

**ORGANİK PATLAYICI MADDELERİN ANALİZİNE İLİŞKİN LC-
MS/MS TEKNİĞİ İLE METOT GELİŞTİRİLMESİ VE
VALİDASYONU**

ÖZCAN GÜNDOĞAN

**KASIM 2025
DİYARBAKIR**

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK PATLAYICI MADDELERİN ANALİZİNE İLİŞKİN LC-
MS/MS TEKNİĞİ İLE METOT GELİŞTİRİLMESİ VE
VALİDASYONU**

ÖZCAN GÜNDOĞAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

KASIM 2025

DİYARBAKIR

**ORGANİK PATLAYICI MADDELERİN ANALİZİNE İLİŞKİN LC-MS/MS
TEKNIĞI İLE METOT GELİŞTİRİLMESİ VE VALİDASYONU**

Özcan GÜNDOĞAN tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ
Danışman, **Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE (*)
Tarım ve Teknolojileri Bölümü,
Mardin Artuklu Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ (**)
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,
Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. İsmail YENER
Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü,
Dicle Üniversitesi

ONAY

Savunma Tarihi: 24 /11 /2025

(*) Jüri Başkanı.
(**) Tez Danışmanı.



Gündoğan Ailesine...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Özcan GÜNDOĞAN

İmza:

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yaparken engin bilgisi ve tecrübesiyle, seçtiğim bu yolda bana her konuda ışık tutan, her zaman hoşgörü ve desteğiyle beni yüreklendiren değerli hocam, tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ'a,

Akademik hayatım süresince her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na,

Desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Nermin BİRİCİK'e, Sayın Prof. Dr. Abdülislam ERTAŞ'a ve Sayın Doç. Dr. İsmail YENER'e, tez çalışmam ile ilgili olarak önerileri için Doç. Dr. Mehmet Şakir ECE'ye ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarında analiz yapma imkanı sağlayan Diyarbakır Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürü Sayın Zeki Oğuz KESEN'e, Kimyasal İnceleme Şube Müdürü Sayın Ferhat BİÇEN'e, Laboratuvarı'ndaki meslektaşlarıma ve tezin son halini okuyup düzeltmeler için önerilerde bulunan Nihal ÇELİK'e ve Mehmet Ulaş CİVANER'e de teşekkürü borç bilirim.

Burada ismini sayamadığım D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına,

Beni bugünlere getiren, maddi manevi destekleriyle bu aşamaya gelmemde büyük emekleri olan Annem, Babam ve Kardeşime,

Biricik oğlum Deniz Can'a,

Hayatıma renk katan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kendime bazı zamanlar inanmasam da bana inanan canım eşim Kadriye'ye çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Patlayıcı Maddeler	3
1.1.1 Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması.....	5
1.1.1.1 Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar	5
1.1.2 Patlama özelliklerine göre patlayıcılar.....	7
1.1.2.1 Düşük etkili patlayıcılar.....	8
1.1.2.2 Yüksek etkili patlayıcılar.....	8
1.2 Patlayıcı Maddelerin Adli Bilimler Açısından Önemi	11
1.2.1 Patlayıcı maddelerin enstrümental analiz yöntemleri ile tayini	11
1.2.1.1 Kromatografik yöntemler.....	11
1.3 Spektroskopik yöntemler	18
1.3.1 FTIR spektroskopisi ile patlayıcı maddelerin analizi	18
1.4 Çalışmada Analizi Yapılan Patlayıcı Maddeler	19
1.4.1 Tetril.....	19
1.4.2 RDX	20
1.4.3 HMX.....	22
1.4.4 TNT.....	23
1.4.5 PETN.....	24
1.4.6 Pikrik asit	26
1.4.7 2,4 DNT	26
1.4.8 ETN.....	27
1.5 Geçerlilik.....	28
1.5.1 Yöntemi geçerli kılma.....	29
1.5.2 Performans parametrelerinin belirlenmesi ve cihaz uygunluğu.....	30

1.6 Yöntemi Geçerli Kılma Parametreleri.....	30
1.6.1 Tespit limiti(LOD).....	30
1.6.2 Kantitatif belirlenme limiti.....	31
1.6.3 Yöntemin seçiciliği ve özgünlüğü.....	32
1.6.4 Yöntemin doğrusallığı(Lineerlik).....	32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Modelleri.....	36
3.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Patlayıcı Maddeler.....	36
3.3 Yöntem.....	37
3.3.1 Cihazın ölçüm parametreleri.....	37
3.3.2 LC-MS/MS yöntem optimizasyonu ve parametrelerinin belirlenmesi.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1 Geçerli Kılma ile ilgili parametrelerin uygulanması.....	40
4.1.1 Seçicilik.....	40
4.1.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması.....	43
4.1.3 EURACHEM yöntemine göre LOD ve LOD değerlerinin belirlenmesi.....	43
4.2 Yöntemin Gerçek Patlama Örnekleri Üzerinde Denenmesi.....	47
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	49
5.1 Sonuçlar.....	49
5.1.1 LOD ve LOQ Tayini.....	50
5.1.2 Yöntemin LOD ve LOQ tayinini belirleme.....	51
5.2 Öneriler.....	53
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	57

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Nitrolama yöntemiyle patlayıcıların sınıflandırılması.....	20
Şekil 1.2 Gaz kromatografisi sistem şeması.....	27
Şekil 1.3 HPLC sistemi.....	28
Şekil 1.4 LC-MS/MS sistemi	31
Şekil 1.5 Tetril kimyasal yapısı.....	33
Şekil 1.6 RDX kimyasal yapısı	34
Şekil 1.7 HMX kimyasal yapısı	36
Şekil 1.8 TNT kimyasal yapısı.....	37
Şekil 1.9 PETN kimyasal yapısı	38
Şekil 1.10 Pikrik Asit kimyasal yapısı	39
Şekil 1.11 2,4 DNT kimyasal yapısı	40
Şekil 1.12 ETN kimyasal yapısı	41
Şekil 4.1 2,4 DNT 'in kromatogramı.....	53
Şekil 4.2 ETN 'in kromatogramı.....	53
Şekil 4.3 HMX 'in kromatogramı.....	54
Şekil 4.4 PETN 'in kromatogramı.....	54
Şekil 4.5 Pikrik Asit 'in kromatogramı.....	54
Şekil 4.6 RDX 'in kromatogramı.....	55
Şekil 4.7 Tetril 'in kromatogramı.....	55
Şekil 4.8 TNT 'in kromatogramı.....	55
Şekil 4.9 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında 2,4 DNT analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	57
Şekil 4.10 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında ETN analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	57
Şekil 4.11 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında PETN analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	58
Şekil 4.12 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında Pikrik Asit analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	58
Şekil 4.13 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında RDX analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	59

Şekil 4.14 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında TNT analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 4.15 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında Tetril analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	60
Şekil 4.16 0,05-10 µg/ml konsantrasyon aralığında HMX analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.....	60



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Askeri mühimmatların patlayıcı madde karışımları ve bileşenleri.....	23
Tablo 1.2 Hedef bileşiklerin listesi	32
Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan cihaz ve modelleri	49
Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan kimyasal malzeme ve patlayıcı madde standartları	49
Tablo 3.3 Cihaz akış gradient programı	50
Tablo 3.4 Cihaz MS-MS Parametreleri.....	50
Tablo 3.5 Patlayıcı maddeler için cihazda oluşturulan MRM listesi	371
Tablo 4.1 Geliştirilen yöntemle patlayıcı maddelere ait alıkonma zamanları	386
Tablo 4.2 Gerçek Patlama Örnekleri İçeriğindeki Maddeler	61
Tablo 5.1 Standart patlayıcı maddeler ile hazırlanan mix çözeltilerinin analiziyle LOD ve LOQ değerleri	65

KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltma	Açıklama
LOD	Gözlem limiti
LOQ	Tayin limiti
RSD	Bağıl Standart Sapma
MS	Kütle Spektrometrisi
GC	Gaz kromatografisi
APCI	Atmosfer basınçlı kimyasal iyonlaşma yöntemi
ESI	Elektrosprey iyonlaştırma işlemi
TNT	Trinitrotoluen
MRM	Çoklu Reaksiyon İzleme
TETRYL	N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroaniline
PETN	Penta Eritritol Tetra Nitrat
RDX	Siklo trimetilen trinitramin
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluene
HMX	Siklo tetrametilen tetranitramin
PA	Pikrik Asit
ETN	Eritritol Tetranitrat
MIX	Patlayıcı standartlarını belirli derişimlerde içeren karışım çözelti
VD	Patlama Hızı
LC-MS/MS	Sıvı kromatografisi tandem kütle spektrometre cihazı
IC	İyon kromatografi cihazı
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi cihazı
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazı
NEG	Negatif
POS	Pozitif

ÖZET

ORGANİK PATLAYICI MADDELERİN ANALİZİNE İLİŞKİN LC-MS/MS TEKNIĞI İLE METOT GELİŞTİRİLMESİ VE VALİDASYONU

GÜNDOĞAN,Özcan

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

Kasım 2025,70 sayfa

Patlayıcı maddelerin incelenmesi, adli bilim laboratuvarlarının temel araştırma alanlarından biri olup, olayların aydınlatılmasına yönelik önemli bilgiler sağlamaktadır. DNA profillemeye veya narkotik maddelerin analizine kıyasla vaka sayısı daha az görünse de, patlayıcı içeren olayların toplumsal etkileri ve hukuki sonuçları oldukça kapsamlıdır. Özellikle terör saldırıları ve kasıtlı sabotaj vakalarında kullanılan patlayıcıların doğru şekilde tespit edilmesi; hem delil güvenliğinin korunması hem de olayın arka planına ilişkin stratejik istihbaratın elde edilmesi açısından kritik bir rol üstlenmektedir. Adli soruşturma süreçlerinde değerlendirilen kanıtlar; patlama sonrası yüzeylerde bırakılan kalıntıları, ele geçirilen patlayıcı düzeneklerini ve bunların üretiminde kullanılan ana bileşenlerle yardımcı maddeleri kapsamaktadır. Bu nedenle, patlayıcı analizleri disiplinler arası bilgi gerektiren, yüksek duyarlılık ve doğruluk talep eden bir uzmanlık alanı olarak öne çıkmaktadır. Patlama sonrası ateşli silahla işlenen bir olayda kullanılan patlayıcı madde tipinin belirlenmesi ve daha önceki olaylarla karşılaştırılması ve patlayıcı artıklarından alınan örneklerin faillerinin tespiti için çevresel (su, toprak vb.) veya şüpheli/mağdur ve hedef alınan örnekler hassas, hızlı ve ucuz analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmelidir. Bu çalışmada, günümüzde terör olaylarında kapsül ve barutlarda kullanılan RDX, HMX, PETN, TETRYL, TNT, 2,4-DNT, ETN ve PA patlayıcıların çok düşük seviyelerde tespiti için yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip LC-MS-MS cihazı kullanılmıştır. Bu çalışmada, tek aşamalı ekstraksiyonla toplam 30 dakikalık ekstraksiyon prosedürünün ardından örnekler ESI iyon kaynağı kullanılarak pozitif ve negatif iyonizasyon modlarında analiz edilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak MEOH kullanılmıştır. Gradient amonyum asetat:metanol mobil sistem ve C18 kolonu kullanılarak MS/MS parametreleri ve kromatografik yöntem optimize edilmiştir. Topraktan hedef patlayıcıların çıkarılması için farklı çözücüler test edilmiş ve en yüksek % geri kazanıma sahip MEOH çözücüsünün uygun olduğu bulunmuştur. Topraktan patlayıcı maddelerin analizi için kullandığımız yöntemin doğrulama parametreleri incelenmiş ve son olarak yöntem gerçek patlama alanından alınan toprak örnekleri üzerinde test edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada LC-MS/MS cihazıyla topraktaki TNT, HMX, RDX, PETN, TETRİL, 2,4-DNT, ETN ve PA için hızlı, kolay, seçici, düşük gözlem ve belirleme limiti, yüksek tekrarlanabilirlik ve geri kazanım belirleme yöntemi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: LC-ESI-MS-MS, Patlayıcı Madde

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A METHOD FOR THE ANALYSIS OF ORGANIC EXPLOSIVE COMPOUNDS BY LC-MS/MS TECHNIQUE

GÜNDOĞAN, Özcan

Master of Science (MSc), Chemistry Department

Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

November 2025, 70 pages

The examination of explosive materials constitutes a fundamental research area within forensic laboratories, providing essential information for clarifying criminal incidents. Although cases involving explosives are less frequent than DNA profiling or narcotic analyses, their societal impact and legal consequences are significant. Accurate identification of explosives used in terrorist attacks and deliberate sabotage plays a critical role in maintaining evidence integrity and obtaining intelligence about the event. Evidence may include post-blast residues, recovered devices, and the primary and auxiliary components used in their manufacture. Consequently, explosive analysis is a specialized field requiring interdisciplinary knowledge, technical expertise, and high sensitivity and accuracy. In order to determine the type of explosive material used in an incident committed with a firearm after an explosion and to match it with previous incidents and to identify the perpetrator samples taken from explosive residues, environmental samples (water, soil, etc.) or from the suspect/victim and target should be analyzed using sensitive, fast and cheap analysis methods. In this study, a LC-MS-MS device with high sensitivity and selectivity was used to detect very low levels of TNT, HMX, RDX, PETN, TETRYL, 2,4-DNT, ETN and PA explosives used in caps and gunpowders in terrorist incidents today. In this study, samples were analyzed in positive and negative ionization modes using ESI ion source after a total of 30 min extraction procedure with a single-stage extraction. MEOH was used as the extraction solvent. MS/MS parameters and chromatographic method were optimized using gradient ammonium acetate: methanol mobile system and C18 column. Different solvents were tested for the extraction of target explosives from soil and MEOH solvent with the highest % recovery was found to be suitable. Validation parameters of the method we used for the analysis of explosive substances from soil were studied and finally the method was tested on soil samples taken from the actual explosion area. As a result, in this study, a fast, easy, selective, low observation and determination limit, high repeatability and recovery determination method was developed for TNT, RDX, HMX, TETRYL, PETN, 2,4-DNT, ETN and PA in soil using LC-MS/MS.

Keywords: LC-ESI-MSMS, Explosive, TNT, RDX

1.GİRİŞ

Patlayıcı analizleri, adli bilim laboratuvarlarının temel disiplinlerinden biridir ve olayların aydınlatılmasında benzersiz bilgi sağlar. DNA veya uyuşturucu analizlerine kıyasla vaka sayısı daha az olsa da, patlayıcı içeren olayların toplumsal ve hukuki etkileri büyüktür; özellikle terör eylemleri ve kasıtlı sabotajlarda patlayıcıların tespiti, hem delil bütünlüğü hem de olaya ilişkin daha geniş istihbarî bilgiler sağlar (Thurman, 2006; Wallace, 2008). Güncel örnekler —örneğin Boston Maratonu saldırısı (2013) ve Oslo'daki gübre bazlı saldırı (2011)— patlayıcıların adli ve güvenlik boyutunda ne denli önemli olduğunu göstermektedir (Thurman, 2006). Uçaklara yönelik saldırılarda ise patlayıcı maddeler ayakkabı (2002) ya da iç çamaşır (2009) içerisine gizlenmiş; her iki girişim de başarısız olmuştur; bunlar adli pratiğin ve analitik yöntemlerin sürekli geliştirilmesini gerektirmektedir (Wallace, 2008).

Adli incelemelerde elde edilen deliller; patlama sonrası kalıntılar, sağlam halde ele geçen patlayıcı cihazları ve düzenek yapımında kullanılan hammadde/yardımcı maddeleri kapsar. Bu örneklerde karşılaşılan patlayıcı türleri, askeri, ticari veya ev yapımı kaynaklı olabilir; dolayısıyla analiz stratejileri de geniş bir bileşik yelpazesini hedef almalıdır (Meyer, 2007; Akhavan, 2004). Genel olarak askeri ve ticari organik patlayıcılar nitroamin, nitrat ester veya nitroaromatik yapılar içerirken; madencilik ve inşaat sektöründe yaygın kullanılan amonyum nitrat (AN) gibi inorganik patlayıcıların da özellikleri ayrı bir değerlendirme gerektirir (Akhavan, 2004; Agraval, 2010).Organik askeri ve ticari patlayıcılar, güvenli kullanım ve depolama için gerekli olan yüksek stabiliteleri ve uygulama alanlarına bağlı olarak yüksek patlama hızları ile karakterizedir.

Adli vakalarda, askeri patlayıcılar sıklıkla el bombası veya plastik patlayıcı formunda karşılaşılmaktadır. Diğer bir patlayıcı sınıfı ise ev yapımı patlayıcılardır. Askeri ve sivil patlayıcılara erişimin kısıtlı olması nedeniyle, düzenek patlayıcılar (IED) genellikle daha kolay temin edilebilen malzemeler kullanılarak hazırlanır. Bu malzemeler arasında gübreler, piroteknik maddeler veya peroksit bazlı patlayıcılar yer almaktadır. Şüphelinin kimyasal bilgisine bağlı olarak, ev yapımı patlayıcı olarak zaman zaman PETN gibi bileşikler de rastlanabilmektedir. Düşük şok ve sürtünme

hassasiyetleri ile basit uygulama özellikleri nedeniyle, gübre bazlı patlayıcılar genellikle büyük çaplı patlayıcı düzeneklerde kullanılır. Gübre bazlı patlayıcıların kullanıldığı saldırılara örnek olarak 1995 Oklahoma City bombalaması ve 2011 Oslo bombalaması gösterilebilir (Thurman, T.J.(2006). Piroteknik malzemelere dayalı IED'ler, havai fişek bileşenleri veya potasyum veya sodyum klorat, potasyum perklorat ya da potasyum permanganat (oksitleyiciler), kükürt ve metal ya da metalloid tozları (yakıtlar) ile çeşitli katkı maddeleri içeren karışımlardan oluşabilir. Piroteknik karışımların kullanıldığı saldırılara Bali bombalamaları (2002) örnek olarak verilebilir. Peroksit bazlı patlayıcılar ise aseton, hidrojen peroksit ve asit gibi evde bulunan kimyasallar kullanılarak sentezlenebilir. En sık karşılaşılan peroksit patlayıcılar heksametilen triperoksit diamin (HMTD) ve triaseton triperoksit (TATP)'tir. Bu patlayıcılar şok ve sürtünmeye karşı yüksek hassasiyet gösterdiklerinden, büyük miktarlarda üretimleri tehlikeli olmaktadır. Ev yapımı patlayıcılarla ilgili adli incelemeler sadece sağlam patlayıcılar veya patlama sonrası kalıntılarla sınırlı kalmayıp, sıklıkla hammadde maddelerini de kapsamaktadır (Wallace, 2008).

Türkiye'de son yıllarda artan terör olaylarında bomba yüklü araçlar, canlı bombalar, el yapımı patlayıcılar ve çeşitli ateşli silahlar kullanılmaktadır. Bu saldırılar sadece can kayıplarına neden olmakla kalmayıp, toplumda büyük travmalara da yol açmaktadır. Özellikle Ankara'da 2015 yılında meydana gelen iki canlı bomba saldırısında yüzdokuz kişi yaşamını yitirmiş, yüzlerce kişi yaralanmıştır. Benzer şekilde Reyhanlı, Atatürk Havalimanı, Beşiktaş, Suruç ve Sultanahmet gibi pek çok olayda onlarca kişi hayatını kaybetmiş ya da yaralanmıştır. Bu olaylar, patlayıcı maddelerin tespiti ve analizinin adli bilimler açısından ne denli kritik olduğunu bir kez daha ortaya koymuştur.

