 83,0 µg L^{-1} olup gün içi ve günler arası % RSD değeri ise sırasıyla 0,37 ve 0,76'dir. Yöntemin analitik performans parametreleri belirlendikten sonra sentezlenen CuONP'lerin boyut ve morfolojisini belirlemek, varlıklarını doğrulamak ve elementel bileşimlerini hesaplamak amacıyla sırasıyla STEM ve SEM-EDX analiz çalışmaları yürütüldü. Ayrıca, bu karakterizasyon çalışmaları desteklemek amacıyla CuONP'lerin yapısal analiz çalışmalarına ek olarak sırasıyla UV-görünür bölge spektrofotometresi ve ATR-FTIR spektroskopisinden de yararlanıldı. Fenton-benzeri bir reaksiyon sisteminde oluşması muhtemel $^{\bullet}OH$ ve $O_2^{\bullet-}$ gibi reaktif türlerin varlığını belirlemek ve bunların yöntemin mekanizmasına hizmet edip etmediğini araştırmak amacıyla sırasıyla TA ve NBT testleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar, Fenton-benzeri reaksiyon sisteminde oluşan reaktif türdeki $^{\bullet}OH$'lerinin varlığının Tetril üzerinden nitrit oluşumunu doğrudan etkilediğini ve yöntemin mekanizmasının işleyişine aktif olarak hizmet ettiğini gösterdi. Öte yandan, CuONP – H_2O_2 – NBT sisteminde $O_2^{-\bullet}$'lerinin tespit edilemediği ve dolayısıyla yöntemin mekanizmasına hiçbir şekilde hizmet etmediği görüldü. Tetril tayini için geliştirilen yöntemin seçicilik düzeyinin belirlenmesini amaçlayan

çalışmalarda, NTO'nun beklenmedik bir şekilde pozitif hata ile girişim göstermesi üzerine, yöntemin temsili analite (burada Tetril) ek olarak NTO'nun tayinine de izin verdiği görüldü. Bu amaçla, artan konsantrasyonlarda NTO çözeltilerine geliştirilen yöntemin uygulanması sonucu sistemin 0,5 – 5,0 mg L^{-1} son konsantrasyon aralığında NTO'ya doğrusal yanıt verdiği gözlendi ve kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi A_{542nm} = 0,241 C_{NTO} + 0,0045 (r = 0,9991) olarak bulundu. Tetril tayini için geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 2,0 µg L^{-1} ve 6,7 µg L^{-1} olup gün içi ve günler arası % RSD değeri ise sırasıyla 0,32 ve 0,67'dir. Farklı kütle oranlarında Tetril ve NTO içeren sentetik karışım çözeltilerine geliştirilen yöntem, karışım çözeltilerin absorbanslarının toplamsallığını incelemek amacıyla uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tetril ve NTO'nun yönteme toplamsal yanıtlar verdiğini ortaya koydu. Tetril ve NTO bir arada bulunabilmesi durumda, Tetril ve NTO için bağımsız analitik sinyal elde etmek amacıyla çözünürlük farkı esaslı bir ayrım yöntemi önerildi ve her iki patlayıcı bileşenin bağımsız olarak ayrılması sağlandı. Yöntemin seçicilik düzeyinin belirlenmesi aşamasında Tetril varlığında ve yokluğunda diğer patlayıcı bileşiklerin yöntem üzerindeki potansiyel etkileri incelendi. Tek başına patlayıcı türlerin yönteme herhangi bir müdahale etmediği görüldü. Tetril varlığında 1- ve 10-kat (TNT için 1-, 10- ve 50-kat) konsantrasyonlarda olacak şekilde sentetik olarak hazırlanan patlayıcı karışımlarına yöntemin uygulanması sonucu patlayıcı karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri %100,7 – 107,0 aralığında elde edildi. Yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması sırasında ise bazı iyonların ve kamuflaj maddelerinin yöntem üzerinde oluşturduğu pozitif ve negatif girişim etkileri uygun analitik teknikler ile giderildikten sonra Tetril–iyonik türleri ve Tetril–kamuflaj maddeleri içeren ikili karışımlarından Tetril'in geri kazanım değerleri sırasıyla %95,7 – 110,7 ve %90,6 – 107,5 aralıklarında elde edildi. Yöntemin güvenirliğini değerlendirmek amacıyla sırasıyla Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO ile sentetik olarak kirletilmiş sertifikalı referans toprak örnekleri kullanılarak gerçek örnek analizi yapıldı. Tetril, Tetritol ve Tetril-NTO kirletilmiş sertifikalı referans toprak örneklerinden başarılı bir şekilde ekstrakte edilen Tetril ve NTO'nun geri kazanım değerleri %96,3 – 97,8 aralığında elde edildi. Tetril tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin değerlendirilmesi, literatürde mevcut bir LC–MS/MS yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu aşamada ilk olarak Tetril standart çözeltilerine referans LC–MS/MS yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen pik alanları kullanılarak doğrusal çalışma denklemi {Pik alanı = 4780,4 C_{Tetril} + 18105 (r = 0,9984)} elde edildi. Daha sonra Tetril ile kirletilmiş toprak örneklerine beş tekrarlı analizler halinde (N = 5) sırasıyla önerilen yöntem ve referans LC−MS/MS yöntemin uygulanması sonucu elde edilen veriler kullanılarak iki

