T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN PEROKSİDE DUYARLI KAĞIT TEMELLİ KOLORİMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Kübra Nur ÜNLÜ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayşem ARDA

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 24.01.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

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

Prof. Dr. Erol ERÇAĞ
Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

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

ÖNSÖZ

Öğrencisi olmaktan onur duyduğum, bilgisiyle tez çalışmamı şekillendiren alanında duayen olduğuna inandığım Sayın Prof. Dr. Reşat APAK'a,

Bilimsel açıdan her zaman her ihtiyacımda yanımda olan ama daha da önemlisi manevi açıdan desteğini her zaman hissettiğim ve karşılaştığım zorluklarda bana cesaret veren Sayın Doç. Dr. Ayşem ARDA'ya,

Çalışmalarım boyunca ne zaman yardımlarını istesem asla geri çevirmeyen değerli hocalarım Sayın Araş. Gör. Dr. Ziya CAN ve Sayın Araş. Gör. Dr. Şener SAĞLAM'a,

Çok keyifli, içinde olmaktan mutluluk duyduğum bir ortam inşa ederek çalışmamda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen bilimsel ve sosyal ilişkilerimiz boyunca bana değer kattığına inandığım başta Aysu ARMAN, Kaan KOÇ, Yasemin TEKDEMİR ve Selen DURMAZEL olmak üzere Analitik Kimya ABD Araştırma laboratuarı III-IV'de çalışmış tüm çalışma arkadaşlarıma,

Aksu Vital Doğal Ürünler Gıda San. Ve Tic. A.Ş. bünyesinde çalıştığım 2 yıl boyunca yüksek lisans eğitimim ve mesleki donanımım için beni her açıdan destekleyen amirlerim Ayşe AKAN ÇOBAN ve Dr. F. Ebru KOÇ'a,

Çalışmam boyunca yardımcı olmaktan geri durmayan, her zaman yanımda olduğunu hissettiğim değerli arkadaşım Büşra KESKİN ve bilimsel ve manevi desteği, bana olan inancıyla, her koşulda desteğini esirgemeyen dostum Araş. Gör. Elif AVCU ALTIPARMAK'a

Bana inandıklarını, güvendiklerini ve en önemlisi başarsam da başaramasam da arkamdaki varlıklarını sonsuz hissettiğim, gücümü kendilerinden aldığım, kendime güvenmemi, kendime inanmamı ve yaptığım işe dört elle sarılmamı bana öğütleyen, maddi manevi desteklerini asla geri ödeyemeyeceğim, kızları olmaktan ötürü gurur duyduğum annem Pervin AYYILMAZ, babam Abdulkadir AYYILMAZ'a

Kardeş, arkadaş, dost gibi tüm kavramların içini dolduran ve en çok onun gözlerinde kendimi görmekten mutlu olduğum canım kardeşim Ali Furkan AYYILMAZ'a,

Son olarak, kalan hayatımı yan yana yürüyeceğim yol arkadaşım, dostum, beni desteklediğini söylemenin ötesinde hissettirerek bu süreçteki en zor anlarımda gülümseyerek yanımda olan kıymetli eşim Hasan ÜNLÜ'ye çok teşekkür ederim.

Ocak 2020 Kübra Nur ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1.HİDROJEN PEROKSİDİN ÖZELLİKLERİ 3
2.1.1.Hidrojen Peroksidin Künyesi 3
2.1.2.Hidrojen Peroksidin Başlangıçtan Günümüze Üretim Yöntemleri 3
2.1.3.Hidrojen Peroksidin Yararları Ve Zararları 4
2.1.4.Hidrojen Peroksidin Katıldığı Reaksiyonlar 5
2.1.5.Hidrojen Peroksidin Kullanım Alanları 8
2.1.5.1.Sektörde Kullanılan Hidrojen Peroksidin Konsantrasyon Yüzdeleri 9
2.1.5.2.Su Arıtmada Hidrojen Peroksit Kullanımı 10
2.1.5.3.Diş Beyazlatmada Hidrojen Peroksit Kullanımı 10
2.1.5.4.Tekstilde Ağartıcı Olarak Hidrojen Peroksit Kullanımı 10
2.2.ENERJETİK MADDELER 11
2.2.1.Enerjetik Maddelerin Sınıflandırılması 11
2.2.2.Peroksit Temelli Enerjetik Maddelerin Özellikleri 12
2.3.HİDROJEN PEROKSİT VE HİDROJEN PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK İÇİN UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ 14
2.3.1.Titrimetrik Analiz Yöntemleri 15
2.3.2.Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri 15
2.3.3.Kromotografik Analiz Yöntemleri 16
2.3.4.Spektroskopik Analiz Yöntemleri 17
2.3.4.1.Spektrofotometrik Yöntemler 17
2.3.4.2.Florometrik Yöntemler 19

2.3.4.3. Raman Spektroskopisi ile Yapılan Tayin Yöntemleri.....*20*
2.3.4.4. Reflektans spektroskopisi ile yapılan tayin yöntemleri.....*20*
2.5.SENSÖRLER.....21
2.4.1.Optik Sensörler.....21
2.4.1.1. Fiber Optik Kimyasal Sensörler Ve Çalışma Prensipleri.....*22*
2.4.2.Kolorimetrik Sensörler.....22
2.5.HİDROJELLER.....22
2.5.1.Karragenan'ın Özellikleri.....23
2.4.2.Karragenan'ın Türleri Ve Molekül Yapısı.....23
2.4.3.Karragenan'ın Kullanım Alanları.....26
2.6.HİDROJEN PEROKSİDİN TAYİNİ İÇİN LİTERATÜRDE BULUNAN VE TEZ ÇALIŞMASINA YÖN VEREN ÇALIŞMALAR.....26
3. MALZEME VE YÖNTEM.....33
3.1.KULLANILAN CİHAZLAR.....33
3.2.KİMYASAL MADDELER.....33
3.3.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLERİNİN HAZIRLANMASI.....34
3.3.1.Çözeltilerin Hazırlanması.....34
3.3.2.H_2O_2'de Duyarlı Kağıt Temelli Kolorimetrik Sensörün Hazırlanması.....34
3.4.GELİŞTİRİLEN KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLERİN UYGULANMASI.....35
3.4.1.Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 sensörü için çalışma grafiğinin oluşturulması.....35
3.5.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLER İÇİN YAPILAN OPTİMİZASYONLAR.....36
3.5.1.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Kağıt Türünün Belirlenmesi.....36
3.5.2.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Silikat Pastasının ve Bekleme Koşullarının Belirlenmesi.....36
3.5.3.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Karragenan Türünün ve Bekleme koşullarının Belirlenmesi.....37
3.5.4.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Cu^{2+} ve Nc Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....37
3.5.5.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Saklanma Koşullarının ve Saklanma Süresinin Belirlenmesi.....37
3.5.6.Sık Rastlanan Anyon ve Katyonların H_2O_2'e Duyarlı Kağıt Bazlı Kolorimetrik Sensöre Girişim Etkilerinin İncelenmesi.....38
3.6.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN ANTİSEPTİK SOLÜSYON %3'LÜK H_2O_2 ÇÖZELTİSİ İÇİN UYGULAMALARI.....38

3.7.TİTANİL SÜLFAT ($TİOSO_4$) YÖNTEMİ.....38
3.7.1.Titanil Sülfat Yönteminin Antiseptik Solüsyon %3'lük H_2O_2 Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması.....39
3.8.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN TATP ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI.....39
3.8.1.TATP'nin Sentezi.....39
3.8.2.TATP'nin Asidik Hidrolizi ile H_2O_2 Eldesi.....40
3.8.3.Geliştirilen Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 Sensörlerin TATP Örneklerine Uygulanması.....40
3.8.4.TATP İçin Çeşitli Maddelerin İnterferan Etkilerinin İncelenmesi.....40
3.9.GC-MS İLE TATP ANALİZ YÖNTEMİ.....40
3.9.1.GC-MS Analiz Yönteminin TATP Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması.....41
4. BULGULAR.....42
4.1.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLER İÇİN YAPILAN OPTİMİZASYON SONUÇLARI.....42
4.1.1.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Kağıt Türünün Belirlenmesi.....42
4.1.2.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Silikat Pastasının ve Bekleme Koşullarının Belirlenmesi.....42
4.1.3.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Karragenan Türünün ve Bekleme koşullarının Belirlenmesi.....44
4.1.4.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Cu(II) ve Nc Çözeltilerinin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....44
4.1.5.Geliştirilen Sensörün Kullanım Süresinin Belirlenmesi.....45
4.2.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRÜ İÇİN ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI.....46
4.2.1.Sık Rastlanan Anyon ve Katyonların H_2O_2'e Duyarlı Kağıt Bazlı Kolorimetrik Sensöre Girişim Etkilerinin İncelenmesi.....47
4.3. TİTANİL SÜLFAT ($TİOSO_4$) YÖNTEMİ UYGULANARAK HAZIRLANAN ÇALIŞMA GRAFİĞİ.....49
4.4.KAĞIT SENSÖRLERİN ANTİSEPTİK SOLÜSYON %3'LÜK H_2O_2 ÇÖZELTİSİ İÇİN UYGULAMALARI SONUCUNDA ELDE EDİLEN ANALİTİK VERİLERİN T- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI.....50
4.4.1.*t- Testinin* ve *F- Testinin* Uygulanmasında Yapılan Hesaplama Yöntemi.....50
4.4.2. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların İstatiksel Değerlendirilmesi.....51
4.5.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN TATP UYGULAMASINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....52
4.5.1.Geliştirilen Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 Sensörlerin TATP Uygulaması.....52
4.5.2.TATP İçin Çeşitli Maddelerin Bozucu Etkilerinin İncelenmesi.....53

4.5.2.GC-MS Analiz Yönteminin TATP Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması 54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 56
KAYNAKLAR.....60
ÖZGEÇMİŞ 67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Asit yağmuru oluşumunda azot oksit ve hidrojen peroksit radikallerinin reaksiyonları [14, 15]. 6

Şekil 2.2: Hidrojen peroksit kullanım alanları şeması. 9

Şekil 2.3: Patlayıcıların kullanım amacına göre sınıflandırılması. 11

Şekil 2.4: Organik peroksitlerin genel yapısı. 13

Şekil 2.5: Geliştirilen sensöre ait analiz kromotogramı [40]. 16

Şekil 2.6: Fe_3O_4 MNP katalizörlüğünde hidroksil radikali oluşumu sonucu DMPD reaktifi ile TATP tayin yönteminin mekanizması. 18

Şekil 2.7: Hidrojen peroksit görüntülenmesi. 19

Şekil 2.8: Floresans oluşum denklemi. 19

Şekil 2.9: Hidrojen peroksit varlığında peroksidaz enzim katalizi ile ABTS.+ katyonunun eldesi. 22

Şekil 2.10: Karragenan türlerinin molekülleri. 24

Şekil 2.11: Karragenan yapısının jelleşmesi. 25

Şekil 2.12: Araújo ve Takano'ya çalışmaların derlenmiş şematik gösterimi. 25

Şekil 2.13: Ti(IV)-H_2O_2 kompleksinin yapısı. 26

Şekil 2. 14. : (a) 1×10^{-3} mol L^{-1} titanil oksalatın sulu çözeltisi için (siyah) elde edilen UV-vis absorsiyon spektrumu; %0,04'lük H_2O_2'in eklenmesiyle elde edilen UV-vis absorsiyon spektrumu (turuncu), (b) 0,1 mmol titanil oksalat ile modifiye olmuş 2×2 cm^2 boyutundaki kağıt havlunun %35'lik H_2O_2 buharına maruz kalmasıyla sarı renkli kompleksin oluşumu ve kağıt havludaki selüloz fibril ağlarının optik mikroskop görüntüsü. 27

Şekil 2.15: H_2O_2 buharının dedekte sonuçlarının zamana bağlı grafiği. 28

Şekil 2.16: Çalışma mekanizmasının şematik görünümü. 28

Şekil 2.17: H_2O_2 tayini için yapılmış çalışmaya ait UV-spektrumları. 29

Şekil 2.18: TATP tayini için yapılmış çalışmaya ait UV-spektrumları. 29

Şekil 2.19: Geliştirilen analiz yönteminin deneysel şeması. 30

Şekil 2.20 : Hidrolize edilmiş TATP çözeltilerinin 10-100 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonunda Cu(II)-Nc reaktifinin reaksiyonu ile elde edilen Cu(I)-Nc kromofor kelatına ait spektrumu. 31

Şekil 3.1: Minyatür Fiber Optik Spektrofotometre Cihazı ve Kısımları. 35

Şekil 3.2: Asidik TATP sentezi 39

Şekil 4.1: Kağıt örneklerinin fiziksel karşılaştırması (A)Whatman Grade DE81, (B)Mavi bant süzgeç kağıdı, (C)Kromotografi kağıdı. 42

Şekil 4.2: Silikat pastasında bekletilen kromotografi kağıtlarının görünümü. 43

Şekil 4.3: 5×10^{-4} mol L^{-1} – $2{,}5\times10^{-5}$ mol L^{-1} arası H_2O_2 konsantrasyonlarına ait % Reflektans spektrumları. 47

Şekil 4.4: TATP ile yapılan uygulama sonucu sensörlerin renklenme derecesi (a)175 ppm, (b)150 ppm, (c)125 ppm, (d)100 ppm, (e)75 ppm, (f)50 ppm, (g)25 ppm. 52

Şekil 4.5: 25 ppm-175 ppm arası TATP konsantrasyonlarına ait % Reflektans spektrumları. 52

Şekil 5.1: Tez çalışmasında kullanılan karragenan türleri. 57

Şekil 5.2: H_2O_2 tayininde oluşan kromofor: Cu(I)-Nc kelatı. 57

Şekil 5.3: Tez çalışmasında uygulanan deneysel prosödürün gösterimi. 58

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Hidrojen peroksit künyesi. 3

Tablo 2.2: Asit yağmuru oluşumunda kükürt oksit ve hidrojen peroksit reaksiyonları [14]. 6

Tablo 2.3: TATP künyesi. 14

Tablo 2.4: Geliştirilen sensör için GC-MS çalışma koşulları. 16

Tablo 2.5: Geliştirilen sensör için HPLC çalışma koşulları [41]. 17

Tablo 2.6: TATP ve HMTD için analitik değer değerleri ile oluşan kalibrasyon sonucunda elde edilen verilerin hem çözelti fazında (ilk değerler) hem de nafion membran yüzeyindeki (ikinci değerler) sonuçları 32

Tablo 4.1: Farklı karragenan türleriyle hazırlanan sensörlerin H_2O_2 uygulamasındaki % reflektans sonuçları. 44

Tablo 4.2: Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve Nc çözeltileri ile hazırlanan sensörlerin sonuçlara etkisi. 45

Tablo 4.3: Taze, 25 gün ve 50 gün bekletilmiş kolorimetrik sensörlerin 10^{-4} mol L^{-1} H_2O_2 muamelesi sonucu elde edilen % reflektans değerleri. 45

Tablo 4.4: Çalışma grafiğine ait sonuçlar. 46

Tablo 4.5: Toprakta yaygın olarak bulunan katyonların belirtilen derişim oranlarında 1'e 10 kat* olacak şekilde karıştırılmasıyla yapılan deneme sonucundaki % geri kazanımlar değerleri. 48

Tablo 4.6: Uygun EDTA oranının belirlenmesi için yapılan denemelerin sonuçları. 48

Tablo 4.7: Toprakta yaygın olarak bulunan anyonların belirtilen derişim oranlarında 1'e 10 kat* olacak şekilde karıştırılmasıyla yapılan deneme sonucundaki % geri kazanımlar değerleri. 49

Tablo 4.8: Titanil sülfat yöntemi ile H_2O_2 tayini için elde edilen değerler. 49

Tablo 4.9: Antiseptik H_2O_2 solüsyonun geliştirilen metot ve titanil sülfat metodu ile yapılan denemelerinin sonuçları. 50

Tablo 4.10: Antiseptik solüsyonda H_2O_2 tayininde geliştirilen kağıt sensör ve referans spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçların istatistiksel olarak kıyaslanması. 51

Tablo 4.11: Asidik hidroliz edilen TATP örneklerine geliştirilen sensörün uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar. 53

Tablo 4.12: İnterferan etki gösterebileceği düşünülen maddeler ile 1:1 oranında karıştırılmış TATP örneklerinin sensör ile vermiş olduğu sonuçlara göre %geri kazanım değerleri. 54

Tablo 4.13: GC-MS'te yapılacak TATP karşılaştırma yöntemi için yapılan çalışma kalibrasyon ait sonuçlar. 54

Tablo 4.14: Aynı konsantrasyonda beş ayrı TATP örneğine geliştirilen kağıt sensör ve GC-MS yönteminin uygulanması ile elde edilen sonuçlar. 55

Tablo 4.15: Tablo TATP örneklerinde geliştirilen kağıt sensör ve referans GC-MS yöntemiyle elde edilen sonuçların istatistiksel olarak kıyaslanması. 55

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
κ-	: Kappa
λ-	: Lamda
i-	: Iota
μ-	: Mü
N-	: Nü
Ξ-	: Ksi
π-	: Pi
γ-	: Gama
Θ-	:Teta
α-	: Alfa
β-	: Beta
A	: Absorbans
E°	: Standart Elektron Potansiyeli
ε	: Molar Absorbsiyon Katsayısı
ε_{max}	: Molar Absorptivitesi
ΔH	: Entalpi Değişimi

Kısaltmalar	Açıklama
ABTS	:Diazanium;(2E)-3-ethyl-2-[(E)-(3-ethyl-6-sulfonato-1,3-benzothiazol-2-ylidene)hydrazinylidene]-1,3-benzothiazole-6-sulfonate
AgNP	: Gümüş Nanoparçacık
Cu(I)-Nc	: Bakır (1) Neokuproin Kelatı
Cu(II)-Nc	: Bakır (2) Neokuproin Reaktifi
DADP	: Diaseton Diperoksit
DCC	: Disiklohekzilkarbodiimid
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit
GC-MS	: Gaz Kromotografisi - Kütlü Spektrometrisi
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
HMTD	: Hekzametilentriperoksitdiamin

HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromotografisi

HO_2• : Hidroperoksil Radikali

LOD : Tespit Limiti

LOQ : Tayin Limiti

Nc : 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin

O_2•$^-$: Süperoksit Radikali

OH• : Hidroksil Radikali

SOD : Süperoksitdismutaz

TATP : Triaseton Triperoksit

$TiSO_4$: Titanil Sülfat

TMB : 3,3',5,5'-tetrametilbenzidin

TNT : Trinitrotoluen

UV : Mor Ötesi

UV-Vis : Mor Ötesi – Görünür Bölge

%R : Yüzde Reflektans

%RSD : Yüzde Bağıl Standart Sapma

ÖZET

HİDROJEN PEROKSİDE DUYARLI KAĞIT TEMELLİ KOLORİMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra Nur ÜNLÜ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ayşem ARDA

Hidrojen peroksit (H_2O_2) metabolizma reaksiyonları, atmosfer döngüsü ve endüstürinin pek çok kolunda farklı amaçlarla yer almaktadır. Antiseptik, anti-viral ve anti-fungal özellikleri sebebiyle tıbbi preparatlarda, yükseltgen özelliği sebebiyle kimyasal tepkimelerde ve TATP gibi patlayıcı sentezlerinde önemli rolü vardır. Bu sebeple analitik tayini oldukça önemlidir. Tez çalışması kapsamında katı yüzey olarak kullanılan özel kağıt materyalin yüzeyi aktive edilerek karragenan doğal biyopolimeri ile kaplanmıştır. Karragenan'ın sülfat grupları vasıtasıyla Cu(II)-neokuproin (Cu(II)-Nc) kromojenik reaktif katyonu yüzeyde tutulmakta ve H_2O_2 varlığında Cu(I)-Nc kelatı oluşmaktadır. Bu sayede kromatografik kağıt yüzeyinde sarı-turuncu bir renk meydana gelmektedir. Bu şekilde H_2O_2'nin varlığı kalitatif olarak gözlemlenebildiği gibi ve yüzeyin reflektans değeri minyatür fiber optik spektrofotometre ile ölçülerek kantitatif tayin yapılabilmektedir. Geliştirilen kolorimetrik sensör peroksit temelli bir patlayıcı olan TATP'ye de yanıt vermektedir. Bunun için TATP örneklerine uygulanan

asidik hidroliz işlemi ile açığa çıkan H_2O_2, geliştirilen sensör ile tayin edilmiştir. Geliştirilen sensörün H_2O_2 ve TATP için LOD (tespit limiti) ile LOQ (tayin limiti) gibi analitik performans özellikleri şöyledir: H_2O_2 için LOD = $1,0\times10^{-5}$ mol L^{-1} ve LOQ= $3,3\times10^{-5}$ mol L^{-1}'dir; TATP için LOD = 10 mg L^{-1} ve LOQ= 33 mg L^{-1}'dir. Ayrıca toprakta yaygın olarak bulunan Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} ve NO_3^- anyon ve katyonlarının sensör ile yapılan analizlere girişim etkileri incelenmiştir. Patlayıcıları taşıma sırasında kamufle etmek amacıyla kullanılan deterjan, şeker, tatlandırıcı, asetilsalisilik asit ve parasetamol-kafein bazlı aneljezik ilaçların sensörle tayine bir etkisi olmamıştır. Geliştirilen miktar tayin yöntemi literatürde mevcut H_2O_2 için spektrofotometrik, TATP için kromatografik yöntem ile t- ve F- testleri kullanılarak istatistiksel olarak kıyaslanmıştır. Geliştirilen kağıt temelli H_2O_2 sensörünün peroksit tipi patlayıcılara uygulanabilmesi ile günümüzde yaygın kullanıma sahip ev tipi patlayıcıların sahada tespiti ve miktar tayinini sağlaması açısından faydalı olacağı düşünülmektedir.

Ocak 2020, 85 sayfa.

Anahtar kelimeler: H_2O_2, karragenan, TATP, Cu(II)-Nc reaktifi.

SUMMARY

DEVELOPMENT OF PAPER-BASED COLORIMETRIC SENSOR SENSİTİVE TO HYDROGEN PEROXIDE

M.Sc. THESIS

Kübra Nur ÜNLÜ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ayşem ARDA

Hydrogen peroxide (H_2O_2) are involved in metabolism reactions, atmospheric cycle and many branches of industry for different purposes. It has an important role in medical preparations due to its antiseptic, anti-viral and anti-fungal properties, chemical reactions due to its oxidative properties and explosive synthesis such as TATP. Therefore, analytical determination is very important. The surface of special paper material used as solid surface was activated and coated with carrageenan natural biopolymer within the scope of the thesis. Cu (II)-neocuproin (Cu (II) -Nc) chromogenic reactive cation is held on the surface by sulfate groups of carrageenan and Cu (I)-Nc chelate is formed in the presence of H_2O_2. This produces a yellow-orange color on the surface of the chromatographic paper. In this way, the presence of H_2O_2 can be observed qualitatively and quantitative determination can be made by measuring the reflectance value of the surface with miniature fiber optic spectrophotometer.

The developed colorimetric sensor also responds to peroxide based explosive TATP. For this, H_2O_2 which obtained via acidic hydrolysis process applied to TATP samples, were determined with developed sensor. Analytical performance characteristics of the developed sensor such as LOD (Limit of Detection) and LOQ (Limit of Quantitation) for H_2O_2 and TATP are as follows: For H_2O_2, LOD= $1,0\times10^{-5}$ mol L^{-1} and LOQ=$3,3\times10^{-5}$ mol L^{-1}; for TATP, LOD= 10 mg L^{-1} and LOQ= 33 mg L^{-1}. The interference effects of various anions and cations commonly found in soil such as Cl^-, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, SO_4^{2-} and NO_3^- were investigated. Detergents, sugar, sweetener, acetylsalicylic acid and paracetamol-caffeine based analgesic drugs which are used for camouflage during transportation of the explosives have no effect on the sensor determination. The developed quantitation method was statistically compared with the spectrophotometric method for H_2O_2 and chromatographic method for TATP in the literature using t- and F- tests. With applying developed paper-based H_2O_2 sensors to peroxide type explosive is thought to be benefical in terms of detection in the field and quantitation of household type explosives which have widely usage nowadays.

.January 2020, 85. pages.

Keywords: H_2O_2, TATP, carrageenan, Cu(II)-Nc reagent.