Patlayıcı kalıntıları genellikle eser düzeyde ve karmaşık matrisler (toprak, toz, tekstil vb.) içinde bulunur; bu nedenle kullanılacak analitik metotların yüksek seçicilik, duyarlılık ve tekrarlanabilirliğe sahip olması gerekir. Literatürde gaz kromatografisi, LC-MS/MS, kapiler elektroforez ve çeşitli spektrometrik yaklaşımlar gibi çok sayıda yöntem tanımlanmış olmakla birlikte, her yöntemin avantaj ve sınırlılıkları mevcuttur; bu da saha ve laboratuvar uygulamalarına göre metodolojik seçim yapılmasını zorunlu kılar (DeTata Vd., 2013; Perret Vd., 2008; Holmgren Vd., 2005). Bu tezde, adli

patlayıcı analizlerine özgün bir katkı sunmak amacıyla LC–ESI–MS/MS tabanlı bir protokol geliştirilmiş ve gerçek çevresel örneklerle validasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu tez kapsamında, patlayıcı maddelerin adli analiz süreçlerine bilimsel katkı sağlamak amacıyla, yüksek duyarlılığa sahip LC-ESI-MS/MS (Sıvı Kromatografi – Elektrosprey İyonizasyonlu Tandem Kütle Spektrometrisi) tekniği kullanılarak özgün bir analiz protokolü geliştirilmiştir. Uygulanan yöntem ile TNT, RDX, HMX, PETN, TETRYL, 2,4-DNT, Pikrik Asit (PA) ve Eritritol Tetranitrat (ETN) gibi sık karşılaşılan sekiz farklı patlayıcı maddenin toprak örneklerinden güvenilir biçimde tespiti mümkün hale gelmiştir. Geliştirilen protokol, tek basamaklı ekstraksiyon işlemiyle çalışmakta ve hem pozitif hem de negatif iyon modlarında analiz imkânı sunmaktadır (DeTata Vd., 2013; Perret Vd., 2008). Yöntemin geçerliliği, hem laboratuvar koşullarında hazırlanan standart karışımlar hem de gerçek patlama sahalarından elde edilen çevresel örnekler üzerinde yapılan uygulamalarla sınanmıştır. Böylelikle, yöntemin hem validasyon süreci tamamlanmış hem de saha koşullarındaki uygulanabilirliği ortaya konulmuştur.

Araştırma sonuçları, yüksek geri kazanım, tekrarlanabilirlik ve uygun duyarlılık sağlayan bir analiz akışı sunmakta; elde edilen bulgular, kriminal laboratuvarlarda patlayıcı analizi kapasitesinin güçlendirilmesine katkı verebilecek niteliktedir (Holmgren Vd., 2005; Meyer, 2007).

1.1 Patlayıcı Maddeler

Patlayıcı maddeler; ısı, darbe, sürtünme veya tutuşma gibi dış uyarılarla tetiklendiğinde hızla ekzotermik bir bozunma geçirir ve yüksek miktarda ısı ile gaz açığa çıkarır. Bu süreç yüksek basınç oluşumuna yol açar ve patlayıcıların fiziksel etkileri ile performans parametreleri (brisans, detone olma hızı vb.) bu termokimyasal davranışlarla yakından ilişkilidir (Meyer, 2007). Patlama sırasında açığa çıkan sıcaklıklar ve genişleyen gaz hacimleri, maddenin türüne ve bağ yapısına bağlı olarak değişir; bu nedenle patlayıcıların sınıflandırılması hem kimyasal yapılarına hem de patlama özelliklerine göre yapılır (Yinon, 2004; Meyer, 2007). Patlayıcı maddelerin bilinen en eski örneği olan kara barut, ilk kez Çinliler tarafından hem itici güç kaynağı olarak hem de havai fişek üretiminde kullanılmıştır. Kara barutun savaş

teknolojisindeki kullanımı, askeri alanda önemli bir dönüşüm yaratmış ve insanlık tarihindeki birçok toplumsal yapının gelişim sürecine doğrudan etki etmiştir (Yinon ,2004).

1847 yılında İtalyan kimyager Ascanio Sobrero tarafından nitrogliserin sentezlenmiştir. 19. yüzyılın başlarında nitrogliserin ve 1867 yılında Alfred Nobel'in dinamiti icat etmesiyle kara barutun yaygın kullanımı azalmaya başlamıştır. Nobel, 1875 yılında klasik dinamite göre daha güçlü ve güvenli olan jelatinize dinamiti geliştirmiştir (Tenney, 1953). Aynı dönemde, 1867 yılında Ohlsson ve Norrbın tarafından keşfedilen (AN) amonyum nitrat ile dinamitin patlayıcı kullanım gücünü azaltmış; zamanla dinamit formülasyonlarında yer alarak daha güvenli ve ekonomik üretim imkânı sağlamıştır. (Akhavan, 2004).

Patlayıcı maddeler tarihinde iki temel buluş, tahrip kapsülü ve emniyet fitilidir. 1865 yılında Nobel tarafından geliştirilen tahrip kapsülleri, kontrollü patlamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Nitroaromatik bileşikler ilk olarak 1742 yılında Glauber tarafından tanımlanmış; ancak 1871 yılına kadar esas olarak boya üretiminde kullanılmıştır. 1885 yılında Turpin, pikrik asidin kara baruta alternatif olabileceğini ifade etmiştir. Günümüzde birçok patlayıcının güç endeksi pikrik asit esas alınarak karşılaştırılmaktadır; pikrik asit %100 güç referans alınırken, HMX için bu oran %160, PETN ve NG için %159, TNT için ise %117'dir. Dumansız barutun ilk örneği olarak kabul edilen kordit (cordite), 1889 yılında geliştirilmiştir. Jelatinize nitroselüloz (NC) ile nitrogliserin (NG) karışımının stabilize edici bir petrol türevi ile birleşmesi sonucunda elde edilen kordit, patlayıcı karışımların kullanımına geçişi simgelemektedir (Tenney, 1953).

Wilbrand tarafından ilk defa 1863 yılında sentezlenen TNT'nin, 1891 yılına kadar patlayıcı özelliği fark edilmemiştir. 1902 yılında Almanya, askeri kullanım alanlarına TNT'yi Pikrik Asit yerine dahil etmiştir. Tetrit ise 1877 yılında Mertens tarafından bulunmuş ve tahrip kapsüllerinde değerlendirilmiştir. 1894'te PETN, Alman araştırmacılar tarafından keşfedilmiş ve II. Dünya Savaşı sırasında yaygın olarak kullanılmıştır. İlk nitramin türevi olan RDX ise 1899 yılında Hans Hemming

tarafından geliştirilmiştir. Ticari kullanım alanları sınırlı olan diğer birçok kimyasal patlayıcı da son iki yüzyıl içinde sentezlenmiştir (Tenney, 1953).

I. ve II. Dünya Savaşları sırasında patlayıcı maddelere yönelik araştırmalarda ve bu maddelerin kullanımında önemli artış yaşanmıştır. Bu dönemde PETN, Pikrik Asit, RDX ve TNT gibi güçlü askeri patlayıcı mühimmatlar geliştirilmiş; “askeri mühimmat” terimi, bu maddelerin özellikle savunma ve saldırı amaçlı kullanımlarını ifade eder hale gelmiştir.

Günümüzde ise, petrol sanayisinden savunma teknolojilerine ve uzay araştırmalarına kadar birçok alanda kullanılan patlayıcı bileşiklerin gelişimi devam etmektedir. Özellikle nitro ($-NO_2$) grubu içeren yapılar, detone olma hızı, artan termal stabilite, yüksek yoğunluk, duyarsız yüksek performanslı, sıvı formda akışkan kabiliyetiyle patlayıcılar için gerekli kriterleri karşılamaktadır. Bu teknolojik gelişmeler, modern patlayıcıların terör eylemlerinde ve askeri operasyonlarda kullanım şekillerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır (Akhavan, 2004).

1.1.1 Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması

Patlayıcı bileşikler genel olarak kimyasal yapılarına ve patlama performanslarına göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre başlıca gruplar şunlardır: nitroaromatikler (ör. TNT, pikrik asit, tetryl), nitrat esterleri (ör. PETN, nitrogliserin), nitraminler (ör. RDX, HMX), perklorat/klorat türevleri, azidler ve yüksek patlama eğilimli diğer bileşikler (peroksitler, fulminatlar vb.) (Yinon, 2004; Meyer, 2007). Her grubun moleküler yapısı, duyarlılık ve enerji salınım profili üzerinde belirleyici rol oynar.

1.1.1.1 Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar

Patlayıcı maddeler, kimyasal yapılarına göre altı temel grupta sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma şu şekilde özetlenebilir:

Aromatiknitro grubu patlayıcılar (örneğin, TNT, Pikrik Asit, Tetril),
Nitrat ester grubu patlayıcılar (örneğin, TMETN, PETN),
Nitramin grubu patlayıcılar (örneğin, HMX, RDX),
Perklorat ve klorat asidi türevleri,
Azotürler (azidler) grubu patlayıcılar,
Yüksek patlama eğilimli bileşikler (örneğin, azotça zengin yapılar (tetrasen gibi)
peroksitler, fulminatlar, ozon bileşikleri).
Her bir grup, içerdiği fonksiyonel gruplar ve bu grupların moleküler yapı üzerindeki etkileri doğrultusunda farklı tepkime mekanizmalarına ve enerji salınım profillerine sahiptir (Meyer, 2007).

Aromatiknitro grubu patlayıcılar

Bu çalışmada kullanılan patlayıcı maddelerden TNT, Pikrik Asit (PA), TETRİL ve 2,4-DNT nitroaromatik grubu patlayıcılar sınıfında yer almaktadır. Bu tür bileşiklerde, nitro grubu ($-\text{NO}_2$), aromatik halka yapısına doğrudan veya karbon atomları aracılığıyla bağlanmaktadır (Yinon, 2004). Moleküler düzeyde incelendiğinde, yapılarında karakteristik olarak “ $-\text{C}-\text{NO}_2$ ” bağları bulunduğu görülmektedir. Nitro bileşiklerinin termal ayrışması sırasında, oksitleyici özellik gösteren NO_2 molekülleri açığa çıkar. Bu moleküller, yapıdan geriye kalan hidrokarbon gruplarıyla ekzotermik bir reaksiyona girerek yüksek sıcaklık ve enerji üretimine neden olur. Nitroaromatik bileşikler, genellikle patlayıcı maddelerde ana bileşen olduğu için, itici yakıt (propellant) olarak kullanılmamaktadır (Holmgren, 2007). Bu özellikleri nedeniyle, yüksek enerjili askeri patlayıcılarda tercih edilen temel bileşik gruplarından biridir.

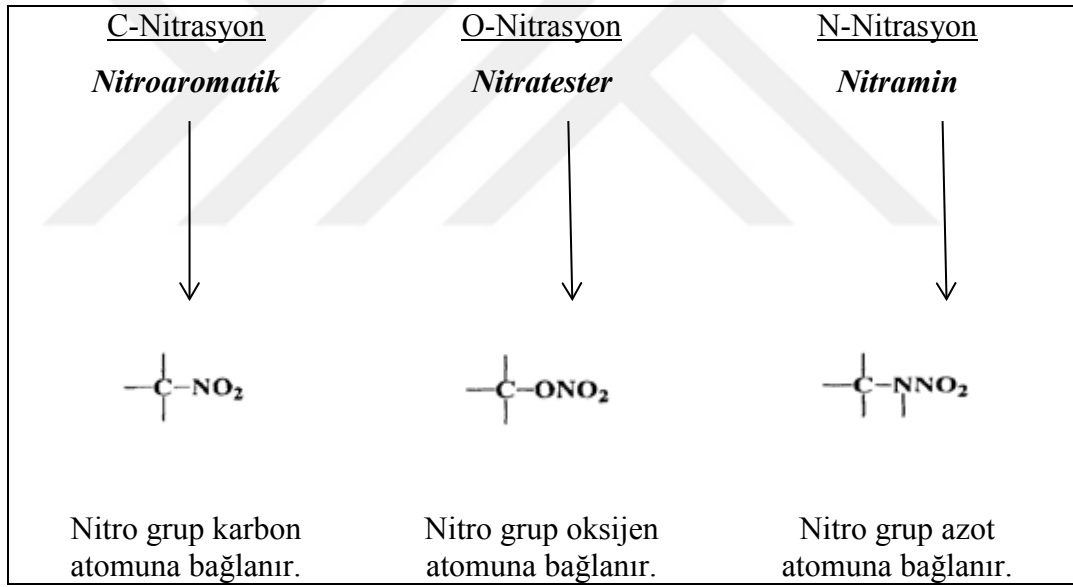
Nitratester grubu patlayıcılar

Bu çalışmada analiz edilen patlayıcılardan PETN ve ETN nitrat ester grubu patlayıcılar içerisinde yer almaktadır. Bu gruptaki bileşiklerde nitro grubu ($-\text{NO}_2$), alifatik karbon zincirine oksijen atomu aracılığıyla bağlanmaktadır. Moleküler yapılarında karakteristik olarak “ $-\text{O}-\text{NO}_2$ ” bağları bulunur. Nitrat esterler, hem patlayıcı madde hem de itici yakıt (propellant) olarak kullanılabilir. Oda sıcaklığında genellikle sıvı fazda bulunurlar (nitroselüloz dışında) ve patlayıcılara esneklik kazandırmaları nedeniyle çoğunlukla “patlayıcı yağı” olarak adlandırılırlar.

Bu gruptaki bileşikler, yapılarında bulunan zayıf oksijen–azot bağları nedeniyle mekanik etkilere (darbe, sürtünme vb.) karşı nitramin ve nitroaromatik grubu patlayıcılarına göre daha hassas yapıdadırlar (Meyer, 2007).

Nitramin grubu patlayıcılar

Nitraminler (RDX, HMX vb.) nitro grubunun bir nitrojen atomuna bağlı olduğu alisiklik yapıli bileşiklerdir ve yüksek yoğunlukları ile büyük enerji depolama kapasiteleri nedeniyle ikincil patlayıcı sınıfında önemli yer tutarlar. N–N bağının kopması, oksidan özellik gösteren NO₂ türlerinin oluşumuna yol açar. Aynı elementlerden oluşan ancak daha büyük olan moleküller daha yoğundur; çünkü kovalent bağlanma atomları birbirine yaklaştırır ve böylece molekül içi sıkışma artar (Akhavan, 2004).



Şekil 1.1 Nitrolama reaksiyonuna göre patlayıcı maddelerin sınıflandırılması (Meyer, 2007)

1.1.2 Patlama özelliklerine göre patlayıcılar

Patlayıcılar performanslarına göre genel olarak düşük etkili ve yüksek etkili olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Düşük etkili patlayıcılar genellikle yanma/kalori açığa çıkarma yoluyla görev yaparken, yüksek etkili patlayıcılar detone olarak yüksek brisans ve kısa zaman ölçeklerinde büyük enerji açığa çıkarırlar (Meyer, 2007).

1.1.2.1 Düşük etkili patlayıcılar

Düşük etkili sınıf; itici maddeler, kara barut, bazı piroteknik bileşimler gibi örnekleri içerir. Bu maddeler daha çok yanma temelli enerji açığa çıkarma gösterir ve genellikle patlama dalgası üretmezler; uygulama alanları arasında itici sistemler, fûnye ve havai fişekler bulunur (Meyer, 2007). Bu tür formülasyonların bileşenleri (oksitleyici, yakıt, bağlayıcı) analitik tespit açısından farklı davranışlar sergiler; dolayısıyla örnek hazırlama ve ekstraksiyon stratejileri bunlara göre uyarlanmalıdır.

Havai Fişekler (Pyrotechnics):

Düşük etkili patlayıcılar, farklı yanıcı bileşenlerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bileşimlerdir ve genellikle özel efekt üretiminde kullanılırlar (Yinon,2004).

Havai fişek formülasyonlarında yakıt olarak metalik ya da metalik olmayan elementler (örneğin alüminyum, krom, magnezyum, mangan, titanyum, bor, silisyum, kükürt vb.) ile birlikte klorat, kromat, nitrat ve perklorat türü oksitleyiciler bulunur. Ayrıca, karışımın mekanik bütünlüğünü sağlamak ve istenen özel efekti elde etmek amacıyla bağlayıcı maddeler (binders) de reçetelere eklenir.

İticiler (Propellants):

Silah İticileri: Tek fazlı (Nitroselüloz), Çift fazlı (Nitroselüloz-Nitrogliserin), Üçlü fazlı (Nitroguanidin-Nitroselüloz-Nitrogliserin), Karabarut

Roket İticileri: Çift fazlı, Kompozit, Oksitleyiciler, Sıvı yakıtlar (Perret Vd, 2008).

1.1.2.2 Yüksek etkili patlayıcılar

Yüksek etkili patlayıcılar, madencilik ve askeri uygulamalar yanında kötü niyetli kullanımlarda da sıkça karşılaşılan maddelerdir. Detone olma hızları genellikle yaklaşık 3 000–9 000 m/s aralığındadır ve duyarlılıklarına göre birincil (primer), ikincil ve üçüncül alt gruplara ayrılırlar (Meyer, 2007).

I.Birincil patlayıcılar:

Bu kategori, patlamaya karşı en yüksek derecede duyarlı olan bileşikler içerir ve genellikle kapsül veya fûnyelerde başlatıcı/primer olarak görev yaparlar. Sarsılma, sürtünme veya artan sıcaklık gibi dışsal uyaranlara maruz kaldıklarında çabucak yanma veya patlama eğilimi gösterirler. Bu gruba örnek teşkil eden bileşikler arasında gümüş azotür, cıva fulminat (MF), kurşun azotür (LA), trinitrorezorsinat, kurşun mononitrorezorsinat, baryum nitrat, potasyum dinitrobenzofurozan-antimon sülfür ve tetrasen sayılabilir.

Organik peroksit kökenli bir primer olan TATP (Triasetontriaperoksit), birincil patlayıcılar sınıfında yer almakla birlikte diğer primerlerden farklı bir patlama davranışı sergiler; ısı yayılımı olmaksızın, entropi yönelimli bir mekanizma ile ayrışıp patlayabilir (Thurman,2006).

II. İkincil patlayıcılar:

Birincil patlayıcılara göre daha yüksek brisansa (patlama gücüne) sahip olan ikincil patlayıcılar, sarsılma, sürtünme ve ısı gibi uyarıcılara karşı nispeten daha az duyarlıdır; bu nedenle bu tür etkilere maruz kaldıklarında kolayca detonasyon oluşturmazlar. NİTROGLİSERİN, NİTROGUANİDİN, NİTROSELÜLOZ, PETN, TNT, RDX, PİKRIK ASİT ve TETRİL gibi bileşikler bu kategoriye örnek verilebilir.

Birincil ve ikincil patlayıcılar arasındaki temel ayrım, birincil patlayıcıların nispeten düşük enerjili uyarılarla (ör. sürtünme, darbe) kendiliğinden veya yanma reaksiyonu sonucu etkinleşebilmesi; ikincil patlayıcıların ise tipik olarak bir şok dalgası aracılığıyla detone olmasıdır. İkincil patlayıcılar hem askeri hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın biçimde kullanılmaktadır (Meyer, 2007).

Endüstriyel – Ticari patlayıcılar:

Madencilikte, inşaat, tünel yapımında ve taşocaklarında, kullanılan patlayıcılardır. Şok, sürtünme veya darbeye karşı duyarsızdırlar. Akaryakıt -Amonyum nitrat (ANFO), dinamit bu tür patlayıcılara örnek olarak verilebilir.

Askeri patlayıcılar:

Askeri amaçlı patlayıcılar ya tek bileşenli olarak kullanılabilir ya da birden fazla bileşimin bir araya gelmesiyle oluşturulan kompozit formülasyonlar halinde uygulanabilir.

Patlayıcı bir madde tek bir moleküler türden meydana gelebileceği gibi, farklı moleküler türlerin birleşmesiyle de oluşabilir. Tek bileşenli patlayıcılara örnek olarak TNT, tetryl, RDX, NC (nitroselüloz), HMX ve NG verilebilir. Öte yandan, iki veya daha fazla patlayıcının uygun oranlarda birleştirilmesiyle kompozit patlayıcılar elde

edilir; bu tür karışımlar, istenen performans özelliklerini sağlamak üzere tasarlanır (Yinon, 2004).