popülasyonun ortalama ve varyans değerleri hesaplandı. Elde edilen bu değerler Student's *t*- ve *F*-testleri ile istatistiksel olarak karşılaştırılıp değerlendirildiğinde, %95 güvenirlik düzeyinde Tetril ile kirletilmiş toprak örnekleri için önerilen yöntem ile referans yöntem arasında anlamlı bir fark olmadığı görüldü.

Nanoparçaçıkların optik ve katalitik özelliklerinden yararlanılarak tasarlanan ve özgün niteliğini çalışmaların prensiplerinden alan her iki spektrofotometrik yöntem değerlendirildiğinde, bu tezin duyarlı ve duyarsız enerjetik materyallerin yüksek hassasiyetle ve seçicilikle tespitini ve/veya tayinini mümkün kılan yenilikçi çalışmalara ilham verme potansiyeline sahip olduğu, ilaveten geliştirilen yöntemlerin mühimmat artıklarıyla kirlenmiş arazilerin ıslah çalışmalarının izlenmesinde ve kriminal olay yeri incelemelerinde yararlı olabileceği, bu bağlamda yeni yöntemlerin ve tesbit kitlerinin geliştirilmesine yol açarak toplum güvenliğine hizmet edebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abbas, M. E., Luo, W., Zhu, L., Zou, J., Tang, H., 2010, Fluorometric determination of hydrogen peroxide in milk by using a Fenton reaction system, *Food Chemistry*, 120(1), 327-331.

Adams, V. H., 2015, Wildlife Toxicity Assessment for N-Methyl-N-2, 4, 6-Tetranitroaniline (Tetryl), *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*, 205-216.

Akhgari, F., Fattahi, H., Oskoei, Y.M., 2015, Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 867-878.

Anastasio, C., Chu, L., 2009, Photochemistry of nitrous acid (HONO) and nitrous acidium ion (H_2ONO^+) in aqueous solution and ice, *Environmental Science & Technology*, 43(4), 1108-1114

Anniyappan, M., Talawar, M. B., Sinha, R. K., Murthy, K. P., 2020, Review on advanced energetic materials for insensitive munition formulations, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 56, 495-519.

Asami, H., Saigusa, H., 2014, Multiple hydrogen-bonding interactions of uric acid/9-methyluric acid with melamine identified by infrared spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(18), 4851-4857.

Apak, R., Çekiç, S. D., Üzer, A., Çapanoğlu, E., Çelik, S. E., Bener, M., Can Z., Durmazel, S., 2020, Colorimetric sensors and nanoprobes for characterizing antioxidant and energetic substances, *Analytical Methods*, 12(44), 5266-5321.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K., 2014, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.