1. GİRİŞ

Hidrojen peroksit Fransız bilim insanı Louis Jacques Thenard tarafından 1818 yılında keşfedilen renksiz, kokusuz, suya göre daha viskoz, H_2O_2 kimyasal formülüne sahip kimyasal bir bileşiktir [1]. Uzun süre açık hava da kalmasıyla bile kolaylıkla su ve oksijene dönüşebilen bu sebeple çevre dostu olan bir bileşiktir. Güçlü yükseltgen özelliği sebebiyle [2] endüstrinin pek çok kolunda, biyokimyasal süreçlerde, atmosfer olaylarında ve araştırma çalışmalarında tercih edilir. Farklı konsantrasyonlarının anti-bakteriyal, anti-fungal ve anti-viral özellikleri olması sebebiyle dezenfektan olarak kullanılır.

Hidrojen peroksit yapısındaki oksijen atomları arasındaki bağın kopmasıyla reaktif türlerine kolaylıkla ayrılabilir. Kuvvetli radikaller biyokimyasal reaksiyonlarda oldukça etkilidir. Hidrojen peroksidin buharına uzun süre maruz kalınması kusma, nefes darlığı ve akciğer hasarı gibi sağlık problemlerine yol açabilir. Fiziksel teması deride tahrişe sebep olmaktadır.

Günlük hayatta kullandığımız deterjan, kozmetik malzemeler, tıbbi preparatların içeriğinde, tekstil ürünlerinin, bazı gıda ürünlerinin, petrokimya sanayi ürünlerinin üretim proseslerinin, hidrojen peroksit bulunur. Bu sebeple hassas olarak tayin edilmesi oldukça önemlidir. Günümüzde hidrojen peroksidi tayin etmek için en çok tercih edilen yöntemler kimyasal sensörlerdir.

Hidrojen peroksidin güçlü yükseltgen özelliğinden dolayı yükseltgenebilen ve yanıcı maddelerin üzerinde kuruduğunda patlamaya sebep olur. Hidrojen peroksit en temel peroksit türevi olduğu için peroksit temelli patlayıcıların sentezinde başlangıç maddesini oluşturur. 2005 yılında İngiltere-Londra metrosundaki terör saldırısıyla beraber günlük hayatta kolay ulaşılabilen hidrojen peroksitten elde edilen patlayıcıların analizi tüm dünya için önemli bir noktaya gelmiştir [3]. 2009 yılında Northwest Havayolları'na ait uçuşta başarısız patlama girişimi ve 2015 yılında Paris'te gerçekleşen canlı bomba saldırısında da peroksit tipi patlayıcılardan biri olan TATP kullanılmıştır [4]. Terör saldırılarında tercih edilen bu patlayıcı hidroliz edilerek kolaylıkla hidrojen peroksidi açığa çıkardığı için peroksit için geliştirilen sensör çalışmaları bu patlayıcı üzerinde de uygulanabilir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen sensör kağıt temelli olarak dizayn edilmiştir ve bu sensörün sahada uygulanabilir kolaylıkta bir araç olması için tasarlanmıştır. Ekonomik olması için kağıt temelli geliştirdiğimiz sensörün yüzeyi yaygın bulunan doğal polimer ile hazırlanmıştır. Reaksiyon mekanizması karragenan kaplanmış kağıt yüzeyinde gerçekleşir. En yaygın kullanım alanı gıda sektörü olan karragenan doğal polimeri güncel çalışmalarda biyosensör, analitik sensör, viral bazı hastalıkların tedavisi için geliştirilen yöntemlerde kullanılarak yeni bir çalışma alanına evrilmiştir.

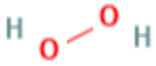
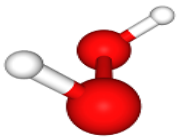
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Analitik Kimya ABD hidrojen peroksidi tayin etmek üzerine yapılmış pek çok çalışmaya sahiptir. Bu tez çalışmasında hidrojen peroksidi tayin etmek için kolorimetrik sensör çalışması yapılmıştır. Tez çalışmamız kapsamında yenilikçi, inovatif ve kolay kullanımlı bir hidrojen peroksit ve TATP tayin sensörü geliştirmek amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.HİDROJEN PEROKSİDİN ÖZELLİKLERİ

2.1.1.Hidrojen Peroksidin Künyesi

Tablo 2.1: Hidrojen peroksit künyesi.

Hidrojen Peroksidin Künyesi		
IUPAC Formülü	Hidrojen peroksit	
Kimyasal Formülü	H_2O_2	
Molar Kütle	34,015 g/mol	
Yoğunluk	~1 (%3), 1,07 (%30), 1,19 (%50), 1,29 (%70), 1,45 (%100)	
Molekül Yapısı	2D 	3D 
Kaynama Noktası	150.2 °C, 141 °C (90%)	
Donma Noktası	-43 °C, -11 °C (90%), -39 °C (70%)	
pH	5,0-6,0 (%1'lik sulu çözeltide)	
Renk	Sulu çözeltisi renksiz, (<%90)açık mavi	
Fiziksel faz	Sıvı, (<%90) kristal katı	
Koku	Keskin	
Farmakolojik Sınıflandırma	Oksidan, Anti-enfeksiyon, Anti-mikrobiyal	
CAS Numarası	7722-84-1	
Piktogramlar	 Oxidizer Corrosive Irritant	

2.1.2.Hidrojen Peroksidin Başlangıçtan Günümüze Üretim Yöntemleri

Hidrojen peroksit 1818 yılında Louis Jacque Thenard tarafından keşfedilme yöntemiyle baryum tuzlarının yakılması ile oluşan baryum peroksidin suda çözünmesiyle üretilmeye başlamıştır [1].

$$BaO_{2(k)} + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O_2 \quad (2.1.)$$

Bu yöntemde reaksiyonun gerçekleştirildiği kaplarda kullanılan asit sebebiyle aşınma söz konusu olduğu için 1837 yılında suyun elektrolizi üzerinden hidrojen peroksit eldesi denenmiştir. Platin anot ve kurşun katot arasında katoda uygulanan 70 amp/dm^2'lik akım uygulanarak düşük sıcaklıkta geçiş gerçekleşir ve bu esnada oksijen bağlanması sağlanmıştır. Oluşan $H_2S_2O_8$ distile edilerek hidrojen peroksit elde edilmiştir [5].

$$2H_2SO_{4(s)} + ½O_{2(g)} \rightarrow H_2S_2O_{8(s)} + H_2O_{(s)} \quad (2.2)$$

$$H_2S_2O_{8(s)} + 2H_2O_{(s)} \rightarrow 2H_2SO_{4(s)} + H_2O_{2(s)} \quad (2.3)$$

Saf olarak eldesi Richard Wolffenstein tarafından 1894 yılında vakum destilasyonu yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi [6].

Manchot 1901 yılında Alkilantrakinonları katalizör olarak kullanarak peş peşe gerçekleştirdiği hidrojenasyon, oksidasyon ve ekstraksiyon işlemleriyle yeni bir H_2O_2 üretim yöntemi geliştirdi [7].

1935-1945 yılları arasında BASF 30 ton/hafta üretim kapasitesine sahip pilot üretim tesisi kurmuş fakat 2. Dünya Savaşı sebebiyle tesisin üretimi durduruldu. 1953 yılında antrakinon oksidasyon yöntemiyle hidrojen peroksit üretimi yapan ilk ticari üretim tesisi E.I. Dupont de Nemours tarafından Tennessee'de kurulmuştur. Geçen yılları boyunca üretim kapasitesini artırarak 1996 yılında 1,3.106 ton/hafta kapasiteye ulaşmıştı [8].

Türkiye'de hidrojen peroksit üretim tesisi 1998 yılında AKKİM şirketler grubu tarafından kurulmuştur [9].

2.1.3.Hidrojen Peroksidin Yararları Ve Zararları

H_2O_2'in anti-enfeksiyon özelliği sayesinde %3'lük çözeltisi dezenfektan olarak, %4-6 arası konsantrasyonu anti-fugnal, %25-30 arası yüksek konsantrasyondaki çözeltisini sporları öldürmek ya da iç parazitlerin tedavisi için kullanılmaktadır. Vücudumuzda bulunan savunma mekanizması ajanları akyuvarlar; hidrojen peroksit üreterek savunma duvarı oluşturmaktadır. Ayrıca atmosferde bulunan hidrojen peroksit havadaki zararlı mikroorganizmaları dezenfekte etmektedir. Su arıtma, temizleyici, farklı sanayi kollarında ağartıcı ve benzer pek çok noktada

faydalanılmaktadır. Su ve oksijenden meydana gelmiş olması ve tekrar suya dönüşmesi sebebiyle oldukça çevre dostu bir kimyasaldır (2.4). Ayrıca diğer yükseltgeyicilere göre yüksek etkiye sahiptir.

Yükseltgen özelliği nedeniyle yükseltgen ve yanıcı maddeler üzerinde kuruması sebebiyle patlamaya sebep olabilir. Reaktif oksijen kaynağı olması nedeniyle vücutta oksidatif stres ajanlarındandır. Neden olduğu oksidatif stres nedeniyle lipit, protein ve DNA hasarına sebep olmaktadır. Aşındırıcı etkisi buharının solunması nedeniyle burundaki ve boğazdaki mukozayı yakabilir. Yutulması halinde kusma, mide krampları, ishal ve doku bozulmasına sebep olabilir. Uzun süre etkisinde kalınması sonucunda akciğerlerde ödem, beyinde sıvı birikmesi sebepleriyle ölüme sebebidir.

2.1.4.Hidrojen Peroksidin Katıldığı Reaksiyonlar

- Hidrojen peroksit termodinamik olarak kararsızdır. Sıcaklık, konsantrasyon ve pH artması ile bozunma oranı artar ve bu bozunma sonucunda su ve oksijene dönüşür [10].

$$2H_2O_2\ (suda) \rightarrow 2H_2O + O_2\ (g) \quad \Delta H = -98{,}7\ kJ/mol \qquad (2.4)$$

- Demir gibi metal iyonlarının bulunduğu ortamda hidroksil radikalinin öncülü olarak davranan H_2O_2 aslında kendisinde eşleşmemiş elektron içermediği için radikal özelliği taşımaz [11]. 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından tespit edildiğine göre demir (II) tuzu hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda hidroksil radikali açığa çıkar [12, 13]. Bu reaksiyon *Fenton reaksiyonu* olarak bilinir.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH^- \qquad (2.5)$$

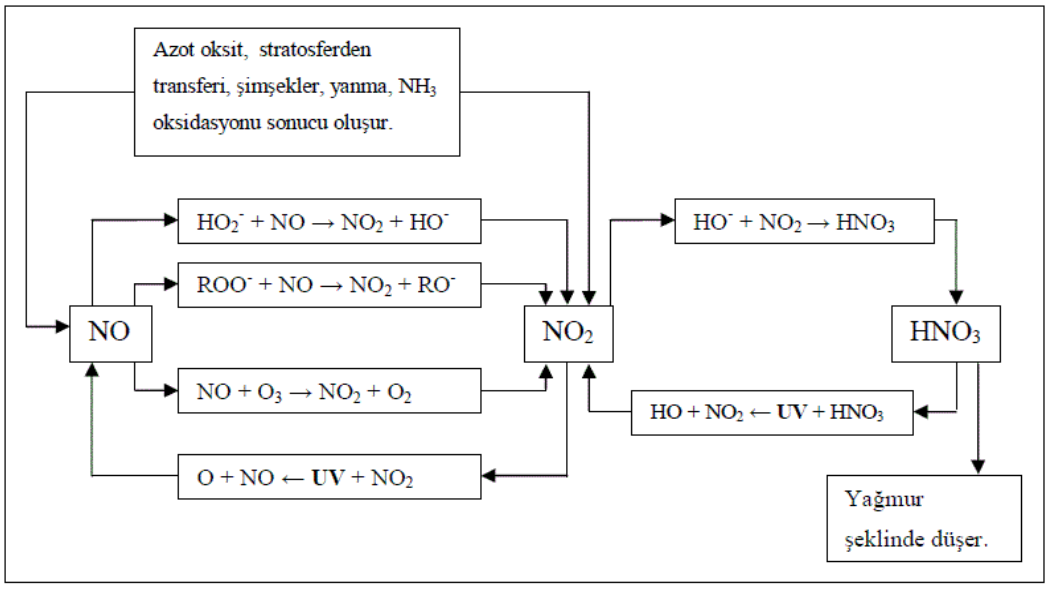
- Hidrojen peroksit özellikle proteinlerde demir ile tepkimeye girerek yüksek oksidasyon düzeyindeki reaktif demir türlerini oluşturur. Bu formdaki demir çok güçlü yükseltgen özelliğe sahip olup, hücre zarında protein ve lipid peroksidasyonu ile DNA zincirinde bozulma gibi radikal tepkimeleri başlatabilir. Bu süreç süper oksit ($O_2\bullet^-$) radikali varlığında gerçekleşen *Haber-Weiss reaksiyonu* sonucu en reaktif ve zarar verici serbest oksijen radikali olan hidroksil radikali (OH•) oluşmasıyla gerçekleşir [11].

$$O_2^{\bullet-} + H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow O_2 + OH\bullet + OH^- \quad (2.6)$$

❖ Atmosferde bulunan hidroperoksil ($HO_2\bullet$) radikalleri hem fotokimyasal hem de ışıksız gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda birleşerek hidrojen peroksit oluşturur. Atmosferde yer alan bu hidrojen peroksit hem ozon oluşumunda (O_3) hem de asit yağmurlarının oluşumunda önemli rol oynar. Hidrojen peroksit S(IV)'ün ve S(VI)'e yükseltgenmesini sağlar [14]. Sulu ortamda gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda kükürt oksit amonyağın amonyum katyonuna dönüştürür. Bunun sonucunda azot oksit reaksiyonları beraberinde asit yağmurları oluşumu başlar [15].

Tablo 2.2: Asit yağmuru oluşumunda kükürt oksit ve hidrojen peroksit reaksiyonları [14].

$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(2.7)
$H_2O_2 + UV \rightarrow 2\ HO_2^{\bullet}$	(2.8)
$HO^{\bullet} + SO_2 \rightarrow HOSO_2$	(2.9)
$2H_2O + O_2 + S(IV) \rightarrow 4H^+ + SO_4^{2-}$	(2.10)
$0{,}5O_{2(suda)} + SO_{2(suda)} + H_2O \rightarrow H_2SO_{4(suda)}$	(2.11)
$SO_2 + H_2O_{2(suda)} \rightarrow H_2SO_{4(suda)}$	(2.12)
$SO_3^{2-}{}_{(suda)} + O_{3(suda)} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-}{}_{(suda)} + O_2$	(2.14)
$NH_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4+ + HSO_3-$	(2.15)



Şekil 2.1: Asit yağmuru oluşumunda azot oksit ve hidrojen peroksit radikallerinin reaksiyonları [14, 15].

- Hidrojen perokside bulunan oksijenin yükseltgenme basamağı suyun 2- oksijenin 0 değerlikleri arasında kalan 1- değeridir. Bu sebeple hidrojen peroksit çoğunlukla yükseltgeyici ajan olmasına rağmen ortamın pH değerine bağlı olarak indirgeyici özellik gösterebilir [16].

Hidrojen Peroksidin İndirgeyici Özelliği:

Asidik koşullar altında;

$$2MnO_4^-{}_{(suda)} + 5H_2O_{2(suda)} + 6H^+{}_{(suda)} \rightarrow 2Mn^{2+}{}_{(suda)} + 8H_2O + 5O_{2\ (g)} \quad (2.16)$$

$$O_{2(g)} + 2H^+{}_{(suda\ )} + 2e^- \rightarrow H_2O_{2(suda)} \quad E° = +0{,}68V \quad (2.17)$$

Bazik koşullar altında;

$$2Fe^{3+}{}_{(suda)} + HO_2^-{}_{(suda)} + OH^-{}_{(suda)} \rightarrow 2Fe^{2+}{}_{(suda)} + H_2O + O_{2(g)} \quad (2.18)$$

$$O_{2\ (g)} + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^-{}_{(suda)} + OH^-{}_{(suda)} \quad E° = -0{,}08\ V \quad (2.19)$$

Hidrojen Peroksidin Yükseltgeyici Özelliği:

H_2O_2'in pH=0'da standart elektron potansiyelinin 1,776 V olması kuvvetli yükseltgen özelliğinin göstergesidir [16, 17, 18]. Diğer yükseltgenlerle kıyaslandığında ($KMnO_4$, Cl_2 ve ClO_2 vb.) oluşan hidroksi radikalleri sebebiyle daha yüksek yükseltgenme potansiyeli gösterir [2].

Asidik koşullar altında;

$$2Fe^{2+}{}_{(suda)} + H_2O_{2(suda)} + 2H^+{}_{(suda)} \rightarrow 2Fe^{3+}{}_{(suda)} + 2H_2O \quad (2.20)$$

$$H_2O_{2(suda)} + 2H^+{}_{(suda)} + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad E°= -1{,}77\ V \quad (2.21)$$

Bazik koşullar altında;

$$Mn^{2+}{}_{(suda)} + HO_2^-{}_{(suda)} + H_2O \rightarrow Mn^{4+}{}_{(suda)} + 3OH^-{}_{(suda)} \quad (2.22)$$

$$HO_2^-{}_{(suda)} + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-{}_{(suda)} \quad E° = +0{,}87\ V \quad (2.23)$$

Radikal oluşumu oranı ve reaktivitesi çoğunlukla pH değerine bağlıdır. Süperoksit perhidroksil gibi radikaller zayıf asit ve baz ortamında bozunurlar bu türlerin indirgenme potansiyali alkali sistemlerde daha düşüktür [16]. Bunun dışında yukarıdaki denklemlerin elektron potansiyelleri göz önünde bulundurulduğunda asidik ortam daha iyi bir yükseltgeme aracıdır.

- Karaciğer tarafından sentezlenen katalaz enzimi hidrojen peroksidi disproporsyonlaşma reaksiyonu ile su ve oksijen moleküllerine ayırır. Bu sebeple kan üzerine hidrojen peroksit damlatıldığında bozunma gösterir.

$$H_20_2 + KATALAZ \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (2.24)$$

- Hidrojen peroksidi parçalayarak ortamdan uzaklaştıran bir diğer metabolik enzim glutaton reroksidaz (GSH-Px) enzimidir. Hidrojen peroksidin biyolojik sistemde ayrıştırılması kuvvetli yükseltgen özelliği sebebiyle gereklidir.

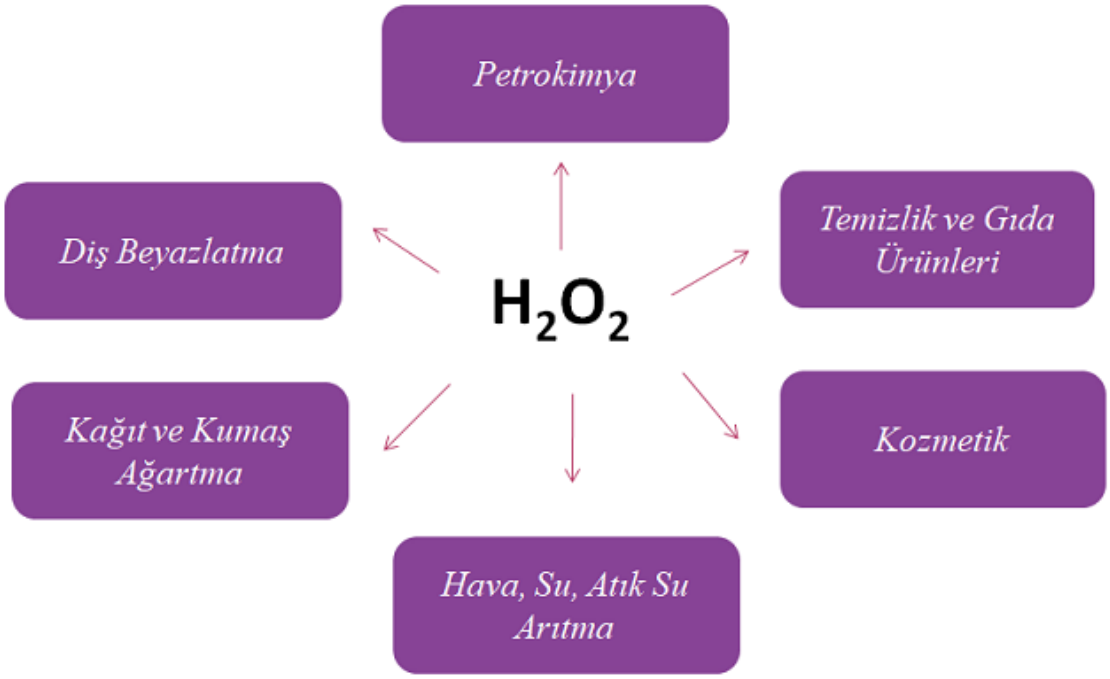
$$H_2O_2 + 2GSH \xleftrightarrow{GSH-Px} GSSG + 2H_2O \qquad (2.25)$$

- Metabolizma içerisinde hidrojen peroksit peroksit oksijenin enzimatik olarak indirgenmesi veya süperoksit dismutaz (SOD) reaksiyonu sonucu oluşur [19].

$$O_2\bullet^- + e^- + 2H^+ + SOD \rightarrow O_2 + H_2O_2 \qquad (2.26)$$

2.1.5.Hidrojen Peroksidin Kullanım Alanları

Kuvvetli yükseltgen özelliği endüstriyel alanda hidrojen peroksidin çokça kullanılmasını sağlamaktadır. Yaygın olarak hava, su ve atık su arıtıcısı olarak kullanılmasının yanında ağartıcı ajan olarak da kullanılır. Gıda, temizleyici, petrokimyasal ve mineral ürünlerin üretim proseslerinde de yer alır [20, 2].



Şekil 2.2: Hidrojen peroksit kullanım alanları şeması.

2.1.5.1.Sektörde Kullanılan Hidrojen Peroksidin Konsantrasyon Yüzdeleri

- Medikal antiseptik solüsyonlarında ve medikal alet temizleme dezenfektanlarında %3 H_2O_2 kullanılır.
- Lens solüsyonlarında antiseptik amaçlı olarak %3 H_2O_2 kullanılır.
- Diş beyazlatıcı diş macunlarında beyazlatıcı etki için %3 H_2O_2 kullanılır.
- Saç boyalarında saç rengini açmak için %6 H_2O_2 - %9 H_2O_2 kullanılır.
- Elektronik sanayinde elektronik parça temizliğinde kullanılmak üzere %30 H_2O_2 kullanılır.
- Laboratuarlarda çeşitli deneysel çalışmalarda kullanılmak için %30 H_2O_2 kullanılır.
- Deterjen sanayinde %35 H_2O_2 - %50 H_2O_2 kullanılır.
- Kağıt hamuru üretimi ve tekstil sanayinde %35 H_2O_2 - %50 H_2O_2 kullanılır.
- Roket yakıtları için oksijen kaynağı olarak %90 H_2O_2 kullanılır.

2.1.5.2.Su Arıtmada Hidrojen Peroksit Kullanımı

Su arıtmada yaygın olarak 3 şekilde kullanılır.

Kuvvetli bir yükseltgeyici ajan olması nedeniyle doğrudan suya katıldığında biyolojik büyümeyi kontrol altına alır. Klor kalıntılarını uzaklaştırır ve sülfitlerin, metallerin ve kolay yükseltgenen BOİ/KOİ bileşenlerinin yükseltgenmesini sağlar. Zor yükseltgenen kirleticiler için ortama demir, bakır ya da mangan ilavesi yapılarak H_2O_2'nin reaksiyonları hızlandırılır. Fakat ortama ilave metal katılması istenmiyorsa H_2O_2 UV ışıması ve ya ozon ile muamele edilerek reaktif oksijen oluşumu sağlanır ve bu reaktif oksijenler ile ortam dezenfeksiyonu tamamlanmış olur [21-23].

2.1.5.3.Diş Beyazlatmada Hidrojen Peroksit Kullanımı

Diş minesinin gözenekli yapıya sahip olması sayesinde uygulanan solüsyonlar içeriye doğru nüfuz edebilmektedir. Hidrojen peroksidin yükseltgeyici özelliği bulunmaktadır. Diş minesindeki ağartma mekanizmasında hidrojen peroksit sarı pigmentleri beyaz pigmentlere yükseltgemektedir [24]. Sarı pigmenlerin yükseltgenerek diş yapısından uzaklaşması için hidrojen peroksidin işlemi uzun süreli ve sık aralıklı olmalıdır.

2.1.5.4.Tekstilde Ağartıcı Olarak Hidrojen Peroksit Kullanımı

Hidrojen peroksit bazik pH'da kumaşları ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Pişirilmiş kumaş için pH~10-11, ham kumaş için pH~11-12 aralığında çalışılmalıdır.

$$2H_2O_2 + OH^- \leftrightarrow H_2O + HO_2^- \qquad (2.27)$$

$$HO_2^- + \text{Pamuğun organik yapısı} \rightarrow OH^- + \text{Oksitlenip beyazlatılmış pamuk} \qquad (2.28)$$

Ağartıcı etkiyi gösteren peroksit kaynaklı oluşan HO_2^- iyonlarıdır. Ortamda ağartılacak pamuk oldukça HO_2^- iyonları tek yönlü reaksiyona girer. Pamuk yüzeyindeki yabancı maddeler H_2O_2 ile oksitlenir. Ortamda fazla H_2O_2 kalması halinde ağartma devam ederek oksiselüloz oluşturur ve bu durumda lifler zarar [25].

