

**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ**

**DANIŞMAN
Prof.Dr. Salih CENGİZ**

**Topraktan Nitramin, Nitroaromatik ve Nitrat Ester Grubu
Patlayıcıların LC-MS/MS İle Tayini**

**FEN BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Harun ŞENER

İSTANBUL 2013

Istanbul, 30 Temmuz 2013

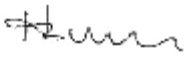
**İ.Ü.ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞINA**

Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin 36.maddesi uyarınca Enstitünüz Fen Bilimleri Anabilim Dalı'nın yüksek lisans öğrencisi Harun ŞENER'in,

"Topraktan Nitramin, Nitroaromatik ve Nitrat Ester Grubu Patlayıcıların LC-MS/MS ile Tayini"

Adlı tezi jürimizce tetkik edilmiş ve kendisine tez savunması yaptırılmıştır.

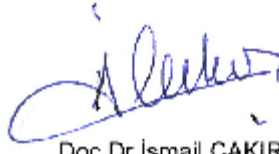
Yukarıda adı geçen tezin ve tez savunmasının kabul edilmesine oy birliğiyle ile karar verilmiştir.


Prof.Dr.H.Bülent ÜNER
Jüri Başkanı


Prof.Dr.Salih CENGİZ
Danışmanı


Prof.Dr.Münevver AÇIKKOL
Üye


Prof.Dr.Gürsel ÇETİN
Üye


Doç.Dr.İsmail ÇAKIR
Üye

Bu tez çalışması **GP-10-11052006** sayılı proje ve İstanbul Üniversitesi **Bilimsel Proje Araştırmaları Birimi** tarafından **23703** nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza
Harun ŞENER
....../....../2013

TEŞEKKÜR

Akademik hayata atıldığım ilk günden beri tanıdığı imkânlardan dolayı, yapmış olduğum çalışmalarda engin bilgisi ve tecrübesiyle seçtiğim bu yolda bana her konuda ışık tutan değerli hocam, tez danışmanım İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Salih CENGİZ'e,

Tez çalışmamı Adli Tıp Enstitüsü Laboratuvarında yapmama ve rahat çalışmama olanak sağlayan İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Müdürü Sayın İmdat ELMAS'a,

Bilimsel desteği ve teşviği için sevgili hocam İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Tıp Bilimleri Ana Bilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Vecdet ÖZ'e,

Tez çalışmamı yaparken her türlü yardımı esirgemeyen Dr. Ecz. Beril ANILANMERT'e

Çalışmam sırasında verdiği desteklerden dolayı Gül Fidan YENEL AVCI'ya

TNT, RDX, PETN, TETRİL patlayıcı maddelerini hiçbir karşılık beklemeden karşılayan Makine Kimya Endüstrisi Kurumuna ve değerli çalışanlarına,

Tüm hayatım boyunca vermiş oldukları maddi ve manevi destekle bu aşamaya gelmemde büyük emekleri olan Aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
1 GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2 GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Patlayıcı Maddeler, Tarihçesi ve Terörizm	4
2.1.1 Terörizm	5
2.2 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1 Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar	6
2.2.2 Patlama Özelliklerine (Performans ve Kullanım alanı) göre patlayıcılar	8
2.3 Tez Çalışmamızda Analizini Yaptığımız Patlayıcı Maddeler	13
2.3.1 TMETN	13
2.3.2 TETRİL	13
2.3.3 RDX	14
2.3.4 HMX.....	16
2.3.5 TNT	17
2.3.6 PETN.....	18
2.3.7 Pikrik Asit (PA).....	19
2.3.8 2,6-DNT (2,6 Dinitrotoluene)	20
2.4 Patlayıcı Maddelerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler	24
2.4.1 LC/MS/MS	24
2.5 Geçerli Kılma	29
2.5.1 Yöntem Geçerli Kılma	29
2.6 Geçerli Kılma Parametrelerinin Belirlenmesi	30
2.7 Yöntem Geçerli Kılma Parametreleri	31
2.7.1 Kesinlik (Precision)	31
2.7.2 Doğruluk (Accuracy), Geri Kazanım	32

2.7.3	Tayin Limiti (Limit of detection, LOD).....	32
2.7.4	Ölçüm Limiti (Limit of quantitation, LOQ).....	33
2.7.5	Seçicilik / Spesifik olma (Selectivity / Specificity)	33
2.7.6	Doğrusallık ve Ölçüm Aralığı (Linearity / Range)	34
3	GEREÇ VE YÖNTEM	35
3.1	Kullanılan Cihazlar.....	35
3.2	Kullanılan Malzemeler	36
3.3	Yöntem	37
3.3.1	Numune Hazırlanması.....	37
3.3.2	Yöntemin LC-MS/MS'e Uyarlanması	38
3.4	Cihazla İlgili Ölçüm Parametreleri.....	38
3.4.1	LC parametreleri	38
3.4.2	MS/MS Parametreleri.....	39
4	BULGULAR	41
4.1	Geçerli Kılma Parametrelerinin Uygulanması	41
4.1.1	Seçicilik / Spesifiklik	41
4.2	Kalibrasyon Eğrisi, Doğrusallık, LOQ ve LOD Değerleri	53
4.2.1	Ekstraksiyon Öncesi Katım Yapılarak Hazırlanmış Toprak Örneklerinin Analizinden Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği, Doğrusallık, LOQ ve LOD Değerleri .	53
4.3	Geri Kazanım (Recovery).....	69
5	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
6	ÖZET.....	78
7	KAYNAKLAR.....	82
8	ÖZGEÇMİŞ.....	87