Bekdeser, B., Özyürek, M., Güçlü, K., Apak, R, 2011, tert-Butylhydroquinone as a spectroscopic probe for the superoxide radical scavenging activity assay of biological samples, *Analytical Chemistry*, 83(14), 5652-5660.

Bera, R. K., Anoop, A., Raj, C. R., 2011, Enzyme-free colorimetric assay of serum uric acid, *Chemical Communications*, 47(41), 11498-11500.

Bielski, B. H., Shiue, G. G., Bajuk, S., 1980, Reduction of nitro blue tetrazolium by CO_2-and O_2-radicals, *The Journal of Physical Chemistry*, 84(8), 830-833.

Bokare, A. D., Choi, W., 2014, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121-135.

Bonner, T. G., Lockhart, J. C., 1958, 784. The denitration of nitroguanidines in strong acids. Part II. Absorption spectra and pKa values of certain nitroguanidines, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3858-3861.

Bryden, J. H., Burkardt, L. A., Hughes, E. W., Donohue, J., 1956, The crystal structure of nitroguanidine, *Acta Crystallographica*, 9(7), 573-578.

Bulusu, S., Dudley, R. L., Autera, J. R., 1987, Structure of nitroguanidine: Nitroamine or nitroimine? New NMR evidence from 15N-labeled sample and 15N spin coupling constants, *Magnetic Resonance in Chemistry*, *25*(3), 234-238.

Can, K., Can, Z., Üzer, A., Apak, R., 2023, Visual colorimetric sensor for nitroguanidine detection based on hydrogen bonding− induced aggregation of uric acid− functionalized gold nanoparticles, *Talanta*, 260, 124585.

Cardenas-Hernandez, P. A., Anderson, K. A., Murillo-Gelvez, J., Di Toro, D. M., Allen, H. E., Carbonaro, R. F., Chiu, P. C., 2020, Reduction of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) by the hematite–aqueous Fe (II) redox couple, *Environmental Science & Technology*, 54(19), 12191-12201.

Chaloosi, M., Amoli-Diva, M., Gholamian, F., Mozaffari, S. 2007, Separation and determination of nitroguanidine and guanidine nitrate by ve diHPTLC, *Chromatographia*, 66(3), 295-296.

Chen, Cai, Y., Yan, Z., Goodman, D. W., 2006, On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 128(19), 6341-6346.

Chen, F., Liu, Y., Li, L., Qi, L., Ma, Y., 2020, Synthesis of Bio-Inspired Guanine Microplatelets: Morphological and Crystallographic Control, *Chemistry–A European Journal*, 26(69), 16228-16235.

Chen, L., Li, J., Chen, L., 2014, Colorimetric detection of mercury species based on functionalized gold nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 15897-15904.

Chen, W., Chen, J., Feng, Y. B., Hong, L., Chen, Q. Y., Wu, L. F., Lin X. H., Xia, X. H., 2012, Peroxidase-like activity of water-soluble cupric oxide nanoparticles and its analytical application for detection of hydrogen peroxide and glucose, *Analyst*, 137(7), 1706-1712.

Çelik, S. E., Özyürek, M., Güçlü, K., Apak, R., 2010, Solvent effects on the antioxidant capacity of lipophilic and hydrophilic antioxidants measured by CUPRAC, ABTS/persulphate and FRAP methods, *Talanta*, 81(4-5), 1300-1309.

Dai Lam, T., Van Chat, N., Bach, V. Q., Loi, V. D., Van Anh, N., 2014, Simultaneous degradation of 2, 4, 6-trinitrophenyl-N-methylnitramine (Tetryl) and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5 triazine (RDX) in polluted wastewater using some advanced oxidation processes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1468-1475.

Dalapati, R., Biswas, S., 2019, A pyrene-functionalized metal–organic framework for nonenzymatic and ratiometric detection of uric acid in biological fluid via conformational change, *Inorganic Chemistry*, 58(9), 5654-5663.

Demircioğlu, T., Kaplan, M., Tezgin, E., Koç, Ö. K., Durmazel, S., Üzer, A., Apak, R., 2022, A sensitive colorimetric nanoprobe based on gold nanoparticles functionalized with thiram fungicide for determination of TNT and tetryl, *Microchemical Journal*, 176, 107251.