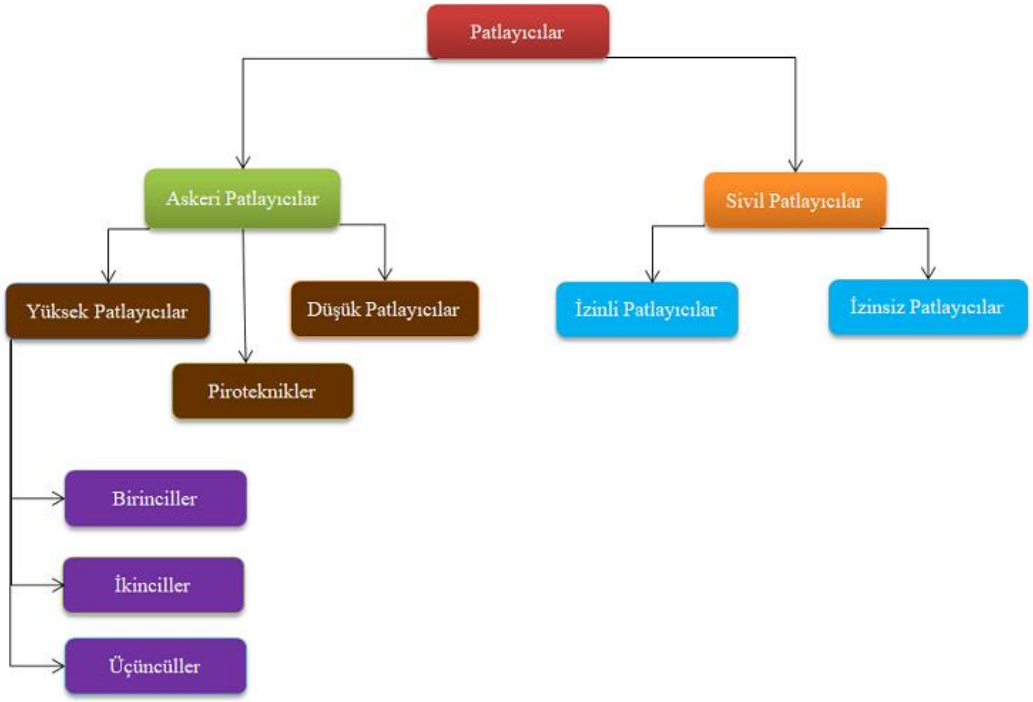
2.2.ENERJETİK MADDELER

Enerjetik maddeler diğer bir deyiş ile *patlayıcı maddeler* dış faktörlerin etkisiyle (ısı, sürtünme, darbe v.b.) sonucunda ortaya çıkan enerjiden dolayı yüksek ısı ve basınç oluşturan hızlı kimyasal ayrışma reaksiyonlarına giren kimyasal maddeler ve karışımlardır [26]. Bir maddenin patlayıcı olması gerçekleşen bu reaksiyonda ortaya sadece 3000-5000 ºC aralığında bir ısı çıkarması ile belirlenmez. Bu reaksiyonlar ani ve kendinden ilerlemelidir [27]. Bu reaksiyon ses hızının altında bir hızda ilerliyor ise *tutuşma*, ses hızının üzerinde bir hızda ilerliyorsa *patlama* olarak adlandırılır [28].

İlk olarak 7.yy'da Çinliler tarafından barutun keşfedilmesiyle başlayan enerjetik madde keşfi 1850-1900'lü yıllar arasında toplu kullanımı olan birçok farklı türünün geliştirilmesiyle devam etmiştir.

2.2.1.Enerjetik Maddelerin Sınıflandırılması

Enerjetik maddeler farklı parametrelere göre sınıflandırılabilir. Bunların içerisinde en genel tabloyu oluşturmak için kullanım nihai kullanım amacına göre sınıflandırma yapılabilir.



Şekil 2.3: Patlayıcıların kullanım amacına göre sınıflandırılması.

Askeri patlayıcıların en önemli özelliği tanışma depolama ve kullanımlarının silahlı kuvvetlere tehlike arz etmemesi için darbe, nem ve sıcaklık etkilerine karşı duyarsız olarak geliştirilmiş formüllerdir [27].

- **Yüksek patlayıcılar (Patlayanlar):** Patlama hızları 1000-9000 m/s aralığında gerçekleşen şiddetli kimyasal reaksiyonlar sonucu yüksek basınca sebep olan maddelerdir [26] ve 3 gruba ayrılırlar.

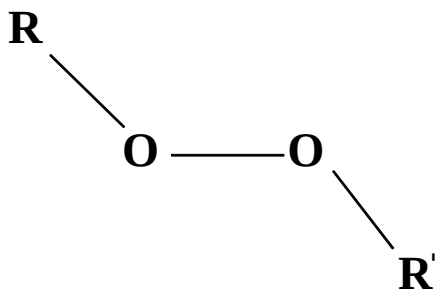
*Birincil yüksek patlayıcılar; y*anma, darbe, sürtünme gibi etkilerle kolayca patlayabilen ve sonucunda büyük miktarda ısı veya şok dalgası oluşturan maddelerdir.

İkincil yüksek patlayıcılar; başlangıç patlaması etkisiyle şiddetini arttırarak patlayan bunun yanında herhangi bir patlayıcı gücün olmadığı durumlarda darbe ve kıvılcımlara karşı nispeten duyarsız olan patlayıcılardır.
Üçüncül yüksek patlayıcılar; çoğunlukla patlatma ajanı olarak tercih edilirler ve ateş, darbe, sürtünme ve buna benzer dış etmenler sebebiyle patlaması en az olası olan gruptur.

- **Düşük patlayıcılar (İticiler):** Yıkıcı etkisi olmayan**,** kontrol edilebilir, yavaş ve sürekli yanabilir özelliktedirler. Kendi bünyelerinde yanmaları için gerekli olan oksijen bulunan bu maddelerdir. Katı halde gaz hale diğer patlayıcılara kıyasla daha yavaş dönüşürken [29] genelde mermi ya da füzeleri harekete geçirmek için kullanılırlar.
- **Piroteknikler (Havai fişekler):** Piroteknik formüller organik ve veya anorganik bileşenlerin fiziksel yakıt ve oksitleyicilerden oluşan karışımlarıdır. Uygun şekilde ateşlendirildiğinde atmosfer oksijeni olmadan reaksiyona girerek yapısındaki oksitleyici ve yakıt türüne bağlı olarak duman, ısı, ışık basınç gibi etkilere sebebp olurlar. Bu etkileri sebebiyle askeri olarak savunma ya da saldırı amaçlı mekanik ve fizyolojik sonuçlarından dolayı tercih edilirler.

2.2.2.Peroksit Temelli Enerjetik Maddelerin Özellikleri

Yapısında R-O-O-R' fonksiyonel grubu içeren yapılar organik peroksittir. Çoklu peroksit grupları (O-O) içeren organik peroksitler yüksek oksijen miktarı sebebiyle oldukça enerjetiktir [30].



Şekil 2.4: Organik peroksitlerin genel yapısı.

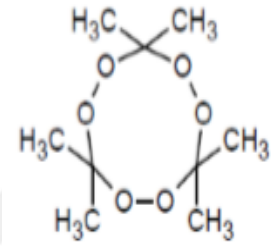
Organik peroksitler siklik peroksitler ve alkil peroksitler olmak üzere ikiye ayrılır. Siklik grubun karakteristik özellikleri sebebiyle patlama eğilimi yüksektir ve bu sebeple birincil patlayıcı sınıfına girerler [31].

Askeri patlayıcıların yüksek azot ve oksijen ihtiva etmesi ve yoğunluğunun 1,6 g mL^{-1}'nın üzerinde olması istenir. Ancak siklik patlayıcı türleri arasında bulunan triaseton triperoksit'in yoğunluğu düşük (1,2 g mL^{-1}) olmasına rağmen oksijence zengin olmasın ona yüksek patlayıcılık kazandırır ve bu askeri mühimmat olarak tercih sebebidir.

Peroksit temelli enerjetik maddelerin oksidasyon ve patlayıcı özelliği içerdiği -O-O- bağına bağlıdır. Tek -O-O- bağı içeren peroksitler sanayide ağartıcı, dejenfektan ve farklı amaçlarla kullanılmaktadır ancak içerdiği oksijen miktarı yeterli C ve H gazı çıkmasını sağlayamayacağından patlayıcı olarak tercih edilmez.

Patlayıcıların itme gücü ve patlama basıncı TNT ile kıyaslanarak TNT eşdeğeri değeri ile belirlenir. 3 adet -O-O- içeren TATP'nin TNT eşdeğeri %88'dir ve bu kuvvetli bir patlayıcı olduğunun göstergesidir. Alkil peroksit tipi patlayıcılardan dibenzoil peroksitin TNT eşdeğerinin %25-30 arasında olduğunu hesaba katarsak TATP kolay alevlenebilen kararsız maddeler sınıfından çıkarak patlayıcı olarak yüksek verimli maddeler arasındadır [32, 28].

Tablo 2.3: TATP künyesi.

TATP Künyesi				
TATPnin Özellikleri		**TATP'nin farklı solventlerdeki çözünürlüğü (g/100mL)**		**TATP molekül formülü**
Kimyasal formül	$C_9H_{18}O_6$	**Soğuk Su**	Az çözünür	
Molekül ağırlığı (g mol^{-1})	222,24	**Sıcak Su**	Az çözünür	
Erime Noktası (°C)	96	**Kloroform**	111	
Yoğunluk (g mL^{-1})	1,2	**Toluen**	35	
Sublimizasyon Entalpisi (kJ mol^{-1})	72,5	**Aseton**	17	
Buhar Basıncı (Pa)	7,87	**Hekzan**	11	
Patlama hızı (km s^{-1})	5,3	**Dietil eter**	6	
TNT Eşdeğeri (%)	88	**Etanol**	4	

2.3.HİDROJEN PEROKSİT VE HİDROJEN PEROKSİT TEMELLİ ENERJETİK İÇİN UYGULANAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

Endüstride oldukça geniş kullanım yelpazesine sahip olan hidrojen peroksidin varlığının ve ortamdaki miktarının tayin edilmesi son derece önem taşır [33]. Tayini için bulunduğu ortam, miktarı gibi değişkenlere bağlı farklı analiz metotları geliştirilmiştir.

Yalnızca endüstrideki kullanımı değil canlı organizmalarda hidrojen peroksit yaşlanma, diyabet ve kanser gibi pek çok hastalığa sebebiyet veren metabolik süreçlerde bulunmaktadır [4]. H_2O_2'nin hızlı bozunması nedeniyle yapılacak olan tayin yöntemlerinin hızlı teknikle izlenmesi ve tanımlanması çok önemli analitik parametredir.

Son yıllarda HMTD ve TATP gibi peroksit temelli patlayıcılar kolay üretilebilen diğer tabirle ev tipi üretilebilen patlayıcı türlerindendir. Bu durum terör faaliyetlerinde oldukça tercih edilir patlayıcılardır. Endüstriyel güvenliğin ötesinde ülke güvenliği ve askeri güvenlik konusunda oluşan endişeler sebebiyle tayini için geliştirilen yöntemler vardır. Geliştirilen analitik yöntemlerin hızlı ve hassas ölçüm yapabilen düşük konsantrasyonlarda analiz yapabilen yöntemler olması tercih edilir [34-36].

2.3.1.Titrimetrik Analiz Yöntemleri

Hidrojen peroksidin tayini için gerçekleştirilen ilk yöntemler çoğunlukta titrimetrikti ve uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler hidrojen peroksit tayininde uzun zamandan beri yaygın olarak uygulanmaktadır.

Bir diğer yöntemde hacimce %3'lük H_2O_2 çözeltisinin 2 mL'sine 1:1 oranında distile su:2N H_2SO_4 ilave edilerek son hacim 42 mL'ye tamamlanır. Hazırlanan örnek 0,1 N $KMnO_4$ ile titre edilir. Sarf edilen 1 mL $KMnO_4$ çözeltisi için 1,701 mg H_2O_2 eşdeğeri olacak şekilde hesaplaması yapılır [37].

$$2MnO^{4-} + 5H_2O_2 + 6H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \qquad (2.29)$$

Diğer bir titrimetrik yöntemde ise hidrojen peroksidin asidik ortamda iyodür ile indirgenmesiyle oluşan renk değişiminin nişasta indikatörü ile tespit edilmesiyle hesaplanır.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2I^- \leftrightarrow I_2 + 2H_2O \qquad (2.30)$$

Reaksiyon normal şartlarda yavaş ilerliyor olmasına rağmen ortamın asitliği arttıkça hızlanma gözlenir. Ortama 3 damla %20 amonyum molibdat çözeltisinin ilavesiyle reaksiyonun hemen gerçekleşmesi sağlanır ancak hidroiyodik asidin yükseltgenmesi de buna bağlı olarak hızlanır. Bu yüzden titrasyon için en uygunu inert (N_2 veya CO_2) ortamdır.

Ticari olarak piyasada bulunan hidrojen peroksit örnekleri koruyucu bileşen içermektedir. Kullanılan koruyucular iyodürden permanganata göre daha az etkilenir. Bu sebeple ticari olarak piyasada bulunan hidrojen peroksidin analizini gerçekleştirmek için iyodometrik titrasyon daha avantajlıdır [38].

2.3.2.Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Lei ve çalışma arkadaşları altın nanoparçaçık ile modifiye edilmiş elektrodlar kullanılarak hidrojen peroksit tayini yapılmaktadır. Altın nanoparçaçık ile modifiye edilmiş kitosan bağlı karbon elektrod kullanılarak ile HRP (Horseradish Peroxidase) arasında hidrokinonlar ile elektron transferini sağlanarak H_2O_2 tayin edilmiştir. Tayin yönteminin doğrusal çalışma aralığı $1{,}22\times10^{-5}$-$2{,}43\times10^{-3}$ mol L^{-1}'dır [39].

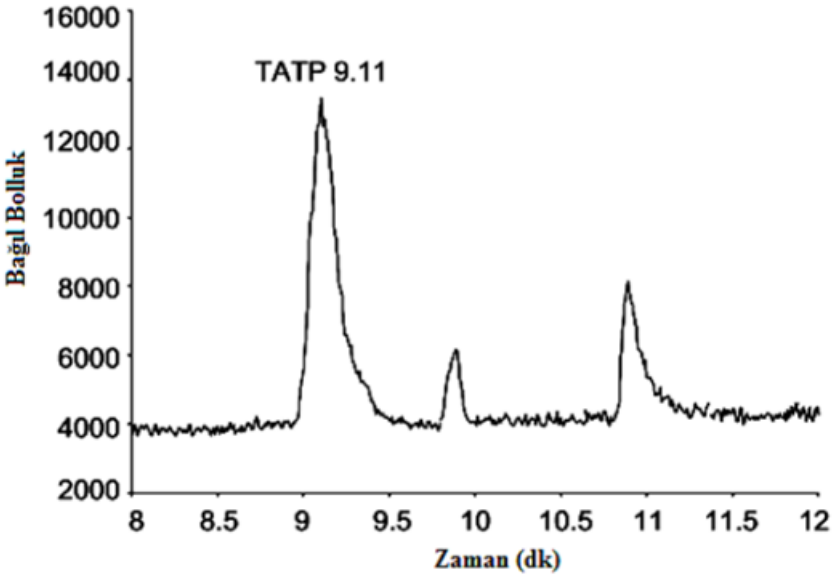
2.3.3.Kromotografik Analiz Yöntemleri

Kende ve çalışma arkadaşları patlama eser miktarda TATP'nin tayin edilebilmesi için katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) ile modiye edilmiş GC-MS analiz yöntemi geliştirmiştir. Polidimetilsiloksan ile TATP'nin buharı tutulur ve GC-MS'e enjeksiyon yapılır.

Tablo 2.4: Geliştirilen sensör için GC-MS çalışma koşulları.

GC-MS Çalışma Şartları
Kolon: HP 5 MS+ (Agilent, Waldbronn, Germany), 30 m×0.25 m×0.25 μm.
Mobil Faz: He gazı (0,4 bar)
Gradient sıcaklık programı: 40 °C (2 dk) 10 °C(dk) 250 °C (2 dk)
Bölünmesiz Enjeksiyon Sıcaklığı : 160 °C
MS Ara Yüzey Sıcaklığı: 250 °C
Çözelti (alıkonma): 4 dk, EI+ 70 eV
İyon kaynağı sıcaklığı:230 °C

Geliştirilen analiz metodunda TATP için LOD değeri 5 ng olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.5: Geliştirilen sensöre ait analiz kromotogramı [40].

Ladbeck ve çalışma arkadaşları TATP'nin 30 dakika boyunca UV ışık altında bozundurulması sonucu oluşan hidrojen peroksiin peroksidaz enzimi varlığında ABTS ile reaksiyona girerek mavi renki $ABTS^{+}$ oluşturur. Oluşan renk fotometrik dedektör yardımıyla analiz edilir.

Tablo 2.5: Geliştirilen sensör için HPLC çalışma koşulları [41].

HPLC Çalışma Şartları
Kolon: Merck Lichrospher RP18, 250 × 3 mm kolon boyutu, 5 µm partikül boyutu
Enjeksiyon Hacmi: 10 µL
Mobil Faz Bileşimi: Asetonitril + fosfat tamponu, pH=8, (v/v, 65/35)
Mobil Faz Akış Hızı: 0,6 mL dk^{-1}
Akış Özelliği: İzokratik akış
Dedektör: Fotometrik dedektör
Dalga Boyu: 415 nm

2.3.4.Spektroskopik Analiz Yöntemleri

2.3.4.1.Spektrofotometrik Yöntemler

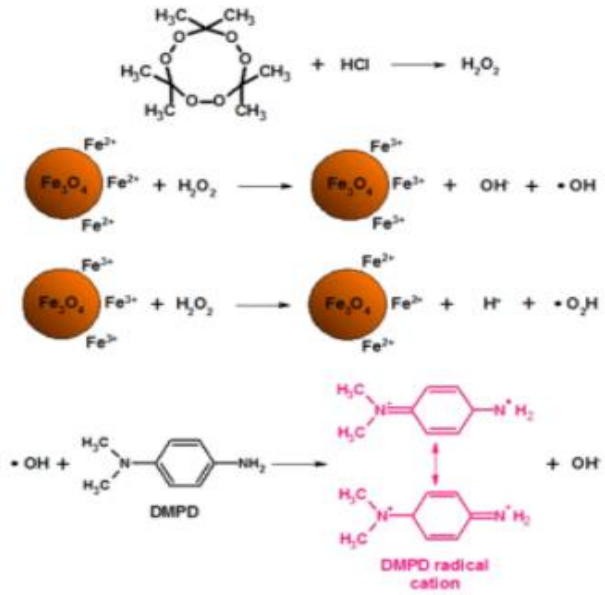
Tütem E. ve Apak R. tarafından yapılan çalışmada Cu(II)-neokuproin(2,9-dimetil-1,10-fenantrolin) kompleksinin hidrojen peroksit varlığında oluşturduğu C(I)-neokuproin kelatının tayin edilmesi ile hidrojen peroksit için analiz metodu geliştirilmiştir. Yöntemin $\varepsilon = 1{,}44\times10^{4}$ L mol^{-1} cm^{-1} ve lineer aralığı $0\text{-}1{,}4\times10^{-4}$ mol L^{-1}'dır [43].

Metallerin kompleks oluşturması prensibiyle hidrojen peroksit tayini için geliştirilen yöntemlerden bir diğeri Lin ve çalışma arkadaşlarına aittir. Hidrojen peroksit Cu(II) ve aminoasidin (Glisin, alanin ve lizin.) Quinaldine mavisi indikatörlüğünde oluşturdukları 3lü kompleksin spektrofotometrik olarak analiz edilmesiyle gerçekleştirilen yöntemdir [44]. Bir başka örnekte ise Tanner ve çalışma arkadaşları yağmur suyundaki hidrojen peroksidin tayini için okso-perokso-piridin-2,6-dikarboksilatovanadat (ODPV) kompleksi oluşturulur ve 432 nm dalga boyunda turuncu-kırmızı renk tayin edilir. Yöntemin tanınma sınırına göre 20 cm^{3} yağmur suyunda $5{,}08\times10^{-3}$ mol hidrojen peroksit vardır [45].

Chai ve çalışma arkadaşları tarafından asidik ortamda hidrojen peroksidin molibdat iyonu ve proksimolibdik asit arasında üçlü kompleks oluşturarak oluşan renk değişiminin 330 nm dalga boyundaki absorbans ölçümünün yapıldığı çalışma hidrojen peroksidin ilk sensör temelli tayin yöntemidir. Tayin sınırı 0,2 mmol L^{-1} olan bu yöntem hassas bir analitik tayin yöntemi değildir [46].

Zhang ve çalışma arkadaşları katalizör olarak hemoglobini kullanarak o-fenilendiamin (OPD) substrat olarak kullanıp son ürün olarak 2,3-diaminofenazin elde etmişlerdir. Oluşan 2,3-diaminofenazin 425 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Çalışmanın LOD değeri $9{,}2\times10^{-9}$ mol L^{-1}'dır [47]. Bu çalışma enzimlerin kararsız olmalarından dolayı katalizör olarak kullanıldığı çalışmalara örnektir.

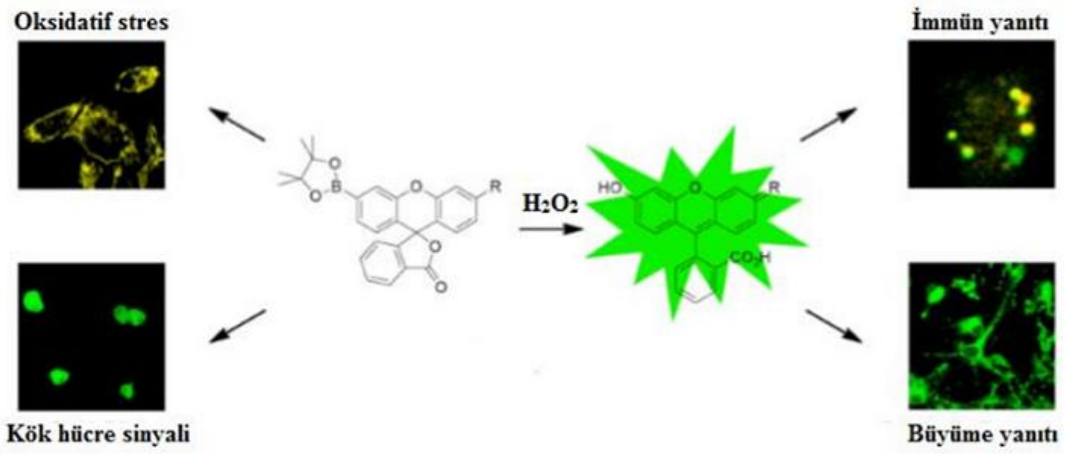
Can ve çalışma arkadaşları TATP tayini için nanomateryal içeren sensör geliştirmiştir. Çalışmada TATP hidroliz edilerek ortamda hidrojen peroksit açığa çıkarılmıştır. Nötralize edilen hidrojen peroksit Fe_3O_4 magnetit nanopartiküller varlığında oluşan hidroksil radikalleri oluşturur. DMPD reaktifi ile bu reaktifler tayin edilir. Reaksiyon sonucu oluşan DMPD+ radikal katyonunun rengi 554 nm dalgaboyunda ölçülür. Yöntemin LOD değeri ise 0,47 mg L^{-1}'dir [48].



Şekil 2.6: Fe_3O_4 MNP katalizörlüğünde hidroksil radikali oluşumu sonucu DMPD reaktifi ile TATP tayin yönteminin mekanizması.