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2-1 Nitrolama Reaksiyonuna göre Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	7
Şekil 2-2 Askeri amaçlı kullanılan patlayıcı madde karışımları ve bileşenleri.....	10
Şekil 2-3 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	12
Şekil 2-4 TMETN'in kimyasal yapısı	13
Şekil 2-5 TETRİL'in kimyasal yapısı	14
Şekil 2-6 RDX'in kimyasal yapısı	16
Şekil 2-7 HMX'in kimyasal yapısı	17
Şekil 2-8 TNT'in kimyasal yapısı	18
Şekil 2-9 PETN'in kimyasal yapısı	19
Şekil 2-10 Pikrik asidin kimyasal yapısı	20
Şekil 2-11 2,6-DNT'nin kimyasal yapısı	20
Şekil 2-12 Analizini yaptığımız Patlayıcı maddelerin genel özellikleri.....	23
Şekil 2-13 APCI iyon kaynağı	26
Şekil 2-14 MS/MS sisteminin bölümleri.....	29
Şekil 4-1 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki TNT piki.....	41
Şekil 4-2 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki RDX piki.....	42
Şekil 4-3 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki pikrik asit piki	43

Şekil 4-4 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki HMX piki.....	44
Şekil 4-5 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki 2,6-DNT piki	45
Şekil 4-6 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki PETN piki.....	46
Şekil 4-7 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki TMETN piki.....	47
Şekil 4-8 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki TETRİL piki.....	49
Şekil 4-9 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltideki Fenitoin piki	49
Şekil 4-10 Cihazın MRM modu kullanılarak analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin tüm kanallardaki kromatogramı.....	50
Şekil 4-11 Asetonitril çözücüsünün, TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin izlendiği kanallardaki kromatogramı.	50
Şekil 4-12 Yöntemin seçiciliğini gösteren TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin kromatogramlarının karşılaştırılması.....	52

Şekil 4-13 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)	53
Şekil 4-14 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 58,00 ngg ⁻¹)(n≥6)	54
Şekil 4-15 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6).....	55
Şekil 4-16 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 241,50 ngg ⁻¹)(n≥6).....	56
Şekil 4-17 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)	57
Şekil 4-18 2,50, 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 13,20 ngg ⁻¹)(n≥6)	58
Şekil 4-19 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği (n≥6).	59
Şekil 4-20 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 22,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	60
Şekil 4-21 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)	60

Şekil 4-22 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 100,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	62
Şekil 4-23 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğı.(n≥6).....	63
Şekil 4-24 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 114,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	64
Şekil 4-25 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğı.(n≥6).....	65
Şekil 4-26 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 97,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	66
Şekil 4-27 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğı.(n≥6).....	67
Şekil 4-28 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 190,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	68

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3-1 Cihazın Gradient Programı	39
Tablo 3-2 MS/MS Parametreleri	39
Tablo 3-3 Cihazın MRM Tablosu.....	40
Tablo 4-1 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6).....	53
Tablo 4-2 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 58,00 ngg ⁻¹)(n≥6)	54
Tablo 4-3 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6).....	55
Tablo 4-4 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 241,50 ngg ⁻¹)(n≥6).....	56
Tablo 4-5 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6).....	57
Tablo 4-6 2,50, 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ=13,20 ngg ⁻¹)(n≥6)	58
Tablo 4-7 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler (n≥6).....	59
Tablo 4-8 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 22,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	60
Tablo 4-9 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)	61
Tablo 4-10 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 100,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	62

Tablo 4-11 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)	63
Tablo 4-12 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 114,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	64
Tablo 4-13 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6).....	65
Tablo 4-14 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 97,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	66
Tablo 4-15 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6).....	67
Tablo 4-16 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg ⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 190,00 ngg ⁻¹)(n≥6).....	68
Tablo 4-17 Patlayıcı maddelerin LOD ve LOQ değerleri	69
Tablo 4-18 250,00, 500,00, 1000,00 ngg ⁻¹ pikrik asit derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)	69
Tablo 4-19 250,00, 500,00, 1000,00 ngg ⁻¹ TNT derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)	69
Tablo 4-20 250,00, 500,00, 1000,00 ngg ⁻¹ RDX derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)	70
Tablo 4-21 250,00, 500,00, 1000,00 ngg ⁻¹ HMX derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)	70
Tablo 4-22 250,00, 500,00, 1000,00 ngg ⁻¹ 2,6-DNT derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)	70

Tablo 4-23 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir) 71

Tablo 4-24 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ PETN derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir) 71

Tablo 4-25 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ TMETN derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir).....71

KISALTMALAR

- ESK** :Ekstraksiyon sonrası katım
- EÖK** : Ekstraksiyon öncesi katım
- LOD** : Gözlem limiti (Limit of Detection)
- LOQ** : Tayin limiti (Limit of Quantification)
- MRM** : Çoklu Reaksiyon İzleme (Multiple Reaction Monitoring)
- RSD**:Bağıl Standart Sapma
- MS**:Kütle Spektrometrisi
- APCI**:Atmosfer basıncında kimyasal iyonlaştırma
- ESI**:Elektrosprey iyonlaştırma
- GC**:Gaz kromatografisi (Gas chromatography)
- TNT**: Trinitrotoluen
- RDX** :Siklotrimetilentrinitramin
- HMX**:Siklotetrametilentetranitramin
- TETRYL**: 2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin
- PETN**: Pentaeritritol tetranitrat
- TMETN**: Trimethylolethane trinitrate
- 2,6-DNT**: 2,6-Dinitrotoluene
- PA**: Pikrik Asit
- MIX**:Patlayıcı standartlarını belli miktarlarda içeren karışım çözelti
- LC-MS/MS**: Sıvı kromatografi ardışık kütle spektrometresi (high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry)
- OB**: Oksijen Yoğunluğu
- HOF**: Oluşum Sıcaklığı (Heat of Formation)
- HOD**: Patlama Sıcaklığı (Heat of Detonation)
- VD**: Patlama Hızı (Detonation Velocity)
- loqKp**: Toprak-su dağılma katsayısı
- loqKow**: Oktanol-su dağılma katsayısı
- Nm**: Newton metre
- Cm**: Coulomb metre

1 GİRİŞ VE AMAÇ

Askeri amaçlı kullanılmaya başlanılan patlayıcı maddeler günümüzde madencilik ve inşaat gibi meşru amaçlı olarak kullanılmakla birlikte terör olaylarında da kullanılmaktadır.