Deng, H., Yang, Z., Pang, X., Zhao, C., Tian, J., Wang, Z., Chen, X., 2022, Self-sufficient copper peroxide loaded pKa-tunable nanoparticles for lysosome-mediated chemodynamic therapy, *Nano Today*, 42, 101337.

DeVries, J. E., Gantz, E. S. C., 1954, Spectrophotometric studies of dissociation constants of nitroguanidines, triazoles and tetrazoles, *Journal of the American Chemical Society*, 76(4), 1008-1010.

Dey, N., Samanta, S. K., Bhattacharya, S, 2013, Selective and efficient detection of nitro-aromatic explosives in multiple media including water, micelles, organogel, and solid support. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(17), 8394-8400.

Dubal, D. P., Gund, G. S., Lokhande, C. D., Holze, R., 2013, CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition, *Materials Research Bulletin*, 48(2), 923-928.

Durmazel, S., Üzer, A., Apak, R., 2022, Naked-eye detection of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one at sub-femtomolar levels with melamine and unlabeled Au nanoparticles, *ACS Applied Nano Materials*, 5(4), 5244-5257.

El-Trass, A., ElShamy, H., El-Mehasseb, I., El-Kemary, M., 2012, CuO nanoparticles: synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acid, *Applied Surface Science*, 258(7), 2997-3001.

Erçağ, E., Üzer, A., Apak, R., 2009, Selective spectrophotometric determination of TNT using a dicyclohexylamine-based colorimetric sensor, *Talanta*, 78(3), 772-780.

Evanoff Jr, D. D., Chumanov, G., 2005, Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays, *Chemphyschem*, 6(7), 1221-1231.

Florence, T. M., 1984, The production of hydroxyl radical from hydrogen peroxide, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 22(4), 221-230.

Frem, D., 2023, A Review on IMX-101 and IMX-104 Melt-Cast Explosives: Insensitive Formulations for the Next-Generation Munition Systems. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 48(1), e202100312.

Frens, G., 1973, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature Physical Science*, 241(105), 20-22.

Gao, Y., Torrente-Murciano, L., 2020, Mechanistic insights of the reduction of gold salts in the Turkevich protocol, *Nanoscale*, 12(4), 2740-2751.

Ghasemi, A., Rabiee, N., Ahmadi, S., Hashemzadeh, S., Lolasi, F., Bozorgomid, M., Kalbasi A., Nasseri B., Deezfuli A. S., Aref A. R., Karimi M., Hamblin, M. R., 2018, Optical assays based on colloidal inorganic nanoparticles, *Analyst*, 143(14), 3249-3283.

Glasby, G. P., 1997, Disposal of chemical weapons in the Baltic Sea. *Science of the Total Environment*, 206(2-3), 267-273.

Gordon, D., Nawała, J., Szala, M., Dziedzic, D., Dawidziuk, B., Popiel, S., 2018, Development of analytical methods used for the study of 2, 4, 6-trinitrotoluene degradation kinetics in simulated sediment samples from the Baltic Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 135, 397-410.

Griess, P., 1879, Griess reagent: a solution of sulphanilic acid and α-naphthylamine in acetic acid which gives a pink colour on reaction with the solution obtained after decomposition of nitrosyl complexes, *Chemische Berichte*, 12, 427.

Gunasekaran, S., Sankari, G., Ponnusamy, S., 2005, Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives—theophylline, caffeine and theobromine, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(1-2), 117-127.

Hadjiliadis, N., Pneumatikakis, G., Basosi, R., 1981, Gold complexes of purine and pyrimidine nucleosides, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 14(2), 115-126.

Halasz, A., Hawari, J., Perreault, N. N., 2018, New insights into the photochemical degradation of the insensitive munition formulation IMX-101 in water, *Environmental Science & Technology*, 52(2), 589-596.