Kompozit patlayıcılar ise;

- Sadece patlayıcı maddelerin birleşimi oluşan grup (PETN ve TNT karışımı)
- Bir veya birden fazla patlayıcı bileşiğin yanı sıra yakıt ve/veya oksitleyici içeren formülasyonları kapsayan bir grup (Dinamit)
- Oksitleyicilerin ve yakıtın ve birlikte kullanıldığı grup (ANFO)

Tablo 1.1 Askeri amaçla kullanılan patlayıcı madde karışımları ve bileşenleri (Meyer, 2007; Vuono, 1990)

Patlayıcı Madde Karışımı	Bileşimi
Amatol	TNT +Amonyum Nitrat
Kompozit A-3	RDX + vaks
Kompozit B	TNT+ vaks+ RDX
Kompozit C-4	RDX + poliizobutilen + fuel oil+ di (2-etilheksil) sebacat
Siklotol	TNT +RDX
DBX	RDX + TNT+ Al+ Amonyum Nitrat
Detasheet	PETN + plastikleştirici
H-6	TNT+RDX+ kalsiyum klorür +Al +vaks
Heksal	RDX + Al + vaks
LX-10	HMX + viton (florokarbon bağlayıcı)
LX-17	TATB + Kel-F 800 (kloroflorokarbon bağlayıcı)
Oktol	HMX + TNT
PBX-9404	HMX + NC + kloroetilfosfat
PBXN-107	RDX + plastikleştirici
PE 4	C-4'e benzer bileşime sahiptir
Pentolit	PETN + TNT
Pikratol	TNT + amonyum pikrat
PTX-1	RDX + Tetril+ TNT
PTX-2	RDX + TNT+ PETN
Semteks-H	PETN + RDX + poli (butadien-stiren) + yağ
Tetritol	TNT + Tetril
Torpeks	TNT +RDX + Al
Trigonol	TNT + Al
Tritonal	Alüminyum +TNT

III.Üçüncül patlayıcılar:

Genellikle yakıt–oksitleyici karışımlarıdır. Amonyum nitrat (AN), amonyum perklorat (AP) ve mononitrotoluen (MNT) gibi bileşenler içerir. Bu patlayıcıların detone olabilmesi için genellikle ikincil bir patlayıcıya ihtiyaç vardır (Vuono, 1990).

1.2 Patlayıcı Maddelerin Adli Bilimler Açısından Önemi

Patlayıcı maddeler adli bilim uygulamalarında olay yeri incelemeleri, mağdur/şüpheli örnekleri ve delil zincirinin korunması bakımından merkezi öneme sahiptir. Patlayıcı analizleri, terör eylemleri, kasti sabotaj veya kazalarda olayda kullanılan madde türünün ve muhtemel kaynak bilgisinin tespitine imkân verir; bu bilgiler hem kriminal soruşturmanın yönlendirilmesinde hem de yasal süreçte delil değerinin belirlenmesinde kritik rol oynar (Thurman, 2006; Wallace, 2008).

1.2.1 Patlayıcı maddelerin enstrümental analiz yöntemleri ile tayini

Analitik kimyada yöntemler genellikle nitel (kalitatif) ve nicel (kantitatif) analiz olarak sınıflandırılır; bir maddenin kimliğinin belirlenmesi nitel, miktarının tayini ise nicel analize girer (Cook, 2001). Nitel analizlerde özellikle seçicilik (selectivity) ve güvenilir ayırım yapabilme yeteneği ön plandadır; adli uygulamalarda bu özellik delil değerlendirmesinin güvenilirliğini doğrudan etkiler (Cook, 2001; Tenney, 1953). Adli patlayıcı analizlerinde yaygın olarak başvuru teknikler arasında renkli spot testleri, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), gaz kromatografisi–kütle spektrometrisi (GC–MS), sıvı kromatografisi–kütle spektrometrisi (LC–MS/MS), iyon kromatografisi (IC), X-ışını floresans (XRF) ve çeşitli mikroskopik yöntemler sayılabilir; her bir yöntemin avantaj ve sınırlılıkları vardır ve örnek/matris özelliklerine göre uygun yöntem seçilmelidir. Kriminal laboratuvarlarda görevli kimyasal analiz uzmanlarının birincil görevi, olay yerinden elde edilen bilinmeyen örnekleri kimyasal açıdan karakterize ederek “Bu madde nedir?” sorusuna nesnel ve deneysel kanıtlarla cevap verebilmektir. (Romolo, 2001; Perret Vd., 2008; DeTata Vd., 2013).

1.2.1.1 Kromatografik yöntemler

Adli bilimler alanında çalışan uzmanların geniş bilgi birikimi ve çok yönlü yetkinlikleri, analitik tekniklerin etkin bir şekilde kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Bu teknikler arasında yer alan kromatografi, bileşenlerin bir sabit faz ile bir hareketli faz yardımıyla birbirinden ayrılmasına ve hem nitel (kalitatif) hem de nicel (kantitatif) analizlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan temel bir ayırma yöntemidir (Skoog Vd., 1999).

Kromatografik tekniklerde; sabit faz, genellikle bir kolon içerisine doldurulmuş katı maddeden oluşurken, hareketli faz sıvı veya gaz hâlinde olabilir. Hareketli fazın gaz olması durumunda yöntem gaz kromatografisi (GC), sıvı olması durumunda ise yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) olarak adlandırılmaktadır. Sıvı kromatografi sistemlerinde, bileşenler sabit fazla olan etkileşim kuvvetlerine göre farklı hızlarda hareket eder; sabit fazla daha güçlü etkileşen bileşenler kolonu daha yavaş terk ederken, zayıf etkileşimli türler daha hızlı elüe olur. Bu farklılık, bileşenlerin birbirinden etkili bir şekilde ayrılmasını sağlar (Skoog Vd., 1999).

Kriminal laboratuvarlarda özellikle GC-MS ve HPLC sistemleri sıkça kullanılmaktadır. Patlayıcı madde analizlerinde ise, hem sıvı hem gaz hem de iyon kromatografi teknikleri yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu tekniklerde ayırma mekanizması, bileşiklerin sabit faz ile kurduğu etkileşimin gücüne dayanmaktadır. Numunenin kolondaki ilerleyişi için uygun bir hareketli faz gereklidir; bu faz saf bir çözücü, çözücü karışımı ya da tampon çözelti olabilir. Sabit faz ile daha fazla etkileşim kuran bileşenler kolonu daha geç terk ederken, daha az etkileşen türler daha hızlı geçiş gösterir. Bu nedenle, kullanılan hareketli veya sabit fazlardaki değişiklikler doğrudan kromatografik çözünürlüğü etkileyebilmektedir (Thomas Vd., 2013; DeTata Vd., 2013).

İyon kromatografisi

Bazı patlayıcı kalıntıları ve türevleri —nitrat, nitrit, klorat, perklorat, amonyum vb.— iyonik formda bulunur; bu tür inorganik iyonların ayrımı ve tayini için iyon kromatografisi (IC) yüksek seçicilik ve duyarlılık sağlar. IC’de ayırma, iyonların yük ve efektif yarıçapına dayalı elektrostatik etkileşimlerle sağlanır; sonuçlar MS ile birleştirildiğinde hem nitel hem de nicel analizlerde güçlü performans elde edilir (Perret Vd., 2008; Song-Im Vd., 2012).

İyon kromatografisinde ayırma işlemi, iyonların yük durumları ve iyonik yarıçapları temelinde farklı elektrostatik etkileşimler göstermesine dayanır. Bu ayırma, içi homojen ve küçük parçacıklarla doldurulmuş bir kolon aracılığıyla gerçekleştirilir. Bu yapı, iyonların sabit faz ile etkileşim kuvvetlerindeki farklılıklarına göre kolonda farklı hızlarda ilerlemesini sağlar (Perret Vd., 2008).

IC yönteminin yüksek doğrulukla sonuç vermesi, onu kütle spektrometrisi (MS) sistemleriyle birleştirmeye uygun hâle getirmektedir. Bu kombinasyon, LC-MS sistemlerinde olduğu gibi hem kalitatif hem de kantitatif olarak güçlü ve güvenilir analizlerin yapılmasına olanak tanımaktadır (Perret Vd., 2008).

Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi (GC), hızlı analiz süresi, yüksek ayırma gücü ve nispeten düşük işletme maliyeti nedeniyle adli laboratuvarlarda sık tercih edilen bir yöntemdir. GC–MS kombinasyonu, uçucu ve uygun şekilde derivatize edilebilen bileşiklerin hassas ve seçici tayinini sağlar (Thomas Vd., 2013). Bununla birlikte GC’nin temel sınırlaması, analiz edilecek bileşenin gaz fazına aktarılabilir (uçucu/termal olarak stabil) olması gerekliliğidir; uçucu olmayan veya termal olarak bozulan patlayıcı bileşikler için GC daha az uygundur ve bu durum genellikle LC–MS/MS ya da farklı örnek hazırlama/derivatizasyon stratejilerini gerektirir (DeTata Vd., 2013; Meyer, 2007).

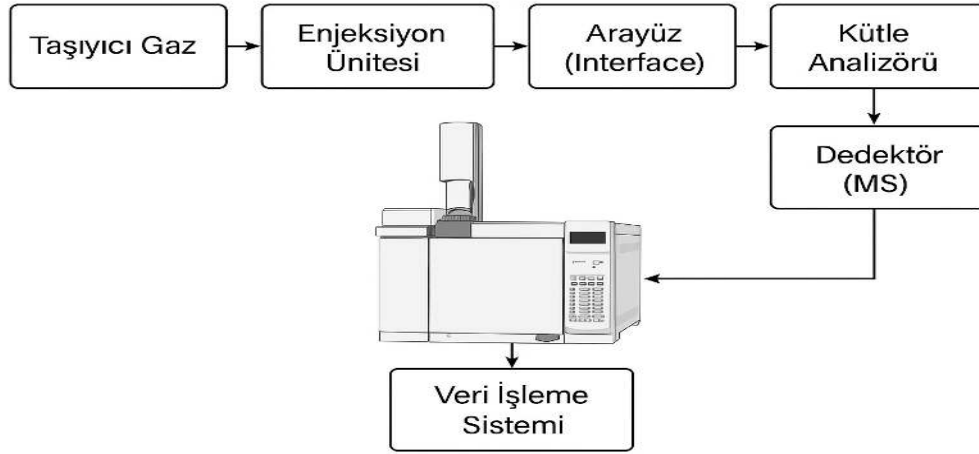
Avantajlar

Hızlı analiz süresi
Yüksek ayırma gücü ve çözünürlük
Yüksek hassasiyet ve güvenilirlik
Düşük işletim maliyeti
Otomasyona uygunluk

Dezavantajlar

Sadece uçucu bileşiklerle sınırlıdır
Uçucu olmayan veya termal olarak kararsız maddelerin analizi zordur
Numunenin gaz fazına dönüştürülmesi gerekir
Polar ve iyonik bileşiklerde sınırlı uygulama alanı
Uygun derivatizasyon işlemleri gerekebilir

Gaz kromatografi sistemleri temel olarak dört ana bileşenden oluşmaktadır: gaz kaynağı, enjeksiyon ünitesi, ayırma kolonu ve dedektör. Bu birimlerin tümü, sıcaklık kontrollü bir sistem içerisinde düzenlenmiştir. GC cihazlarında yer alan programlanabilir fırın, örneğin kontrollü ısıtılmasını sağlarken; enjeksiyon portu, kolona giriş ve dedektör birimleri ile birlikte cihazın temel analiz sürecini yürütmektedir (bkz. Şekil 1.2). Buna ek olarak, gaz kromatografi sisteminin ayrılmaz bir bileşeni olan veri işleme yazılımı, elde edilen sinyalleri yorumlayarak analitik sonuçların elde edilmesini sağlar (Skoog Vd., 1999). Tüm modüller, genellikle bir veya daha fazla mikro işlemci destekli sıcaklık kontrol ünitesi aracılığıyla yönetilir ve cihaz içi senkronizasyon sağlanır (Thomas Vd., 2013).



Şekil 1.2 Gaz kromatografisi sistem şeması (Skoog Vd., 1999)

- Taşıyıcı Gaz: Sabit akış sağlar. (Genellikle helyum, azot veya hidrojen kullanılır.)
- Enjeksiyon Ünitesi: Numune burada buharlaştırılır ve kolona verilir.
- Kolon: Bileşikler sabit faz ile etkileşerek ayrıştırılır.
- Dedektör: Kolonu terk eden bileşenleri algılar (örneğin FID – Alev İyonizasyon Dedektörü, TCD – Termal İletkenlik Dedektörü, MS – Kütle Spektrometresi).
- Veri İşleme Sistemi: Dedektörden gelen sinyalleri analiz eder ve sonuçları sayısal/şekilsel veriye dönüştürür.

Sıvı kromatografisi

Sıvı kromatografisi (LC), bileşiklerin polarite farklılıklarına dayalı ayırım sağlayan bir tekniktir ve uçuculuğu düşük, termal olarak hassas organik patlayıcıların analizinde tercih edilir. LC'nin daha düşük çalışma sıcaklıkları, termal bozunmaya duyarlı bileşiklerin daha güvenli ayrılmasını sağlar; bu nedenle uçucu olmayan nitroaromatikler, nitraminler ve bazı nitrat esterlerinin analizi için GC'ye kıyasla daha uygundur (Meyer, 2007; DeTata Vd., 2013).

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC), hareketli fazın yüksek basınç altında kolondan geçirilmesi esasına dayanır ve nanogram–pikogram düzeyine ulaşan duyarlılık sağlayabilen, yüksek çözünürlüklü analizler sunar (Skoog Vd., 1999; Thomas Vd., 2013). HPLC sistemleri tipik olarak çözeltinin hazırlanması, pompa, enjeksiyon ünitesi, kolonu ve dedektörü içerir; dedektör olarak UV/Vis, PDA veya MS kullanılabilir. Adli uygulamalarda LC'nin MS ile birleşimi, özellikle termal olarak kararsız veya kutuplanmış patlayıcıların güvenilir tayininde kritik rol oynar (Holmgren Vd., 2005; DeTata Vd., 2013).



Şekil 1.3 HPLC Sistemi

Kriminal ve adli kimya laboratuvarlarında, sıvı kromatografisi (LC) tekniklerinde (MS) kütle spektrometresinin dedektör olarak kullanılması, özellikle yanıcı ve organik patlayıcılarda bulunan hidrokarbonlar gibi organik moleküllerin tanımlanmasında yaygın olarak tercih edilmektedir. MS tekniklerinin çok yönlü yapısı, yalnızca organik

bileşiklerin değil; aynı zamanda inorganik maddelerin, atomik spektrumların ve izotopik analizlerin gerçekleştirilmesinde de etkili olmaktadır (Holmgren Vd., 2005).

Ayrıca, gaz kromatografisi (GC) ve iyon kromatografisi (IC) gibi yöntemlerde olduğu gibi, LC'nin MS ile kombine edilmesi sonucunda, karmaşık karışımların bileşenleri kromatografik yöntemle ayrılarak yüksek kaliteli kütle spektrumları elde edilmektedir. Atom ve moleküllerin kütleyle sahip olması sebebiyle, uygun deneysel koşullar altında MS ile tespitleri mümkün olmaktadır (Holmgren Vd., 2005).

Sıvı kromatografisi-tandem kütle spektrometresi (LC-MS/MS)

LC-MS/MS, ayırma yeteneği güçlü sıvı kromatografisi ile seçici ve duyarlı kütle spektrometrisinin kombinasyonunu sunar; elektrosprey iyonizasyonu (ESI) veya atmosfer basınçlı kimyasal iyonizasyon (APCI) gibi API iyonizasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılır (Holmgren Vd., 2005; DeTata Vd., 2013).

LC-MS/MS analizinde, analitik kolondan çıkan elüent (örnek ile çözücü karışımı) kütle spektrometresine yönlendirilir ve elektrosprey iyonizasyonu (ESI) yöntemiyle iyonlaştırılır. Bu teknik, birkaç nanomol düzeyindeki analitlerin tayini için uygun bir mikro-analitik yöntem olmakla birlikte, ayırma sırasında kullanılan çözücü hacimlerinin görece yüksek olmasıyla dikkat çeker. Kütle spektrometresinde farklı iyonizasyon teknikleri uygulanabilmekte ve iyonlaşan türler kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayrılarak analiz edilmektedir (Yinon, 2004; Holmgren Vd., 2005).

Genel olarak bir LC-MS sistemi;

- a)** Sıvı kromatografi bileşenlerinden (çözücü sistemi, pompa ünitesi, otomatik örnekleme cihazı, kromatografik kolon, termostat ve MS dedektörü) ve
- b)** Kütle spektrometresi bileşenlerinden (iyon transfer bölgesi, iyon kaynağı, kütle analizörü, vakum sistemi ve iyon dedektörü) oluşmaktadır.

LC-MS/MS, termal olarak kararsız veya düşük buhar basıncına sahip bileşiklerin tayininde, GC-MS yöntemine göre daha uygun bir alternatiftir. Ancak, iyonizasyon modunun uygun seçilmemesi durumunda elde edilen spektrumların kalitesi düşebilir. Atmosferik basınçta iyonizasyon (API) sınıfına giren en yaygın iki teknik;

elektrosprey iyonizasyonu (ESI) ve atmosfer basınçlı kimyasal iyonizasyon (APCI) yöntemleridir. ESI yöntemi analitlerin sıvı fazda, APCI ise gaz fazında iyonlaşmasını sağlar. Bu nedenle, kromatografik analizlerde hedef bileşikler için en yüksek seçicilik ve duyarlılığın elde edilebilmesi amacıyla uygun iyonizasyon modunun optimize edilmesi gerekmektedir (Yinon, 2004; Holmgren Vd., 2005).

Çoklu reaksiyon izleme (MRM) tekniği, LC–MS/MS ile nicel analizlerde en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Bu yöntemde, öncelikle iyonlar ilk kuadrupolden seçilerek çarpışma hücresine yönlendirilir. Burada parçalanan öncü (ana) iyonlardan oluşan ürün (yavru) iyonlar, ikinci kuadrupolde seçilerek tespit edilir. Ön/ana iyon ile ürün/yavru iyon arasındaki bu geçişler “iyon geçişi” olarak tanımlanır ve analite özgü karakteristik iyonların belirlenmesine olanak tanır (Perret Vd., 2008; DeTata Vd., 2013).

ESI yönteminin bazı sınırlılıkları bulunmaktadır. Bunlar arasında hareketli fazdaki katkı maddeleri dışındaki safsızlıkların spektrum yorumunu güçleştirmesi, iyon şiddetlerinde tutarsızlıkların ortaya çıkması ve çarpışma hücresinde ürün iyonlarının su molekülleri ile etkileşime girerek MRM sonuçlarının yorumunu zorlaştırması sayılabilir tanır (Perret Vd., 2008; DeTata Vd., 2013).

APCI ise ESI’ye kıyasla daha yumuşak bir iyonizasyon sağlar ve yüksek derişimdeki katkı maddelerine karşı daha toleranslıdır. LC–MS/MS analizlerinde, hem hedef bileşiklerin hem de katkı maddelerinin uçucu özellik göstermesi gerekmektedir. Bu nedenle katkı maddelerinin derişimi genellikle 10 mM veya %5’in altında tutulmalıdır. Her iki iyonizasyon tekniği de düşük moleköl kütleli bileşiklerin analizinde kullanılabilmekte olup, analitin yapısına bağılı olarak pozitif veya negatif iyon modları tercih edilmektedir. Analiz edilen moleküllerde; öncü iyonlar, moleköl iyonlar (M^+ veya M^-) ve yarı m oleköl iyonlar ($[M + H]^+$ veya $[M - H]^-$) oluşabilmektedir. Genellikle azot içeren patlayıcı bileşikler negatif iyon modunda (ESI veya APCI) saptanırken, peroksit türü bileşikler pozitif APCI modunda belirlenmektedir. Azotlu patlayıcı bileşiklerin iyonlaşma özelliklerine göre sınıflandırılması Şekil 2.7’de sunulmaktadır (Holmgren Vd., 2005; Perret Vd., 2008).



Şekil 1.4 LC-MS/MS sistemi

1.3 Spektroskopik Yöntemler

1.3.1 FTIR spektroskopisi ile patlayıcı maddelerin analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), moleküllerin fonksiyonel gruplarına özgü titreşimlerin belirli dalga boylarında ışığı absorbe etmesi esasına dayanan, nitel ve kantitatif bilgi sağlayabilen analitik bir yöntemdir (Skoog Vd., 1999). FTIR, patlayıcı maddelere ait karakteristik spektrumları hızlı ve tahribatsız biçimde elde etme olanağı sunduğu için adli laboratuvarlarda küçük partikül ve kalıntı analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Romolo, 2001; Wallace, 2008).