Günümüzde terör olaylarında patlayıcı maddelerin kullanımının artması sonucu patlama sonrası kalıntılarının ve çevrede bulunan toprak, bitki gibi kompleks matrislerde eser düzeyde patlayıcı analizi ile patlayıcı maddenin cinsinin belirlenmesi yürütülecek soruşturma için büyük önem arz etmektedir. Patlayıcı maddenin tespiti için kullanılan yöntem kesin sonuçlar vermelidir. Adli örneklerin kendine özgü özelliklerinden dolayı, sahip olunan metodlar bütün maddelerin tespit edilmesinde kullanılamaz. Dolayısıyla yeni yöntemlerin bulunması gerekmektedir. Patlama olayları sonucu elde edilen adli örneklerde patlayıcı maddeler çoğunlukla eser miktarda olduğundan dolayı maddenin varlığını tespit etmek ve kimliklendirmek için hassas bir yöntem kullanılmalıdır. Bu amaçla çalışmada, topraktan patlayıcı maddenin tespiti için kullanılan en hassas yöntemlerinden biri olan LC-MS/MS cihazında APCI iyonizasyon sistemi kullanılarak yöntem geliştirildi.

Literatürde bu çalışmadaki maddelerin bir arada tayinine ilişkin bir çalışma yer almamaktadır.

Uçucu olmayan veya ısı olarak kararsız olan organik bileşiklerin tanımlanmasında yüksek hassasiyet gerektirdiği zaman sıvı kromatografi (LC) yöntemi kullanışlıdır. Patlama artıklarından ve çevresel örneklerden çok düşük seviyelerdeki örnekleri tespit etmek amacıyla duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olan kütle spektrometrisi (MS), sıvı kromatografi ile birlikte kullanıldığında etkili ve güçlü bir yöntem olmaktadır. MS/MS sistemi kullanıldığında ise yanlış pozitif tespitler yok edilmekte ve tek iyonlar aynı anda tespit edilebilmektedir.

Tez çalışmamızda analizini yaptığımız patlayıcı maddelerin kullanımı büyük oranda artış göstermektedir. Patlama olaylarında patlamayı sağlamak için tetikleyici olarak veya patlamanın etkisini arttırmak amacıyla birden fazla patlayıcı madde kullanılmaktadır.

Literatürde çalışmamıza konu olan patlayıcı maddelerin LC/MS-MS cihazı ile eşzamanlı analizine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır.

Literatürde daha önce eşzamanlı tayinleri gerçekleştirilmemiş olan TNT, RDX, HMX, PETN, TETRİL, PİKRIK ASİT, TMETN, 2,6-DNT patlayıcı maddelerinin toprakda bir arada tayini için uygun bir ekstraksiyon yöntemi kullanılarak maddelerin yanyana tayininin yapılması ve kolay, geri kazanımı yüksek, tekrarlanabilir bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Patlayıcı türüne bağlı olarak Elektrosprey İyonlaştırma (ESI) ve Atmosferik Basıncılı Kimyasal İyonlaştırma (APCI) yöntemleri kullanılmaktadır[1].

Holmgren ve arkadaşları [2], LC-APCI/MS kullanarak Hypercarb kolonu ile TNT ve izomerlerini, RDX, HMX, HNS, PETN maddelerini tespit etmiş ve 5,0 - 412,0 ng/mL arasında değişen enstrümantal tayin sınırlarına ulaşmıştır.% 100 e yakın geri kazanım elde etmişlerdir.

Tachon ve arkadaşları [3], NG, PETN, RDX, HMX, TETRİL, TNT ve izomerlerini analiz etmek için yeni bir LC-MS yöntemi geliştirmiştir. Ayırma porlu grafitik karbon kolonla gerçekleştirilmiş, mobil faza amonyum format eklenerek katım ürünü oluşturulmuştur. Örnekler motor yağı matrisinden çekitlenmiştir. Yöntemde ekstraksiyon süresi 1 gece olarak belirtilmiştir. APCI ve ESI arayüzlerinin hassaslığı karşılaştırılmış ve LC-APCI/MS de 40-160 ng/mL arası LOD ve EURACHEM yöntemi kullanarak 110-3180 ng/mL arası LOQ değerlerini elde etmişlerdir.

Borton ve Olson [4], LC-APCI-MS/MS cihazı ile yaklaşık 18 dakika süren analizde mobil fazda 0.5mM amonyum kullanılarak HMX, RDX, TETRİL, PETN, 2,6-DNT’inde aralarında bulunduğu 12 patlayıcı madde analiz edilmiştir. Çalışmada suda analiz için katı faz ekstraksiyonu, topraktan ekstraksiyonda 6⁰C’de 18 saat asetonitrilde sonikasyon yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanım 5,00-200,00 ng/kg arasında olup, LOQ değerleri ise 17,50-700,00 ng/kg arasındadır. Örneklerin hepsinden %80 - 120 aralığında geri kazanımlar elde edilmiştir.