Harvey, S. D., Fellows, R. J., Campbell, J. A., Cataldo, D. A. 1992, Determination of the explosive 2, 4, 6-trinitrophenylmethylnitramine (tetryl) and its transformation products in soil, *Journal of Chromatography A*, 605(2), 227-240.

Hasanzadeh, M., Shadjou, N., 2016, Pharmacogenomic study using bio-and nanobioelectrochemistry: Drug–DNA interaction, *Materials Science and Engineering: C*, 61, 1002-1017.

He, L., Lu, Y., Gao, X., Song, P., Huang, Z., Liu, S., Liu, Y., 2018, Self-cascade system based on cupric oxide nanoparticles as dual-functional enzyme mimics for ultrasensitive detection of silver ions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(9), 12132-12139.

Heitholt, J. J., Hodgson, R. H., Tworkoski, T. J., 1990, Toxicity and uptake of nitroguanidine in plants, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *44*(5).

Ishibashi, K. I., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2000, Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochemistry Communications*, 2(3), 207-210.

Ivanov, V. M., 2004, The 125th anniversary of the Griess reagent, *Journal of Analytical Chemistry*, 59, 1002-1005.

Jayaprakash, J., Srinivasan, N., Chandrasekaran, P., Girija, E. K., 2015, Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol–gel method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1803-1806.

Jenkins, T. F., Walsh, M. E., 1992, Development of field screening methods for TNT, 2, 4-DNT and RDX in soil, *Talanta*, 39(4), 419-428.

Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., Peng, X., 2007, Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate, *Journal of the American Chemical Society*, 129(45), 13939-13948.

Jiang, Y., Zhao, H., Zhu, N., Lin, Y., Yu, P., Mao, L., 2008, A simple assay for direct colorimetric visualization of trinitrotoluene at picomolar levels using gold nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 47(45), 8601-8604.

Jousselin, L., 1877, Sur la nitrosoguanidine, *Comptes Rendus*, 85, 548-550.

Kang, H., Kim, H., Lee, C. H., Ahn, I. S., Lee, K. D., 2017, Extraction-based recovery of RDX from obsolete Composition B, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 394-398.

Kaur, R., Sharma, S. K., Tripathy, S. K., 2019, Advantages and limitations of environmental nanosensors, *In Advances in Nanosensors for Biological and Environmental Analysis*, 119-132.

Khan, I., Saeed, K., Khan, I., 2019, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931.

Kolesov, B. A., Mikhailenko, M. A., Boldyreva, E. V., 2011, Dynamics of the intermolecular hydrogen bonds in the polymorphs of paracetamol in relation to crystal packing and conformational transitions: a variable-temperature polarized Raman spectroscopy study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(31), 14243-14253.

Le Campion, L., Giannotti, C., Ouazzani, J., 1999, Photocatalytic degradation of 5-Nitro-1, 2, 4-Triazol-3-one NTO in aqueous suspention of TiO_2 Comparison with Fenton oxidation, *Chemosphere*, 38(7), 1561-1570.

Lee, H., Lee, H. J., Sedlak, D. L., Lee, C., 2013, pH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 92(6), 652-658.

Li, Z. M., Comfort, S. D., Shea, P. J., 1997, Destruction of 2, 4, 6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *Journal of Environmental Quality*, 26(2), 480–487

Liou, M. J., Lu, M. C., Chen, J. N., 2003, Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes, *Water Research*, 37(13), 3172-3179.

Liu, Y., Wang, J., 2023, Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system: A critical review, *Chemical Engineering Journal*, 466, 143147.

Liu, M. H., Zheng, G. F., 2007, Computational study of unimolecular decomposition mechanism of RDX explosive, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 6(02), 341-351.

Ma, X., He, S., Qiu, B., Luo, F., Guo, L., Lin, Z., 2019, Noble metal nanoparticle-based multicolor immunoassays: an approach toward visual quantification of the analytes with the naked eye, *ACS Sensors*, 4(4), 782-791.

Mamatioğlu, F., Üzer, A., Erçağ, E., Apak, R., 2021, Development of a gold nanoparticles-based colorimetric sensor for the indirect determination of ammonium dinitramide and tetryl, *Talanta*, 226, 122187.