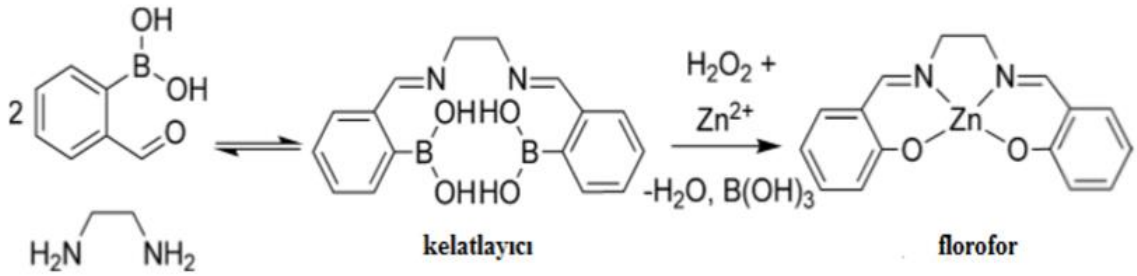
2.3.4.2.Florometrik Yöntemler

Lippert ve çalışma arkadaşları çözeltide hidrojen peroksidin tayini için boronatı yükseltgeyerek floresans ölçümü yapmıştır. Bu analizde peroksidin yüksek hassasiyetinin olması yükseltgenmeyi kolaylaştırırken reaksiyon tek yönlü olduğu için sinyal oluşumunu sağlar [49].



Şekil 2.7: Hidrojen peroksit görüntülenmesi.

Knapp ve çalışma arkadaşları metal kompleksleri ile boronat oksidasyonunu birleştirerek basit peroksitler için tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemde hidrojen peroksidin etkisiyle kelat oluşumu sağlanır. Ouşturulan kelat çözeltideki serbest Zn^{2+} iyonlarıyla H_2Salen ile bağlanır. Ortaya çıkan ZnSalen bileşiği floresans bileşiktir. Çalışmaya ait LOD değerleri hidrojen peroksit, TATP ve benoil peroksit için 10 nmol L^{-1}'ın altındadır. Sensörün avantajlı yanlarından biride TATP'nin analiz öncesi hidroliz edilmesi gerekmemektedir [50].



Şekil 2.8: Floresans oluşum denklemi.

2.3.4.3. Raman Spektroskopisi ile Yapılan Tayin Yöntemleri

Raman spektroskopisi lazer uyarılma ile taranan fotonların toplanması ve analiz edilecek örneğin kimyasal yapılarının tayin edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Maliyetinin düşük olması ve taşınabilirliği sebebiyle kalitatif ve kantitatif analizler için çokça tercih edilir. Pacheco-Londono ve çalışma arkadaşları sürekli olarak dalga lazer tekniği kullanarak vuruş mesafesini arttırarak patlayıcı tayini yapmak için metot geliştirmişlerdir ve bu metodu kullanarak 10 mg TATP tayin edilmiştir [51].

2.3.4.4. Reflektans spektroskopisi ile yapılan tayin yöntemleri

Reflektans spektroskopisi, ışık kaynağı üzerinden gelen ışın demetinin analit tarafından yansıtılan miktarının yoğunluğunun, referans olarak kullanılan yansıtıcı yüzey tarafından yansıtılanın yoğunluğuna oranını olarak ölçmektedir.

Nitro-aromatik ve nitramin sınıfı enerjetik maddelerin hızlı tayini amacıyla geliştirilen tayin yöntemleri içerisinde reflektans spektroskopisinden de faydalanılmış örnekler mevcuttur. Erçağ ve çalışma arkadaşları analit içeren çözeltinin, katı adsorban yüzeyine damlatılması ve kolorimetrik bir reaktifle renklenip immobilize edilerek analitin içerdiği madde miktarının, adsorban yüzeyinde minyatür reflektans spektrofotometre kullanılarak doğrudan tayin edilmesi esasına dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Geliştirilen yöntemde nitro-aromatik sınıfı patlayıcı maddelerden TNT, tetril ve DNT, nitramin sınıfı patlayıcı maddelerden RDX ve HMX aseton ile hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Adsorban katı faz olarak kullanılan PVC üzerine kullanılman patlayıcı maddeler fiziksel adsorpsiyon ile immobilize edildikten ve çözelti asetonu uçurulur. Sonra her iki farklı patlayıcı grubunda farklı renk oluşumu sağlayarak bu maddeleri seçimli tayin etmeye yarayan reaktifler kullanılmıştır ve her bir patlayıcı madde ile farklı renklenen yüzeyde reflektans ölçümleri TNT için 657,05 nm, tetril için 680,05 nm, DNT için 639,06 nm, RDX için 568,93 nm ve HMX için 547,88 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.

Geliştirilen yöntemin lineer çalışma grafiği TNT için: R(reflektans)= $5{,}9\text{x}10^{-3}$ C_{TNT} + $2{,}33\text{x}10^{-1}$ (r=0,998), tetril için: R =$3{,}1\text{x}10^{-3}$ Ctetril + $1{,}34\text{x}10^{-1}$ (r=0,9991), DNT için: R =$9{,}3\text{x}10^{-3}$ C_{DNT} + $3{,}05\text{x}10^{-2}$ (r=0,9993), RDX için: R =$9{,}6\text{x}10^{-3}$ C_{RDX} + $9{,}1\text{x}10^{-3}$ (r=0,9998) ve

HMX için: R =4,8x10^{-3} C_{HMX} + 6,24x10^{-2} (r=0,998) bulunmuştur ve tüm çalışma grafiklerinde C= PVC tablete damlatılan patlayıcı maddenin mg L^{-1} cinsinden derişimidir. Lineer tayin aralığı mutlak madde miktarı cinsinden 0,1-0,5 μg aralığındadır.

Çalışmayı sensör niteliğinde değerlendirmek amacıyla kromatografi kağıdı kullanılarak önce reaktif sonra analiz örneği damlatmak şeklinde yarı-kantitatif tayinler ve aynı yöntemle, reaktif A (nitro aromatik grup reaktifi) içeren ve vakumda bir gün bekletilmiş kağıtlarla TNT ve tetril analizleri gerçekleştirilmiştir. Kromatografi kağıtların sensör niteliğinde kullanılması nitro-aromatik patlayıcılardan sadece TNT ve tetril için gerçekleştirilebilmiş nitramin türü patlayıcı maddeler için uygulama yapılamamıştır. Nitro-aromatik grup reaktifi olan reaktif A‟yı önceden PVC tablete tutturup analizleri gerçekleştirmek ise mümkün değildir. PVC tablet ile çalışılan yöntem (önce analit daha sonra reaktif damlatmak) TNT ile RDX‟i bir arada içeren kompozit B ve TNT ile HMX‟i bir arada içeren Oktol kompozit patlayıcılarına uygulanmıştır [52].

2.5.SENSÖRLER

Sensörler IUPAC tarafından "*Bir kimyasal sensör, örneğin spesifik bir bileşeninin konsantrasyonundan toplam analiz kompozisyonuna kadar tüm kimyasal bilgiyi analitik olarak kullanılabilir sinyale çeviren düzeneklerdir."* şeklinde tanımlanır. Bir diğer deyişle ısı, ışık, nem, basınç gibi fiziksel ya da dedekte edilen kimyasal büyüklükleri ölçerek tayin edilmek istenen analitin konsantrasyonunu veya aktivitesini ölçmeye yarayan sistemlerin tamamına denir [53]. İdeal olarak tanımlanan bir sensörden hızlı cevap vermesi, tekrar kullanılabilir olması, sadece algılanmak istenen maddeye duyarlı olup diğer maddeler tarafından etkilenmemesi, ekonomik ve kolay ulaşılabilir olması beklenir [54].

2.4.1.Optik Sensörler

Optik kimyasal sensörler analit ve seçici reaktif arasında oluşan reaksiyon ürününü optik yöntemlerle dedekte eden sensör türleridir. Özellikle kolorimetrik optik sensörlere reaktifin uygun bir yüzeye tutturularak yüzey üzerinde reaksiyonun gerçekleştiği örnekleri mevcuttur [55].

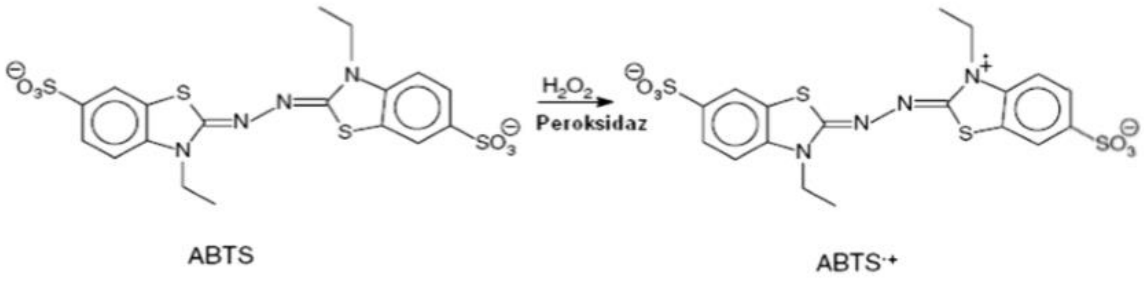
2.4.1.1. Fiber Optik Kimyasal Sensörler Ve Çalışma Prensipleri

Bir fiber optik sensörün fiber optik kablo yardımıyla yüzeye gelen ışığın tekrar fiber optik kablo yardımıyla dedektöre iletilmesi prensibiyle çalışır. Dedektör optik verileri elektriksel verilere dönüştürür [56]. Optik fiberler bir mikrometreden yüzlerce mikrometreye kadar ölçüm aralığına sahip farklı materyallerden elde edilebilen kablolardır. Fiber optik sensörlerde ışık enerjisi kaybolmaz çünkü çalışma prensibine göre ışığın tam iletimi ve tam yansıması gerekir [57].

Minyatür boyutlu olmaları, esnek yapıda olmaları, radyoaktivite ve elektrik alanları gibi bozuculardan az etkilenme, yüksek hassaslık ve seçicilik sahibi olup hızlı sonuç vermesinden dolayı oldukça avantajlıdır.

2.4.2.Kolorimetrik Sensörler

Itzhaky ve çalışma arkadaşları Peroksit Patlayıcı Testi adı verilen patentli çalışmalarıyla terör faliyetlerinde sıkça tercih edilen peroksit temelli patlayıcıların sahada hızlı analiz edilmesine imkanı sağlamışlardır. Peroksit temelli patlayıcıların bozunması sonucu ortaya çıkan hidrojen peroksit peroksidaz enzim varlığında ABTS çözeltisi ile karıştırılmıştır Elde edilen $ABTS^{+}$ katyonunun mavi-yeşil renginin oluşması ile kolorimetrik tayin yapılmıştır [58].



Şekil 2.9: Hidrojen peroksit varlığında peroksidaz enzim katalizi ile $ABTS^{+}$ katyonunun eldesi.

2.5.HİDROJELLER

Hidrojeller su ortamında yapılarına çözücü alma kapasiteleri yüksek olan, moleküler olarak çözünmeden şişebilen ağ yapıda çapraz bağlı polimerlerdir. Sahip oldukları üç boyutlu yapı

iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri oluşur. Özellikle ana zincirler arasındaki hidrojen bağları veya Van der Waals kuvvetleri nedeniyle çözünmezler [59]. Kendi kütlesinin tamamından fazla suyu bünyesinde tutabilme potansiyeli olan süper absorbant türleri vardır [60].

2.5.1.Karragenan'ın Özellikleri

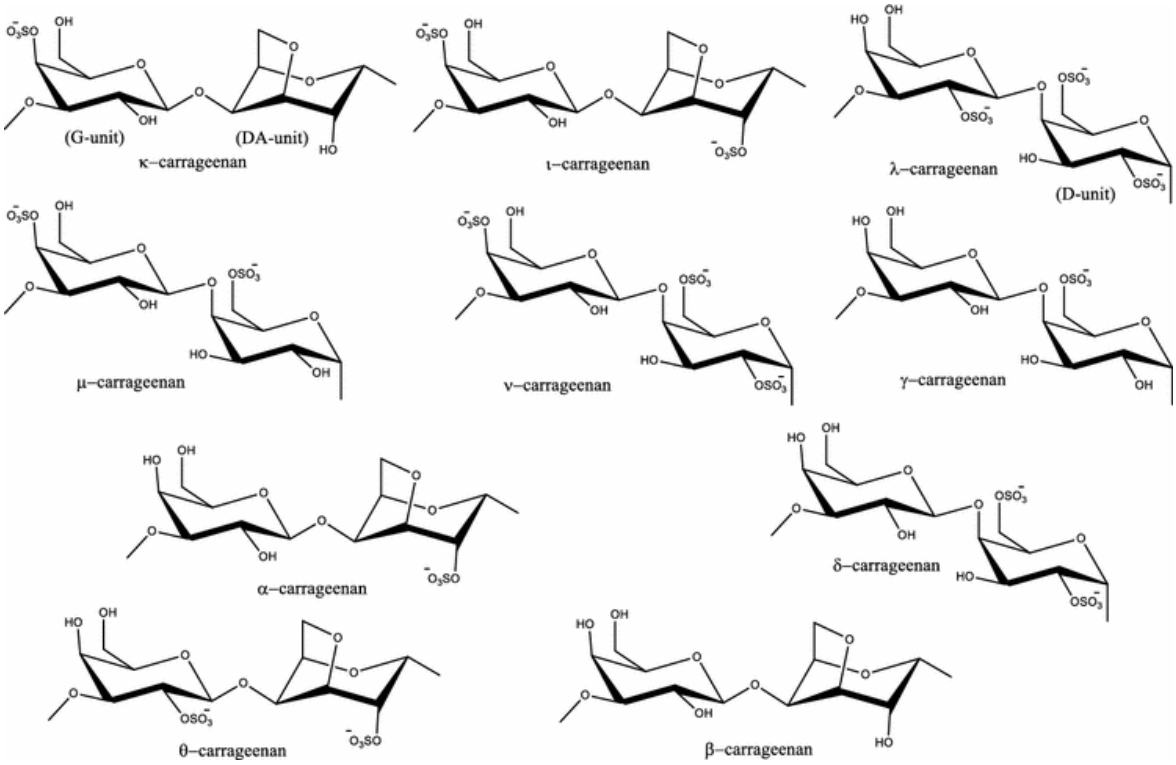
Deniz yosunları, antibakteriyel, antiviral ve antifungal özelliklere sahip polisakkaritler, mineraller, proteinler, proteinler, lipitler ve polifenoller gibi vitamin ve biyoaktif maddelerce oldukça zengindir [61-63]. Bu nedenle fonksiyonel gıda konusunda oldukça destekleyicidir. Özellikle kıvam verici olarak kullanılan polisakkaritler ticari olarak çok yaygındır ve karragenan bunlardan birisidir [61,62,64]. Karragenan Rhodophyceae ve bazı farklı kırmızı yosun türlerinden elde edilmektedir [65].

Karragenanlar galaktan gruplarının farklı sıralanış ve tekrar edişleri ile oluşan sülfatlanmış yapılardır [65,66]. Karragenanların çeşitli uygulamalarda işlevselliği büyük ölçüde reolojik özelliklerine, özellikle de dış koşullara bağlı olarak değişebilen viskozite ve viskoelastisitelerine bağlıdır. Tüm karragenan türleri suda çözünür, organik çözücülerde, yağda veya yağlarda çözünmez. Suda çözünürlüğü, sülfat gruplarının seviyelerine ve bunların bağlı katyonlarına bağlıdır. Karragenanlarda bulunan ana katyonlar sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyumdur, ancak diğer iyonlar da düşük frekansta ortaya çıkabilir [67]. Sonuç olarak, sülfat fraksiyonlarının oranı ve su çözeltisindeki katyonların dengesi, karragenanlar tarafından oluşturulan jellerin viskozitesini veya kuvvetini belirler [67,69]. Karragenanlar, asit katalize edilmiş hidroliz yoluyla depolimerleşmeye duyarlıdır. Bu sebeple yüksek sıcaklıklarda ve asidik pH'da işlevsellik kaybı yaşanır [61,70].Yapılan çalışmalarda Herpes Simpleks virüsü (HSV), insan immün yetmezlik virüsü (HIV), genital insan papilloma virüsü (HPV) üzerinde etkileri olduğu gözlenmiştir [71,72]. Yapılan invitro çalışmalarında HSV için etkisinin nasıl olduğu tam olarak belirlenemese de virüsün replikasyonunu durdurucu ve virüsün hücreye girmesini engellediği gözlemlenmiştir [73,74].

2.4.2.Karragenan'ın Türleri Ve Molekül Yapısı

Sülfat gruplarının miktarına ve konumuna bağlı olarak bağlı olarak 6 temel formda sınıflandırılırlar. Bunlar; i-, κ-, λ-, μ-, N- ve Θ- olarak sınıflandırılırlar. Temelde

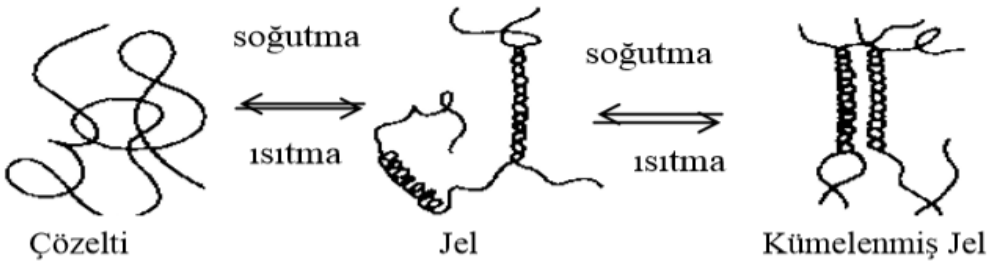
karragenanlar 3 aile sınıfında sınıflandırılırlar ve bunlar; κ ailesi (κ-, i-, μ-, N-karrageenan içerir), λ ailesi (λ-, Ξ-, ve π-karragenan) ve β ailesi (α- , β- ve γ-karragenan) şeklindedir [75,76]. Fakat çoğunlukla sülfat gruplarına göre tercih edilen 6 tür baskındır bunlar; i-, κ-, λ-, μ-, N- ve Θ- karragenanlarıdır.



Şekil 2.10: Karragenan türlerinin molekülleri.

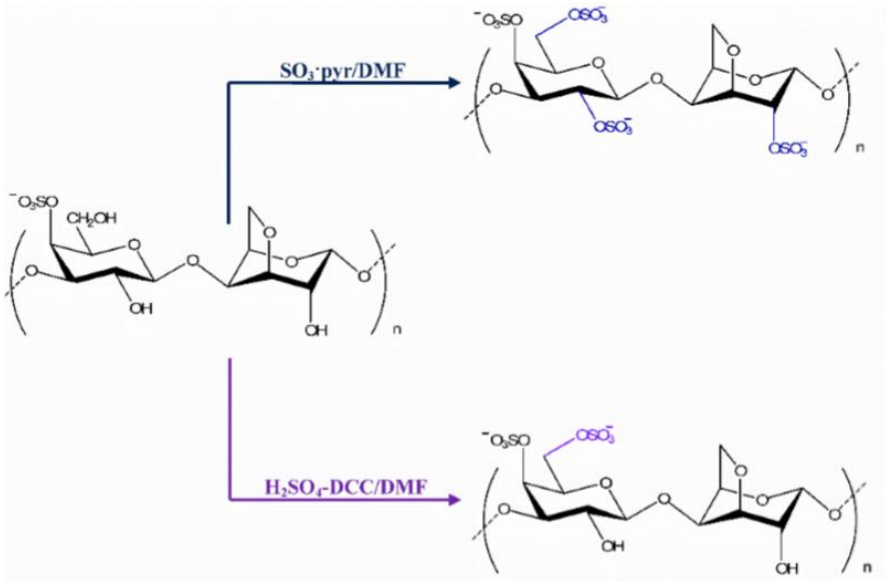
Kappa karragenan ve i- karragenan çoğunlukla jelleştirici ajan olarak tercih edilirken lamda-karragenan kalınlaştırıcı ajandır [77].

Ticari açıdan en önemli üç karragenan, i-, κ- ve λ-karragenandır. Bu karragenanlar için, az miktarda mineral ve düşük sıcaklık uygulandığında çözeltilerinin viskozitesinde artış gözlemlenir. Özellikle i-karragenan kalsiyum tuzları ile beraber kullanıldığında daha güçlü jeller oluşturur. Kalsiyum ile oluşan jelleri yumuşak ve esnektir. Jel yapısı bozulmadan dondurulabilir ve eritilebilir [78].



Şekil 2.11: Karragenan yapısının jelleşmesi.

Karragenanlar, galaktan omurgasında yer alan sülfat esterleri nedeniyle negatif yüklü polisakaritlerdir Araújo ve çalışma arkadaşları reaksiyon koşullarını değiştirerek, karragenanda bulunan β-galaktoz zinciri üzerindeki 6.karbon atomuna sülfat bağlayabildiklerini gözlemlediler. Sodyum / potasyum tuzları kullanılarak karragenanın DMF içerisindeki çözünürlüğü azaltılır ve böyle birincil alkol üzerinden sülfat grubunun bağlanması kolaylaşır [79]. Sülfatlama işlemi için sıcaklığın 60 °C'nin altında olması reaksiyonu kolaylaştırır. Takano ve çalışma arkadaşları karragenan üzerinde sülfatlama işlemi yaparken yardımcı reaktif olarak H_2SO_4-DCC'den yararlanmışlardır. Burada H_2SO_4 sülfatlayıcı reaktif iken DCC ise aktifleştirici reaktif görevleri yerine getirmektedir [80] .



Şekil 2.12: Araújo ve Takano'ya çalışmaların derlenmiş şematik gösterimi.

2.4.3.Karragenan'ın Kullanım Alanları

Şekerleme ürünler jelatinin sertleşme şekli ve depolandığında fazla katılaşması sebebiyle jelatin yerine karragenan tercih edilir [78]. Soğuk su da çözündürülerek hazırlanan toz karışımlarının şeker, tatlandırıcı ve asit içeriği yanında λ-karrageenan ilavesi hoş bir tada sebep olduğı için tercih edilir.

Şarküteri ürünlerinde ürünlerdeki suyu tutması ve kıvam vermesi için karragenan tercih edilir.

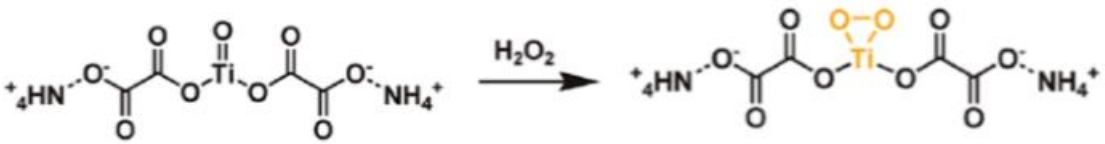
Taze meyvelerin paketlenmesinde karragenan ile hazırlanan kaplama filmleri tercik edilir. Bu kaplama filmleri yenilebilir olduğu gibi aynı zamanda meyvenin kesik yüzeyininde bir oksijen kesici olarak görev yaparak meyveyi hızlı bozunmaya karşı korur [81,82].

Oldukça yüksek su tutuculuğu olan karragenan unlu mamüllerde hamurun kalitesini ve hacmini arttırdığı için tercih edilir [83].

Karragenanlar kozmetik sektöründe diş macunu formüllerini stabilize eder. Şampuanlarda daha iyi bir sonuç elde edilmesi için insan karoteniyle etkileşime girerek saça yumuşaklık kazandırır [84]. Yara örtüsü ürünlerinin yapısında bulunduğunda yaraya bağlı sıvıya karşı yüksek emicilik gösterir.

2.6.HİDROJEN PEROKSİDİN TAYİNİ İÇİN LİTERATÜRDE BULUNAN VE TEZ ÇALIŞMASINA YÖN VEREN ÇALIŞMALAR

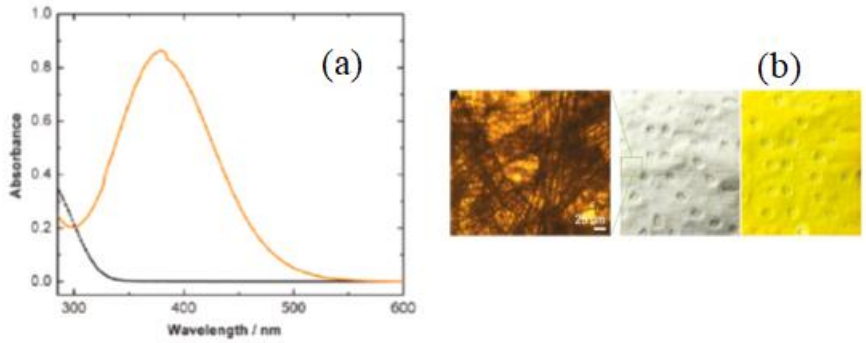
Xu ve çalışma arkadaşları, hidrojen peroksitin kantitatif tayini için buharını dedekte edebilen yeni bir kolorimetrik sensör geliştirmişlerdir. Sensörün çalışma prensibi Ti(IV)-okso (>Ti=O) bileşiği ile H_2O_2 arasında kompleks oluşmasına dayanmaktadır. Bu kompleks oluşumu için modifikasyon yüzeyi olarak selüloz mikrofibril ağlarından oluşan bir yüzey tercih edilmiştir. Bunun için kolay ulaşılabilir kağıt havlu materyal olarak seçilmişlerdir.