Guifeng ve ark. [6], topraktan TNT, 2,6-DNT, HMTD, HMX, RDX, EGDN, DEGDN, TETRİL, TMETN, PETN, TATP, NG maddelerinin aralarında bulunduğu 17 madde UPLC-APCI-MS cihazı ile mobil fazda 1mM amonyum format ve metanol kullanılarak tespit edilmiştir. 2 g toprak örneği 5 ml asetonitril ilavesinden sonra 15 dk ultrasonik su banyosunda

tutulmuş, süzüntüden 3,5 ml uçurularak 200,00 µL asetonitrilde çözünmüş ve analizlenmiştir. LOD değerleri 3,00-1136,00 ng/mL, LOQ değerleri ise 1,00-341,00 ng/mL arasındadır.

Kinghorn ve ark. [8] LC-MSD TOF cihazı ile, metanol-su mobil fazında HMTD, RDX, HMX, TATB, EGDN, TETRİL, NA, TNT, PETN, 2,6-DNT’inde aralarında bulunduğu 22 patlayıcı madde 24 dakikalık analiz sonucu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı RDX, HMX, TETRİL, TMETN, TNT, PETN, PİKİRİK ASİT, 2,6-DNT isimli patlayıcı maddelerin analizi için LC-APCI-MS/MS (Liquid chromatography - Atmospheric pressure chemical ionization - Mass spectrometry and tandem Mass spectrometry) cihazı ile yöntem geliştirmektir. Literatürde bu maddelerin LC-MS/MS ile tayinine ilişkin hem örnek hazırlama ve analiz işlemlerinin hemde çoklu reaksiyon izleme (MRM) moduna ilişkin moleküle spesifik birincil ve ikincil iyonun verildiği tatminkar bir yöntem bulunmamaktadır.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Patlayıcı Maddeler, Tarihçesi ve Terörizm

Patlayıcı madde;

- Isı, sarsıntı, sürtünme, tutuşturma gibi dış etkilere maruz kaldığında kendinden ilerlemeli reaksiyon sonucu bozunan, oluşan ısı ve gaz sonucu çok yüksek basınç meydana getirebilen maddelerdir [9].
- Uygun şekilde tetiklendiğinde kendinden ilerlemeli ekzotermik ayrışma sonucu büyük miktarda sıcaklık ve basınç meydana getiren maddedir. Oluşan enerji 3000 °C – 5000°C arasında olup, meydana gelen gaz miktarı ilk hacminden 12000-15000 kat daha fazladır. Tüm bu olay birkaç mikrosaniye içerisinde gerçekleşmektedir [10].

Patlayıcı maddelerin en eskisi olan kara barutu çinliler, itici güç olarak ve havai fişek olarak kullanmışlardır. Karabarut savaşta devrim yaratmıştır ve dünya üzerindeki yaşam şekillerinin genel gelişimlerinde önemli bir rol oynamıştır [10].

İtalyan kimyager Ascanio Sobrero tarafından 1846 yılında nitrogliserin bulunmuştur [22]. Karabarutun yaygın olarak kullanımı 19.yy'ın başlarında nitrogliserin ve 1867 yılında Alfred B. Nobel tarafından dinamitin bulunması ile azaldı. 1875 yılında normal dinamitden daha güvenli ve güçlü olan jelatinize dinamit Nobel tarafından bulunmuştur. 1867 yılında Ohlsson ve Norrbın tarafından Amonyum nitrat'ın (AN) bulunmasıyla dinamitin patlayıcı potansiyeli düşmüştür. Daha sonraları AN dinamit içerisinde kullanılmaya başlanmış ve böylece daha güvenli ve üretimi daha ucuz hale gelmiştir.

Patlayıcı madde tarihindeki iki önemli gelişme emniyet fitili ve tahrip kapsülünün bulunmasıdır. Nobel tarafından 1865 yılında tahrip kapsülü bulunmuştur.

1742 yılında nitroaromatik bileşikler Glauber tarafından keşfedilmiştir. Ancak 1871 yılına kadar boya olarak kullanılmış ve Turpin tarafından 1885 yılında Pikrik Asit'in karabarutun yerine iyi bir seçenek olduğunu belirtmiştir. Patlayıcı maddelerin güç endeksi Pikrik Asidin endeksiyle karşılaştırılır ve Pikrik Asitin güç endeksi %100 kabul edilir. HMX güç endeksi 160, PETN için 159, NG için 159, TNT için 117'dir.

Kordit (Cordite) olarak bilinen ilk dumansız barut 1889 yılında bulunmuştur. Kordit, jelatinize NC ve NC - NG karışımının stabilize edici petrolle karıştırılması ile oluşmaktadır ve böylece patlayıcı maddeler karışım olarak kullanılmaya başlanmıştır.

1863 yılında Wilbrand tarafından keşfedilen TNT'nin patlayıcı özelliği 1891 yılına kadar bilinmemekteydi. 1902'de TNT Almanya tarafından Pikrik Asitin yerine kullanılmaya başlanmıştır. 1877 yılında Mertens TETRIL'i keşfetmiş ve tahrip kapsülünde kullanmıştır. 1894 yılında Almanlar tarafından PETN bulunmuş ve II. Dünya savaşında kullanmışlardır. 1899 yılında ilk nitramin patlayıcı RDX, Hans Hemming tarafından 1899 yılında keşfedilmiştir. Ticari kullanımları çok sınırlı olan diğer kimyasal patlayıcılar son 200 yılda geliştirilmiştir

Özellikle I. ve II. Dünya savaşında patlayıcı maddeler üzerindeki araştırmalar ve patlayıcı maddelerin kullanımı artmıştır. Bu esnada TNT, Pikrik Asit, RDX, PETN gibi askeri patlayıcılar bulundu. Askeri patlayıcı denmesinin sebebi bu tür patlayıcıların genellikle askeri amaçla kullanılmasıdır.