Matta, R., Hanna, K., Chiron, S., 2007, Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals, *Science of the Total Environment*, 385(1-3), 242-251.

Meisenheimer, J., 1902, Ueber reactionen aromatischer nitrokörper, *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 323(2), 205-246.

Millar, D.I.A., 2012, *General Remarks in Energetic Materials at Extreme Conditions*, Springer Theses, Springer, Berlin, Heidelberg.

Milligan, K., Shand, N. C., Graham, D., Faulds, K., 2020, Detection of multiple nitroaromatic explosives via formation of a janowsky complex and SERS, *Analytical Chemistry*, 92(4), 3253-3261.

Moores, A., Goettmann, F., 2006, The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications, *New Journal of Chemistry*, 30(8), 1121-1132.

Moussa, A. K. A., Sağlam, Ş., Üzer, A., Apak, R., 2022, A novel electrochemical sensor for nitroguanidine determination using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and polyvinylpyrrolidone, *New Journal of Chemistry*, 46(21), 10081-10088.

Mu, R., Shi, H., Yuan, Y., Karnjanapiboonwong, A., Burken, J. G., Ma, Y., 2012, Fast separation and quantification method for nitroguanidine and 2, 4-dinitroanisole by ultrafast liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 84(7), 3427-3432.

Mustafa, A., Zahran, A. A., 1963, Tetryl, Pentyl, Hexyl, and Nonyl. Preparation and Explosive Properties, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8(1), 135-150.

Nandi, A. K., Singh, S. K., Kunjir, G. M., Singh, J., Mandal, A. K., & Pandey, R. K., 2013, Assay of the insensitive high explosive 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) by acid-base titration, *Central European Journal of Energetic Materials*, *10*(1).

Nikolaev, V., Sladkevich, S., Divina, U., Prikhodchenko, P. V., Gasser, G., Falciola, L., Longhi, M., Lev, O., 2021, LC-MS analysis of nitroguanidine compounds by catalytic reduction using palladium modified graphitic carbon nitride catalyst, *Microchimica Acta*, 188, 1-11.

Novik, G. P., 2022, Analysis of samples of high explosives extracted from explosive remnants of war, *Science of the Total Environment*, 842, 156864.

O'Mahony, A. M., Wang, J., 2013, Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: a review of recent developments, *Analytical Methods*, 5(17), 4296-4309.

Oskam, G., 2006, Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 37, 161-164.

Oyumi, Y., Rheingold, A. L., Brill, T. B., 1987, Thermal decomposition of energetic materials XXIV. A comparison of the crystal structures, IR spectra, thermolysis and impact sensitivities of nitroguanidine and trinitroethylnitroguanidine, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 12(2), 46-52.

Pergolese, B., Bonifacio, A., Bigotto, A., 2005, SERS studies of the adsorption of guanine derivatives on gold colloidal nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(20), 3610-3613.

Pesenti, A., Taudte, R. V., McCord, B., Doble, P., Roux, C., Blanes, L., 2014, Coupling paper-based microfluidics and lab on a chip technologies for confirmatory analysis of trinitro aromatic explosives, *Analytical Chemistry*, 86(10), 4707-4714.

Pu, W., Zhao, H., Wu, L., Zhao, X., 2015, A colorimetric method for the determination of xanthine based on the aggregation of gold nanoparticles, *Microchimica Acta*, 182, 395-400.

Qin, L., Zeng, G., Lai, C., Huang, D., Zhang, C., Xu, P., Hu, T., Liu, X., Cheng, M., Liu, H., Zhou, Y., 2017, A visual application of gold nanoparticles: simple, reliable and sensitive detection of kanamycin based on hydrogen-bonding recognition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 946-954.

Richard, T., Weidhaas, J., 2014, Biodegradation of IMX-101 explosive formulation constituents: 2, 4-dinitroanisole (DNAN), 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO), and nitroguanidine, *Journal of Hazardous Materials*, *280*, 372-379.

Rinkenbach, W. H., Audrieth, L. F., 1945, Modern military high explosives, *Journal of Chemical Education*, 22(11), 522.