Şekil 2.13: Ti(IV)-H_2O_2 kompleksinin yapısı.

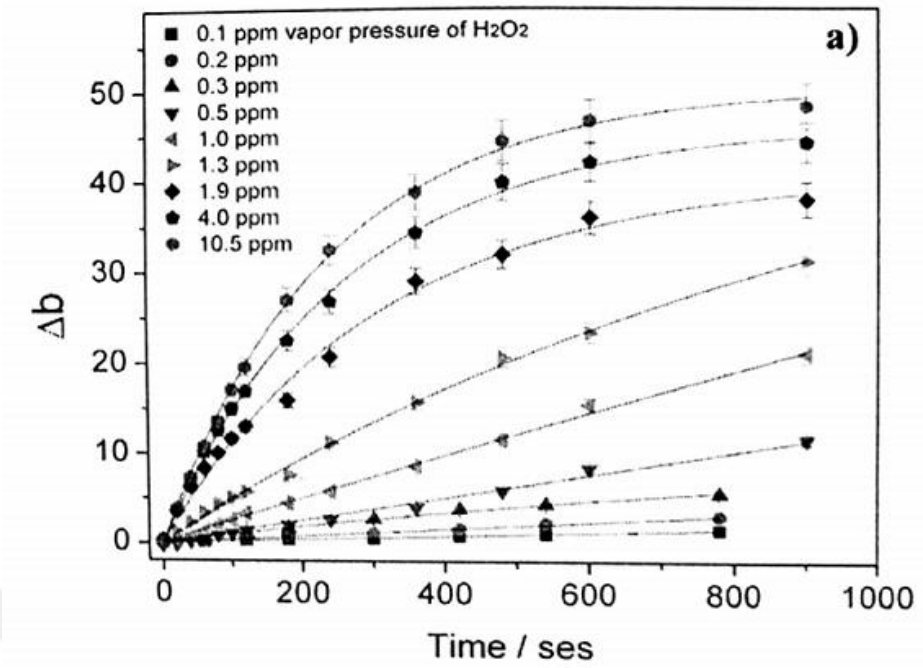
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış H_2O_2 $1{,}2\times10^{-4}$ mol L^{-1} amonyum titanil oksalat çözeltisinin üzerine eklenerek oluşan sarı renkli çözelti 378 nm dalga boyunda olan

ölçülmüştür. Çalışmanın sonraki aşamasında kağıt havlu parçası üzerine Ti^{4+} damlatılarak titanil oksalatın yüzeye bağlanması sağlamışlardır. Hazırlanmış olan kağıt temelli sensörü %35'lik H_2O_2 buharına maruz bırakarak oluşan sarı rengi gözlemlemişlerdir .



Şekil 2. 14. : (a) 1×10^{-3} mol L^{-1} titanil oksalatın sulu çözeltisi için (siyah) elde edilen UV-vis absorsiyon spektrumu; %0,04'lük H_2O_2'in eklenmesiyle elde edilen UV-vis absorsiyon spektrumu (turuncu), (b) 0,1 mmol titanil oksalat ile modifiye olmuş 2×2 cm^2 boyutundaki kağıt havlunun %35'lik H_2O_2 buharına maruz kalmasıyla sarı renkli kompleksin oluşumu ve kağıt havludaki selüloz fibril ağlarının optik mikroskop görüntüsü.

Elde edilen veriler doğrultusunda H_2O_2'in 0,1; 0,2; 0,3; 0;5; 1; 1,3; 1,9; 4 ve 10,5 ppm konsantrasyonlarına karşılık gelen buhar hazırlanan kağıt temelli sensör ile tayin edilmiş, sonuçlar CR10 renk okuyucu cihazıyla tespit etmişlerdir [85].

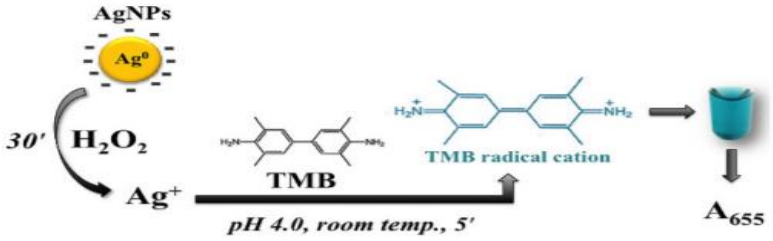


Şekil 2.15: H_2O_2 buharının dedekte sonuçlarının zamana bağlı grafiği.

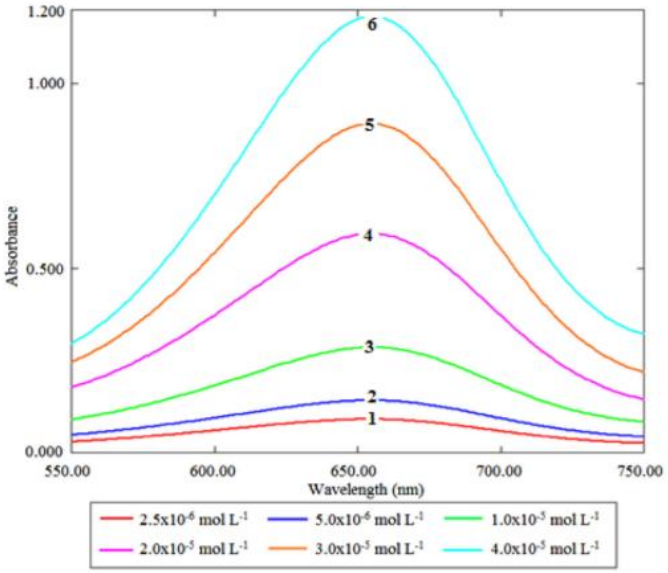
Üzer ve çalışma arkadaşları hidrojen peroksidin yükseltgen özelliğinden faydalanarak nanoparçaççıklardan faydalandıkları sensör geliştirdiler. Nötral pH'da bulunan gümüş nanoparçacıklar (AgNP) hidrojen peroksidin etkisiyle yükseltgenerek Ag^+ iyonları açığa çıkarırlar.

$$AgNP + H_2O_2 \rightarrow Ag^+ \qquad (2.31)$$

Gümüş iyonlarına karşı yüksek duyarlılığa sahip TMB reaktifi serbest kalan Ag^+ iyonları ile kompleks vererek mavi renk oluştururlar. Oluşan mavi kompleks bileşik 655nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tayin edilir.

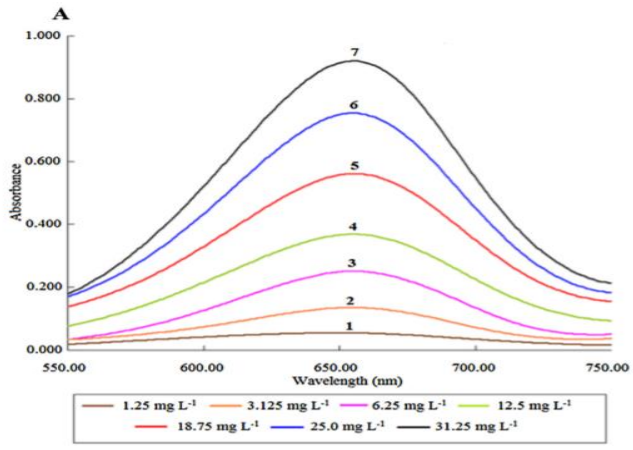


Şekil 2.16: Çalışma mekanizmasının şematik görünümü.



Şekil 2.17: H_2O_2 tayini için yapılmış çalışmaya ait UV-Görünür Bölge spektrumları.

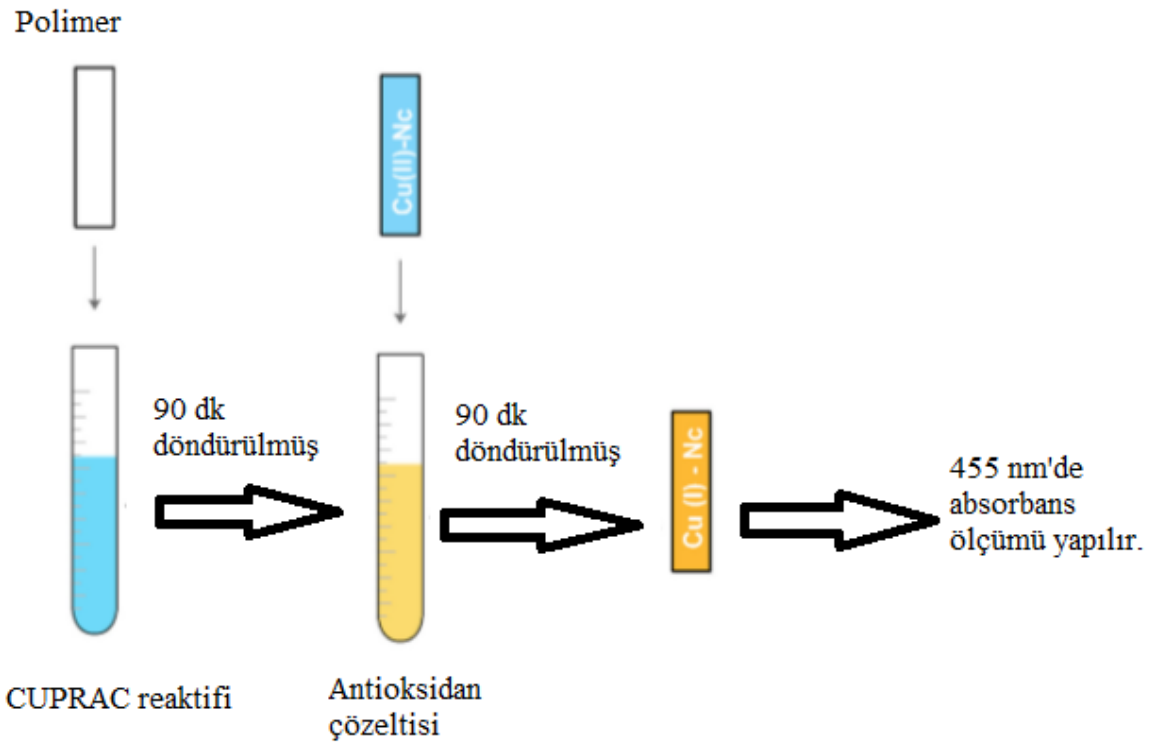
Geliştirilen kolorimetrik sensör TATP patlayıcısınada uygulanır. 4 M HCl ile hidroliz edilmiş TATP nötralizasyon işleminden sonra açığa çıkan hidrojen peroksit AgNP ile muamele edilir. Ortaya çıkan serbest Ag^+ iyonları TMB reaktifi ile kompleks oluşturarak 655 nm dalga bouyunda okuma işlemi gerçekleştirilir [86].



Şekil 2.18: TATP tayini için yapılmış çalışmaya ait UV-Görünür Bölge spektrumları.

Çalışmanın LOD değerleri H_2O_2 için 20 nmol L^{-1} TATP için 0,31 mg L^{-1}'dir .

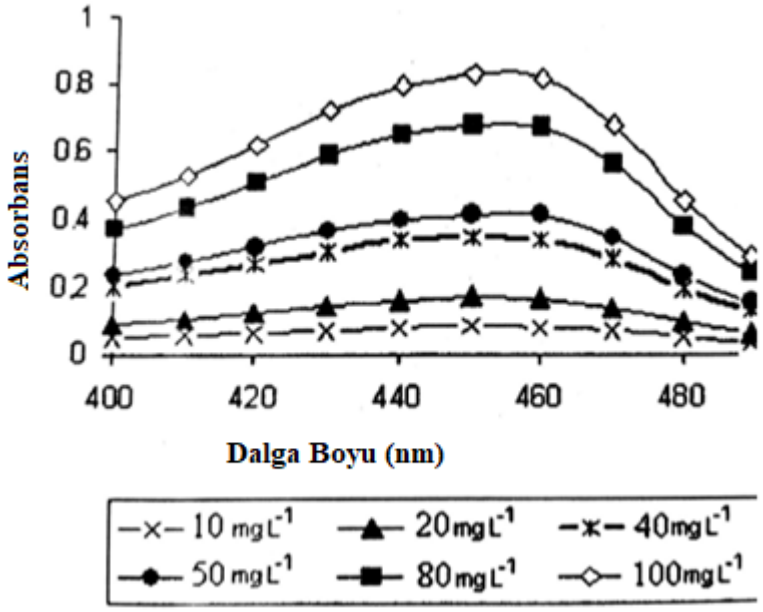
Bener ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada karragenan doğal polimeri kullanılarak antioksidan tayini için sensör geliştirildi. Antioksidan kapasite tayini için karragenan doğal polimerinden biyopolimerik yüzey preparat hazırlandı. Polimer Cu(II)-Nc yüklendikten sonra antioksidan solüsyonunda bekletildi. Renk değişimi 455 nm absorbans ölçümüyle belirlendi. Trolox yöntemiyle kıyaslandığında geliştirilen yöntemin antioksidan kapasite tayini için uygun olduğu tespit edilmiştir [87].



Şekil 2.19: Geliştirilen analiz yönteminin deneysel şeması.

Eren ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen peroksit bazlı patlayıcılar için kolorimetrik sensör yöntemi tez çalışması için kuvvetli referans kaynak olmuştur. Çalışmada polimerik Nafion membran üzerine Cu(II)-Nc reaktifi yüklendi. Peroksit bazlı patlayıcı olan TATP ve HMTD patlayıcıları 4 M HCl ile hidroliz ederek H_2O_2 ortaya çıkarıldı. Asidik

çözelti uygun baz konsantrasyonu ile nötralize edildikten sonra ortama NH_4Ac (pH=7) katıldı. Nafion membran çözelti içerisine daldırıldığında H_2O_2'in varlığında indirgenerek Cu(II)-Nc reaktifi Cu(I)-Nc kelatına dönüştü ve 454 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak tayin edildi.



Şekil 2.20 : Hidrolize edilmiş TATP çözeltilerinin 10-100 mg L^{-1} başlangıç konsantrasyonunda Cu(II)-Nc reaktifinin reaksiyonu ile elde edilen Cu(I)-Nc kromofor kelatına ait spektrumu.

Çalışma $TiSO_4$ ve GC-MS'te TATP tayini ile kıyaslanarak istatiksel olarak doğrulandı. Topraktan gelebilecek iyonların (Ca^{2+}, K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+} ve NO_3^-) 100 katıyla olan karışımlarında, askeri nitro tipi patlayıcıların 10 katıyla olan karışımlarında (TNT, RDX ve PETN) ve teste karışması çamaşır deterjanlarının (perboratlar ve perkarbonatlar) gibi maddelerle olan karışımların tamamında girişim etkisi göstermedi. Böylelikle sensörün seçiciliği ispatlanmış oldu [88].

Tablo 2.6: TATP ve HMTD için analitik değer değerleri ile oluşan kalibrasyon sonucunda elde edilen verilerin hem çözelti fazında (ilk değerler) hem de nafion membran yüzeyindeki (ikinci değerler) sonuçları

	TATP	**HMTD**
Eğim	0,155 (0,1025)	0,2105 (0,138)
Kayım değeri	0,00216 (-0,037)	0,0248 (-0,048)
Korelasyon Sayısı (r)	0,9998 (0,9996)	0,9998 (0,9998)
Molar Absorbsiyon Katsayısı (ε)	$3,45\pm0,10\times10^4$	$4,68\pm0,05\times10^4$
Tespit Limiti	0,042 (0,20)	0,064 (0,19)
Tayin Limiti	0,14 (0,65)	0,21 (0,64)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.KULLANILAN CİHAZLAR

Tez çalışması boyunca çözeltilerin hazırlanması için Shimadzu marka AUX 320 model analitik terazi, Merck marka Millipore Direct-Q 8UV model ultrasaf su cihazı, Wisd marka WUC-D06H model ultrasonik banyo ve Mettler-Toledo marka AG 8603 model pH-metre, sensörün hazırlanması aşamasında Wisd marka MSH-20D model manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve Wisd marka WiseBath su banyosu, reflektans ölçümlerinde küçük tungsten halojen lamba ve CCD temelli dedektör kullanılan Ocean Optics Marka DH2000 UV-VIS-NIR model minyatür fiber optik spektrofotometre, TATP'nin GC-MS ile analizinde DSQII kütle spektrometresi - elektron iyonizasyonu (EI) modunda ve kütle analizörü dört kutuplu (quadrupole) - ile geliştirilmiş Thermo Scientific Trace Gaz Kromatografisi ve Thermo 5 MS (30 m×320 μm×0,25 μm) kolonu kullanılmıştır.

3.2.KİMYASAL MADDELER

- Kağıt sensörlerin hazırlanması ve uygulanmasında; Hidrojen peroksit %30 (H_2O_2) (Merck), silikajel (SiO_2) (Merck), i-karragenan (Sigma-Aldrich), **κ**-karragenan (Tuğrul Gıda'dan temin edilmiştir.), bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$) (Merck), neokuproin ($C_{14}H_{12}N_2$) (Sigma-Aldrich), saf etanol (C_2H_5OH) (Isolab), kromotografi kağıdı kullanılmıştır.
- TATP örneklerinde sensörün uygulanmasında; Triaseton triperoksit (TATP), hidroklorik asit (HCl) (Sigma-Aldrich), amonyak (NH_3) (Merck), amonyum asetat (NH_4Ac) (Riedel-de Haën), aseton (C_3H_6O) (Sigma-Aldrich), sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck) kullanılmıştır.
- H_2O_2 tayininde girişim etkilerini incelemek için yapılan uygulamada; Sodyum klorür (NaCl) (Merck), sodyum sülfat (Na_2SO_4) (Merck), sodyum nitrat ($NaNO_3$) (Merck), kalsiyum klorür ($CaCl_2$) (Merck), magnezyum klorür ($MgCl_2$) (Merck), demir (III) klorür ($FeCl_3.5H2O$) (Merck), potasyum klorür (KCl) (Merck), kullanılmıştır.
- TATP tayininde girişim etkilerini gözlemlemek için yapılan uygulamada; Şeker, aspartam, deterjan, parasetamol-kafein, asetilsalisilik asit kullanılmıştır.

3.3.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLERİNİN HAZIRLANMASI

3.3.1.Çözeltilerin Hazırlanması

- Silikat pastası; 500 mg SiO_2 tartılır 50 mL ultra saf suda çözülerek hazırlanmıştır.
- Karragenan çözeltisi; 1 g karragenan tartılır 100 mL ultra saf suda 80 °C'de 1500 rpm hızla karıştırılarak çözülmüştür.
- Bakır(II)neokuproin karışımı için 2×10^{-2} mol L^{-1} $CuCl_2$ ultra saf su ile, $1,5\times10^{-2}$ mol L^{-1} Nc saf etanol ile çözülmüştür.
- Kullanılan tüm H_2O_2 çözeltileri +4 °C'de saklanan perhidrol stoğundan ultra saf su ile amberli cam preparat içerisine taze seyreltilerek hazırlanmıştır.
- TATP denemelerinde hidroliz işlemi için hazırlanan tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanır, sadece TATP çözeltisi 1:1 aseton:su karışımı ile çözülmüştür.

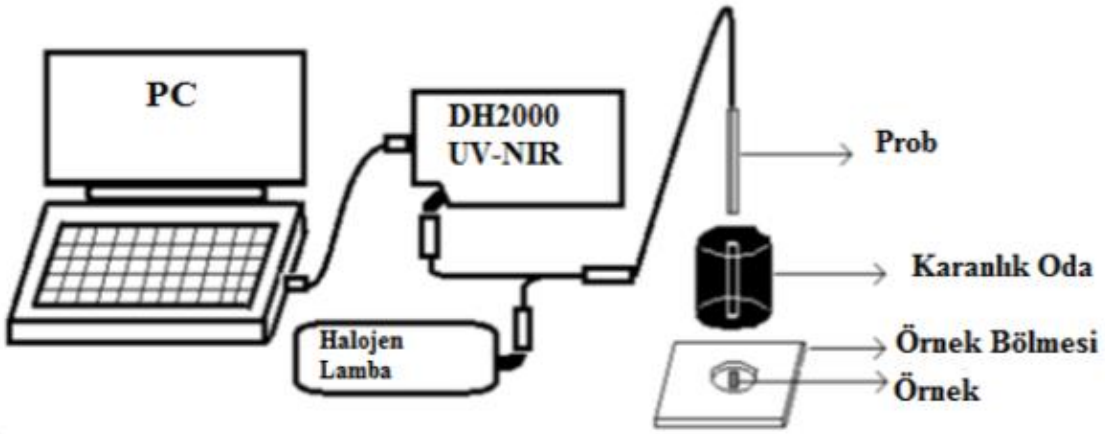
3.3.2.H_2O_2'de Duyarlı Kağıt Temelli Kolorimetrik Sensörün Hazırlanması

Yaklaşık 1 cm^2 boyuntunda kare şeklinde kesilmiş kromotografi kağıtları petri kabı içerisindeki 500 mg/50 mL silikat pastasında 1 s bekletilmiştir. Kağıtlar pens yardımıyla alınmış ve ultra saf su ile yıkanarak oda koşullarında kurutulmuştur. Kurumuş olan kağıtlar 1 g/100 mL oranında hazırlanmış i-karragenan çözeltisinin santrifüj tüplerinde 5'er mL'lik porsiyonları içerisinde 24 s 65 °C sıcaklıkta ve 100 rpm çalkalama ile su banyosunda bekletilmiştir. Kağıtlar pens yardımıyla alınmış ultra saf su ile yıkanmış ve oda koşullarında kurutulmuştur. Kurumuş olan kağıtlar 1:1 karıştırma oranında hazırlanmış toplam 10 mL 2×10^{-2} mol L^{-1}:$1,5\times10^{-2}$ mol L^{-1} Cu(II)-Nc karışımı içerisinde 30 dk bekletilmiş ve sonrasında kağıtlar tekrardan pens yardımıyla alınarak ultra saf su ile yıkanmış ve oda koşullarında kurutulmuştur.

3.4.GELİŞTİRİLEN KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLERİN UYGULANMASI

3.3.2.'de belirtildiği şekilde geliştirilen kolorimetrik kağıt temelli H_2O_2 sensörlerinin kantitatif tayininde kullanılması için spektroskopik bir yöntem tercih edilmiştir. Sıvı örneklerin içinden geçen ışığın karakteristik dalga boyunu absorblaması gibi katı yüzeydeki örnekte kendisine ait dalga boyunu absorblar ve kalan ışınları yansıtır. Yansıyan ışınları ölçerek kantitatif bir yansıma değeri veren spektroskopik analiz yöntemine Reflektans Spektrofotometri denir.

Çalışmada kağıt yüzeylerindeki konsantrasyona bağlı ölçümler Reflektans Spektrofotometri ile yapıldı. Bunun için minyatür fiber optik spektrofotometre kullanılmıştır. Değerler % reflektans cinsinden verilmiştir.



Şekil 3.1: Minyatür Fiber Optik Spektrofotometre Cihazı ve Kısımları.

3.4.1.Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 sensörü için çalışma grafiğinin oluşturulması

Kolorimetrik kağıt temelli H_2O_2 sensörü 3.3.2.'de belirtilen prosedüre uygun olarak hazırlanır. İlk konsantrasyonu $2{,}5\times10^{-5}$ mol L^{-1} - 5×10^{-4} mol L^{-1} aralığında hazırlanan H_2O_2 çözeltilerine uygulanmıştır. Sonuçlar fiber optik spektrofotometre kullanılarak % reflektans değerleri değerinden ölçülmüştür. Elde edilen bulgularla çalışma grafiği belirlenmiştir.

3.5.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLER İÇİN YAPILAN OPTİMİZASYONLAR

3.5.1.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Kağıt Türünün Belirlenmesi

Geliştirilen sensör için uygun kağıt türünü belirlerken 3 çeşit kağıt denendi. Bunlar Mavi bant süzgeç kağıdı, Whatman Grade DE81 iyon değiştirici ve kromotografi kağıdıdır.

3 çeşit kağıttan her biri yaklaşık 1 cm^2 boyutunda kare şeklinde kesilmiştir. Geliştirilen metodun kalan aşamaları (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı. 10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisiyle muamele edilmiştir.

Sonuç fiziksel karşılaştırma ile belirlenmiştir.

3.5.2.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Silikat Pastasının ve Bekleme Koşullarının Belirlenmesi

Uygun silikat türünün belirlenmesi için 1 cm^2 boyutunda hazırlanmış kromotografi kağıtları 2 mol L^{-1} NaOH+SiO_2 süspansiyonu, 2 mol L^{-1} H_2SO_{4+} SiO_2 süspansiyonu ve 500 mg/50 mL SiO_2 suda süspansiyonu olmak üzere 3 farklı silikat pastasında 1 s bekletildi. Çözeltiden çıkarılan kağıtlar yıkandı ve kurutuldu. Geliştirilen metodun kalan aşamaları (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı. 10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisiyle muamele edildi. Sonuç fiziksel karşılaştırma ile belirlenmiştir.