2.1.1 Terörizm

Terörizm dünya çapında bir tehdittir ve günden güne dünya üzerindeki etkisi artmaktadır. Dünya üzerinde terörden etkilenmeyen hiçbir ülke yoktur. Dünyanın her hangi bir bölgesinde terör saldırısının veya bomba patlamasının olmadığı birgün yoktur. 19. yüzyılda basit silahlarla mücadele eden teröristler, 20. yüzyılda daha karmaşık silahlarla amaçları doğrultusunda eylemler yapmaktadırlar. Günümüzde birçok ölümcül patlayıcı bu amaçla kullanılmaktadır. Terör saldırılarının ardından kullanılan patlayıcı maddenin belirlenebilmesi amacıyla çevresel matrikslerden yapılacak olan analizler büyük önem arz etmektedir.

2.2 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcı maddeleri kimyasal yapılarına göre ve performans özelliklerine göre iki gruba ayırabiliriz [20,21].

2.2.1 Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar

Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar Nitroaromatik Grubu Patlayıcılar (TNT, TETRİL, Pikrik Asit), Nitratester Grubu Patlayıcılar (PETN, TMETN), Nitramin Grubu Patlayıcılar (RDX, HMX), Klorat ve Perklorat Asidi Grubu Patlayıcılar, Azotürler (Azidler) Grubu Patlayıcılar, Patlama Yatkınlığı Yüksek Maddeler (Fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler) olmak üzere 6 grupta incelenir.

2.2.1.1 Nitroaromatik Grubu Patlayıcılar

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz patlayıcı maddelerden TNT, TETRİL, PA, 2,6-DNT bu gruba dâhil patlayıcılardır. Nitroaromatik, “NO₂” nitro grubu aromatik halka üzerine karbon atomlarıyla bağlanır [13]. Moleküler yapılarında “-C-NO₂” bağları bulunur. Nitro bileşikler termal olarak ayrıştığında oksidan gibi davranan NO₂ molekülleri oluşur. NO₂ molekülleri geriye kalan hidrokarbon parçaları ile birlikte ekzotermik tepkimeye girer ve yüksek sıcaklık ile yüksek enerjinin çıkmasını sağlar.

Nitroaromatik grubu patlayıcılar, patlayıcı maddelerin ana bileşeni olarak kullanılırken itici yakıt olarak kullanılmazlar [14].

2.2.1.2 Nitratester Grubu Patlayıcılar:

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz patlayıcı maddelerden PETN, TMETN bu gruba dâhil patlayıcılardır. Nitrat ester, “NO₂” nitro grubu alifatik karbon ile oksijen atomuna bağlanır [13]. Moleküler yapılarında “-O-NO₂” bağları bulunur. İtici yakıt ve patlayıcı olarak kullanılırlar. Oda sıcaklığında nitroselüloz (NC) dışında sıvı halde bulunurlar ve patlayıcı maddelere elastikiyet kazandırdıkları için genellikle patlayıcı yağı olarak adlandırılırlar.

Nitrat ester grubu patlayıcılar üzerindeki zayıf oksijen ve nitrojen bağından dolayı darbeye ve sürtünmeye karşı Nitroaromatik ve Nitramin grubu patlayıcılara göre daha hassastırlar [16].

2.2.1.3 Nitramin Grubu Patlayıcılar:

Çalışmamızda kullanmış olduğumuz patlayıcı maddelerden RDX ve HMX bu gruba dâhil olan patlayıcılardır. Nitramin, “NO₂” nitro grubu taşıyan alisiklik halka ile birlikte azot atomuna bağlanır [13]. Hidrokarbon yapıya eklenmiş “-N-NO₂” kimyasal bağı ile karakterize edilirler. En yüksek yoğunluğa ve en büyük moleküle sahip oldukları için daha çok güç açığa çıkarırlar çünkü gerçekleştirilebilir enerji aynı yerde toplanmaktadır.

N-N bağının kırılması oksidan olarak davranan NO₂’nin oluşmasına neden olur [14]. Aynı oranda elementleri kullanan daha büyük moleküller daha yoğundur, çünkü kovalent bağ oluşumu, farklı molekül olarak birlikte itilmelerine kıyasla atomları birbirine yaklaştırır.

<u>C-Nitrasyon</u> <i>Nitroaromatik</i>	<u>O-Nitrasyon</u> <i>Nitratester</i>	<u>N-Nitrasyon</u> <i>Nitramin</i>
↓	↓	↓
$\begin{array}{c} \\ -C-NO_2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-ONO_2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-NNO_2 \\ \end{array}$
Nitro grup karbon atomuna bağlanır	Nitro grup oksijen atomuna bağlanır	Nitro grup azot atomuna bağlanır
TNT Picric acid Tetryl HNS TATB	Nitroselüloz Nitrogliserin Petn TMETN	RDX HMX

Şekil 2-1 Nitrolama Reaksiyonuna göre Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması [11]

2.2.2 Patlama Özelliklerine (Performans ve Kullanım alanı) göre patlayıcılar:

Patlama özelliklerine göre patlayıcılar; düşük etkili patlayıcılar ve yüksek etkili patlayıcılar olmak üzere iki gruba ayrılırlar [20,21].