Roy, B., Saha, A., Nandi, A. K., 2011, Melamine sensing through riboflavin stabilized gold nanoparticles, *Analyst*, 136(1), 67-70.

Salinas, Y., Martínez-Máñez, R., Marcos, M. D., Sancenón, F., Costero, A. M., Parra, M., Gil, S., 2012, Optical chemosensors and reagents to detect explosives, *Chemical Society Reviews*, 41(3), 1261-1296.

Sawicki, C. R., Scaringelli, F. P., 1971, Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite, *Microchemical Journal*, 16(4), 657-672.

Senesac, L., Thundat, T. G., 2008, Nanosensors for trace explosive detection, *Materials Today*, 11(3), 28-36.

Shah, M. M., Spain, J. C., 1996, Elimination of nitrite from the explosive 2, 4, 6-trinitrophenylmethylnitramine (tetryl) catalyzed by ferredoxin NADP oxidoreductase from spinach, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 220(3), 563-568.

Singh, J., Kaur, G., Rawat, M., 2016, A brief review on synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles and its applications, *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology*, *1*(9).

Smith, M. W., Cliff, M. D., 1999, NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review, *Technical report*, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Salisbury,

Singh, S., 2007, Sensors-An effective approach for the detection of explosives, *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 15-28.

Sultana, S., Zhao, B., Akram, M., 2024, Natural Sources and Antimicrobial Activity of Green Synthesized Silver Nanoparticles Against Human Pathogens: An Integrative Review, *Skeena Journal on Toxicology*, 1(1), 1-6.

Sreeprasad, T.S., Pradeep, T., 2013, *Noble Metal Nanoparticles*, In: Vajtai, R. (ed.), Springer Handbook of Nanomaterials, Springer Handbooks, Springer, Berlin, Heidelberg, 303–388.

Şen. N., Üzek, U., Aksoy, Ç., Bora, T., Atakol, O., 2015, Farklı Yapıdaki Organik Patlayıcı Maddelerin LC-MS-MS ile Belirlenmesi. S*üleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*. 10, 95–106

Taefi, Z., Ghasemi, F., Hormozi-Nezhad, M. R., 2020, Selective colorimetric detection of pentaerythritol tetranitrate (PETN) using arginine-mediated aggregation of gold nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228, 117803.

Tan, B., Long, X., Peng, R., Li, H., Jin, B., Chu, S., Dong, H., 2010, Two important factors influencing shock sensitivity of nitro compounds: Bond dissociation energy of X–NO_2 (X= C, N, O) and Mulliken charges of nitro group, *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 908-912.

Tang, J., Wu, J., He, Y., 2024, A naked-eye colorimetric assay for highly sensitive detection of CL-20 explosive, *Forensic Chemistry*, 38, 100568.

Taylor, S., Ringelberg, D. B., Dontsova, K., Daghlian, C. P., Walsh, M. E., Walsh, M. R., 2013, Insights into the dissolution and the three-dimensional structure of insensitive munitions formulations, *Chemosphere*, 93(9), 1782-1788.

Tewari, B. B., Mohan, D., 1998, Interaction of 2, 4-dinitrophenol and 2, 4, 6-trinitrophenol with copper, zinc, molybdenum and chromium ferrocyanides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 131(1-3), 89-93.

Turkevich, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-75.

Türkekul, K., Üzer, A., Can, Z., Erçağ, E., Apak, R., 2019, Colorimetric sensing of the insensitive energetic material 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) using l-cysteine stabilized gold nanoparticles and copper (II), *Analytical Letters*, 52(17), 2809-2821.

Ular, N., Uzer, A., Durmazel, S., Ercag, E., Apak, R., 2018, Diaminocyclohexane-functionalized/thioglycolic acid-modified gold nanoparticle-based colorimetric sensing of trinitrotoluene and tetryl, *ACS Sensors*, 3(11), 2335-2342.