FTIR'in başlıca avantajları arasında örnek hazırlığının görece basit olması, analizin nondestrüktif oluşu, ölçümün hızlı gerçekleşmesi ve katı-sıvı-gaz fazlarında uygulanabilirlik sayılabilir; bu nedenle olay yeri veya laboratuvar taramalarında pratik bir ilk değerlendirme yöntemi olarak değerlendirilmektedir (Romolo, 2001). Ayrıca, bazı inorganik oksitleyici tuzların ayırıcı bantları sayesinde bu tür bileşenlerin tayininde de fayda sağlar (Wallace, 2008).

Bununla birlikte FTIR'in sınırlılıkları da vardır: eser düzeydeki kalıntıların tespiti çoğu zaman yöntemin duyarlılık sınırlarının altında kalabilir ve matris etkileri ile örtüşen bantlar yorumlamayı zorlaştırabilir. Ayrıca metal katyonlarının doğrudan FTIR ile doğrulanması genellikle mümkün değildir; bu tür durumlarda iyon kromatografisi (IC) veya LC-MS gibi tamamlayıcı tekniklerin kullanılması gereklidir (Perret Vd., 2008; Romolo, 2001). Sonuç olarak, FTIR adli patlayıcı analizlerinde güçlü ve hızlı bir ön tarama aracı olmakla birlikte, kesin tanımlama ve düşük düzey

tespitler için diğer spektrometrik veya kromatografik yöntemlerle kombinasyon halinde kullanılmalıdır (DeTata Vd., 2013; Wallace, 2008).

1.4 Çalışmada Analizi Yapılan Patlayıcı Maddeler

Tez çalışmasında kullanılan patlayıcı maddeler ve özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.2 Hedef bileşiklerin listesi

Bileşik Adı	Kısaltma	CAS No	İşlevi
Trinitrotoluene	TNT	118-96-7	Patlayıcı
1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine	RDX	121-82-4	Patlayıcı
Cyclotetramethylene-tetranitramine	HMX	2691-41-0	Patlayıcı
Pentaerythritoltetranitrate	PETN	78-11-5	Patlayıcı
2,4,6-Trinitrophenyl-N-metilnitramine	TETRİL	479-45-8	Patlayıcı
2,4,6-Trinitrophenol	PA	88-89-1	Patlayıcı
2,4-Dinitrotoluene	2,4-DNT	606-20-2	Patlayıcı
Eritritol tetranitrat	ETN	7297-25-8	Patlayıcı

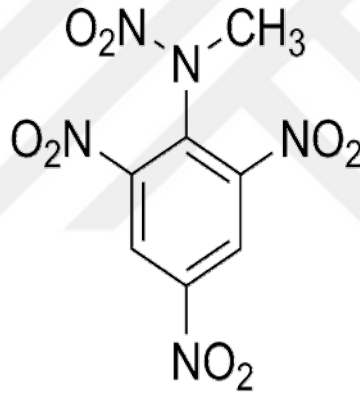
1.4.1 Tetril

Tetril (2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin; diğer adlarıyla N-metiltetranitroanilin veya tetralite), ilk olarak 1877’de Mertens tarafından sentezlenmiş ve 20. yüzyılın başlarından itibaren patlayıcı ve başlatıcı uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır (Tenney, 1953; Meyer, 2007). Bileşik saf hâlde kokusuz olup suda sınırlı çözünürlük gösterirken, benzen, alkoller ve aseton gibi organik çözücülerde daha iyi çözünür; üretim koşullarına ve kullanılan reaktiflere bağlı olarak üretim sırasında karakteristik bir koku gözlenebilir (Harper, 1995).

Tetril’in ampirik formülü $C_7H_5N_5O_8$ ve molar kütlesi $\approx 287,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak bildirilmektedir. Literatürde bildirilen tipik fizikokimyasal parametreler arasında oksijen dengesi $\approx -47 \%$, darbe hassasiyeti (Cm: 49; Nm: 2–3), oktanol-su dağılım katsayısı $\log K_{ow} \approx 1,64$ ve toprak-su dağılım katsayısı $\log K_{oc} \approx -3,01$ yer almaktadır; ayrıca bu bileşiğin buhar basıncı $\sim 5,7 \times 10^{-9} \text{ atm}$, yoğunluğu $\approx 1,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ve erime

noktası $\approx 129^\circ\text{C}$ olarak raporlanmıştır (Meyer, 2007; Harper, 1995). Suda çözünürlüğü yaklaşık $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ civarındadır; bu değerler referans verilerine göre küçük farklılıklar gösterebilir ve deneysel koşullara bağlı olarak yeniden doğrulanması önerilir (Meyer, 2007).

Tetrit, brisans bakımından TNT'ye kıyasla daha yüksek bir performans sergiler (yaklaşık %110–130 aralığında bildirilmiştir) ve bu nedenle ikincil patlayıcı/başlatıcı karışımlarında destekleyici ya da güçlendirici bileşen olarak kullanılmaktadır. Saf tetrit renksiz kristal yapıda olup ışık etkisiyle zamanla sarılaşma eğilimi gösterir; mekanik hassasiyeti (sürtünme ve çarpma duyarlılığı) TNT'ye kıyasla daha yüksektir, bu nedenle depolama ve kullanım sırasında özel dikkat gerektirir (Akhavan, 2004; Meyer, 2007).



Şekil 1.5 Tetrit'in kimyasal yapısı

1.4.2 RDX

RDX (Ringli nitramin; aynı zamanda cyclonite, hexogen, T4 ve Royal Demolition Explosive isimleriyle anılır), nitraminler sınıfına ait renksiz, polikristalin yapıya sahip yüksek enerjili bir patlayıcı bileşiktir (Akhavan, 2004; Meyer, 2007). RDX'in ilk sentezleri 19. yüzyıl sonlarında gerçekleştirilmiş; patlayıcı amaçlı kullanımı 20. yüzyıl başlarında başlamış ve II. Dünya Savaşı sırasında geniş ölçekli üretim ile sistematik askeri uygulamalara girerek yaygınlaşmıştır (Tenney, 1953; Vuono, 1990).

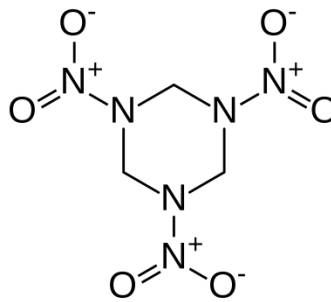
Fiziksel olarak RDX beyaz, kristalize bir katıdır ve erime noktası yaklaşık 204°C civarındadır (Meyer, 2007). PETN ile karşılaştırıldığında daha yüksek kimyasal ve

termal stabilite sunduğu, aynı zamanda yüksek patlayıcı güç sergilediği bildirilmektedir; buna karşın çarpma ve sürtünme gibi mekanik uyarılara karşı duyarlılığı belirgindir ve güvenli kullanımı sağlamak için kristal yüzeylerin balmumu, gres veya yağ ile kaplanarak duyarsızlaştırılması yaygın bir uygulamadır (Akhavan, 2004; Meyer, 2007).

RDX, plastik patlayıcı formülasyonlarının (örneğin C-4, Semtex) temel bileşeni olmasının yanı sıra TNT, DNT ve amonyum nitrat bazlı karışımlarda katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır; bu karışımlarda kalsiyum klorür, balmumu ve çeşitli plastikleştiriciler gibi ilaveler stabilite ve işlenebilirliği arttırmak için yaygındır (Vuono, 1990; Meyer, 2007).

Literatürde bildirilen tipik kimyasal ve fizikokimyasal parametreler şunlardır: formül $C_3H_6N_6O_6$, molar kütle $\approx 222,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, oksijen dengesi $\approx -21,6 \%$, yoğunluk $\approx 1,816 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ve infilak hızı $\approx 8977 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; suda çözünürlük yaklaşık $56,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, termal ayrışma/bozunma aralığı yaklaşık $195\text{--}199^\circ\text{C}$ ve buhar basıncı $\approx 4,1 \times 10^{-9}$ atm olarak raporlanmıştır (Meyer, 2007; Akhavan, 2004). Darbe hassasiyeti ile ilgili raporlanan değerler $H_{50} \approx 28 \text{ cm}$ ve $N_m \approx 7,5$ civarındadır; bu göstergeler RDX'in mekanik uyarılara karşı yüksek duyarlılık potansiyelini yansıtmaktadır (Meyer, 2007).

Bu özellikler nedeniyle RDX, yüksek tahrip gücü ve görelî işlenebilirliği nedeniyle askeri ve endüstriyel uygulamalarda stratejik öneme sahiptir; aynı zamanda analiz, depolama ve taşımada özel güvenlik önlemleri gerektirir (Thurman, 2006; Vuono, 1990).



Şekil 1.6 RDX'in kimyasal yapısı

1.4.3 HMX

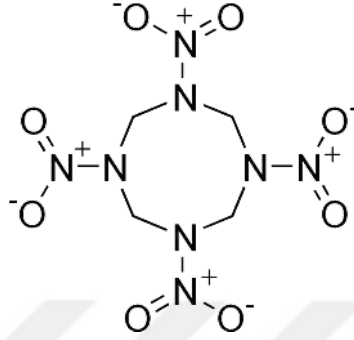
HMX (cyclotetramethylene-tetranitramine; octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine), tetrahexamine tetranitramine ya da yaygın bilinen adıyla oktojen olarak anılan, renksiz ve polikristalin yapıya sahip bir yüksek patlayıcı bileşiktir (Meyer, 2007). Ampirik formülü $C_4H_8N_8O_8$ olan bu bileşik, İngilizce literatürde “High Melting Point” veya “Her Majesty’s Explosive” ifadeleriyle de tanımlanmaktadır (Meyer, 2007).

HMX, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından RDX ile benzerlik göstermesine rağmen, bazı yönlerden ondan üstün niteliklere sahiptir. Dört farklı kristal formda bulunabilir ve bu formlar yoğunlukları ve darbe hassasiyetleri bakımından birbirinden ayrılır (Mingos, 2007). HMX’in erime noktası 276–286 °C, yoğunluğu $1,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ olup, RDX’e göre daha yüksek sıcaklıklarda stabilitesini koruyabilir (Cook, 2001). Ayrıca kimyasal olarak bozulmaya karşı daha dirençlidir; ancak patlayıcılık gücü RDX’ten bir miktar düşüktür (Meyer, 2007).

Yüksek sıcaklık gerektiren özel uygulamalarda HMX, roket yakıtı bileşeni olarak, nükleer silah sistemlerinde, katı roket itici sistemlerinde ve çeşitli kompozit patlayıcılarda tercih edilmektedir; bu yönüyle stratejik öneme sahip bir enerjik malzeme olarak kabul edilir (Meyer, 2007).

Çözünürlük açısından HMX suda çok düşük çözünürlük gösterir; RDX gibi bazı organik çözücülerde sınırlı çözünürlük gözlemlenebilir. Molekül ağırlığı $296,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, bozunma sıcaklığı $\sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$, alevlenme sıcaklığı $\sim 287 \text{ }^\circ\text{C}$, oksijen dengesi $-21,68\%$ ve patlama hızı $\sim 9320 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Becker, 1995; Vuono & Sikora, 1990). Darbe hassasiyeti değerleri (ör. Cm: 3,3; Nm: 7,4) bileşiğin mekanik etkilere karşı hassas olduğunu gösterir. Ayrıca toprak-su dağılma katsayısı ($\log K_p$) $\approx -3,76$, oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) $\approx 0,26$, buhar basıncı $\approx 3,3 \times 10^{-14} \text{ atm}$ ve suda çözünürlük $\approx 4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ şeklinde literatürde raporlar bulunmaktadır (Becker, 1995; Vuono & Sikora, 1990).

Tüm bu özellikleriyle HMX, yüksek enerjili sistemlerde, yüksek sıcaklık toleransı isteyen görevlerde ve askeri-endüstriyel patlayıcı formülasyonlarında tercih edilen bir bileşiktir (Meyer, 2007).



Şekil 1.7 HMX'in kimyasal yapısı

1.4.4 TNT

TNT (2,4,6-trinitrotoluene), nitroaromatik yapıya sahip ve açık yeşil tonlarda kristal formda görülebilen bir patlayıcıdır (Tenney, 1953). Bu bileşik ilk olarak 1863 yılında J. Wilbrand tarafından sentezlenmiş, 1880 yılında Hepp tarafından saflaştırılmıştır; endüstriyel ölçekte üretimi 1891'de Almanya'da başlamış ve 1902 yılında Alman ordusu tarafından askeri mühimmatta kullanılmaya başlanmıştır (Tenney, 1953; Meyer, 2007). 1930–1940 döneminde TNT ile RDX karışımlarından oluşan Cyclitol tipi formülasyonlar geliştirilmiş; II. Dünya Savaşı sırasında ise PETN, RDX, tetryl ve amonyum pikrat gibi bileşenlerle hazırlanan kombinasyonlar yaygın şekilde uygulanmıştır (Meyer, 2007).

TNT'nin ampirik formülü $C_7H_5N_3O_6$ olup moleküler ağırlığı $227.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'dir. Fiziksel özellikleri arasında yoğunluk yaklaşık $1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ve oksijen dengesi $\approx -74\%$ olarak raporlanmıştır (Meyer, 2007).

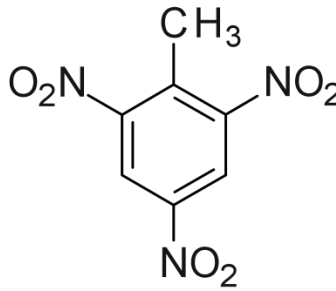
Bozunma sıcaklığı $\sim 295^\circ\text{C}$, alevlenme sıcaklığı $\sim 240^\circ\text{C}$, erime noktası 81°C ve patlama hızı $\approx 6881 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak bildirilmiştir. Suda çözünürlüğü yaklaşık $130 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, asetonda çözünürlüğü yaklaşık $132 \text{ g}/100 \text{ g}$ düzeyindedir. Ayrıca darbe hassasiyeti değerleri (ör. $C_m \approx 160$; $N_m \approx 15$), buhar basıncı $\approx 1.99 \times 10^{-6} \text{ atm}$ ve

oluşum enerjisi $\approx -26 \text{ kJ mol}^{-1}$ şeklinde raporlanmıştır (Becker, 1995; V uono & Sikora, 1990; Wallace, 2008).

TNT, özellikle askeri mühimmatlarda ve çeşitli patlayıcı formülasyonlarda; yüksek stabilite, düşük maliyet ve şok ile sürtünmeye karşı görece duyarsızlık gibi özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Düşük erime noktası, onu kolayca eritilip kalıplanabilir hale getirir; bu yüzden diğer patlayıcı bileşiklerle karışım hâlinde kullanıma uygundur (Meyer, 2007).

Bununla birlikte, TNT uzun süre güneş ışığına maruz kaldığında nitro gruplarının parçalanması sonucu koyu renkli ve daha hassas türevler oluşabilir; bu tür türevler asitlerle reaksiyona girerek kararlılığını yitirebilir, bu yüzden TNT güçlü ışık kaynaklarından korunarak depolanmalıdır (Yinon, 2004). Ayrıca erimiş TNT, katı hâle göre darbe etkilerine karşı daha hassastır. Depolama sırasında dinitrotoluen izomerlerinin eksudasyonu (özellikle sıcak yaz aylarında) çatlak ve boşluklara, yoğunluk düşüşüne ve erken patlama riskine yol açabilir (Meyer, 2007).

TNT; asetonda, benzende ve toluende çözünebilen, yaygın ve ucuz üretimi nedeniyle hem yasal endüstriyel kullanımlarda hem de yasa dışı patlayıcı imalatlarında sıkça karşılaşılan bir bileşiktir. Duyarsız olmasına rağmen patlayıcı gücü yüksek olduğundan, modern patlayıcı karışımlarında hâlâ geniş ölçüde kullanılmaktadır (Meyer, 2007; Yinon, 2004).



Şekil 1.8 TNT'in kimyasal yapısı

1.4.5 PETN

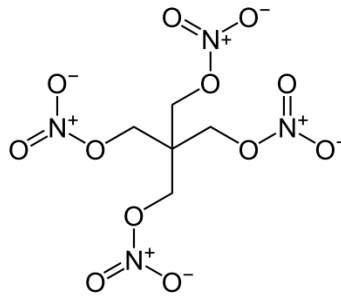
PETN (pentaerythritol tetranitrate; Penta), ampirik formülü $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$ olan, kristal yapıdaki, renksiz ve katı bir yüksek enerjili bileşiktir (Bell, 2009; Chang, 2015). Literatürde kısaca “Penta” olarak da anılan bu madde, yüksek infilak gücü, kimyasal

kararlılığı ve termal performansı sayesinde askeri ve endüstriyel patlayıcı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yınon, 1983).

PETN'in başlıca dezavantajı çarpma, sürtünme ve şok etkilerine karşı son derece duyarlı olmasıdır; bu nedenle tek başına saf hâlde nadiren kullanılır ve genellikle duyarsızlaştırıcı katkıları, plastikleştiriciler veya başlatıcı bileşenlerle formüle edilir. Özellikle fitil sistemleri, yüksek verimli tahrip kartuşları, roket iticileri ve şok tüpleri gibi uygulamalarda performans artırıcı olarak görev alır (Yınon, 1983).

Kimyasal ve fiziksel özellikleri şu şekildedir: molekül ağırlığı $\approx 316.10 \text{ g mol}^{-1}$ (Badgujar, 2008); oksijen dengesi $\approx -10.10 \%$; yoğunluk $\approx 1.77 \text{ g cm}^{-3}$ (Wallace, 2008); buhar basıncı $\approx 5.4 \times 10^{-9} \text{ atm}$; erime noktası $\approx 143.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$; bozunma sıcaklığı $\approx 190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Becker, 1995); patlama hızı $\approx 8564 \text{ m s}^{-1}$; oluşum ısı $\approx 14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$; suda çözünürlük $\approx 43 \text{ mg L}^{-1}$; oktanol-su dağılım katsayısı ($\log K_{ow}$) ≈ 3.71 (Thomas, 2013). Darbe hassasiyeti (h_{50}) değerleri örnek olarak $C_m \approx 20$, $N_m \approx 2-3$ şeklindedir.

PETN, nitrogliserin ve nitroselüloz kadar aşırı hassas olmasa da RDX ve tetrayl gibi bazı ikincil patlayıcılara göre daha hassas bir karakter sergiler; bu nedenle başlatıcı/performans artırıcı uygulamalarda tercih edilir (Yınon, 2007). Suda pratik olarak çözünmez; ancak bazı organik çözücülerde sınırlı çözünürlük gösterebilir. PETN'in yüksek kimyasal kararlılığı, uzun süreli depolama ve zorlu çevresel koşullarda stabil kalmasını sağlar ve bu yönüyle hem endüstriyel hem de askeri uygulamalarda geniş kullanım alanı bulur (Yınon, 1983).

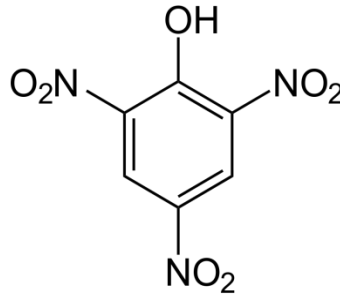


Şekil 1.9 PETN'in kimyasal yapısı

1.4.6 Pikrik Asit

Pikrik asit (2,4,6-trinitrofenol) tarihsel olarak erken dönemde tanımlanmış ve 19. yüzyılda patlayıcı amaçlı kullanılmaya başlanmış bir nitroaromatik bileşiktir (Tenney, 1953; Yinon, 2004). Moleküler formülü $C_6H_3N_3O_7$, molar kütlesi yaklaşık $229 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, yoğunluğu yaklaşık $1,60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ve erime noktası $\sim 122^\circ\text{C}$ olarak bildirilmektedir (Meyer, 2007). Pikrik asit genellikle sarı renkli kristaller hâlinde bulunur ve toksik özellikler gösterir; su ve bazı organik çözücülerde (alkoller, eter, benzen, aseton vb.) çözünürlüğü artar, sıcaklığa bağlı solubilité değişimleri gözlenir (Yinon, 2004).