2.2.2.1 Düşük Etkili Patlayıcılar (Alevlenenler – Low Explosives):

Kolay tutuşan ve hızlıca alevlenen, büyük miktarda gaz ve yüksek ısı oluşturan maddelerdir. Yüksek patlayıcılar ile birlikte kullanılırlar. Alevlenme hızları çok düşüktür, saniyede birkaç cm ile 400 m arasındadır. Havai fişek ve karabarut örnek verilebilir.

İtici veya basınç özelliklerinden dolayı itici güç, fûnye ve havai fişeklerde kullanılırlar. Patlama dalgası yaratmayan düşük etkili patlayıcılar kimyasalların katı olarak birleşiminden oluşurlar [15].

I. Havai Fişekler (Pyrotechnics):

Yanma yeteneğine sahip malzemelerin karışımları olarak kabul edilebilirler ve özel efekt üretmek için kullanılırlar [10]. Havai fişekler yakıt (metalik veya metalik olmayan: Al, Cr, Mg, Mn, Ti, B, Si, S vb) ve oksitleyicilerin (Klorat, Kromat, Nitrat, Perklorat) birlikte kullanılması ile oluşur. Yapısal bütünlüğü sağlamak ve özel efekt vermek için bağlayıcılar (Binders) kullanılır.

II. İTİCİLER (PROPELLANTS):

➤ **Silah İtici:** Tek bazlı (NC), Çift bazlı (NC-NG), Üçlü bazlı (NGu-NC-NG), Karabarut

➤ **Roket İtici:** Çift bazlı, Kompozit, Sıvı yakıtlar, Oksitleyiciler

2.2.2.2 Yüksek Etkili Patlayıcılar (Patlayanlar – High Explosives)

Yüksek etkili patlayıcılar genellikle madencilik, askeri amaçlar ve terörist eylemlerde kullanılırlar. Patlama hızları saniyede 3000 m - 9000 m aralığında gerçekleşir. Yüksek patlayıcılar da kendi içlerinde hassasiyetlerine göre üç sınıfa ayrılırlar.

I. Birincil Patlayıcılar (Primary Explosives)

Patlamaya karşı hassasiyeti en fazla olan maddelerdir. Kapsül ve fûnyelerde kullanılırlar. Sarsıntı, sürtünme ve ısıya maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde yanabilir veya patlayabilirler. Bu gruba civa fulminat (MF), kurşun azotür (LA), gümüş azotür, tetrasen, trinitrorezorsinat, kurşun mononitrorezorsinat, potasyum dinitrobenzofurozan örnek olarak gösterilebilir.

Organik peroksit patlayıcı olan TATP (Triacetone triperoxide) birincil patlayıcıların özelliklerini gösterir. TATP ısı yaymaksızın entropik olarak patlama özelliğiyle diğer birincil patlayıcılardan ayrılmaktadır [17].

II. İkincil Patlayıcılar (Secondary Explosives)

Birincil patlayıcılara göre daha kuvvetli olup sarsıntı, sürtünme ve ısı etkisi altında kolayca patlamayan maddelerdir. Nitrogliserin, Nitroselüloz, Nitroguanidin, RDX, PETN, TNT, FOX-7, Pikrik Asit, TETRIL vb patlayıcı maddeler bu sınıfta yer alır.

Birincil ve ikincil patlayıcılar arasında ki en önemli fark; birincil patlayıcılar yanma sonucu patlarken, ikincil patlayıcılar ise şok dalgaları sonucu patlarlar [10].

İkincil patlayıcılar endüstriyel ve askeri amaçlı olarak kullanılan patlayıcı maddeleri kapsar.

Endüstriyel – Ticari Patlayıcılar

Madencilikde, taşocaklarında, inşaat ve tünel yapımında kullanılan patlayıcılardır [10]. Şok, sürtünme veya darbeye karşı duyarsızdırlar. Amonyum nitrat - Akaryakıt (ANFO), dinamit bu tür patlayıcılara örnek olarak verilebilir.

Askeri Patlayıcılar

Askeri amaçlı olarak kullanılan patlayıcı maddeler tek başlarına kullanılabildikleri gibi aynı zamanda birden fazla maddenin karışımı ile kompozit olarak kullanılabilmektedirler.

Patlayıcı madde, tek bir moleküler türden veya birden fazla moleküler türün birleşmesiyle oluşabilir [10]. Tek moleküler türe sahip patlayıcı maddeler tek başına kullanılan maddeler olup TNT, RDX, HMX, TETRİL, NC, NG vb. patlayıcı maddeler örnek olarak verilebilir. Birden fazla patlayıcı maddenin birleşimi ile kompozit patlayıcı maddeler oluşturulabilir.

Kompozit patlayıcı maddeler ise;