Bu karşılaştırma sonucunda belirlenen uygun silikat pastası kullanılarak bekletme işlemi için farklı ortamlar denendi. Bunun için kağıtlar 5 ml silikat pastası içeren santrifüj tüplerine konularak karıştırma çarkında çevrilerek ve petri kabına olabildiğince homojen yayılmış silikat pastasına bırakılmış kağıtlar olarak 2 farklı yöntemle bekletildi. Geliştirilen metodun kalan aşamaları (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı. 10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisiyle muamele edildi. Uygun bekletme ortamı tespit edildi.

Uygun bekletme ortamının tespit edilmesiyle beraber kağıtlar silikat pastasında 30 dk, 60 dk ve 90 dk bekletildi. Geliştirilen metodun kalan aşamaları (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı. 10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisiyle muamele edildi. Uygun bekletme süresi tespit edildi.

3.5.3.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Karragenan Türünün ve Bekleme koşullarının Belirlenmesi

Kromotografi kağıtları uygun silikat pastasında bekletildi, yıkandı ve kurutuldu. 500 mg/50 mL olacak şekilde hazırlanan λ-karragenan, κ-karragenan ve i-karragenan çözeltileri 5 mL porsiyonlar halinde ayrılarak kağıtlar içlerinde 1 s, 12 s, 16 s ve 24 s bekletildi. Karragenanın genel yapısı dolayısıyla jelleşmeyi önlemek amacıyla bekletme işlemi 100 rpm çalkama hızında 65 °C'de su banyosu içerisinde gerçekleştirildi. İşlemin sonunda kağıtlar çıkarıldı, yıkandı kurutuldu. Belirlenen Cu(II)-Nc reaktitifi çözeltisinde bekletildi. Sonrasında 10^{-4} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisinde 5 dk bekletildi. Sonuçlar % reflektans ölçümleri kıyaslanarak belirlenmiştir.

3.5.4.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Cu^{2+} ve Nc Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Bunun için Cu^{2+} iyonunun 1×10^{-2} mol L^{-1}, 2×10^{-2} mol L^{-1} ve 4×10^{-2} mol L^{-1} konsantrasyonlardaki çözeltileri ve Nc'nin $0{,}75\times10^{-2}$ mol L^{-1}, $1{,}5\times10^{-2}$ mol L^{-1} ve3×10^{-2} mol L^{-1} konsantrasyonlarda hazırlandı. Farklı konsantrasyon çiftlerinin 1:1 oranında ki toplam 10 mL'lik çözeltileri içerisinde belirtilen metodla (3.3.2.'de belirtilmiştir.) hazırlanmış olan kağıtlar yerleştirilmiştir. 30 dk bekletmenin ardından yıkandı ve kurutuldu. Sonrasında 10^{-4} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisinde 5 dk bekletildi. Sonuçlar % reflektans ölçümleri kıyaslanarak belirlenmiştir.

3.5.5.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Saklanma Koşullarının ve Saklanma Süresinin Belirlenmesi

Geliştirilmiş olan sensörlerin yalnızca taze olarak değil stoklanabilir olmasıda beklendi. Bu yüzden belirtilen metodla (3.3.2.'de belirtilmiştir.) hazırlanmış olan kağıtlar $CaCO_3$'lı desikatör içerisinde azotlu ortamda bekletildi. Desikatör ışık almayan ortamda saklandı.

Geliştirilen sensörün saklanabilirliğini kontrol etmek için hazırlanan sensörlerden 25 gün ve 50 gün önce hazırlanmış sensörler ve taze hazırlanmış sensöre 10^{-4} mol L^{-1} H_2O_2 uygulandı. Sonuçlar % reflektans ölçülerek kıyaslanarak belirlenmiştir.

3.5.6.Sık Rastlanan Anyon ve Katyonların H_2O_2'e Duyarlı Kağıt Bazlı Kolorimetrik Sensöre Girişim Etkilerinin İncelenmesi

Konsantrasyonu 5×10^{-4} mol L^{-1} olarak ayarlanmış olan H_2O_2 çözeltisine göre molce 1'e 10 kat olacak şekilde 5×10^{-3} mol L^{-1} konsantrasyonda hazırlanmış Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ ve Fe^{3+} çözeltileri ile karıştırılmış ve belirlenmiş yöntemle (3.3.2.'de belirtilmiştir.) hazırlanmış olan kağıt temelli sensörler bu çözeltilerde 5 dk bekletilmiştir. Sonuçlar % reflektans değerlerinin kıyaslanması ile belirlenmiştir.

3.6.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN ANTİSEPTİK SOLÜSYON %3'LÜK H_2O_2 ÇÖZELTİSİ İÇİN UYGULAMALARI

Antiseptik solüsyon olarak piyasada satılan %3'lük H_2O_2 çözeltisi 5×10^{-4} mol L^{-1} olacak şekilde hazırlandı ve hazırlanan (3.3.2.'de belirtilmiştir.) kolorimetrik kağıt sensör ile 5 tekrarlı olacak şekilde uygulandı. Uygulama sonucu elde edilen datalar değerlendirildi ve çalışma grafiği üzerinde yerine yerleştirilerek çözeltideki gerçek H_2O_2 miktarı tayin edildi.

3.7.TİTANİL SÜLFAT ($TİOSO_4$) YÖNTEMİ

Titanil sülfat yöntemi literatürde geçen ve H_2O_2 tayini için geliştirilmiş en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde $TiOSO_4$ reaktifi H_2O_2 ile bir araya geldiğinde turuncu renkli kompleks vermektedir [89,90]. Komplekse ait reaksiyon denklemine (3.1.) baktığımızda ortam asidiktir.

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \xleftrightarrow[H^+]{} TiO(H_2O_2)^{2+} \qquad (3.1.)$$

$TiOSO_4$ reaktifi TiO_2'in H_2SO_4 içinde kaynatılarak çözülmesiyle elde edilmektedir.

Yöntemin uygulanışı: Asidik ortamda 5 mL H_2O_2 çözeltisi üzerine 2 mL $TiOSO_4$ ilave edilir. Turuncu renkli kompleks spektrofotometrik olarak 408nm dalga boyunda tayin edilir.

3.7.1.Titanil Sülfat Yönteminin Antiseptik Solüsyon %3'lük H_2O_2 Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması

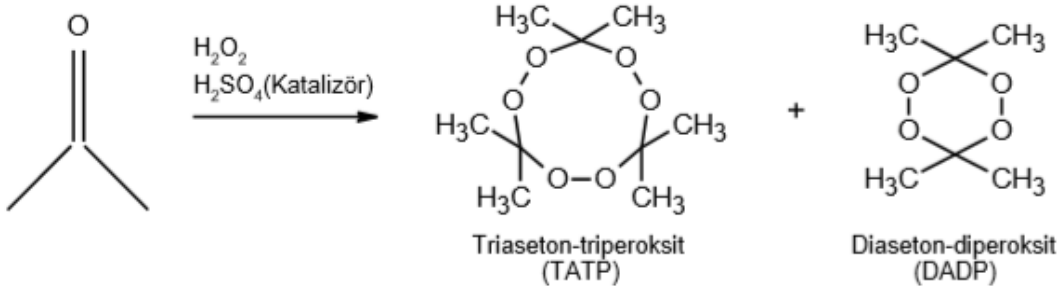
$2{,}5\times10^{-4}$ mol L^{-1} - 2×10^{-2} mol L^{-1} arasında hazırlanmış H_2O_2 çözeltilerine 3.7'de bahsedilen titanil sülfat yöntemi uygulanarak bir kalibrasyon grafiği oluşturulur.

Karşılaştırma metodu için 5 adet %3'lük antiseptik solüsyon çözeltisine seyreltilerek hazırlanır. Hazırlanan örnek çözeltiler aynı anda hem geliştirilen kağıt temelli kolorimetrik sensöre hemde 3.7.'de bahsedilen titanil sülfat yöntemine uygulandı. Yöntemler doğruluk ve kesinlik açısından t- ve F- testleri ile kıyaslandı.

3.8.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN TATP ÖRNEKLERİNE UYGULANMASI

3.8.1.TATP'nin Sentezi

Bu çalışma için taze olarak TATP sentezi yapılmıştır. Sentez literatürde belirtildiği şekilde tamamlanmıştır. TATP sentezi yapılırken; uygun 0 ºC'lik banyo hazırlanır ve bu banyo içerisinde 1,77 mL aseton+ 2,55 mL % 30'luk H_2O_2 + 5 damla derişik H_2SO_4 karıştırıldı [60]. Nükleofilik karakterli bu reaksiyon sonucunda TATP ile beraber az miktarda dimeri DADP oluşur [91]. Ürün reaksiyon tamamlandıktan sonra 24 saat aseton atmosferinde bekletildi. Oda sıcaklığında yapılan bekletme işlemi sonucunda çökme tamamlandı ve üst sıvı kısım dekante edildi. Toplam hacmi 100 mL olan % 70 su- % 30 aseton karışımı ile yıkanan beyaz katı, selüloz filtre kullanılarak vakum altında süzüldü. Elde edilen TATP aseton atmosferinde +4 ºC'de denemelerde kullanılmak üzere saklandı.



Şekil 3.2: Asidik TATP sentezi

3.8.2.TATP'nin Asidik Hidrolizi ile H_2O_2 Eldesi

TATP'den H_2O_2 elde etmek için HCl ile kuvvetli asidik gerçekleştirildi. Hidrolizi durdurmak için gerekli olan baz konsantrasyonu ve miktarı için farklı denemeler yapıldı. Kağıt sensörünün çalışabilmesi için hidroliz sonucu oluşan H_2O_2 çözeltisinin pH'sının ~7 olması gerekmektedir.

Bunun için analizi yapılacak olan TATP çözeltisinde 1 mL şilifli tüp içerisine alındı ve 2,75 mL 4 mol L^{-1} HCl ile oda koşullarında 5 dk hidroliz edildi. 5 dk sonunda ortama 2,2 mL 4 mol L^{-1} NH_3 ilave edildi ve çalkalandı. Sırasıyla 825 µL 2 mol L^{-1} NH_3 + 2 mL 1 mol L^{-1} NH_4Ac (pH=7) + 1,225 mL ultra saf su ilave edilerek hidroliz işlemi tamamlanmış oldu. (V_T=10 mL)

3.8.3.Geliştirilen Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 Sensörlerin TATP Örneklerine Uygulanması

25 ppm-175 ppm arasında TATP çözeltileri hazırlanır. Çalışmada kullanılmak üzere sentezlenmiş olan TATP 3.8.2.'de belirtildiği şekilde hidroliz edilerek H_2O_2 elde edilir. Geliştirilen kolorimetrik kağıt temelli H_2O_2 sensörleri bu çözeltilere uygulanır. Sonuçlar fiber optik spektrofotometre kullanılarak % reflektans değerleri değerinden ölçüldü. Çalışma grafiği bu datalar sonucuna göre belirlendi.

3.8.4.TATP İçin Çeşitli Maddelerin İnterferan Etkilerinin İncelenmesi

Bu çalışma için 0,022 g TATP 0,022'şer g şeker, aspartam, deterjan, parasetamol-kafein ve asetilsalisilik asit ile karıştırılır 1:1 oranındaki toplam 10 mL olacak şekilde aseton su karışımda çözülür ve 45 µm'lik filtrelerden süzülür. Süzüntüye hidroliz (3.8.2.'de belirtilmiştir.) işlemi uygulanır. Belirtilen yöntem ile hazırlanmış olan kağıtlar bu çözeltilerde 5 dk bekletilir. Sonuçlar % reflektans sonuçlarının kıyaslanması ile belirlenir.

3.9.GC-MS İLE TATP ANALİZ YÖNTEMİ

TATP için GC-MS cihazında elektron iyonizasyonu modunda ve dört kutuplu kütle analizörü kullanılarak gerçekleştirilen analizde fırın başlangıç sıcaklığı 50 °C'de 3 dakika sonunda 8 °C dk^{-1} arttırılarak 100 °C final sıcaklığına getirilir ve 6 dakika bu sıcakılıkta bekletilir. GC-MS ara yüzey sıcaklığı 150 °C ve MS kaynak sıcaklığı 200 °C'dir. 110 °C enjeksiyon sıcaklığında

0,8 µL hacimde bölünmesiz enjeksiyon yapılarak analiz yapılır [92]. Taşıyıcı gaz helyum olup akış hızı 1,2 mL dk^{-1}'dır. Thermo marka GC-MS cihazı ve Thermo polar olmayan %5 fenilmetilpolisiloksan 5 MS, 30 m×320 µm×0,25 µm boyutlarındaki kolon kullanılır.

3.9.1. GC-MS Analiz Yönteminin TATP Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması

100 mg L^{-1} konsantrasyonda aseton kullanılarak beş ayrı TATP stok çözeltisi hazırlandı. TATP çözeltisi 3.8.2.'de belirtildiği şekilde bu örnekler hidroliz edildi. Her bir hidroliz örneğine geliştirilen kağıt sensör uygulandı. 100 mg L^{-1} konsantrasyondaki stok çözeltilerden 10 kat seyreltilerek GC-MS yöntemi uygulandı. Her iki tayin yönteminden elde dilen sonuçlar bulgular kısmında verilmiştir. Örnekleriden elde edilen sonuçlar t- ve F- testleri kullanılarak istatistiksel olarak kıyaslandı.

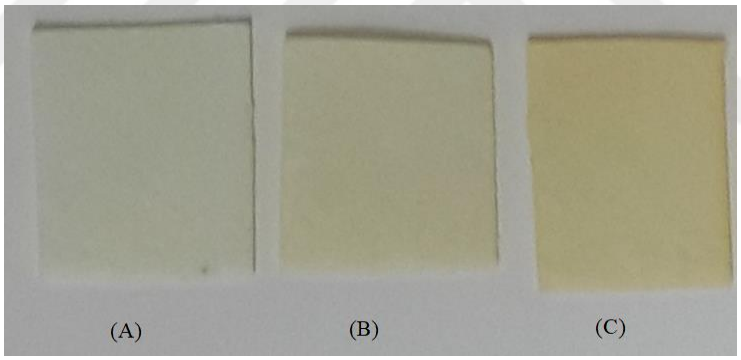
4. BULGULAR

4.1.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRLER İÇİN YAPILAN OPTİMİZASYON SONUÇLARI

4.1.1.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Kağıt Türünün Belirlenmesi

Geliştirilen sensör için uygun kağıt türünü belirlerken 3 çeşit kağıt denendi. Bunlar mavi bant süzgeç kağıdı, Whatman Grade DE81 iyon değiştirici ve kromotografi kağıdıdır. Bu 3 farklı türe geliştirilen metod (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı.

Sonuç fiziksel karşılaştırma ile belirlendi. Buna göre Whatman Grade DE81 iyon değiştirici kağıtta renklenme olmadı. Mavi bant süzgeç kağıtları renklendi ancak homojen doku oluşmadı. Kromotografi kağıtları hem renklendi hem de homojen doku oluştu.



Şekil 4.1: Kağıt örneklerinin fiziksel karşılaştırması (A)Whatman Grade DE81, (B)Mavi bant süzgeç kağıdı, (C)Kromotografi kağıdı.

4.1.2.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Silikat Pastasının ve Bekleme Koşullarının Belirlenmesi

Uygun silikat türünün belirlenmesi için kağıt örnekleri SiO_2+NaOH karışımı SiO_2+H_2SO_4 karışımı ve SiO_2 suda süspansiyonu olmak üzere 3 farklı silikat pastasında 1 s bekletildi. Geliştirilen metod (3.3.2.'de belirtilmiştir.) uygulandı.

Sonucunda; SiO_2+NaOH süspansiyonu içerisinde bekletilen kağıtların yüzeyinde yıpranma meydana geldi bu sebeple yüzeyde homojen karragenan adsorbsiyonu gerçekleşmedi.

SiO_2+H_2SO_4 süspansiyonu içerisinde bekletilen kağıtlarda H_2O_2 muamelesi sonucunda renklenme olmadı. SiO_2'nin suda karışımında bekletilen kağıtlar H_2O_2 örneklerine uygulandığında renk oluşumu gözlendi. Uygun olan silikat pastasının SiO_2'in suda süspansiyonu olduğuna karar verildi.

Bu karşılaştırma sonucunda belirlenen uygun silikat pastası kullanılarak bekletme işlemi için farklı ortamlar denendi. Silikat pastası santrifüj tüpleri içerisine 5 mL olacak şekilde porsiyonlar halinde hazırlandı. Karışımın içerisine kağıt örnekleri yerleştirildi ve karıştırma çarkında döndürülerek bekletildi. Bu bekletme yönteminde kağıtların santrifüj tüpünün kapağında sıkıştığı ve karışımla daha az buluştuğu gözlemlendi. Uygun yöntemin petri kabı içerisinde bekletme olduğuna karar verildi.

Uygun bekletme ortamının tespit edilmesiyle beraber kağıtlar silikat pastasında 30 dk, 60 dk ve 90 dk bekletildi. Çözeltiden çıkarılan kağıtlar yıkandı ve kurutuldu. Uygun karragenan çözeltisinde belirlenen koşullarda 24 s bekletildi, yıkandı ve kurutuldu. Konsantrasyonu önceden belirlenmiş Cu(II):Nc karışımı içerisinde yarım saat bekletildi. Yıkandı, kurutuldu ve 10^{-3} mol L^{-1} H_2O_2 çözeltisiyle muamele edildi.

Bunun sonucunda 30 dk bekleme sonucunda renklenme gözlenmedi. 60 ve 90 dk bekleme sonucundaki kağıtlarda aynı derecede renk şiddeti gözlemlendi. Çalışma içerisinde zamandan tasarruf edilmesi için 60 dk (1 s) bekletilmesine karar verildi.



Şekil 4.2: Silikat pastasında bekletilen kromotografi kağıtlarının görünümü.

4.1.3.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Karragenan Türünün ve Bekleme koşullarının Belirlenmesi

λ-karragenanla yapılan çalışmada hazırlanan çözeltisi hızlı bir şekilde katılaşma gösterdi. Katılaşmış λ-karragenan çözeltisi içerisine kağıt örneğini yerleştirmek ve bekletme işlemini gerçekleştirmek oldukça zor olacağı ve bekletilme işlemi sonucunda donmuş jelin yüzeye tutunmayacağından ötürü λ-karragenanın bu çalışma için kullanılmamasına karar verildi. κ-karragenan için yapılan denemeler sonucunda 1 s, 12 s, 16 s ve 24 s bekleme sonucunda elde edilen verilerde değişiklik olmadığı gözlemlendi uygun bekleme süresi 1 s olarak belirlendi. I-karragenan için yapılan denemeler sonucunda 1 s, 12 s ve 16 s bekleme süresinin etkisi gözlenemedi. Uygun bekleme süresi olarak 24 s belirlendi.

κ-karragenan ve i-karragenan çözeltileri içerisinde bekletilmiş örneklerin H_2O_2 ile muamelesi sonucunda elde edilen veriler kıyaslandı.

Tablo 4.1: Farklı karragenan türleriyle hazırlanan sensörlerin H_2O_2 uygulamasındaki % reflektans sonuçları.

Karragenan Türü	**H_2O_2 Derişimi (mol L^{-1})**	**$\%R_{419nm}$**
κ -karragenan	1×10^{-4}	29
i-karragenan	1×10^{-4}	42

Veriler ışığında uygun karragenan türünün i-karragenan olduğuna karar verildi.

4.1.4.Geliştirilen Sensör İçin Uygun Cu(II) ve Nc Çözeltilerinin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

3 farklı konsantrasyon çifti grubu arasında yapılan çalışmada farklı % reflektans değerleri ölçüldü.

Tablo 4.2: Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve Nc çözeltileri ile hazırlanan sensörlerin sonuçlara etkisi.

H_2O_2 Molar Derişimi (mol L^{-1})	Cu^{2+} Molar Derişimi (mol L^{-1})	Nc Molar Derişimi (mol L^{-1})	$\%R_{469nm}$
1×10^{-4}	1×10^{-2}	$0{,}75\times10^{-2}$	2,13
1×10^{-4}	2×10^{-2}	$1{,}5\times10^{-2}$	35,21
1×10^{-4}	4×10^{-2}	3×10^{-2}	9,06

Sonuçlar kıyaslandığında uygun olan Cu(II)-Nc reaktifi konsantrasyonunun 2×10^{-2} mol L^{-1}-$1{,}5\times10^{-2}$ mol L^{-1} olduğu belirlendi.

4.1.5.Geliştirilen Sensörün Kullanım Süresinin Belirlenmesi

Tablo 4.3: Taze, 25 gün ve 50 gün bekletilmiş kolorimetrik sensörlerin 10^{-4} mol L^{-1} H_2O_2 muamelesi sonucu elde edilen % reflektans değerleri.

Geliştirilen Sensörün Desikatörde Bekletilme Süresi	$\%R_{472,98}$
Bekletilmemiş	27,63
25 Gün	28,37
50 Gün	25,69

Çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde 3.4.5.'de bahsedildiği şekilde saklanma koşulları uygulandığında geliştirilen sensör 50 güne kadar işlevselliğini koruyabildiği tespit edildi.

4.2.KOLORİMETRİK KAĞIT TEMELLİ H_2O_2 SENSÖRÜ İÇİN ÇALIŞMA GRAFİĞİNİN OLUŞTURULMASI

Geliştirilmiş olan kolorimetrik kağıt temelli sensör arası konsantrasyonda hazırlanmış H_2O_2 çözeltileri ile muamele edildi. Sonuçlar fiber optik spektrofotometre ile %R cinsinden dedekte edildi.

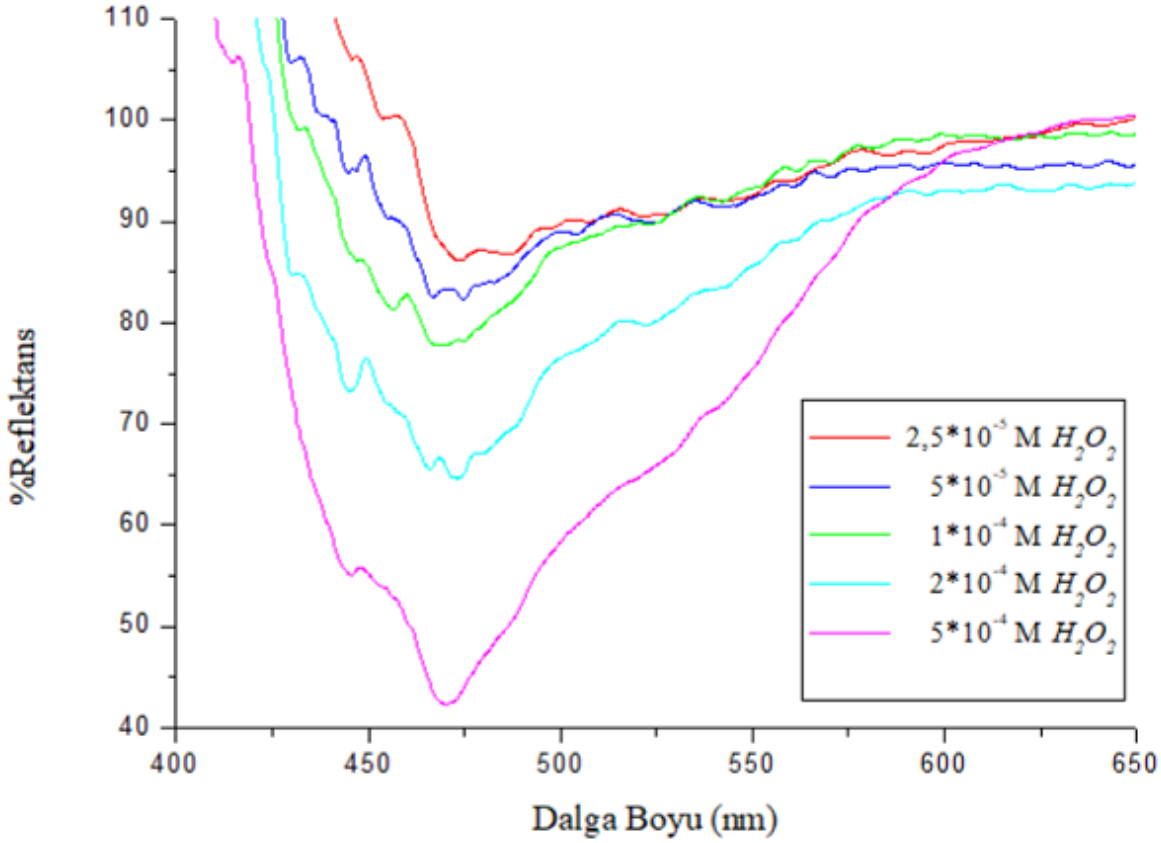
Tablo 4.4: Çalışma grafiğine ait sonuçlar.