Pikrik asit ve özellikle metal pikrat tuzları ısı, şok ve sürtünme gibi dış uyaranlara karşı yüksek duyarlılık gösterir; bu nedenle patlayıcı olarak kullanımında özel depolama ve taşıma önlemleri gereklidir (Akhavan, 2004). Patlayıcı güç ve detone hızı bakımından pikrik asit, TNT'ye kıyasla genelde daha yüksek performans sergiler; bu özellikleri nedeniyle tarihsel olarak el bombaları, mayınlar ve bazı başlatıcı uygulamalarda tercih edilmiştir (Meyer, 2007). Ayrıca pikrik asit, tekstil ve bazı kimyasal sentez uygulamalarında da kullanılmakta olup, endüstriyel uygulamalarda dikkatli işlem gerektirir (Yinon, 2004).



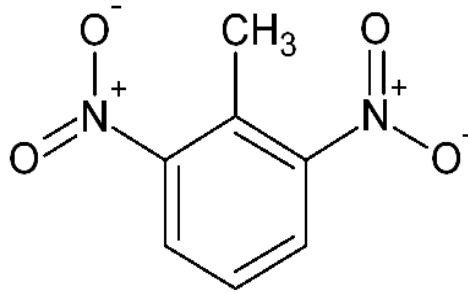
Şekil 1.10 Pikrik asidin kimyasal yapısı

1.4.7 2,4-DNT

2,4-Dinitrotoluen (2,4-DNT), dinitrotoluen izomerleri arasında en yaygın kullanılanlardan biri olup yarı-uçucu karaktere sahip bir nitroaromatik bileşiktir (Meyer, 2007; Yinon, 2004). Moleküler formülü $C_7H_6N_2O_4$, molar kütlesi $\approx 182,15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ve yoğunluğu $\approx 1,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ olarak bildirilmektedir; içerdiği azot oranı yaklaşık %15,4'tür (Meyer, 2007). 2,4-DNT'nin bildirilen infilak hızı ~ 5100

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ düzeyindedir ve oksijen dengesi yüksek enerji uygulamaları için hesaplanmıştır (Yinon, 2004).

2,4-DNT endüstride poliüretan köpük, hava yastığı iticileri, boyalar ve bazı mühimmat/formülasyonlarda hammadde veya ara ürün olarak kullanılmakta; aynı zamanda patlayıcı formülasyonların üretiminde hem hedef bileşik hem de bozunma ürünü olarak analitik ilgi alanı oluşturmaktadır (Meyer, 2007; DeTata Vd., 2013). 2,4- ve 2,6-DNT izomerleri doğada bulunmaz; ticari üretim genellikle isomerik karışımlar (teknik-grade DNT) şeklindedir ve 2,6-DNT için olası toksikolojik/kanserojenik riskler literatürde raporlanmıştır, bu nedenle saflık ve izomer kompozisyonunun belirlenmesi hem güvenlik hem de regülasyon açısından önemlidir (Yinon, 2004; Romolo, 2001). 2,6-DNT gibi izomerler toluenin nitrasyonu ile sentezlenir; analiz ve ayırmada GC-MS ve LC-MS/MS tabanlı yöntemler kullanılmaktadır (Perret Vd., 2008; Thomas Vd., 2013).



Şekil 1.11 2,4-DNT'nin kimyasal yapısı

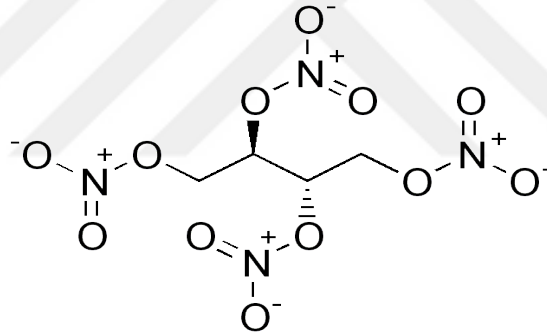
1.4.8 ETN

Eritritol tetranitrat (ETN), nitrat esterleri sınıfına ait bir yüksek enerjili bileşiktir ve yapısal/performans olarak PETN'e benzerlik gösterir; ancak literatürde ETN'nin sürtünme ve darbeye karşı PETN'ye kıyasla bir miktar daha hassas olabileceği bildirilmektedir (Meyer, 2007; Akhavan, 2004). Tarihsel kayıtlar eritritolün nitratlanması ile ETN türevlerinin 19. yüzyılda çalışıldığını göstermektedir; modern literatürde ise bileşiğin yoğunluğu yaklaşık $1,72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ve detone (infilak) hızı yaklaşık $8\,200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ düzeyinde raporlanmaktadır (Meyer, 2007).

ETN beyaz, kristal veya granüler görünümde olup organik çözücülerde (ör. aseton, ketonlar) iyi çözünür; bu özellik formülasyon ve uygulama açısından avantaj sağlarken

aynı zamanda işleme sırasında güvenlik tedbirleri gerektirir (Akhavan, 2004). Klinik olarak nitrat esterlerinin sistemik emilimi (özellikle uzun süreli deri teması veya yutulma) methemoglobinemie benzer semptomlar veya “nitro-baş ağrısı” gibi zehirlenme tablolarına yol açabileceğinden (Tox ref. literatürü), laboratuvar uygulamalarında uygun eldiven/koruyucu ekipman kullanımı önemlidir (Thurman, 2006; Meyer, 2007).

Uygulamada ETN sıklıkla diğer patlayıcılarla karışım halinde kullanılır; hem eriyik-döküm hem de preslenmiş formülasyonlarda hassasiyet değerleri benzer bulunmuştur, bu nedenle depolama, taşıma ve işlem koşullarında ilave hassasiyet kontrolleri uygulanmalıdır (Meyer, 2007). Analitik tespit için ETN, LC-MS/MS ve uygun örnek hazırlama protokolleri ile güvenilir biçimde tayin edilebilmekte; matris etkileri ve taşıma/saklama koşulları sonucu oluşabilecek bozunma/yüzey kirlenmesi analiz sonuçlarını etkileyebilmektedir (Holmgren Vd., 2005; DeTata Vd., 2013).



Şekil 1.12 ETN'nin kimyasal yapısı

1.5 Geçerlilik

Geçerleme (validasyon), bir cihazın, analitik yöntemin veya ölçüm sisteminin belirlenen koşullar altında öngörülen performans kriterlerini karşıladığını doğrulamak amacıyla yürütülen sistematik bir değerlendirme sürecidir (EURACHEM, 2014; Taverniers Vd., 2004). Başka bir ifadeyle validasyon, kullanılan yöntem veya cihazın belirli bir amaca uygunluğunu göstermek üzere yapılan deneysel testlerin, ölçümlerin ve istatistiksel analizlerin belgelenmesi ve resmi olarak onaylanması işlemidir (Thompson Vd., 2002). Bu süreç, analitik güvenilirliğin sağlanması ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliğinin değerlendirilmesi açısından zorunludur. Geçerleme kapsamında doğruluk (accuracy), kesinlik (precision), seçicilik (selectivity), algılama

sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusallık (linearity) ve dayanıklılık (robustness) gibi parametreler uluslararası rehberlere göre test edilir (ICH, 2005; EURACHEM, 2014).

1.5.1 Yöntemi geçerli kılma

Birçok bilimsel ve uygulamalı alanda alınan kararların temelini, gerçekleştirilen kimyasal analizlerden elde edilen veriler oluşturmaktadır. Özellikle adli toksikoloji gibi yüksek duyarlılık gerektiren disiplinlerde, güvenilir kararlar alınabilmesi için analitik sonuçların doğruluk, hassasiyet ve tekrarlanabilirlik açısından yeterli düzeyde olması kritik öneme sahiptir (EURACHEM, 2014; ICH, 2005).

Analitik bir yöntemden elde edilen sonuçlar; laboratuvar koşulları, kullanılan cihazların kalibrasyon durumu, kimyasal reaktiflerin saflığı, standart maddelerin doğruluğu ve uygulayıcı personelin deneyim düzeyi gibi birçok değişkenden etkilenmektedir (Taverniers Vd., 2004). Bu nedenle, bir analiz yönteminin geçerli (valid) sayılabilmesi için, söz konusu faktörlerin ölçüm sonucuna etkisi ayrı ayrı değerlendirilerek yöntemin güvenilirliği bilimsel verilerle ortaya konulmalıdır.

Yöntem validasyonu, analitik sürecin doğruluğunu belgeleyen planlı ve sistematik bir değerlendirme aşamasıdır. Aşağıdaki durumlarda validasyon işlemleri mutlaka gerçekleştirilmelidir (Thompson Vd., 2002; ICH, 2005).

Yöntem bir laboratuvarda ilk kez uygulanacaksa,
Belirli bir analitik amaç doğrultusunda yeni bir yöntem geliştirilmişse,
Mevcut bir yöntem üzerinde herhangi bir değişiklik yapılmışsa,
Daha önce valide edilmiş bir yöntem, farklı bir laboratuvarda, farklı bir analist tarafından veya başka bir cihazla uygulanacaksa,
İki farklı analitik yöntemin performansının karşılaştırılması amaçlanıyorsa,
Kalite kontrol süreçlerinde yöntem performansında zamanla anlamlı değişiklikler gözlenmişse,
Validasyon çalışmaları, önceden tanımlanmış bir strateji doğrultusunda yürütülmelidir. Bu kapsamda (EURACHEM, 2014) uygulama kapsamı ve yöntemin hedefi açıkça tanımlanmalıdır.

Performans parametreleri (doğruluk, kesinlik, seçicilik, tekrar edilebilirlik vb.) ve kabul kriterleri belirlenmelidir.

Uygulanacak deneysel aşamalar ve analiz türleri detaylandırılmalıdır.

Kullanılacak cihazların teknik yeterliliği doğrulanmalı, kalibrasyon durumları kontrol edilmelidir.

Kimyasalların, çözücülerin ve referans standartların kalite uygunluğu sağlanmalıdır.

1.5.2 Performans parametrelerinin belirlenmesi ve cihaz uygunluğu

Analitik yöntemde uygulanacak validasyon parametreleri, yöntemin kullanım amacı, hedef analit türü ve analitik kapsamı dikkate alınarak tanımlanmalıdır (EURACHEM, 2014; Taverniers Vd., 2004). Uygulanacak validasyon süreci, yöntemin performans özelliklerinin sistematik olarak değerlendirilmesine dayanır. Bu kapsamda doğruluk, kesinlik, seçicilik, doğrusallık, tespit ve tayin sınırları, dayanıklılık ve tekrarlanabilirlik gibi parametrelerin uygunluğu, yöntem geliştirme amacına göre belirlenmelidir (ICH, 2005).

Geçerleme çalışmalarına başlamadan önce, analizde kullanılacak cihazların performans kontrolü yapılmalı ve yöntemin gerektirdiği teknik yeterlilikleri karşılayıp karşılamadığı doğrulanmalıdır (Thompson Vd., 2002). Cihazların kalibrasyon durumu, detektör hassasiyeti, doğruluk aralığı ve sistem uygunluk testleri validasyon öncesinde değerlendirilmelidir. Böylelikle elde edilecek analitik verilerin güvenilirliği ve yöntem tekrarlanabilirliği güvence altına alınmış olur.

1.6 Yöntem Geçerli Kılma Parametreleri

1.6.1 Tespit Limiti

Tespit limiti (LOD), bir analitin ölçüm sisteminde gözlemlenebilir bir sinyal oluşturduğu en düşük derişim düzeyini ifade eder (EURACHEM, 2014; ICH, 2005). Başka bir deyişle LOD, analitin sinyalinin, arka plan gürültüsünden istatistiksel olarak anlamlı şekilde ayırt edilebildiği en küçük miktarı temsil etmektedir (Taverniers Vd., 2004).

LOD tayini genellikle, analiti düşük konsantrasyonlarda içeren örneklerin çoklu analizleri yapılarak gerçekleştirilir. Analit içeren çözeltiler aynı derişimde hazırlanır

ve en az 10 tekrar ölçüm uygulanarak sinyal değerlerinden standart sapma (s) hesaplanır. Ardından, aşağıdaki eşitlik yardımıyla tespit limiti belirlenir:

$$LOD=t \times (s/\text{eğim})$$

Burada:

t, belirli bir güven düzeyine karşılık gelen t-istatistiği değeridir (genellikle %95 güven düzeyi için alınır),

s, düşük derişimli tekrarlı ölçümlerden hesaplanan standart sapmadır,

Eğim (slope), analit için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun eğimini ifade eder.

Bu formül, sinyal-gürültü oranının istatistiksel temele dayandırılmasını sağlayarak yöntemin algılama duyarlılığını nicel biçimde tanımlar (Miller & Miller, 2010).

1.6.2 Kantitatif belirlenme limiti

Tayin limiti (LOQ), analitin kabul edilebilir doğruluk ve kesinlik düzeyinde nicel olarak belirlenebildiği en düşük derişim seviyesidir (EURACHEM, 2014; ICH, 2005). Başka bir ifadeyle LOQ, analitik sistemin ölçüm doğruluğunu koruyarak güvenilir sonuç verebildiği en küçük miktarı ifade eder (Taverniers Vd., 2004).

Tayin limiti, tespit limitine benzer biçimde belirlenir; ancak LOQ değeri, analitik sinyalin arka plan gürültüsünden daha net şekilde ayrıldığı ve ölçüm belirsizliğinin kabul edilebilir düzeyde olduğu derişim aralığını temsil eder. LOQ hesaplamasında aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır (Miller & Miller, 2010):

$$LOQ=10 \times (s/\text{eğim})$$

S, düşük konsantrasyonlu örneklerin tekrarlı ölçümlerinden hesaplanan standart sapmadır,

Eğim (slope), analit için oluşturulan kalibrasyon doğrusunun eğimini ifade eder.

Bu yaklaşımda 10 katsayısı, ölçüm doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin tatmin edici düzeyde sağlandığı istatistiksel güvenlik faktörünü temsil eder. LOQ değeri, yöntemin kantitatif analiz kapasitesini tanımlar ve yöntemin duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliği ile doğrudan ilişkilidir (ICH, 2005; EURACHEM, 2014).

1.6.3 Yöntemin seçiciliği ve özgünlüğü (selectivity ve specificity)

Analitik bir yöntemin seçiciliği (selectivity) ve özgünlüğü (specificity), yöntemin hedef analiti örnek içerisinde bulunan diğer bileşenlerden ayırt edebilme kabiliyetini tanımlar (EURACHEM, 2014; ICH, 2005). Bu parametre, yöntemin yalnızca hedef analite yanıt verip vermediğini ve örnek matrisinde yer alan diğer bileşenlerin analitik ölçümü etkileyip etkilemediğini ortaya koyar (Taverniers Vd., 2004).

Seçicilik değerlendirmesi kapsamında, hedef bileşiğin saf standart çözeltisinden elde edilen kromatogram ile aynı bileşiğin çözücü (blank) ortamındaki kromatogramı karşılaştırılır. Hedef analitin alıkonma (retention) zamanında çözücü veya matris kaynaklı herhangi bir girişim sinyali gözlenmiyorsa, cihaz parametrelerinin uygun biçimde optimize edildiği ve yöntemin hem seçici hem de özgün olduğu kabul edilir (Miller & Miller, 2010).

Analiz edilecek analit karmaşık matrislerden (örneğin biyolojik sıvılar, toprak veya doku örnekleri) ekstrakte ediliyorsa, ekstraksiyon sonrası elde edilen kromatogram ayrıca incelenmelidir. Bu kapsamda, içine bilinen miktarda analit eklenmiş örneklerle aynı koşullarda işlenen boş matris (blank) örnekleri karşılaştırılır. Eğer analit sinyalinde herhangi bir matris etkisi ya da kimyasal girişim gözlenmezse, yöntemin özgünlüğü korunmuş sayılır (ICH, 2005).

Birden fazla analitin eş zamanlı tayin edilmesi gereken durumlarda, her bir analitin kromatogramda farklı alıkonma zamanlarında net ve belirgin pikler vermesi, yöntemin kromatografik ayırma gücünün yeterli olduğunu ve seçiciliğin sağlandığını gösterir (EURACHEM, 2014).

1.6.4 Yöntemin doğrusallığı (Lineerlik)

Bir analitik yöntemin doğrusallığı (lineerliği), belirli bir derişim aralığında elde edilen ölçüm sonuçlarının, örneklerdeki analit miktarıyla doğru orantılı olarak artıp artmadığının değerlendirilmesiyle belirlenir (EURACHEM, 2014; ICH, 2005). Doğrusallık, yöntemin kantitatif güvenilirliğini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir (Miller & Miller, 2010).

Doğrusallığın değerlendirilmesinde, analizde kullanılan örneklerin derişimlerinin mutlaka yöntemin lineer tepki verdiği aralıkta bulunması gerekir. Bu aralığın dışında kalan numuneler, uygun oranda seyreltilerek analit derişiminin doğrusal bölgeye taşınması sağlanmalıdır (Taverniers Vd., 2004).

Değerlendirme sürecinde, artan derişimlerde hazırlanan standart çözeltiler analiz edilerek elde edilen sinyaller (örneğin pik alanı veya pik yüksekliği), karşılık gelen analit derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu verilerden oluşturulan kalibrasyon grafiği, yöntemin doğrusal çalışma aralığının belirlenmesini sağlar (Thompson Vd., 2002).

Kalibrasyon eğrisinin denklemi genellikle şu şekilde ifade edilir:

$$y=a \cdot x+b$$

Burada:

y: Sinyal (ölçülen cevap),

x: Analit derişimi,

a: Eğim,

b: y-kesişim değeridir.

Doğrusallığın uygunluğunun değerlendirilmesinde, regresyon katsayısı (r^2) en önemli istatistiksel kriterdir. r^2 değerinin 0,99 veya üzerinde olması, yüksek derecede doğrusal bir ilişkiyi; 1,00'e yaklaşan değerler ise mükemmel bir lineer uyumu göstermektedir (ICH, 2005; Miller & Miller, 2010).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Jiang toprak örneklerinden UPLC–APCI–MS kullanarak TNT, 2,6-DNT, RDX, HMTD, HMX, EGDN, tetryl, DEGDN, TMETN, PETN, TATP ve nitrogliserin (NG) dâhil olmak üzere çok sayıda (yaklaşık 17) patlayıcı bileşiğini tespit etmiştir. Çalışmada örnek ekstraksiyonu için asetonitril; mobil faz olarak ise su/amonyum format ile metanol tercih edilmiştir. Ancak yazarlar yöntemi gerçek vaka/alan örneklerinde kapsamlı biçimde valide etmemiştir; dolayısıyla metodun saha şartlarındaki duyarlılığı ve özgüllüğü ile ilgili belirsizlikler bulunmaktadır (Jiang, 2010).

Thomas ve arkadaşları, dumansız barut bileşenleri (ör. EC, DEP, MC, DPA, DMP, DBP, NG) için UPLC–MS/MS tabanlı bir yöntem geliştirmiş ve iki farklı mobil faz kombinasyonunu (su/akronitril ve metanol/akronitril; düşük konsantrasyonda amonyum tuzları ile) test etmişlerdir. Çalışma validasyon adımlarını içermesine karşın, geliştirilen yöntemin atış sonrası gerçek örnekler üzerinde uygulanıp doğrulanmadığı bildirilmiştir; bu durum yöntemin pratikteki performansının kesin değerlendirilmesini sınırlamaktadır (Thomas Vd., 2013).

Tong ve arkadaşları, dumansız barutta bulunan dipenilamin (DPA) ve türevlerinin LC–MS/MS ile tayinine odaklanmıştır. Metodolojide metanol mobil faz olarak kullanılmış ve hedef bileşikler pamuklu çubuk ile örneklenip ekstrakte edilerek geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çalışma, metodun bazı pratik yönlerini ortaya koysa da sınırlı bileşik seti ve sınırlı uygulama örnek sayısı nedeniyle kapsayıcılığı sınırlıdır (Tong Vd., 2001).

Holmgren ve arkadaşları LC–APCI–MS yaklaşımı ile RDX, TNT ve izomerleri, HNS, PETN, HMX dâhil toplam 21 patlayıcıyı tek analizde tespit edebilen bir yöntem geliştirmiştir. Bu çalışmada gözenekli grafit karbon (PGC) kolonları ve çeşitli mobil faz kombinasyonları (su/metanol/akronitril/diklorometan; metanol/akronitril/toluen; asetonitril/toluen vb.) denenmiş; ayrıca mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) gibi örnek hazırlama teknikleri gerçek örnekler üzerinde uygulanarak metodun saha uyarlanabilirliği sınanmıştır (Holmgren Vd., 2005).