Üzer, A., Can, Z., Akın, İ., Erçag, E., Apak, R., 2014, 4-Aminothiophenol functionalized gold nanoparticle-based colorimetric sensor for the determination of nitramine energetic materials, *Analytical Chemistry*, 86(1), 351-356.

Üzer, A., Yalçın, U., Can, Z., Erçağ, E., Apak, R., 2017, Indirect determination of pentaerythritol tetranitrate (PETN) with a gold nanoparticles-based colorimetric sensor, *Talanta*, 175, 243-249.

Valkovic, V., 2006, Applications of nuclear techniques relevant for civil security. *Journal of Physics: Conference Series*, 41, 81-100.

Voloshenko Rossin, A., Sladkevich, S., Gasser, G., Melman, A., Lev, O., 2017, Sensitive analysis of nitroguanidine in aqueous and soil matrices by LC-MS, *Analytical Chemistry*, 89(18), 9990-9996.

Vilela, D., González, M. C., Escarpa, A., 2015, Nanoparticles as analytical tools for in-vitro antioxidant-capacity assessment and beyond, *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 64, 1-16.

Walsh, M. E, 1989, *Analytical Methods for Determining Nitroguanidine in Soil and Water* (Vol. 89, No. 35). US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research & Engineering Laboratory.

Wang, J., Shukla, M. K., 2021, Density functional theory investigation on the degradation mechanisms of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) in water, *Structural Chemistry*, 32(4), 1357-1363.

Wei, H., Wang, E., 2008, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H_2O_2 and glucose detection, *Analytical Chemistry*, 80(6), 2250-2254.

Williams, R. T., Ziegenfuss, P. S., Sisk, W. E., 1992, Composting of explosives and propellant contaminated soils under thermophilic and mesophilic conditions, *Journal of Industrial Microbiology*, 9, 137-144.

Wu, Z. S., Guo, M. M., Shen, G. L., Yu, R. Q., 2007, G-rich oligonucleotide-functionalized gold nanoparticle aggregation, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2623-2626.

Yardımcı, B., Koç, Ö. K., Üzer, A., Hızal, J., Apak, R., 2021, Ethylenediamine-bound magnetite nanoparticles as dual function colorimetric sensor having charge transfer and nanozyme activity for TNT and tetryl detection, *Microchimica Acta*, 188, 1-12.

Yinon, J., 1999, *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, John Wiley & Sons, West Sussex.

Zamborini, F. P., Bao, L., Dasari, R., 2012, Nanoparticles in measurement science, *Analytical Chemistry*, *84*(2), 541-576.

Zepp, R. G., Faust, B. C., Hoigne, J., 1992, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 26(2), 313-319.

Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W., Gurunathan, S., 2016, Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches, *International Journal of Molecular Sciences*, *17*(9), 1534.

Zhang, X., Sun, C. Q., Hirao, H., 2013, Guanine binding to gold nanoparticles through nonbonding interactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(44), 19284-19292.

Zhang, X., Zheng, L., He, Y., 2016, Creatinine-modified gold nanoparticles for highly sensitive colorimetric sensing of nitroguanidine explosive, *Plasmonics*, 11, 1573-1578.

Zheng, T., Bott, S., Huo, Q., 2016, Techniques for accurate sizing of gold nanoparticles using dynamic light scattering with particular application to chemical and biological sensing based on aggregate formation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(33), 21585-21594.

Zhong, K., Zhang, C., 2024, Review of the decomposition and energy release mechanisms of novel energetic materials, *Chemical Engineering Journal*, 149202.

Kader Can Doktora Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%8	%7	%5	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	Kader Can, Ziya Can, Ayşem Üzer, Reşat Apak. "Visual colorimetric sensor for nitroguanidine detection based on hydrogen Bonding–Induced aggregation of uric acid–Functionalized gold nanoparticles", Talanta, 2023 Yayın	<%1
4	nek.istanbul.edu.tr:4444 İnternet Kaynağı	<%1
5	pdffox.com İnternet Kaynağı	<%1
6	Bacelo, Hugo Alexandre Mendes. "Tannin Resins from Maritime Pine Bark as Adsorbents for Water Treatment and	<%1