H_2O_2 Başlangıç Konsantrasyonu (mol L^{-1})	**H_2O_2 Son Konsantrasyonu (mol L^{-1})**	**$\%R_{474,19nm}$**
$2,5\times10^{-5}$	$4,89\times10^{-6}$	15,34
5×10^{-5}	$6,33\times10^{-5}$	19,57
1×10^{-4}	$8,96\times10^{-5}$	21,98
2×10^{-4}	$2,41\times10^{-4}$	33,81
5×10^{-4}	$4,86\times10^{-4}$	59,16

Tayin edilebilen başlangıç konsantrasyon aralığına ait çalışma grafiği: $\%R = 91177\ C_{H2O2} + 14,016$ $r = 0,9976$ şeklindedir.

Geri plan düzeyindeki yeterli sayıda örnek (10 örnek) sinyallerinin standart sapmasının 3 katı kadar sinyal veren derişim dedekte edilebilirdir. Geliştirilen sensör ile de test edilip deneysel olarak LOD ve LOQ değerleri bulunmuştur. Buna göre LOD: 10^{-5} M LOQ: $3,3\times10^{-5}$ mol L^{-1} olarak bulunmuştur. Fiber optik spektrofotometre ile yapılan ölçümlerde gün içi tekrarlanabilirlik belirlendi. Bunun üzerinden gün içinde ölçüm sonucu elde edilen 5 data üzerinden % bağıl standart sapma (% RSD) değeri hesaplanmıştır. Gün içi % RSD = 0,6'dır.

Aynı konsantrasyon değerleri üzerinden günler arası % RSD =0,27'dir.



Şekil 4.3: 5×10^{-4} mol L^{-1} – $2,5\times10^{-5}$ mol L^{-1} arası H_2O_2 konsantrasyonlarına ait % Reflektans spektrumları.

4.2.1.Sık Rastlanan Anyon ve Katyonların H_2O_2'e Duyarlı Kağıt Bazlı Kolorimetrik Sensöre Girişim Etkilerinin İncelenmesi

Geliştirilen sensörün sık rastlanan girişim etkisi bulunan anyon ve katyonların 10 kat olacak şekilde bulunduğu H_2O_2 ortamlarında verdiği sonuçlar tablolarda(Tablo 4.5, tablo 4.7) gösterildi.

Tablo 4.5: Toprakta yaygın olarak bulunan katyonların belirtilen derişim oranlarında 1'e 10 kat* olacak şekilde karıştırılmasıyla yapılan deneme sonucundaki % geri kazanımlar değerleri.

Toprakta Yaygın olarak bulunan katyonları içeren çözeltiler	**%$R_{473,24nm}$**	**% Geri Kazanım**
H_2O_2	47,37	-
$H_2O_2 + Ca^{2+}$	47,31	99,87
$H_2O_2 + Mg^{2+}$	47,09	99,40
$H_2O_2 + K^{+}$	47,35	99,95
$H_2O_2 + Fe^{3+}$	-4,15	8,47

Sık rastlanan katyonlar içerisinde Fe^{2+} doğrudan Fenton reaksiyonu göstereceği için yalnızca Fe^{3+} denendi ve Fe^{3+} iyonunun da Fenton reaksiyonuna katıldığı gözlemlendi. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda Fe^{3+} iyonunun EDTA ile kompleks oluştururarak ortamdaki etkisinin giderilmesi denendi.

Tablo 4.6: Uygun EDTA oranının belirlenmesi için yapılan denemelerin sonuçları.

H_2O_2 Çözeltileri	**%$R_{470,81}$**
10^{-4} M H_2O_2	20,18
10^{-4} M H_2O_2 + 10^{-4} M Fe^{3+} (1:1)	-9,65
10^{-4} M H_2O_2 + 10^{-4} M Fe^{3+} + EDTA (1:1:20)	20,86
10^{-4} M H_2O_2 + 10^{-4} M Fe^{3+} + EDTA (1:1:50)	23,19
10^{-4} M H_2O_2 + 10^{-4} M Fe^{3+} + EDTA (1:1:100)	25,97

Dataların değerlendirilmesi sonucunda Fe^{3+} konsantrasyonun 20 kat oranında EDTA ile ortamda maskeleme yapılabileceğine karar verildi.

Tablo 4.7: Toprakta yaygın olarak bulunan anyonların belirtilen derişim oranlarında 1'e 10 kat* olacak şekilde karıştırılmasıyla yapılan deneme sonucundaki % geri kazanımlar değerleri.

Toprakta Yaygın olarak bulunan anyonları içeren çözeltiler	**$\%R_{470,13nm}$**	**% Geri Kazanım**
H_2O_2	51,43	
$H_2O_2 + Cl^-$	51,96	101,03
$H_2O_2 + SO_4^{2-}$	53,41	103,84
$H_2O_2 + NO_3^-$	49,12	95,5

4.3. TİTANİL SÜLFAT ($TiOSO_4$) YÖNTEMİ UYGULANARAK HAZIRLANAN ÇALIŞMA GRAFİĞİ

$2,5x10^{-4}$ mol L^{-1} - $2x10^{-3}$ mol L^{-1}arasındaki konsantrasyoılarda hazırlanmış H_2O_2 çözeltileri ile $TiOSO_4$ yöntemi kullanılarak yapılan deneme sonuçları tabloda verilmiştir.

Tablo 4.8: Titanil sülfat yöntemi ile H_2O_2 tayini için elde edilen değerler.

H_2O_2 ilk konsantrasyon (mol L^{-1})	**H_2O_2 son konsantrasyon (mol L^{-1})**	**Absorbans A408nm**
$2,5\times10^{-4}$	$1,78\times10^{-4}$	0,099
5×10^{-4}	$3,57\times10^{-4}$	0,228
$7,5\times10^{-4}$	$5,35\times10^{-4}$	0,36
1×10^{-3}	$7,14\times10^{-4}$	0,5
$1,5\times10^{-3}$	$1,07\times10^{-3}$	0,746
2×10^{-3}	$1,42\times10^{-3}$	1,006

Absorbans$_{(H2O2)}$ - H_2O_2 son konsantrasyonu değerleri arasında oluşturulan kalibrasyon grafiğinin son konsantrasyona göre doğru denklemi ve korelasyon katsayısı; A_{408} = 729,34 C $_{H2O2}$ – 0,0297 (r= 0,9998)'dir. İlk konsantrasyona göre doğru denklemi; A=518 C $_{H2O2}$ - 0,0282 (r= 0,9998)'dir.

4.4.KAĞIT SENSÖRLERİN ANTİSEPTİK SOLÜSYON %3'LÜK H_2O_2 ÇÖZELTİSİ İÇİN UYGULAMALARI SONUCUNDA ELDE EDİLEN ANALİTİK VERİLERİN T- VE F- TESTLERİ İLE KIYASLANMASI

Antiseptik H_2O_2 solüsyonun geliştirilen metot ve titanil sülfat metodu ile yapılan denemelerinin sonuçları aşağıda görülmektedir.

Tablo 4.9: Antiseptik H_2O_2 solüsyonun geliştirilen metot ve titanil sülfat metodu ile yapılan denemelerinin sonuçları.

Örnek sırası	Geliştirilen kağıt sensör ile elde edilen % R sonuçları	Geliştirilen kağıt sensör ile bulunan konsantrasyon değerleri (mol L^{-1})	Titanil sülfat yöntemi ile A_{408} sonuçları	Titanil sülfat yöntemi ile bulunan konsantrasyon değerleri (mol L^{-1})
1	77,48	$6,96\times10^{-4}$	0,333	$7,05\times10^{-4}$
2	75,84	$6,78\times10^{-4}$	0,331	$6,93\times10^{-4}$
3	73,44	$6,52\times10^{-4}$	0,331	$6,93\times10^{-4}$
4	77,28	$6,94\times10^{-4}$	0,337	$6,96\times10^{-4}$
5	76,20	$6,82\times10^{-4}$	0,332	$6,95\times10^{-4}$

4.4.1.*t- Testinin* ve *F- Testinin* Uygulanmasında Yapılan Hesaplama Yöntemi

Yapılan çalışmanın doğruluk ve kesinlik ölçütlerini belirleyen testler t- ve F- testleridir. Geliştirilen yöntem ve kontrol yöntemine ait iki deney grubu standart sapması çok farklı değilse, iki deney grubunun örneklenmiş standart sapması şöyle bulunur;

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

S= Örneklenmiş standart sapma

s_1, s_2= Kıyaslanan iki deney grubunun kendi standart sapmaları

n_1, n_2 = Kıyaslanan iki deney grubunun örnek sayısı

$n_1 + n_2 - 2$ = Serbestlik derecesi

t- testi:

$t = (\bar{X_1} - \bar{X_2})/\{ S (1/n_1 + 1/n_2)^{1/2} \}$

$\bar{X_1}$, $\bar{X_2}$ = Kıyaslanan 1. ve 2. deney grubunun aritmetik ortalamaları

F- testi:

$F = s_1^2/s_2^2$ ($s_1^2 > s_2^2$ olmalıdır.)

s^2 = Varyans

4.4.2. t- ve F- Testlerinin Sonuçları ve Sonuçların İstatiksel Değerlendirilmesi

Tablo 4.10: Antiseptik solüsyonda H_2O_2 tayininde geliştirilen kağıt sensör ve referans spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçların istatistiksel olarak kıyaslanması.

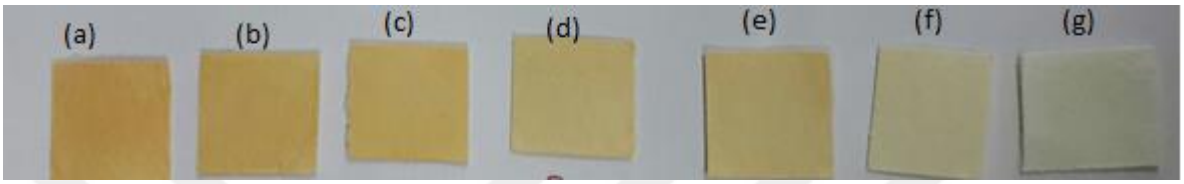
Yöntem	Ort. Kons. (mol L^{-1})	Std. Sapma	Örn. Std. Sapma	t	t_{Tablo}	F	F_{Tablo}
Geliştirilen sensör	$6,80x10^{-4}$	$1,76x10^{-5}$	$1,29x10^{-5}$	2,08	2,31	3,53	6,39
Spektrofotometrik Yöntem	$6,97x10^{-4}$	$4,98x10^{-6}$					

H_2O_2 için kıyaslanan yöntemler arasında t- testi % 95 ve F- testi ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür. Yani bu yöntemler doğruluk ve kesinlik bakımından farklı değildir.

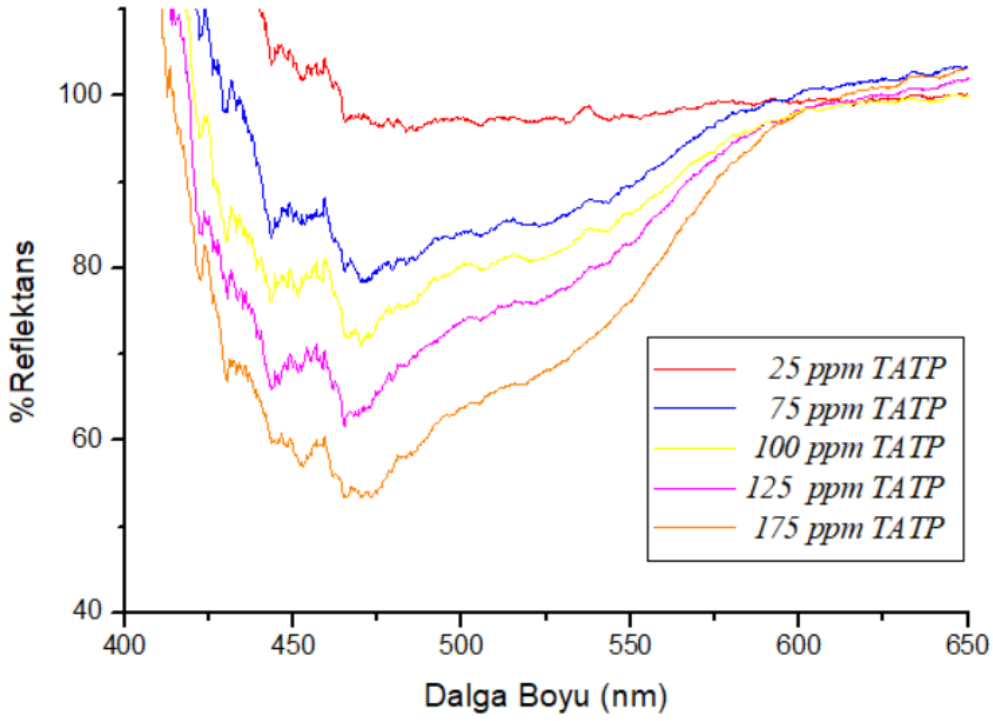
4.5.GELİŞTİRİLEN KAĞIT SENSÖRLERİN TATP UYGULAMASINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

4.5.1.Geliştirilen Kolorimetrik Kağıt Temelli H_2O_2 Sensörlerin TATP Uygulaması

Geliştirilen kolorimetrik kağıt temeli sensörün 25 ppm 175 ppm arasındaki konsantrasyonlarda verdiği kalitatif sonuç istenildiği gibidir.



Şekil 4.4: TATP ile yapılan uygulama sonucu sensörlerin renklenme derecesi (a)175 ppm, (b)150 ppm, (c)125 ppm, (d)100 ppm, (e)75 ppm, (f)50 ppm, (g)25 ppm.



Şekil 4.5: 25 ppm-175 ppm arası TATP konsantrasyonlarına ait % Reflektans spektrumları.

Tablo 4.11: Asidik hidroliz edilen TATP örneklerine geliştirilen sensörün uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar.

Hidroliz Edilen TATP Konsantrasyonu (mg L^{-1})	**Son Konsantrasyon (mg L^{-1})**	**%$R_{472,72}$**
25	2,5	4,78
75	7,5	21,33
100	10	28,85
125	12,5	34,73
175	17,5	46,6

Sensörün TATP örneklerine uygulanması sonucunda oluşturulan çalışma grafiği:

%R= 0,2777 C_{TATP} – 0,514 r = 0,9955 olarak bulunmuştur. C_{TATP}: Asidik hidroliz öncesi TATP başlangıç konsantrasyonu

Gün içinde ölçüm sonuçları üzerinden % bağıl standart sapma (% RSD) değeri hesaplanmıştır. Gün içi % RSD = 0,61'dır. TATP'nin başlangıç konsantrasyonu cinsinden LOD değeri 10 mg L^{-1}, LOQ değeri 33 mg L^{-1} olarak hesaplanmıştır.

4.5.2.TATP İçin Çeşitli Maddelerin Bozucu Etkilerinin İncelenmesi

TATP analizi için örnek alınacak ortamda bulunma ihtimali yüksek görülen ve interferan etki göstermesi beklenen maddeler ile yapılan karışımların analiz sonuçları tabloda verilmiştir.

Tablo 4.12: İnterferan etki gösterebileceği düşünülen maddeler ile 1:1 oranında karıştırılmış TATP örneklerinin sensör ile vermiş olduğu sonuçlara göre %geri kazanım değerleri.

İnterferan Madde	$\%R_{410,46nm}$	%Geri Kazanım
TATP	87,72	-
TATP + Şeker	87,62	99,88
TATP + Aspartam	88,22	100,5
TATP + Deterjan	87,49	99,73
TATP + Parasetamol-kafein	88,12	100,4
TATP + Asetilsalisilik Asit	87,05	99,23

Sonuçlar değerlendirildiğinde geliştirilmiş olan sensörün TATP analizi için interferan maddelerin girişim etkisi göstermediği tespit edilmiştir.

4.5.2.GC-MS Analiz Yönteminin TATP Çözeltisinde Karşılaştırma Metodu Olarak Uygulanması

Tablo 4.13: GC-MS'te yapılacak TATP karşılaştırma yöntemi için yapılan çalışma kalibrasyon ait sonuçlar.

TATP konsantrasyonu (mg L^{-1})	Pik alanı
1	$2,161\times10^6$
3	$7,198\times10^6$
5	$11,43\times10^6$
7	$15,832\times10^6$
10	$22,603\times10^6$

Pik Alanı= $22,5\times10^5\ C_{TATP} + 1,45\times10^5$

Tablo 4.14: Aynı konsantrasyonda beş ayrı TATP örneğine geliştirilen kağıt sensör ve GC-MS yönteminin uygulanması ile elde edilen sonuçlar.

Örnek sırası	Geliştirilen kağıt sensör ile elde edilen % R sonuçları*	Geliştirilen kağıt sensör ile bulunan konsantrasyon değerleri (mg L^{-1})	GC-MS yöntemi ile elde edilen pik alanları	GC-MS yöntemi ile bulunan konsantrasyon değerleri (mg L^{-1})
1	26,89	98,68	$22,552\times10^6$	99,59
2	27,32	100,23	$22,567\times10^6$	99,65
3	27,67	101,85	$22,123\times10^6$	97,68
4	26,98	99,01	$23,048\times10^6$	101,8
5	27,03	99,19	$22,870\times10^6$	101

* GC-MS yöntemiyle elde edilen sonuçlar seyrelme faktörü olan 10 ile çarpılmıştır.

Tablo 4.15: Tablo TATP örneklerinde geliştirilen kağıt sensör ve referans GC-MS yöntemiyle elde edilen sonuçların istatistiksel olarak kıyaslanması.

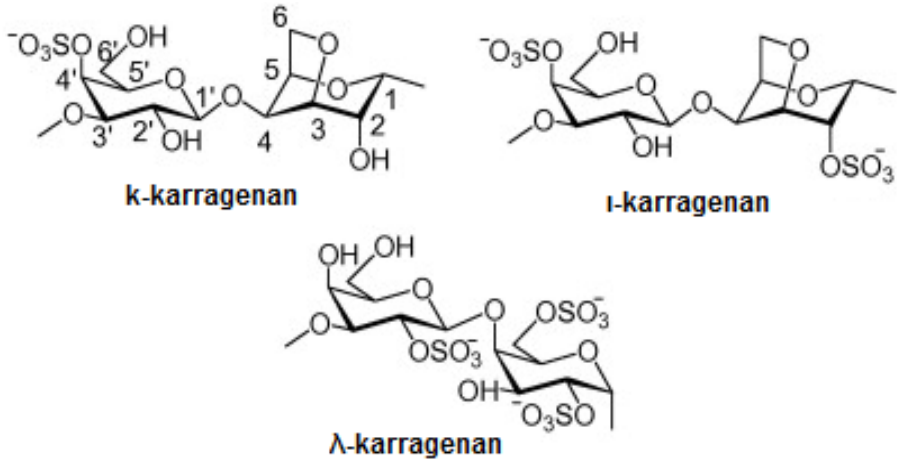
Yöntem	Ort. Kons. (mol L)	Std. Sapma	Örn. Std. Sapma	t	t_{Tablo}	F	F_{Tablo}
Geliştirilen sensör	99,79	1,288	1,438	0,165	2,31	1,49	6,39
GC-MS Yöntemi	99,94	1,573					

TATP için kıyaslanan yöntemler arasında t- testi % 95 ve F- testi ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark olmadığı görülmüştür. Yani bu yöntemler doğruluk ve kesinlik bakımından farklı değildir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

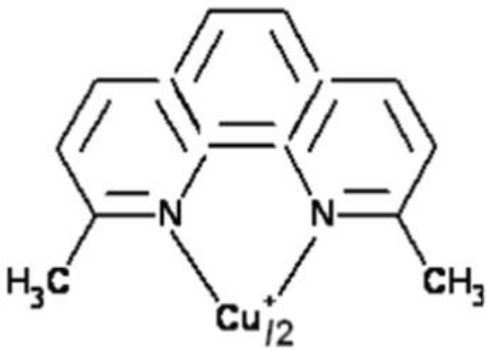
Günlük hayatımızda sürekli temas halinde olduğumuz kozmetik ve temizlik ürünlerinde, sanayinin üretim proseslerinde, metabolizma reaksiyonları ve doğa olaylarının döngüleri olmak üzere oldukça fazla alanda hidrojen peroksit karşımıza çıkmaktadır. 21.yy'ın terörist grupları tarafından sıklıkla tercih edilen patlayıcı türleri, hidrojen perokside ulaşmak kolay olduğu için peroksit temelli patlayıcılardır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığı zaman hidrojen peroksidin tayin edilmesi için farklı ortamlara adapte olabilen, uygulanabilirliği kolay, ulaşılabilir, hassas ve hızlı sonuç veren analiz yöntemleri geliştirilmektedir.

Literatürde Cu(II)-Nc reaktifinin hidrojen peroksit varlığında Cu(I)-Nc'e indirgenmesine dayanan farklı analiz yöntemleri geliştirilmiştir [87,88]. Tez çalışması kapsamında bu çalışmalarla kıyaslandığında kolay uygulanabilir, düşük maliyetli, kalitatif ve kantitatif sonuç verebilen sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Daha önce Nafion membran üzerinden hazırlanan katı sensörlerden [48,88] ilham alınarak kağıt yüzeyine Nafion ile benzer sülfonil gruplarına sahip karragenan doğal polimerinin kaplanması düşünülmüştür. Bunun için seçilen kağıt yüzeyinin karragenanı tutması için kağıdın yüzeyinin aktive edilmesi gerekmiştir. Bu amaçla birçok malzemenin yüzey ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanınan silika jel kullanılmıştır [93]. Kromotografi kağıdı ilk olarak silikat pastası ile muamele edilerek yüzeyde silanol grupları aktif hale getirilir. Aktive edilmiş kağıt yüzeyine i-karragenan adsorbe olur. i-karragenanın içerdiği serbest sülfonil grupları yüzeydeki silanol gruplarının etkisiyle güçlenerek tüm yüzeyde negatif yük hakimdir.

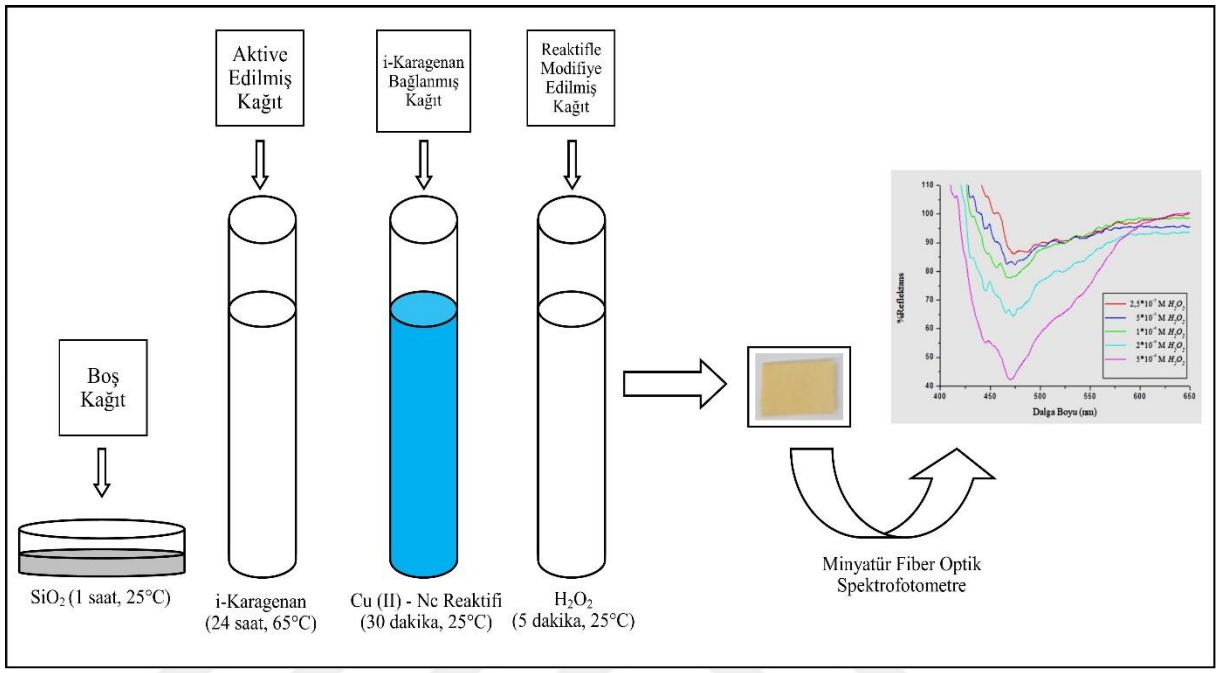


Şekil 5.1: Tez çalışmasında kullanılan karragenan türleri.