DeTata ve arkadaşları (2013) LC–QToF–MS kullanarak çok geniş bir hedef listesi (yaklaşık 50 organik patlayıcı ve ilgili bileşik) üzerinde çalışma yapmış; tahta ve plastik yüzeylerden asetonitril ile doğrudan ekstraksiyon uygulamışlardır. Ancak çalışmada klasik temizleme/temizlik (cleanup) adımları atlanmış, elde edilen kromatogramlarda çözünürlük sorunları ve belirgin majör pik eksikliği gözlenmiş; sonuç olarak eşzamanlı kuantifikasyona uygun yüksek kaliteli ayrımlardan ziyade cihaz tabanlı tanımlamalar (kütüphane eşleştirmeleri) ile sınırlı kalınmıştır. Bu durum, geniş hedef listesine rağmen örnek hazırlama ve temizleme adımlarının önemini göstermektedir (DeTata Vd., 2013).



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Modelleri

Yapılan çalışmada kullanılan cihazlar ve modelleri aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada kullanılan cihaz ve modelleri

Cihaz adı	Markası ve modeli
Vorteks karıştırıcı	Heidolph
Ultrasonik banyo	Kudos Sonorex
pH Strip	0-14 (dereceli) Merck
Analitik Terazî	Radwag AS220.R2
Buzdolabı (kalibre edilmiştir)	+4°C 'de Arçelik marka Buzdolabı
Mikropipetler	(Eppendorf pipetleri ile 1,0 mL, 20,0 µL, 100,0 µL, 200,0 µL ve 1000,0 µL hacimlerinde kalibrasyon kontrolleri gerçekleştirilmiştir.
LC-MS/MS	Shimadzu 8040

3.2 Kullanılan Kimyasal Malzeme ve Patlayıcı Maddeler

Yapılan çalışmada kullanılan kimyasal malzeme ve patlayıcı madde standartları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 3.2 Çalışmada kullanılan kimyasal malzeme ve patlayıcı madde standartları

Malzemenin adı	Üretici firma
LC İnsert vial	Shimadzu
LC vial	Shimadzu , 2mL
Metanol	LiChrosolv® Merck- HPLC Grade
Amonyum Asetat	Merck
TNT	Accu Standart
RDX	Accu Standart
HMX	Accu Standart
PETN	Accu Standart
TETRİL	Accu Standart
2,4-DNT	Accu Standart
ETN	Accu Standart
Pikrik Asit	Accu Standart

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesine sahiptir. Hazırlanan sulu çözeltilerde çözücü olarak yalnızca bidistile su kullanılmıştır.

3.3 Yöntem

3.3.1 Cihazın ölçüm parametreleri

A mobil fazı	: 8,05 mM Amonyum Asetat + Saf Su
B mobil fazı	: Metil Alkol
Cihazın enjeksiyon hacmi	: 10,0 µL
Kolon fırını sıcaklığı	: 40 °C
Cihazda kullanılan kolon	: Dr.Maisch Reprosil Gold 120, 2,1X50mm 3,0µm C ₁₈

Tablo 3.3 Cihazın Akış Gradient Programı

Zaman	%A	%B	Akış (mL/dak.)
03:50	05	95	0,3
05:00	05	95	0,3
05:01	0	100	0,5
06:00	0	100	0,5
06:10	75	25	0,3
07:00	75	25	0,5
07:01	75	25	0,3
09:00	75	25	0,3

Tablo 3.4 MS/MS Parametreleri

İyon kaynağı	ESI(-)	ESI(+)
Gas sıcaklığı (C ⁰)	275	275
ESI ısıtıcısı	250	250
Gas Akışı (L/min)	5	5
Capillary (V)	2500	3000
Nebulizer (psi)	55	55
ESI Needle Negative	20	20
ESI Needle Positive	4	4

Tablo 3.5 Cihazda belirlenen MRM tablosu

Analitler	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	MRM Dwell Time (ms)	Kapiler Voltaj (V)	Frag. (V)	Çarpışma Voltajı CE (V)	Polarizasyon
PETN	315,0	62,0	10	80	14	14	Negatif (-)
	315,0	46,0	10	80	14	14	Negatif (-)
HMX	354,9	147,1	10	70	8	14	Negatif (-)
	354,9	45,9	10	70	14	14	Negatif (-)
RDX	280,7	58,9	5	60	2	2	Negatif (-)
	280,7	45,9	5	60	2	2	Negatif (-)
TETRİL	318,0	45,9	5	90	20	20	Negatif (-)
	318,0	196,1	5	90	2	2	Negatif (-)
PİKRIK ASİT	227,7	198,1	15	120	14	14	Negatif (-)
	227,7	182,1	15	120	14	14	Negatif (-)
	227,7	62,9	15	120	14	14	Negatif (-)
TNT	225,7	45,9	5	70	2	4	Negatif (-)
	225,7	196,0	5	70	4	4	Negatif (-)
2,4-DNT	180,7	135,0	5	50	2	20	Negatif (-)
	180,7	45,8	5	50	20	20	Negatif (-)
ETN	315,5	62,0	5	70	4	20	Negatif (-)
	315,5	46,0	5	70	20	20	Negatif (-)

3.3.2 LC-MS/MS yöntem optimizasyonu ve parametrelerin belirlenmesi

Analiz edilecek her bir hedef bileşik için $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ konsantrasyonda asetonitril çözeltileri hazırlanmış ve LC-MS/MS sisteminde sinyal-gürültü (S/N) oranının en yüksek ve kararlı olduğu koşullar optimizasyonla belirlenmiştir (DeTata Vd., 2013; Holmgren Vd., 2005). Çalışma kapsamındaki hedefler RDX, 2,4-DNT, HMX, PETN, TNT, tetril, pikrik asit (PA) ve ETN olarak seçilmiştir. Yapıca benzer bileşiklerin aynı iyon kanallarında girişim yapmasını önlemek amacıyla, analitik kolonda etkin ayırım sağlayacak bir gradyan elüsyon programı geliştirilmiş; mobil faz olarak 8,05 mM amonyum asetat sulu çözeltisi ve metanol kullanılmıştır. Mobil faz bileşimi ve tampon konsantrasyonu, iyonizasyon verimini ve sinyal kararlılığını artıracak şekilde optimize edilmiştir (Perret Vd., 2008).

İyonizasyon modu seçimi için hem pozitif hem negatif polarite modlarında tarama yapılmıştır; bazı analitler her iki modda da anlamlı sinyal verdiği için, bileşik bazında en uygun polarite belirlenmiş ve cihaz yazılımı üzerinden polarite geçişleri (polarity switching) tanımlanmıştır. Sıcaklıkla ilişkili termal bozunmalar göz önünde bulundurularak örnek ve kolon sıcaklığı ayarları değerlendirilmiş; hedef bileşiklerin

termal stabilitelerine göre ortak bir çalışma sıcaklığı seçilmiş ve böylece tüm analitlerin stabil tespiti için pratik bir denge sağlanmıştır (Holmgren Vd., 2005).

Analitik yöntemin iyon geçişleri (MRM) ve parçalanma ürünleri, aşağıda örnekler şeklinde özetlenmiştir:

2,4-DNT: Prekürsör iyon: 180,7 m/z, ürün iyonları: 135,0 ve 45,9 m/z

TNT: Prekürsör iyon: 225,7 m/z, ürün iyonları: 196,0 ve 45,9 m/z

PİKRİK ASİT: Prekürsör iyon: 227,7 m/z, ürün iyonları: 198,1; 182,1 ve 62,9 m/z

TETRİL: Prekürsör iyon: 318,0 m/z, ürün iyonları: 196,1 ve 45,9 m/z

RDX: Prekürsör iyon: 280,7 m/z, ürün iyonları: 58,9 ve 45,9 m/z

HMX: Prekürsör iyon: 354,9 m/z, ürün iyonları: 147,1 ve 45,9 m/z

PETN: Prekürsör iyon: 315,0 m/z, ürün iyonları: 62,0 ve 46,0 m/z

ETN: Prekürsör iyon: 315,5 m/z, ürün iyonları: 62,0 ve 46,0 m/z

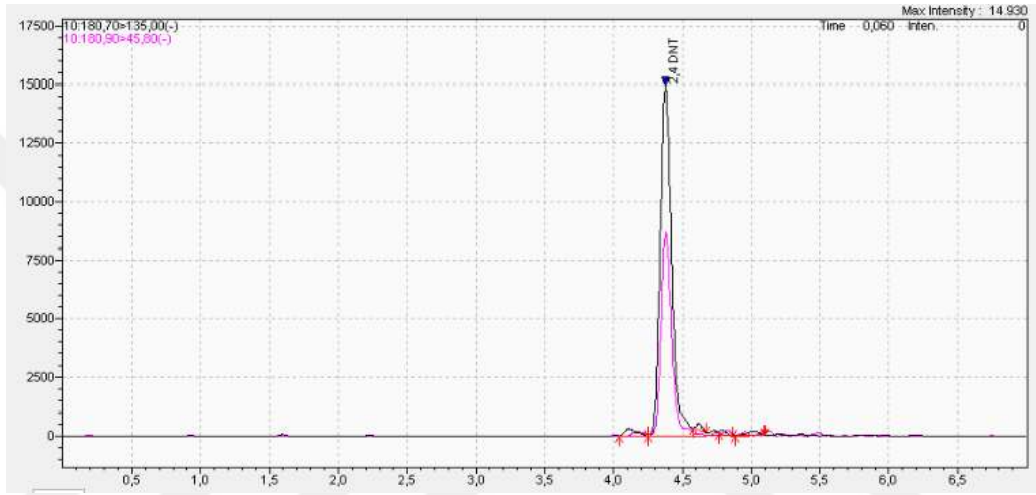
Her bileşik için seçilen öncü ve ürün iyonları, literatür ve referans spektrometrik veriler ışığında belirlenmiş; analizler sırasında bu geçişler kullanılarak hem kantitatif (MRM alanı) hem de kalitatif (geçiş oranı ve geçirgenlik) doğrulama yapılmıştır (Perret Vd., 2008; DeTata Vd., 2013). Ayrıca moleküler ağırlığa bağlı parçalanma yolları analiz edilerek, tespitlerin özgünlüğü ve yanlış pozitiflerin azaltılması için ikincil doğrulama iyonları da kontrol edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

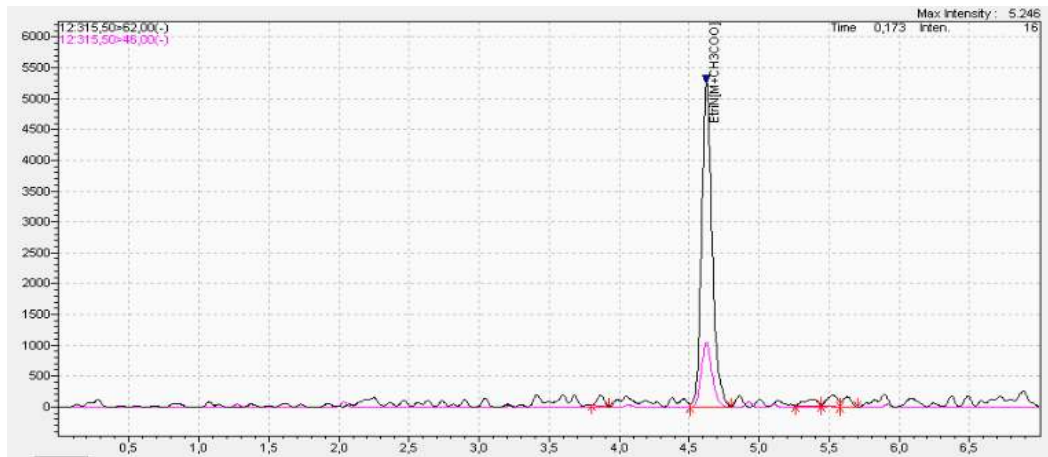
4.1 Geçerli Kılma ile ilgili Parametrelerinin Uygulanması

4.1.1 Seçicilik / Spesifiklik

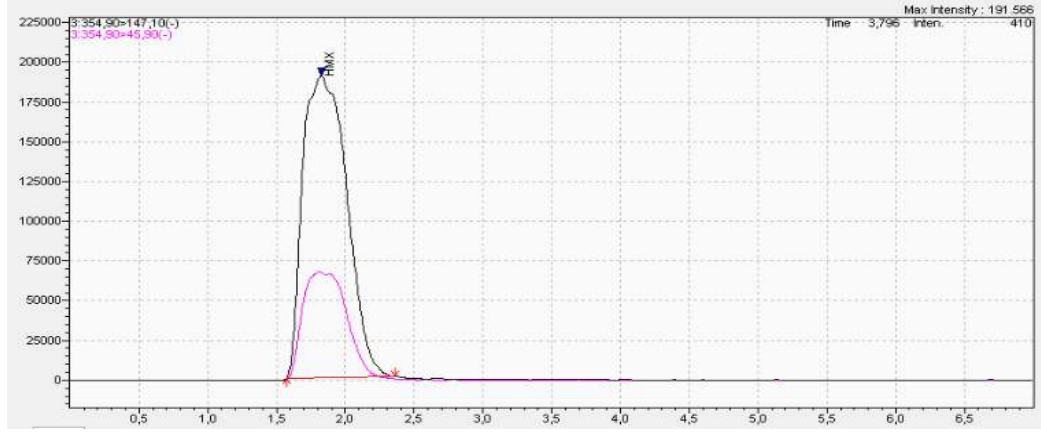
Hazırlanan patlayıcı karışım çözeltisindeki bileşenlerin kromatogramları, metil alkol çözücüsünün patlayıcı maddelerle izlendiği kanallardaki kromatogramlarla karşılaştırılarak, patlayıcı maddelerin pik pozisyonları aşağıda görülmektedir.



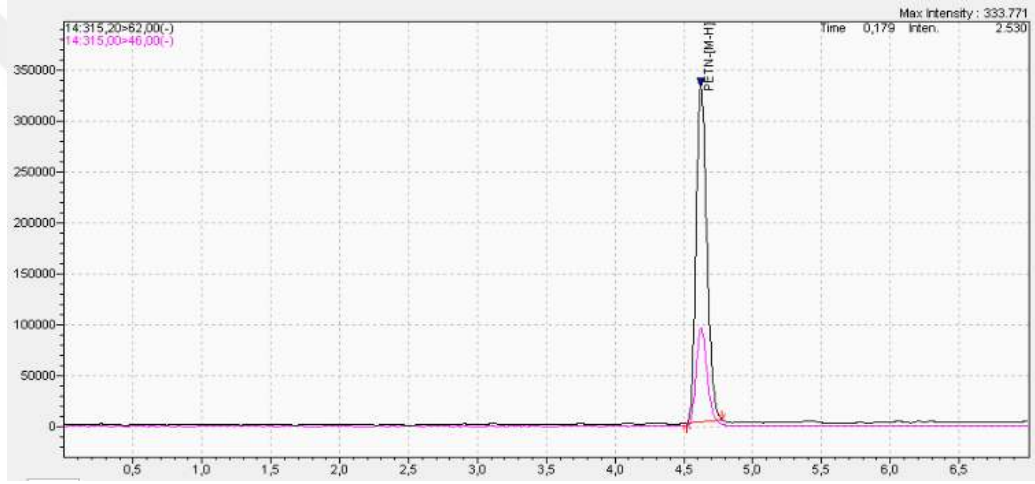
Şekil 4.1 2,4-DNT'nin kromatogramı



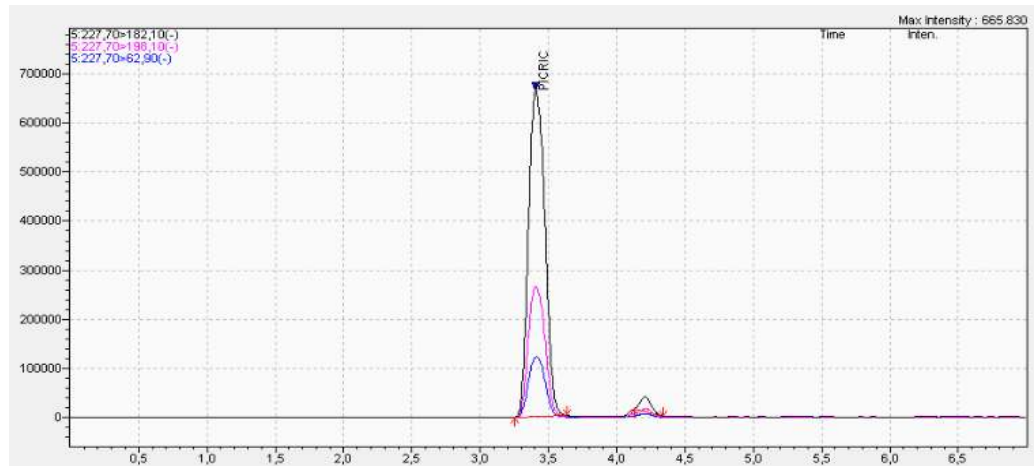
Şekil 4.2 ETN'nin kromatogramı



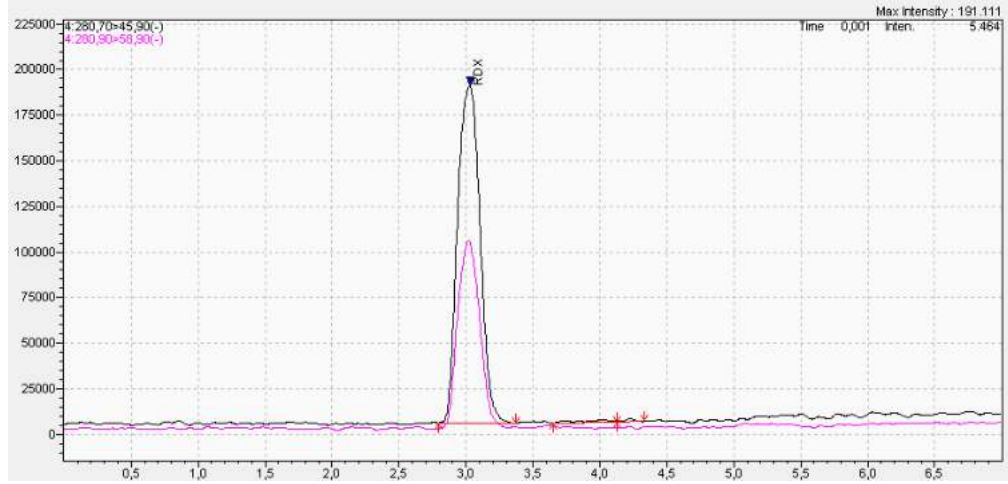
Şekil 4.3 HMX'in kromatogramı



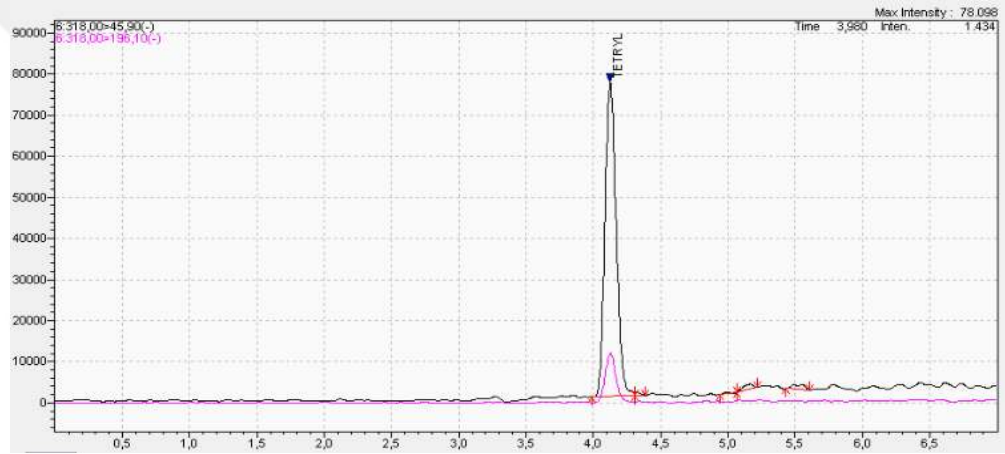
Şekil 4.4 PETN'in kromatogramı



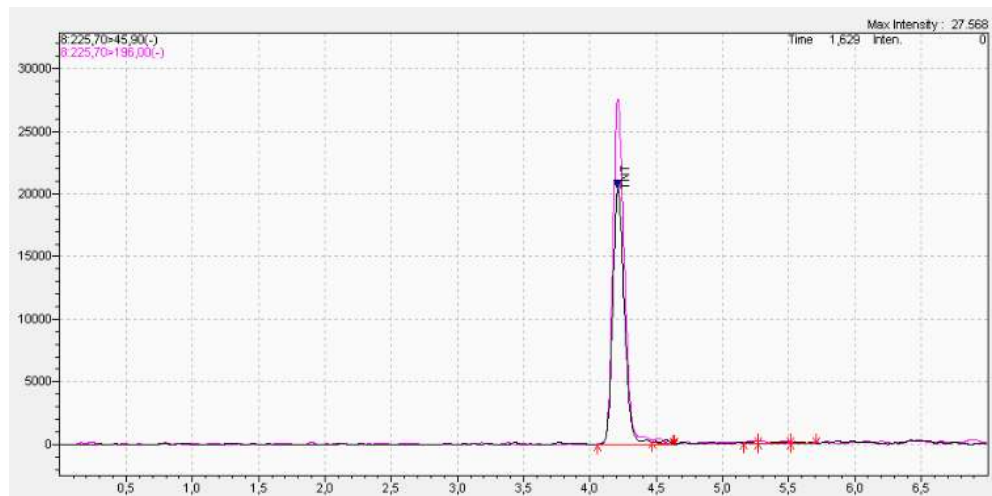
Şekil 4.5 Pikrik Asit'in kromatogramı



Şekil 4.6 RDX'in kromatogramı



Şekil 4.7 Tetril'in kromatogramı



Şekil 4.8 TNT'nin kromatogramı

Tablo 4.1 Geliştirilen yöntemle belirlenen patlayıcı maddelere ait alıkonma zamanları