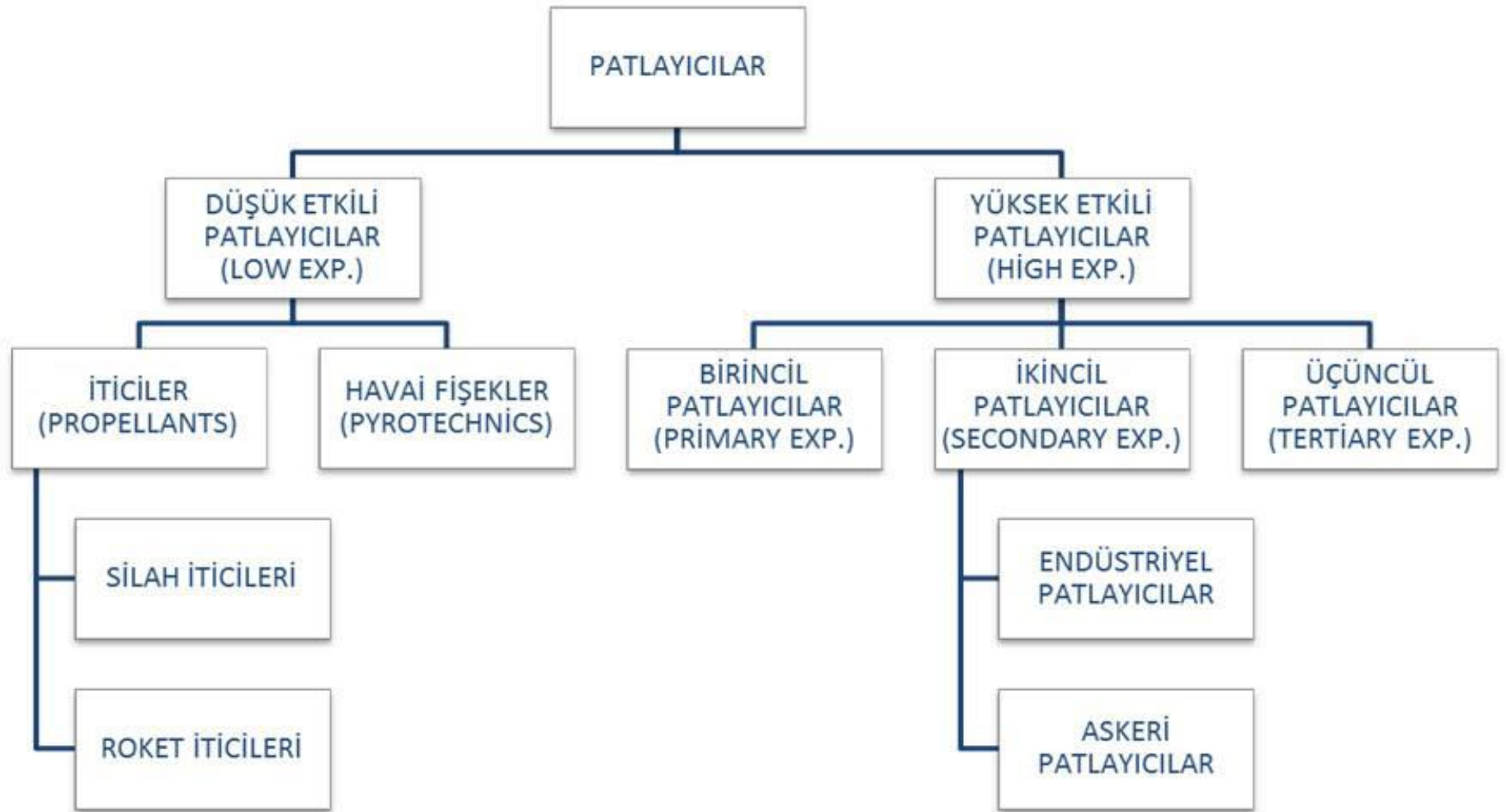
- Sadece patlayıcı maddelerin birleşimi oluşan grup (PETN ve TNT karışımı)
- Bir veya birden fazla patlayıcı madde ile birlikte yakıt veya oksitleyicinin kullanıldığı grup (Dinamit)
- Yakıt ve oksitleyicilerin birlikte kullanıldığı grup (ANFO)

Patlayıcı Madde Karışımı	Bileşimi
Amatol	TNT + AN
Kompozit A-3	RDX + vaks
Kompozit B	RDX + TNT + vaks
Kompozit C-4	RDX + poliizobutilen + di (2-etilheksil) sebacat + fuel oil
Siklotol	RDX + TNT
DBX	TNT + RDX + AN + Al
Detasheet	PETN + plastikleştirici
H-6	RDX + TNT + Al + vaks + kalsiyum klorür
HBX-1	RDX + TNT + Al + vaks + kalsiyum klorür
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 + TNT + tetril
PTX-2	RDX + TNT + PETN
Semteks-H	RDX + PETN + poli (butadien-stiren) + yağ
Tetritol	TNT + tetril
Torpeks	TNT + RDX + Al
Trigonol	TNT + Al
Tritonal	TNT + Al

Şekil 2-2 Askeri amaçlı kullanılan patlayıcı madde karışımları ve bileşenleri [18]

III. Üçüncül Patlayıcılar (Patlatma Ajanları – Tertiary Explosives)

Genel olarak amonyum nitrat (AN), ammonium perklorat (AP), amonyum dinitramid (ADN) ve mononitrotoluen (MNT) ve oksitleyicilerden (oxidizers) oluşur [10]. Üçüncül patlayıcıları ısı veya sürtünme ile patlatmak çok zordur ancak şoka karşı çok hassastırlar. Genellikle ikincil patlayıcılara başlatıcı olarak ihtiyaç duyarlar. Yakıt bileşeni olmadan saf halde bulunurlar.



Şekil 2-3 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

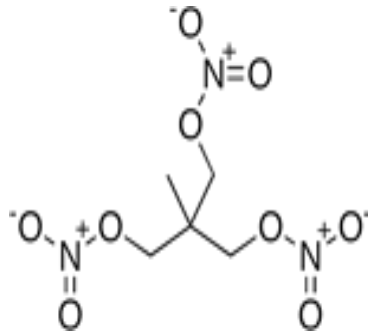
2.3 Tez Çalışmamızda Analizini Yaptığımız Patlayıcı Maddeler

2.3.1 TMETN

TMETN (Trimethylolethane trinitrate) yağlı sıvı halde, açık kahve renkli, kokusuz, molekül ağırlığı 255.14, oksijen dengesi %-34, erime noktası -3 °C, kaynama noktası 182 °C, yoğunluğu 1.47 g/cm³, suda çözünürlüğü 516 mg/L, patlama hızı 7050 m/s, erime sıcaklığı - 3 °C olan ve C₅H₉N₃O₉ ampirik formülüne sahip patlayıcı maddedir [17,28,39].