Pozitif yüklü Cu(II)-Nc kromojenik reaktifi kağıt yüzeyindeki negatif yük sayesinde karragenanla arasında oluşan elektrostatik çekim kuvveti vasıtasıyla yüzeyde tutulur. Cu(II)-Nc reaktifi tutulmuş kolorimetrik kağıt temelli sensör H_2O_2 örneklerine uygulandığında Cu(II)-Nc indirgenerek sarı renkli Cu(I)-Nc kelatı oluşur. Kağıt yüzeyinde oluşan sarı renk minyatür fiber optik spektrofotometre cihazı kullanılarak reflektans cinsinden ölçülür. H_2O_2 miktarı arttıkça ortamda daha fazla Cu(II)-Nc reaktifi Cu(I)-Nc kelatına dönüşeceği için renk şiddetti orantılı olarak artmaktadır. Tez çalışması kapsamında geliştirilen sensörün *turn-on* sensör olması amaçlanmıştır.



Şekil 5.2: H_2O_2 tayininde oluşan kromofor: Cu(I)-Nc kelatı.



Şekil 5.3: Tez çalışmasında uygulanan deneysel prosödürün gösterimi.

Optimize edilen dneysel koşullarında geliştirilen sensör ile H_2O_2 $2{,}5\times10^{-5}$-5×10^{-4} tayin aralığında tayin edilebilmektedir. Geliştirilen sensör toprakta yaygın bulunan ve girişim etkisi gösterebileceği düşünülen bazı anyonların (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) ve katyonların (Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+) 10 kat fazlasını içeren H_2O_2 çözeltilerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında yalnızca Fe^{3+} iyonunun girişim etkisi tespit edilmiştir. Bu girişim etkisi ortama ilave edilen EDTA'nın Fe^{3+} ile kompleks oluşturması yoluyla giderilmiştir. Geliştirilen yöntemi doğruluk ve kesinlik açısından referans yöntemle kıyaslamak için $TiOSO_4$ yöntemi kullanılmıştır. Kıyaslanan yöntemler arasında % 95 güvenirlik düzeyinde anlamlı bir fark yoktur.

Geliştirilen kolorimetrik kağıt temelli sensör, peroksit tipi patlayıcı olan TATP analizi için de denenmiştir. Peroksit temelli patlayıcıların analizinde mevcut enstrümantal yöntemler, özellikle de hızlı ve seçimli saha analizi yöntemleri oldukça kısıtlıdır. TATP'nin çoğu spektroskopik (UV-Vis, IR vb.) tayine elverişli fonksiyonel grupları bulunmadığından literatürdeki tayin yöntemlerine bakıldığında TATP'nin kuvvetli asidik ortamda

hidrolizinin yapılarak H_2O_2'e dönüştürüldüğü ve miktarının belirlendiği görülmektedir. Geliştirilen kağıt sensör ile TATP örneklerinin analizinde uygun uygulama koşullarına bakılarak asidik hidrolizde kullanılacak uygun HCl konsantrasyonu 4M olarak bulunmuştur. Asidik hidroliz sonrası örnekler nötralize edilmiştir. Ortamda açığa çıkarılan H_2O_2 NH_4Ac tamponu varlığında geliştirilen kolorimetrik kağıt temelli sensör ile analiz edilebilmektedir. Asidik hidroliz sonrası TATP örnekleri 2,5-17,5 mgL^{-1} konsantrasyon aralığında tayin edilebilmektdir. TATP'nin farklı ortamlarda kamufle edici maddeler (deterjan, şeker, tatlandırıcı, asetilsalisilik asit, parasetamol-kafein) ile beraber hazırlanan çözeltilerinde asidik bozunma gerçekleştirilmiş ve geliştirilen sensör uygulanmıştır. Rengi ve dış görünümünün TATP'ye benzerliği nedeniyle ev tipi deterjan ve tatlandırıcılar TATP için kamuflaj materyali olarak kullanılmaktadır. Kamufle edici maddelerin varlığında TATP tayinlerinde geri kazanım değerleri % 99,23-100,5 arasında değişmektedir.

TATP örneklerinde yapılan tayinlerde doğruluk ve kesinlik açısından kıyaslama yapmak üzere GC-MS yöntemi kullanılmıştır. Kıyaslanan yöntemler arasında t- testi ve F- testi ile % 95 güvenilirlik düzeyinde anlamlı fark yoktur.

Geliştirilen yöntem pahalı cihaz ve kimyasallara gereksinim duymamakta ve kolaylıkla uygulanabilmektedir. Yöntem patlayıcı madde ya da kamufle edici maddelerin varlığında başarıyla uygulanabilmekte, yaygın olarak bulunan anyon ve katyonların varlığından etkilenmemektedir. Özellikle geliştirilen sensör vasıtasıyla yöntemin basit bir taşınabilir reflektans spektrofotometreyle saha analizlerine uygulanabilmesi önemli bir avantajdır. Tez kapsamında bulunan miktar tayin yöntemi, ileri düzeyde yetkin ve birleştirilmiş kromatografik analizlere başvuran Kriminal Polis Laboratuarları'nın analiz bulgularını doğrulama ya da ön karar süreçlerini kolaylaştırma anlamında ucuz ve süratli seçenekler sunması açısından önemlidir. Bilime katkıları yanında terörü önleme faaliyetleri kapsamında bu tür süratli ve basit bir yöntem, ülkemiz güvenliğine ve refahına hizmet edecektir.

KAYNAKLAR

[1]. Jones, C.W., Clark, J.H., 1999, Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, ISBN: 0-85404-536-8.

[2]. Guwy, A.S., Hawkes, F.R., Martin, S.R., Hawkes, D.L., Cunnah, P., 1999, A Technique for Monitoring Hydrogen Peroxide Concentration Off-Line and On-Line, *Water Research*, 34 (8), 2191-2198.

[3]. Burks, R. M., Hage, D. S., 2009, Current Trends in The Detection Of Peroxidebased Explosives, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 301–313.

[4]. Szkudlarek, U., Maria, L., Kasielski, M., Kaucka, S., Nowak, D., 2003, Exhaled Hydro-Gen Peroxide Correlates with The Release of Reactive Oxygen Species by Bloodphagocytes in Healthy Subjects, *Respiratory Medicine*, 97, 718–725.

[5]. Terem, H,N., (1968), *Anorganik Sınai Kimya 2. Baskı Bölüm 4:* Oksijen ve oksijen veren maddeler.

[6]. Wolffenstein, R., 1894, Concentration und Destillation von Wasserstoffsuperoxyd, *European journal of inorganic chemistry*, 27 (3): 3307–3312.

[7]. Othmers, K., 1963, Encyclopedia of Chemical Technology, *Satterfield*, 391-407, 820-821.

[8]. Jones, C.W., 1999, Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives, *Royal Society of Chemistry*, 1-10.

[9]. AKKİM online, https://www.akkim.com.tr/tr/kurumsal/kilometre-taslarimiz/kilometre-taslarimiz/i-70 , [Ziyaret Tarihi:15 Kasım 2019].

[10]. Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., Bissonnette, C., 2007, *General Chemistry: Principles & Modern Applications*, 10th ed., Prentice Hall, Canada, ISBN-13: 978-0136121497.

[11]. Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., 1984, Oxygen Toxicity, Oxygen Radicals, Transition Metals and Disease, *Biochemical Journal*, 219, 1-14.

[12]. Fenton, H.J.H., 1894, Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron, *Journal of The Chemical Society*, 65, 899-910.

[13]. Michiels, C., Raes, M., Toussaint, O., Remacle, J., 1994, Importance of Seglutathione Peroxidase, Catalase, and Cu/Zn-SOD for Cell Survival Against Oxidative Stress, *Free Radical Medicine and Biology*, 17, 235–248.

[14]. Jacob, D.J., 2000, The Oxidizing Power of the Atmosphere, Chapter for Handbook of Weather, Climate and Water, Harvard University, Cambridge, (inpress).

[15]. Tang, X., Madronich, S., Wallington, T., Calamari, D., 1998, Changes in Tropospheric Composition and Air Quality, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 83-95.

[16]. Petri, B.G., Watts, R.J., Teel, A.L., Huling, S.G., Brown, R.A., 2011, Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide, in Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, *In: Siegrist, R.L. (ed.), Chapter 2, Springer Science Media+Business Media LLC*, New York, ISBN: 978-1-4419-7825-7, 33-88.

[17]. Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., Paterlini, W.C., 2005, Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H_2O_2 in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate, *Talanta*, 66, 86-9.

[18]. Lide, D., 2006, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.

[19]. Fridovich, I., 1986, Superoxide Dismutases, *Methods Enzymol*, 58, 61-97.

[20]. Woo, Y.A., Lim, H.-R., Kim, H.J., Chung, H., 2003, Determination of Hydrogen Peroxide Concentration in Antiseptic Solutions Using Portable Near-İnfrared System, *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, 33 (5), 1049-1057.

[21]. Lin, S.H., Chen, M.L., 1997, Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse, *Water Res*earch, 31 (4), 868-876.

[22]. Qiu, Z., He, Y., Lıu, X., Yu, S., 2005, Catalytic Oxidation of the Dye Wastewater with Hydrogen Peroxide, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 1013-1017.

[23]. Cısneros, R.L., Espınoza, A.G., Lıtter, M.I., 2002, Photodegradation of an Azo Dye of the Textile Industry, *Chemosphere*, 48, 393-399.

[24]. McEvoy, SA., 1989, Chemical Agents for Removing Intrinsic Stains from Vital Teeth II.Current Techniques and Their Clinical Application, *Quintessence Int* 20(6), 379-384.

[25]. Kontart, O., 2001, Hidrojen Peroksitin Tekstilde Kullanımı, *Gemsan Bülten*, 33.

[26]. Cook, J. R., 2001, The Chemistry and Characteristics of Explosive Materials, *Vantage Press Inc.*, ISBN: 0-533-13533-8, 1-71.

[27]. Agrawal, J., 2010, *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics* ISBN: 978-3-527-32610-5, 1-13.

[28]. Marshall, M. and Oxley, J., 2009, Aspects of Explosives Detection, *1st ed., Elsevier, UK*, ISBN: 978-0-12-374533-0, 12-50.

[29]. Ineichen, H., Berger, B., *Chimia* 2004, 58, 369 – 373.

[30]. Suslick, K.S., 1998, *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed.*, John Wiley and Sons, ISBN: 9780471238966.

[31]. Crowson, A., Beardah, M. S., 2001, Development of an Lc/Ms Method for the Trace Analysis of Hexamethylenetriperoxidediamine (HMTD), *Analyst*, 126, 16891693.

[32]. Oxley, J., Smıth, J., 2006, Detection and Disposal of İmprovised Explosives, *NATO Security Through Science Series, Springer*, Isbn: 978-1-40204885-2, 113-121.

[33]. Harms, D., Than, R., Pınkernell, U.,Schmıdt, M., Krebs, B., Karst, U., 1998, Selective Determination of Hydrogen Peroxide in Household Products Using Its Molecular Recognition by a Dinuclear Iron (III) Complex, *The Analyst*, 123, 2323-2327.

[34]. Naddo, T., Che, Y., Zhang, W., Nalakrishman, K., Yang, X., Yen, M., Zhao, J., Moore, J.S., Zang, L., 2007, Detection of Explosives with a Fluorescent Nanofibril Film, *Journal of the American Chemical Society.,*, 129, 6978-6979.

[35]. Zyryanov, G., Palacios, M.A., Anzenbacher, P., 2008, Simple Molecule-Based Fluorescent Sensors for Vapor Detection of TNT, *Organic Letters*., 10, 3681-3684.

[36]. Kartha, K.K., Babu, S.S., Sriniyasan, S., Ajayaghosh, A., 2012, Attogram Sensing of Trinitrotoluene with a Self-Assembled Molecular Gelator, *Journal of the American Chemical Society.*, 134, 4834-4841.

[37]. The Unıted States Pharmacopeıal Conventıon,Inc., The Councıl Of Experts, 2004, *The United States Pharmacopeia*, USP27, Board of Trustees, 1-889788-19-8.

[38]. Bassett, J., Denney, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J.,1978, Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, 4th Edition 124-355.

[39]. Lei, C.X., Hu, S.Q., Shen, G.L., Yu, R.Q., 2003, Immobilization of Horseradish Peroxidase to a Nano-Au Monolayer Modified Chitosan-Entrapped Carbon Paste Electrode for The Detection of Hydrogen Peroxide, *Talanta*, 59, 981-988.

[40]. Kende, A., Lebicks, F., Eke, Z., Torkos, K., 2008, Trace Level TriacetoneTriperoxide Identification with Spme–Gc-Ms in Model Systems, *Microchimica Acta*, 163, 335-338.

[41]. Ladbeck, R.S. and Karst, U., 2003, Determination of Triacetone Triperoxide in Ambient Air, *Analytica Chimica Acta*, 482, 183-188.

[42]. Tütem, E., Apak, R., Baykut, F., 1991, Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper(I) and Reducing Agents with Neocuproine in the Presence of Copper(II), *Analyst*, 116, 89-94.

[43]. Tanner, A.J., Wong, A.Y.S., 1998, Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide in Rainwater, *Analytica Chimica Acta*, 370, 279-287.

[44]. Lin, T-Y., Wu, C-H., 2005, Activation of Hydrogen Peroxide in Copper(II)/Amino Asid/H2O2 Systems: Effects of pH and Copper Speciation, Journal of Catalysis, 232 (1), 117-126

[45]. Tanner, A.J. and Wong, A.Y.S., 1998, Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater, Analytica chimica acta, 370, 279-287.

[46]. Chai, X.S., Hou, Q.X., Luo, Q., Zhu, J.Y., 2004, Rapid Determination of Hydrogen Peroxide in The Wood Pulp Bleaching Streams by a Dual Wavelength Spectroscopic Method, *Analytica Chimica Acta*, 507, 281-284.

[47]. Zhang, K., Mao, L., Cai, R., 2000, Stopped-Flow Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide with Hemoglobin as Catalyst, *Talanta*, 51, 179-186.

[48]. Can, Z., Üzer, A., Türkekul, K., Erçağ, E., Apak, R., 2015, Determination of Triacetone Triperoxide with a N,N-Dimethyl-p-phenylenediamine Sensor on Nafion Using Fe3O4 Magnetic Nanoparticles, *Analytical Chemistry*, 87, 95899594.

[49]. Lippert, A.R., Van de Bittner, G.C., Chang, C.J., 2011, Boronate Oxidation as a Bioorthogonal Reaction Approach for Studying the Chemistry of Hydrogen Peroxide in Living Systems, *Accounts of Chemical Research*, 44, 793-804.

[50]. Germain, M. E., Knapp, M. J., 2008, Turn-on Fluorescence Detection of H_2O_2 and TATP, *Inorganic Chemistry*, 47, 9748-9750.

[51]. Pacheco-Londoño, L.C., Ortiz-Rivera, W., Primera-Pedrozo, O.M., Hernández Rivera S.P., 2009, Vibrational Spectroscopy Standoff Detection of Explosives, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, 323-335.

[52]. Erçağ, E., Üzer, A., Eren, S., Sağlam, S., Fılık, H., Apak, R., 2011 , Rapid detection of nitroaromatic and nitramine explosives on chromatographic paper and their reflectometric sensing on PVC tablets, *Talanta*, 85, 2226-2232.

[53]. Diamond, D., 1998, Principles of Chemical and Biological Sensors, *Wiley Interscience*, New York, 0-471-54619-4.

[54]. Gürdal, O., 2000, *Algılayıcılar ve Dönüştürücüler*, Nobel Yayın Dağıtım.

[55]. Kawalec, A., Jasec, K., Pasternak, M., 2008, Measurements Results of SAW Humidity Sensor with Nafion Layer, *Europen Physical Journal-Special Topics*., 154, 123-6.

[56]. David, D.J., Willson, M. C., Ruffin, D. S., 1976, Direct Measurement of Ammonia in Ambient Air, *Analytical Letters*, 9, 389.

[57]. Yappert, M.C., 1996, A Tutorial on Fiber- Optic Chemical Sensors, *the Chemical Educator. Springer-Verlag*., 1, 1430 – 4171.

[58]. Itzhaky, H., Keinan, E., 2004, *Method and Kit for the Detection of Explosives* US Patent, 6, 767, 713 B1.

[59]. Hoffman, A.S., 2012, Hydrogels for Biomedical Applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18–23.

[60]. Park, K., Shalably, S.W.W., Park, H., 1993, Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, *Technomic Publishing Company*, 1-12, 35-66.

[61]. McHugh, D.J., 1987, Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds, *FAO Fisheries Technical Paper*, 288, 189 pp.

[62]. Stanley, NF. Carrageenans. In: Harris P (Ed.) Food Gels. Elsevier Applied Science, London, 1990, 79-119.

[63]. Imeson AP. Carrageenan. In: Phillips GO, Williams PA (Eds.) Handbook of hydrocolloids, 740. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, 87-102.

[64]. De Ruiter, GA, Rudolph, B. Carrageenan Biotechnology. Trends in Food Science and Technology, 1997, 8, 389-395.

[65]. Pereira, L., Van de Velde, F., Portuguese Carrageenophytes: Carrageenan Composition and Geographic Distribution of Eight Species (Gigartinales, Rhodophyta). Carbohydrate Polymers, 2011, 84, 614-623.

[66]. Jiao, G, Yu, G, Zhang, J, Ewart, HS. Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. Marine Drugs, 2011, 9, 196-223.

[67]. Pardonche, PE.,1985, Aplicação de Extratos de Algas Marinhas na İndústria de Alimentos. *Boletim Técnico CECA Produtos* Químicos S/A., 15 pp.

[68]. Campo, VL, Kawano, DF, da Silva, DB, 2009, Carvalho I. Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis. *A review. Carbohydrate Polymers,* 77, 167-180.

[69]. Moirano, A., 1977, Sulfated Seaweed Polysaccharides. in: Graham HD (Ed.) Food Colloids. *AVI Publishing Co*., 347-381.

[70]. Towle, GA. Carrageenan. In: Whistler RL (Ed.) Industrial gums, polysaccharides and their derivatives. New York, Academic Press. 1973, 4-109.

[71]. Cardoso, SM, Carvalho, LG, Silva, PJ, Rodrigues, MS, Pereira, OR, Pereira, L., 2014, Bioproducts from Seaweeds: A Review with Special Focus on The Iberian Peninsula, *Current Organic Chemistry*, 18, 896-917.

[72]. Pangestuti, R, Kim, S-K., 2014, Biological Activities of Carrageenan. Advances in Food and Nutrition Research, 72, 113-124.

[73]. González, ME., Alarcón, B., Carrasco,, L., 1987, Polysaccharides as Antiviral Agents: Antiviral Activity of Carrageenan. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 31, 13881393.

[74]. Marchetti, M., Pisani, S., Pietropaolo, V., Seganti, L., Nicoletti, R., Orsi, N., 1995, Inhibition of Herpes Simplex Virus İnfection by Negatively Charged and Neutral Carbohydrate Polymers, *Journal of Chemotherapy*, 7, 90-96.

[75]. Knutsen, SH, Myslabodski, D.E., Larsen, B., Usov, A.I.., 1994, A Modified System Of Nomenclature For Red Algal Galactans, *Botanica Marina*, 37, 163-169.

[76]. Rees, D.A., 1969, Structure, Conformation, and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 24, 267-332.

[77]. Michel, A-S, Mestdagh, M.M., Axelos, M.A.V., 1997, Physico-Chemical Properties of Carrageenan Gels in Presence of Various Cations, *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, 195-200.

[78]. McHugh, D.J., 2003, A Guide to the Seaweed Industry, *FAO Fisheries Technical Paper*, 441, 105 pp.

[79]. Araújo, C.A., Noseda, M.D., Cipriani, T.R., Gon, A.G., Ducatti, D.R.B, 2013, Selective Sulfation of Carrageenans and the Influence of Sulfate Regiochemistry on Anticoagulant Properties, *Carbohydrate Polymers*, 483–491.

[80]. Takano, R., Yoshikawa, S., Ueda, T., 1996, Sulfation of Polysaccharides with Sulfuric Acid Mediated by Dicyclohexylcarbodiimide, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 15(4):449-457.

[81]. Bico, S.L.S., Rapaso, M.F.J., Morais, R.M.S.C., Morais, A.M.M.B., 2009, Combined Effects of Chemical Dip and/or Carrageenan Coating and/or Controlled Atmosphere on Quality of Fresh-Cut Banana, *Food Control*, 205, 508-514.

[82]. Plotto, A., Narciso, J.A., Rattanapanone, N., Baldwin, E.A., 2010, Surface Treatments and Coatings to Maintain Fresh-Cut Mango Quality in Storage, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 2333-2341.

[83]. Techawipharat, J., Suphantharika, M., BeMiller, J.N., 2008, Effects of Cellulose Derivatives and Carrageenans on the Pasting, Paste, and Gel Properties of Rice Starches, *Carbohydrate Polymers*, 73, 417-426.

[84]. Velde, F., De Ruiter, G.A., 2002, Carrageenan In: Vandamme EJ, De Baets S, Steinbuchel A (Eds.) Biopolymers, vol 6, Polysaccharides II, polysaccharides from eukaryotes, *Wiley*-VCH , 245-273.

[85]. Xu, M., Bunes, B.R., Zang, L., 2011, Paper-Based Vapor Detection of Hydrogen Peroxide: Colorimetric Sensing with Tunable Interface, American Chemical Society, 3, 642–647.

[86]. Uzer, A., Durmazel, S., Erçağ, E., Apak, R., 2017, Determination of Hydrogen Peroxide and Triacetone Triperoxide (TATP) with a Silver Nanoparticles—Based Turn-On Colorimetric Sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 247, 98-107.

[87]. Bener, M., Sen, F.B., Kaşgöz, A., Apak, R., 2018, Carrageenan-Based Colorimetric Sensor for Total Antioxidant Capacity Measurement, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273, 439–447.

[88]. Eren, S., Uzer, A., Can, Z., Kapudan, T., Ercag, E., Apak, R., 2010, Determination Of Peroxide-Based Explosives With Copper ()-Neocuproine Assay Combined With A Molecular Spectroscopic Sensor, *Royal Society of Chemistry*, 135, 2085-2091.

[89]. Amin, V.M., Olson, N.F., 1966, Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide in Milk, *Journal of Dairy Science*, 50, 461-464.

[90]. Mori, M., Shibata, M.M., Kyuno, E., Ito, S., 1955, Reaction of Hydrogen Peroxide withTtitanium (IV) at Different pH Values, *Symposium on Co-ordination Compound*, 29, No 8., 904-907.

[91]. Dubrikova, F., Almong, J., Zeiri, Y., Boese, R., Itzhaky, H., Alt, A., Keinan, E. J., 2005, Decomposition of Triacetone Triperoxide Is an Entropic Explosion, *American Chemical Society*, 87, 1146-1159.

[92]. Räsänen, RM., Nousıaınen, M., Peräkorpı, K., Sıllanpää, M., Poları, L., Anttalaınen, O., Utrıaınen, M., 2008, Determination of Gas Phase Triacetone Triperoxide with Aspiration İon Mobility Spectrometry and Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 623, 59-65.

[93]. Baldyga, J., Jasińska, M., Jodko, K., Petelski, P., 2012, Precipitation of Amorphous Colloidal Silica from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Science*, 77:207–216.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Kübra Nur ÜNLÜ
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	04.06.1991
Uyruğu	❒ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0542 450 22 15
E-Posta Adresi	ayyilmazkubranur@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya

Makale ve Bildiriler
Ayyilmaz, K.N, Akan, A., Fidaner, G., Kulu, C., Ozon ile Muamele Edilen Sarı Kantaron Yağının Fiziksel ve Kimyasal Yapısındaki Değişimin İncelenmesi & Kozmetik Formülasyonda Kullanılması, *8.Kozmetik kimyası, Üretimi ve standardizasyonu kongresi 2018*, KS-PS-8. Akan, A., Ayyilmaz, K.N., Koc, F.E., Kulu, C., Analysıs of Some Essentıal Oıls Used in Aromatherapy by Gc-Ms At Molecular Level, *International Symposium on Medicinal, Aromatic and Dye Plants, 5-7 October 2017*, 249. Akan, A., Ayyilmaz, K.N., Koc, F.E., Kulu, C., Quantıtatıve Analysıs of Turmerone in Turmerıc (Curcuma Longa) by Gc-Ms, *International Symposium on Medicinal, Aromatic and Dye Plants, 5-7 October 2017*, 471.