Analit Adı	Alıkonma Zamanı (dakika)
2,4-DNT	4,36
TNT	4,21
PİKRİK ASİT	3,4
TETRİL	4,13
ETN	4,62
RDX	2,98
HMX	1,80
PETN	4,56

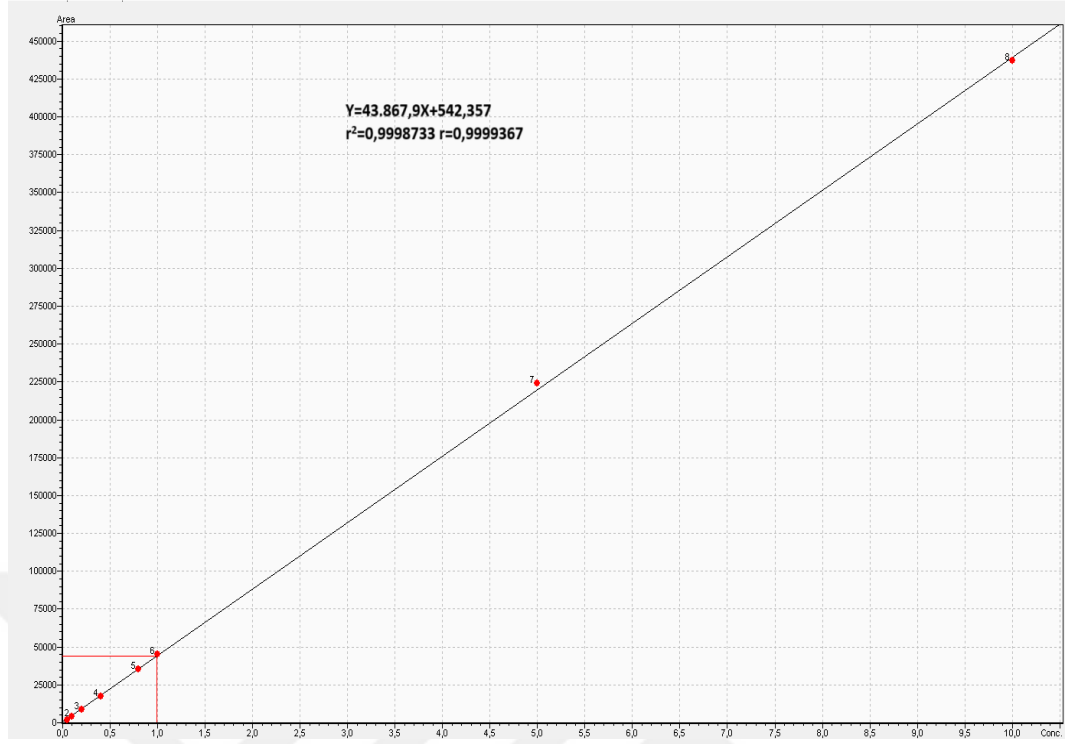
4.1.2 Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Analizlerde kullanılmak üzere referans standart maddelerden temin edilen çözeltiler kullanılarak, her biri 100 µg/mL derişiminde olacak şekilde karışık bir stok çözelti (mix standart) hazırlanmıştır. Bu ana stok çözeltiden sırasıyla 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80; 1,00; 5,00 ve 10,00 µg/mL olacak şekilde sekiz farklı ara stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözelti, 1 dakika süreyle vorteks cihazında karıştırılmış ve ardından 0,22 µm gözenek çapına sahip enjektör filtresinden süzülerek LC-MS/MS analizine uygun vial kaplarına aktarılmıştır.

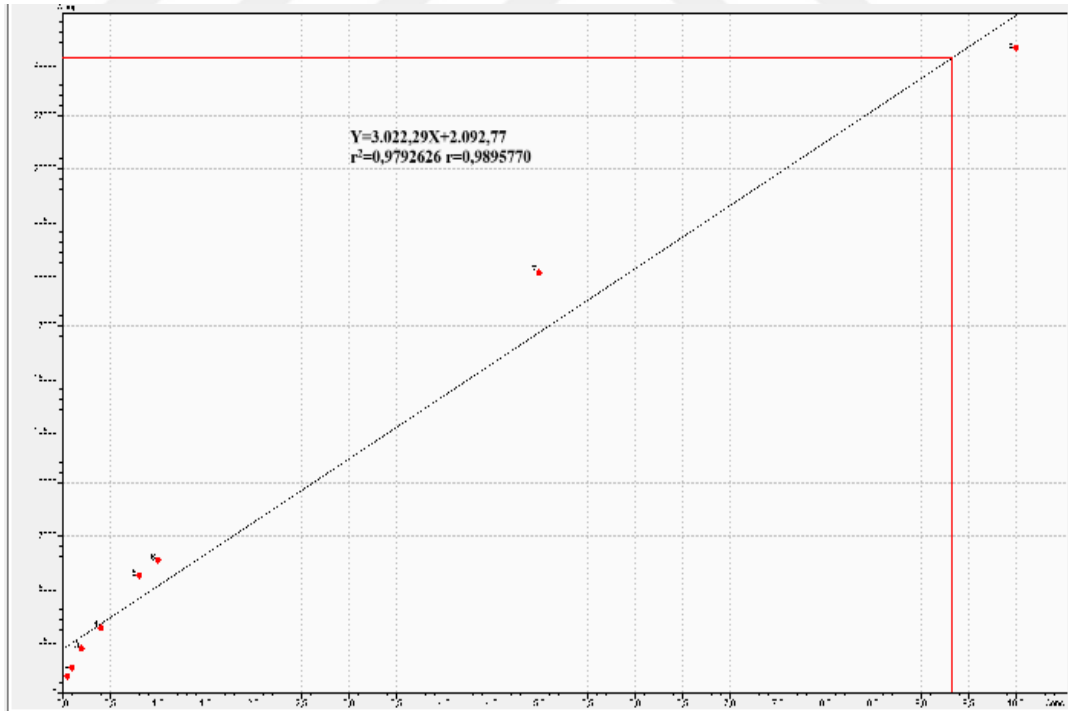
Kalibrasyon grafiğı oluşturulmadan önce, hazırlanan her bir ara stok çözeltiden 5,0 µL alınarak analiz için sekiz noktalı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon eğrisi, analitlerin doğrusal yanıt aralığını belirlemede ve kantitatif analizlerin temelini oluşturmada kullanılmıştır.

4.1.3 EURACHEM yöntemine göre LOD ve LOQ değerlerinin belirlenmesi

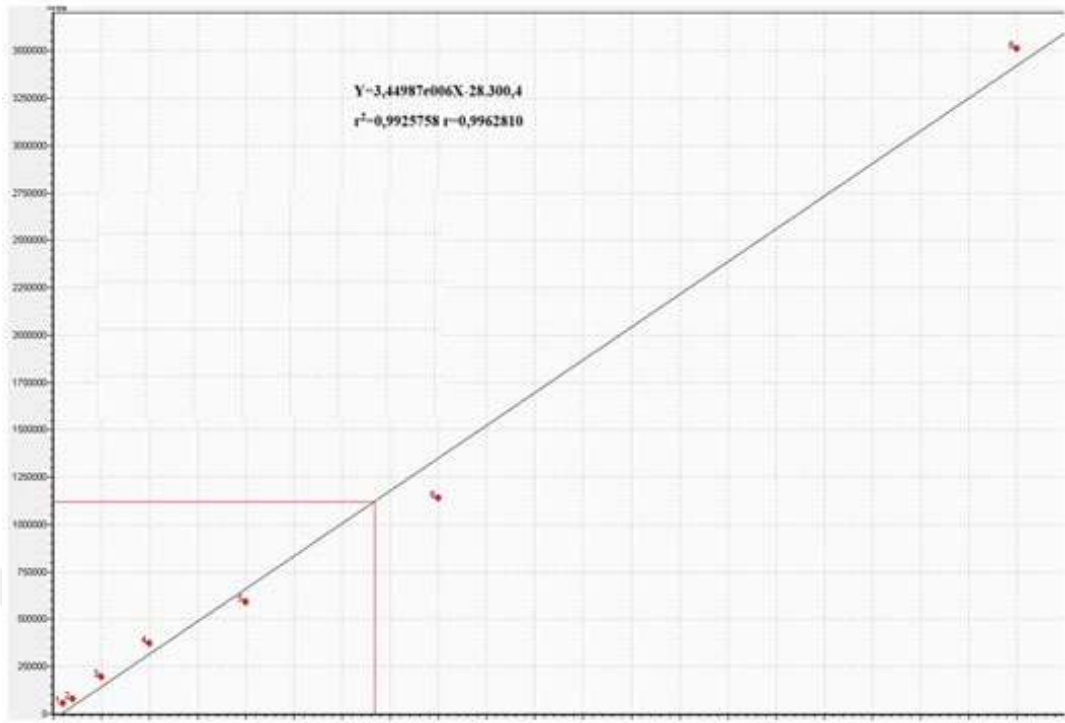
Şekil 4.1 – 4.8 arasında, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan örneklerin analiz sonuçları kullanılarak, EURACHEM kılavuzuna göre LOQ (Limit of Quantification) tayini gerçekleştirilmiştir. Bu grafiklerde, her bir derişim düzeyine karşılık gelen yüzde bağıl standart sapma (%RSD) değerleri yer almaktadır. Elde edilen bu grafikler doğrultusunda, yöntemin miktar tayini sınırı belirlenmiştir(Zazoğlu,2011).



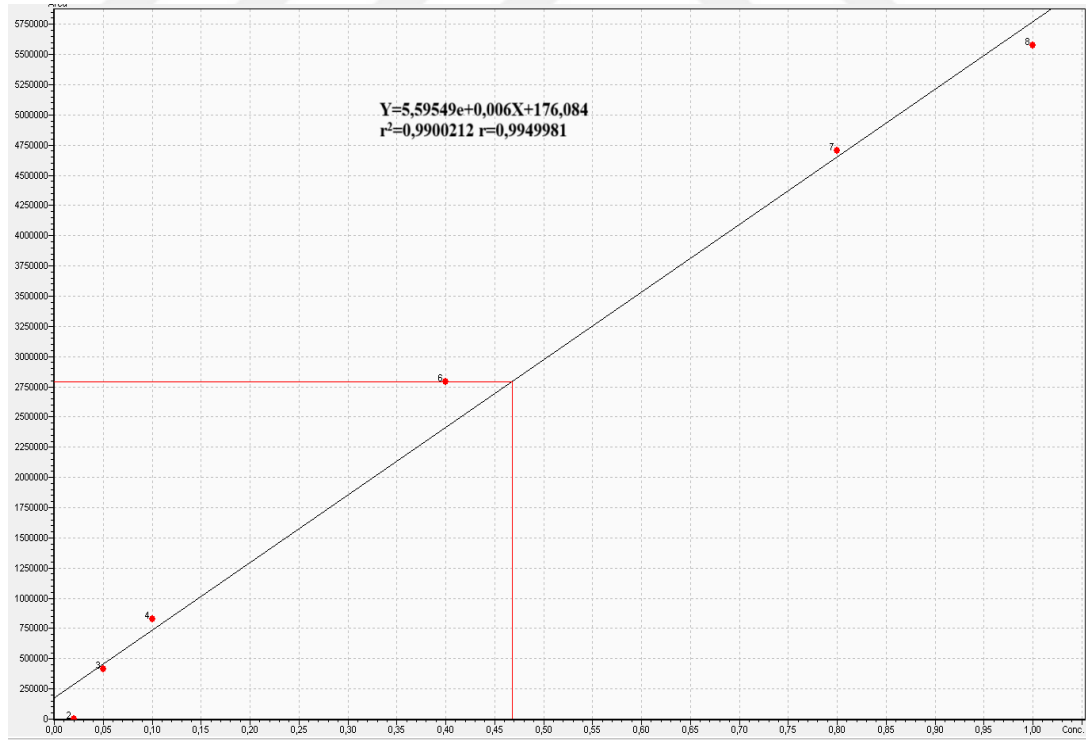
Şekil 4.9 0,05-10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında 2,4-DNT analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



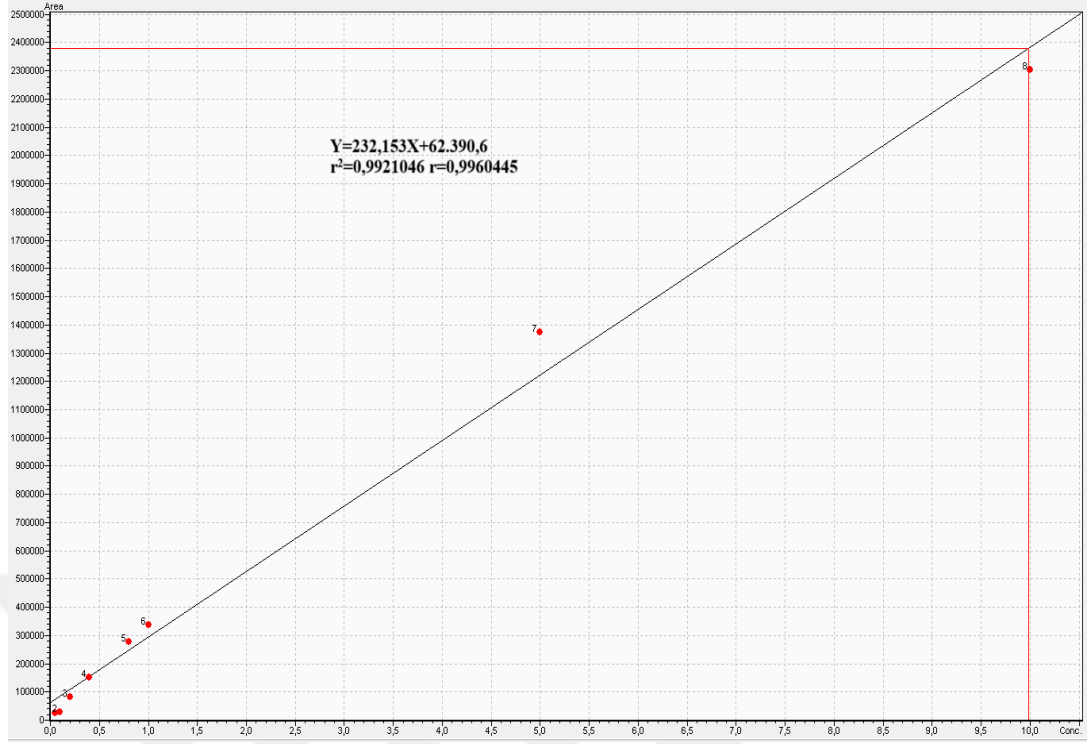
Şekil 4.10 0,05-10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında ETN analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



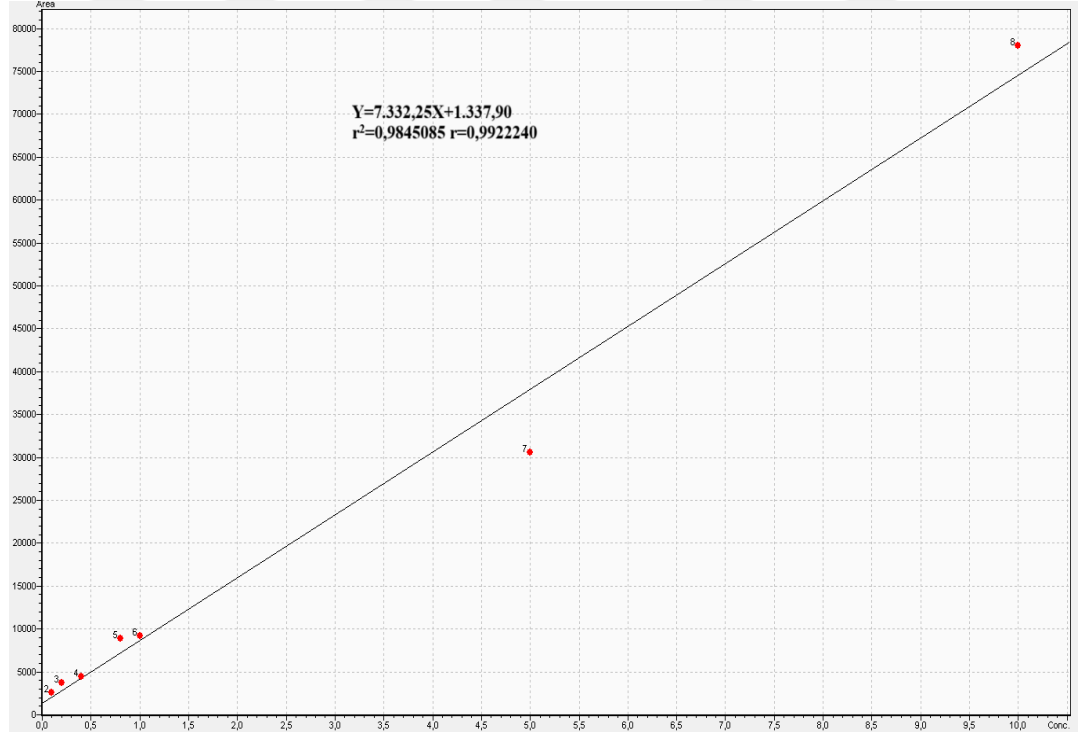
Şekil 4.11 0,05-10 µg.mL⁻¹ konsantrasyon aralığında PETN analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



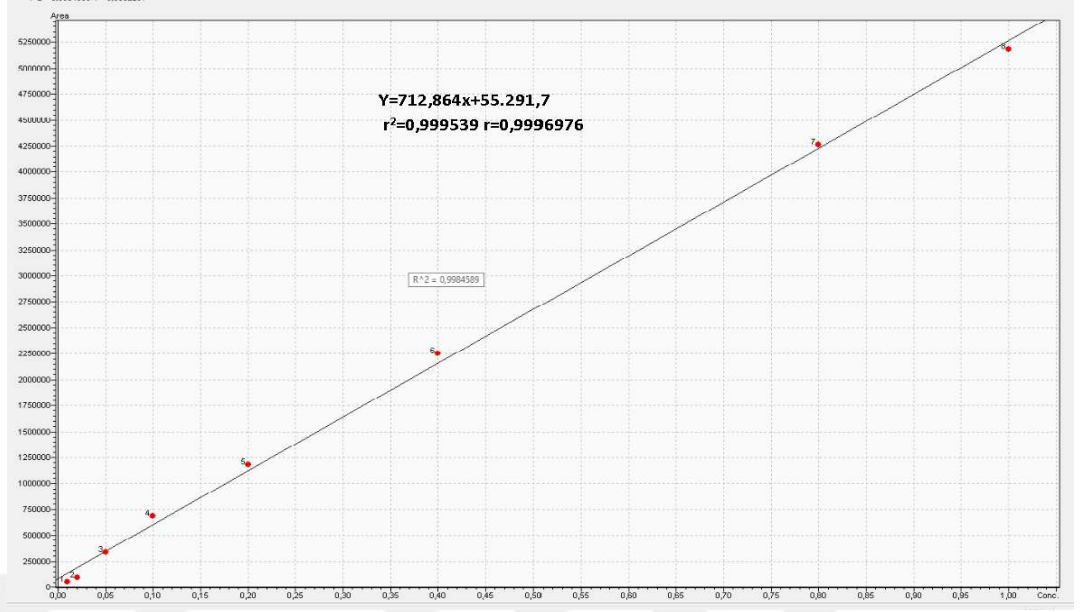
Şekil 4.12 0,05-10 µg.mL⁻¹ konsantrasyon aralığında Pikrik asit analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



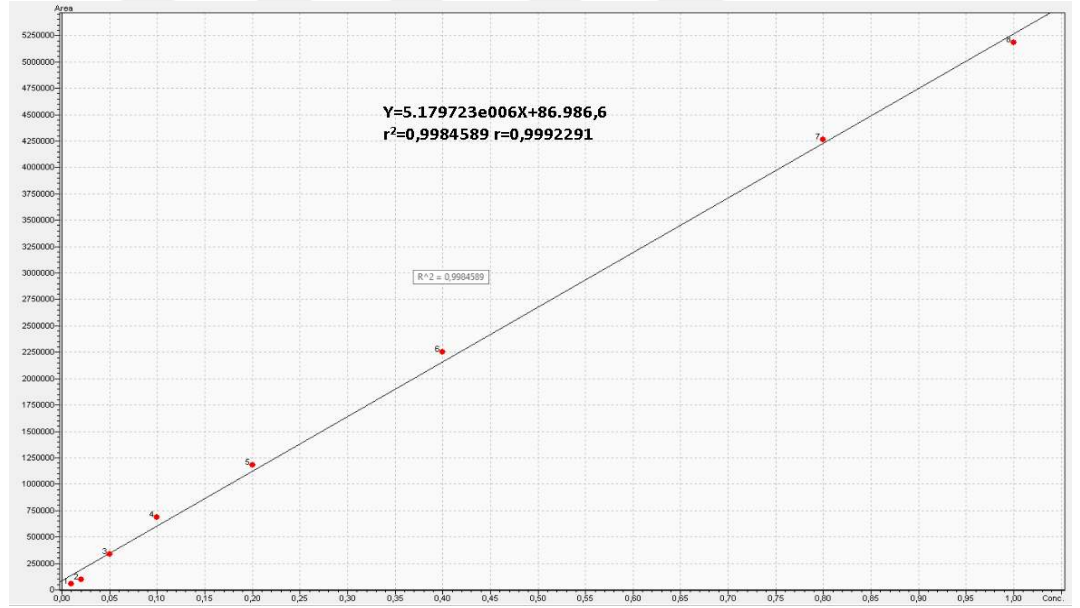
Şekil 4.13 0,05-10 µg.mL⁻¹ konsantrasyon aralığında RDX analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.14 0,05-10 µg.mL⁻¹ konsantrasyon aralığında TNT analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.15 0,05-10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında Tetril analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 4.16 0,05-10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ konsantrasyon aralığında HMX analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği

4.2 Yöntemin gerçek patlama örnekleri üzerinde denenmesi

Patlama sonrası olay yeri inceleme örneklerinin analizine uygun yöntem olup olmadığının tespiti amacıyla 2024-2025 yılları arasında laboratuvara incelenmek üzere gelen 4 adet toprak örneği üzerinden numune alınarak analiz yapılmıştır.

Her bir toprak örneği beher içerisinde 10,0 mL'yi tamamlayacak şekilde MeOH ilave edilerek karıştırıldıktan sonra enjektöre alınan çözelti 0,22 µm por çaplı enjektör filtresinden geçirilerek viallere alındı, cihaza verildi.

Tablo 4.2 Gerçek patlama numunelerinin içeriği

Toprak Örneği	PA	2,4- DNT	RDX	TNT	PETN	HMX	ETN	TETRİL
1	(neg)	(neg)	(neg)	(pos)	(neg)	(neg)	(neg)	(pos)
2	(pos)	(neg)	(pos)	(neg)	(pos)	(neg)	(neg)	(neg)
3	(neg)	(pos)	(pos)	(neg)	(neg)	(pos)	(neg)	(neg)
4	(neg)	(neg)	(neg)	(pos)	(pos)	(neg)	(neg)	(neg)

* 1,2,3,4 numarasıyla tanımlanan örneklerin gerçek patlamalar sonrası olay yerinden alınan örnekleri

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan patlayıcı maddelerden TNT, RDX, PETN, HMX, Tetril, Pikrik Asit (PA), 2,4-DNT ve ETN'in, eşzamanlı tayinine yönelik daha önce literatürde kapsamlı olarak ele alınmamış bir analiz yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem, olay yerinden elde edilen toprak numuneleri üzerinde uygulanarak test edilmiştir. Yöntem, yüksek duyarlılığa, tekrarlanabilirliğe sahip olup; aynı zamanda özgün, ekonomik, hızlı ve kullanımı kolay bir analiz prosedürü sunmaktadır.

Analizlerde LC-ESI-MS/MS sistemi kullanılmış, hem pozitif hem de negatif iyon modlarında çalışılmıştır. Her bir analit için öncül (Q1) ve ürün (Q3) iyonları optimize edilerek Multiple Reaction Monitoring (MRM) yöntemiyle tarama yapılmıştır. Aşağıda her bir bileşik için kullanılan iyon geçişleri ve parçalanma ürünleri özetlenmiştir:

2,4-DNT:

Öncül iyon: 180,7 m/z

Ürün iyonları: 135,0 m/z, 45,8 m/z

TNT:

Öncül iyon: 225,7 m/z

Ürün iyonları: 196,0 m/z, 45,9 m/z

Pikrik Asit (PA):

Öncül iyon: 227,7 m/z

Ürün iyonları: 198,1 m/z, 182,1 m/z, 62,9 m/z

ETN:

Öncül iyon: 289,9 m/z

Ürün iyonları: 62,1 m/z, 46,1 m/z

PETN:

Öncül iyon: 377,9 m/z

Ürün iyonları: 46,0 m/z, 62,1 m/z

TETRİL:

Öncül iyon: 240,9 m/z

Ürün iyonları: 181,0 m/z, 212,9 m/z

RDX:

Öncül iyon: 256,9 m/z

Ürün iyonları: 81,9 m/z, 46,2 m/z

HMX:

Öncül iyon: 330,9 m/z

Ürün iyonu: 46,0 m/z

Bu iyon geçişleri kullanılarak, ilgili patlayıcı maddelerin kütle spektrumları elde edilmiş ve MRM geçişleriyle tespitleri gerçekleştirilmiştir. Her bir analit için uygun iyonizasyon modu seçilmiş, çözünürlük, sinyal/gürültü oranı (S/N) ve kararlılık açısından en uygun parametreler optimize edilmiştir.

Bu kapsamlı analiz ile hem organik patlayıcıların tespiti hem de olay yeri analizlerinde uygulanabilirliği yüksek bir yöntem ortaya konmuştur. Geliştirilen yöntem, birden fazla patlayıcıyı eşzamanlı olarak belirleme kapasitesine sahip olması yönüyle literatürde benzerlerinden ayrılmaktadır.

Geçerli kılma prosedürü çerçevesinde yöntemin;

Spesifiklik

Seçicilik (yöntemin spesifikliği)

Doğrusallık,

Gözlem aralığı (LOD) ve tayin aralığı (LOQ) çalışmaları yapılmıştır.

Spesifikliğin değerlendirilmesi amacıyla, blank toprak matrisine ekstraksiyon amacıyla yalnızca metanol (MeOH) eklenerek elde edilen örneklerin LC kromatogramları incelenmiştir. TNT, HMX, PETN, RDX, Tettil, ETN, 2,4-DNT ve Pikrik asit bileşenlerine ait alıkonma zamanlarında, çözücünden veya matris kaynaklı herhangi bir girişim sinyali gözlemlenmemiştir.

5.1.1 LOQ ve LOD tayini

Bu sekiz bileşik için geliştirilen kromatografik ayırma yöntemi, her bir maddenin kolonda karakteristik alıkonma zamanına sahip olmasını sağlamıştır. Ayrıca, matris bileşenleri ile olası çakışmalar durumunda, kütle spektrometresinin birinci kütle

seçimi (Q1) ve ürün iyonlarının (Q3) parçalanma ürünleri üzerinden seçici olarak izlenmesi sayesinde girişim olasılığı en aza indirilmiştir. Bu durum, yöntemin hem özgün hem de seçici (spesifik) bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

2,4-DNT için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,035 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

PETN için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,040 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

HMX için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,050 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

Tetril için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,030 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

ETN için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,065 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

TNT için gerçek örneklerle analizler sonucu LOQ değerinin $0,036 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

RDX için gerçek örneklerinin analizleri sonucu LOQ değerinin $0,042 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

Pikrik Asit için gerçek örneklerinin analizleri sonucu LOQ değerinin $0,028 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

5.1.2 Yöntemin LOQ ve LOD değerlerinin belirlenmesi

Geliştirilen analitik yöntemin duyarlılığını belirlemek amacıyla, örnek hazırlama ve enstrümantel analiz adımlarını içeren genel süreç boyunca saptanabilirlik sınırı (LOD) ve miktar tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. LOD değerinin hesaplanmasında, analiti çok düşük düzeyde içeren örnekler

hazırlanmış ve bu örneklerin en az on tekrarlı analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sinyal değerlerinin standart sapmaları hesaplanmış ve aşağıdaki formül yardımıyla LOD değeri elde edilmiştir.

$$LOD = 3.3 \times (SD / \text{slope})$$

SD: Standart sapma

Slope: Eğim

LOQ tayini ise $LOQ = 10 \times (SD / \text{slope})$ formülü ile EURACHEM kılavuzuna uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyon seviyelerinde analiz edilen standart çözeltilerin her biri için %RSD (görelî standart sapma) hesaplanmış; ardından bu değerler, karşılık geldikleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten, %RSD değeri %15 olan noktaya karşılık gelen konsantrasyon LOQ değeri olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.1 Patlayıcı maddeler için LOD ve LOQ değerleri

Analit	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
2,4-DNT	0,010	0,035
TNT	0,012	0,040
PİKRİK ASİT	0,015	0,050
TETRİL	0,009	0,030
ETN	0,020	0,065
RDX	0,011	0,036
HMX	0,013	0,042
PETN	0,008	0,028

Bu çalışmada, organik patlayıcı maddelerin toprak örneklerinden tayini amacıyla metanol (MeOH) ile ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Seçilen bu ekstraksiyon yöntemi, işlemin kısa sürede tamamlanabilmesi ve çok sayıda patlayıcı bileşiğin aynı anda tayinine olanak tanınması nedeniyle, rutin patlayıcı taramalarında uygulanabilir bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.

LC-ESI-MS/MS cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde, TNT, HMX, PETN, RDX, Tetril, ETN ve 2,4-DNT bileşikleri analitik kolondan başarıyla elüe edilmiş ve her biri için karakteristik sinyaller gözlenmiştir. Geliştirilen yöntemle elde edilen toplam analiz süresi yaklaşık 9 dakika olup, hızlı analiz süresiyle operatif çalışmalarda önemli bir avantaj sunmaktadır.

Yöntemin duyarlılığı, belirlenen LOD ve LOQ değerleri ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen yöntemin oldukça düşük konsantrasyonlardaki TNT, RDX, HMX, PETN, Tetrit, 2,4-DNT ve ETN bileşiklerinin tayinine olanak sağladığını göstermektedir. Bu çalışmada LOQ hesaplaması için, yalnızca sinyal/gürültü oranını (S/N) temel alan klasik yöntemler yerine, EURACHEM kılavuzuna dayanan yaklaşım benimsenmiştir. EURACHEM yöntemi, analitik ölçümlerde yalnızca sinyal seviyesini değil, aynı zamanda ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğini de dikkate alarak daha güvenilir bir LOQ değeri sunmaktadır. Bu bağlamda, kullanılan metodoloji çalışmanın güvenilirliğini artıran önemli bir unsurdur.

5.2 Öneriler

Geliştirilen bu analitik yöntemin; terör saldırıları, ateşli silahların kullanıldığı olaylar ve askeri operasyonlar gibi kriminal ve askeri uygulamalarda, emniyet ve güvenlik güçlerimize pratik ve güvenilir bir analiz alternatifi sunması hedeflenmektedir. Ayrıca, bu çalışmada analiz edilen sekiz patlayıcı maddenin tamamını eş zamanlı olarak tespit edebilen mevcut literatürde sınırlı sayıda yöntem bulunmakta olup, bu yönüyle de geliştirilen metodun bilimsel katkısı önem arz etmektedir.

Literatüre bakıldığında; daha önce eş zamanlı TNT, Tetrit, RDX, ETN, HMX, PETN, 2,4-DNT ve Pikrik asit bileşikleri için LC-ESI-MS/MS ile analizi gerçekleştirilen, toprak matriksinde uygulanabilen, ekonomik, hızlı, özgün, yüksek duyarlılığa ve tekrarlanabilirliğe sahip bir yöntem bulunmamaktadır. Sonuç olarak bu tez çalışması ile hedeflenen analitik yöntem başarıyla geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Agraval (2010). P., J., High Energy Material, Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany ISBN: 978-3-527-32610-5.
- Akhavan (2004). J., The Chemistry Of Explosives, 2nd ed., The Royal Society Of Chemistry ISBN: 0-85404-640-2, 23.
- Army, Organic explosives and related compounds: Environmental and health considerations. (1989). Washington, DC: U.S. Army Corps of Engineers. Document no. AD A210554.
- Badgular, D. (2008). M. ve ark., Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview. Journal of Hazardous Materials 151.2-3: 289-305.
- Becker, N. (1995). M., Fate of selected high explosives in the environment: A literature review. Los Alamos National Laboratory Report LA-UR-95-1018.
- Bell, S. (2009). C., Gayton-Ely, M., Nida, C. M., Bioassays for bomb-makers: proof of concept, Analytical and Bioanalytical Chemistry 395.2: 401-409.
- Chang, K. (2013). H. ve ark., Gunshot residue analysis and its evidential values: a review, Australian Journal of Forensic Sciences 45.1: 3-23.
- Chang, K. (2015). H., Yew, C. H., Abdullah, A. F. L., Study of the Behaviors of Gunshot Residues from Spent Cartridges by Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatographic Techniques. Journal of Forensic Sciences 60.4: 869-877.
- Cook, J. (2001). R., The Chemistry And Characteristics Of Explosive Materials, Vantage Press, Inc., New York.
- Cooper (1996). P.W., Explosives Engineering, Wiley-Vch, New York ISBN:0-471-18636-8.
- Crockett (1998). A., B. ve ark., Overview of On-Site Analytical Methods for Explosives in Soil, Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH.
- DeTata (2013). D., Collins, P., McKinley, A., A fast liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QToF-MS) method for the identification of organic explosives and propellants, Forensic Science International 233(1), 63-74.
- Evans, C. (2002). S. ve ark., A rapid and efficient mass spectrometric method for the analysis of explosives. Rapid Communications in Mass Spectrometry 16.19: 1883-1891.

- Gaurav, D., Malik, A. (2007). K., Rai, P. K., High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 37.4: 227-268.
- Harper, C., Liados, F. (1995). Toxicological Profile for Tetryl, U.S. Department of Health and Human Services.
- Holmgren (2005). E., Carlsson, H., Goede, P., Crescenzi, C., Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1099(1), 127-135.
- Holleman, J. (1983). W., Ross, R. H., Carroll, J. W., Problem Definition Study on the Health Effects of Diethyleneglycol Dinitrate, Triethyleneglycol Dinitrate, and Trimethylolethane Trinitrate and Their Respective Combustion Products. Oak Ridge National Lab TN.
- Jiang (2010). G., Simultaneous UHPLC—MS Analyses of Explosive Compounds, LC GC North America.
- Kubota (2001). N., Propellants And Explosives, 2nd ed., Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim.
- Ledgard, J. (2007). The Preparatory Manual of Explosives, Seattle, Washington.
- Major, M. (1997). A. ve ark., Evidence for the Chemical Reduction and Binding of TNT during the Composting of Contaminated Soils. US Army Center for Health Promotion and Preventive Medicine Toxicology Study 87-3012: 95.
- Makinen, M., Nousiainen, M., Sillanpa, M. (2011). Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: A review. *Mass Spectrometry Reviews* 30,5: 940-973.
- McClellan, J. (2008). Evidence-Based Practice in Criminal Investigations. *Journal of Applied Security Research* 3(1): 37-56.
- Meyer (2007). R., Köhler, J., Homburg, A., Explosives, 6th ed., Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim.
- Mingos, P.M. (2007). Structure And Bonding, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Perret, D. ve ark. (2008). LC-MS-MS determination of stabilizers and explosives residues in hand-swabs. *Chromatographia* 68.7-8: 517-524.
- Primer, A. (2004). Food Safety-Applications in Mass Spectrometry. Agilent Technologies, USA.

- Sarazin (2010). C. ve ark., Capillary and microchip electrophoretic analyses of explosives and their residues, *Separation & Purification Reviews* 39.1-2: 63-94.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. (1999). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Song-Im, N., Benson, S., Lennard, C. (2012). Evaluation of different sampling media for their potential use as a combined swab for the collection of both organic and inorganic explosive residues. *Forensic Science International* 222.1-3: 102-110.
- Tenney, L. (1953). D., *The Chemistry of Powder and Explosives*. Wiley.
- Thomas, J. (2013). L., Lincoln, D., McCord, B. R., Separation and detection of smokeless powder additives by ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry (UPLC/MS/MS), *Journal of Forensic Sciences* 58(3), 609-615.
- Thurman, T.J. (2006). *Practical Bomb Scene Investigation*, Taylor & Francis Group.
- Tong, Y., ve ark. (2001). Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. *Analyst* 126(4): 480-484.
- Vuono (1990). E., Sikora, F., *Military Explosive*, Department of the Army Technical Manual, Washington.
- Yinon (2004). J., *Nitroaromatic Explosives and Their Degradation Products*, CRC Press, Boca Raton.
- Yinon, J. (2007). *Detection of Explosives by Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam.
- Yinon (1983). J., *Forensic and Environmental Detection Of Explosives*, John Wiley And Sons.
- Zazoğlu (2011). S., *İmmünolojik analiz (CEDIA) pozitif sonuçlarının LC/MS/MS yöntemi ile teyidi ve yöntemin validasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

GÜNDOĞAN, Özcan

Web sayfası

<https://orcid.org/0009-0004-5563-1296>

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi	2025
Lisans	İnönü Üniversitesi	2005
Lise	Karacabey Lisesi	2000

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2009-Halen	EGM/Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü	Kimyasal İnceleme Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Özel İlgiler

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Özcan GÜNDOĞAN
Öğrenci No	23803017
Ana Bilim Dalı	Analitik Kimya
Program Türü	Proje ☐ Yüksek Lisans ☒ Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Doç. Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ
Tez Başlığı	Organik Patlayıcı Maddelerin Analizine İlişkin Lc-Ms/Ms Tekniği İle Metot Geliştirilmesi Ve Validasyonu
RAPOR BİLGİLERİ	
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası
Sayfa Sayısı	71
Raporlama Tarihi	28.11.2025
Benzerlik Oranı (%)	% 21

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 71 sayfalık kısmına ilişkin, 28/11/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 21 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
☐ Kaynaklar hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☒ Diğer (Herşey dahil)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrenci: Özcan GÜNDOĞAN

Tarih: 17.12.2025

İmza:

Danışman: Doç.Dr. Mustafa Abdullah YILMAZ

İmza:

Tarih: 17.12.2025

Ana Bilim Dalı Başkanı: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

İmza:

Tarih: 17.12.2025