Dumansız barutla birlikte, katı yakıtlarda ve patlayıcılarda su direncini, elastikiyeti, patlama oranını, sıcaklığa karşı stabiliteyi, elektrostatik hassasiyeti ve mekanik gücü arttırmada kullanılır. Alkol ve diğer organik çözücülerde çözünebilir. Darbeye karşı hassasiyeti küçüktür.

TEGDN, TMETN, DEGDN plastikleştirici olarak kullanılırlar ve karıştırıldıkları bulamacın vizkozitesini düşürmede tamamlayıcı unsur olarak başlıca rol oynarlar. Diğer patlayıcılar ile karıştırıldığında yüksek gaz yoğunluğu ve düşük alevlenme sıcaklığı sağlarlar.



Şekil 2-4 TMETN'in kimyasal yapısı

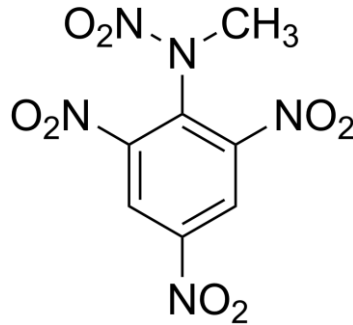
2.3.2 TETRİL

TETRIL (2,4,6-trinitrofenil-N-metilnitramin, 2,4,6,N-tetranitro-N-metanilin, tetralite) 1877 yılında Mertens tarafından üretilmiştir ve 1906'dan beri patlayıcı olarak kullanılmaktadır [11].

Tetrit az miktarda suda çözünür ayrıca benzen, alkol, aseton içerisinde de çözünür. Tetrit kokusuzdur ancak üretim koşullarına bağlı olarak içerdiği diğer kimyasallardan dolayı kokuya sahip olabilir [20].

Molekül ağırlığı 287.10, oksijen dengesi % -47, darbe hassasiyeti ($h^{50\%}$) Cm:49 Nm:2-3, oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) 1.64 [21], toprak-su dağılma katsayısı ($\log K_p$): -3.01, buhar basıncı $5,69 \times 10^{-9}$, patlama hızı 7570 m/s [22], yoğunluğu 1.71 g/cm^3 , erime noktası 129°C , suda çözünürlüğü 75 mg L^{-1} 'dir. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_8$ ampirik formüle sahiptir [10].

TNT'den %110-130 daha güçlüdür. Patlayıcı gücü artırıcı ve patlayıcı başlıklarda temel patlayıcı dolgu olarak kullanılır. Genellikle birincil patlayıcı gibi yüksek patlayıcıların patlamasını kolaylaştırmak amacıyla TNT gibi patlayıcılar ile birlikte karışım halinde bulunur ve TNT'ye göre sürtünme ve çarpmaya karşı çok hassastır. TETRİL saf iken renksiz ve kristalize bir görüntüye sahiptir, ancak ışığa maruz kaldığında hızla sarı bir renk alır.



Şekil 2-5 TETRİL'in kimyasal yapısı

2.3.3 RDX

RDX (1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine; 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane; Cyclotrimethylenetrinitramine; cyclonite; hexojen; T4; Royal Demolition Explosive) Renksiz, polikristal yapıda olan RDX kimyasal yapı olarak nitrat ester grubundadır [22].

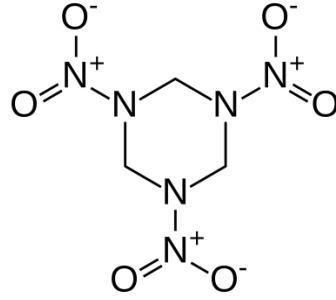
RDX ilk olarak 1899 yılında Henning tarafından tıbbi amaçlı olarak hazırlanmış ve 1920 yılında Herz tarafından patlayıcı olarak kullanılmıştır [11]. RDX'in üretimi tamamıyla II. Dünya savaşı sırasında geliştirilmiştir. RDX beyaz, kristalize erime sıcaklığı 204 °C olan katı bir maddedir. PETN'den kimyasal ve termal açıdan daha stabil olduğu ve daha hassas duyarlılığa sahip olduğu için II. Dünya savaşı sırasında askeri amaçlı kullanımı artmıştır. Saf RDX, çarpma ve sürtünme yolu ile ateşlemeye karşı çok hassastır. Hassasiyetini azaltmak amacıyla kristalleri vaks, yağ veya gres ile kaplanarak duyarsızlaştırılır. RDX, TNT'ye göre daha yüksek kimyasal stabilite ve daha yüksek patlayıcı güce sahiptir.

RDX plastikleştiriciler veya duyarsızlaştırıcılar gibi diğer patlayıcı maddelerle, yaygın olarak da TNT ile karışım halinde kullanılır ve bu karışım da ayrıca kalsiyum klorür, balmumu ve plastik gibi maddelerde ilave edilmektedir [12].

A, B, C tipi patlayıcı madde bileşiklerinin bileşimlerinde, C4 ve semtex gibi plastik patlayıcılarda da kullanılmaktadır. RDX, TNT ve DNT gibi patlayıcı maddeler amonyum nitrat temelli patlayıcılara yardımcı madde olarak eklenmektedir.

RDX aseton, alkol, eter ve benzende çözünür [23]. Yüksek yoğunluğundan (1.816g/cm^3) ve yüksek infilak hızından (8977m/s) dolayı tahrip gücü yüksektir. RDX oldukça kararlıdır ve performans özellikleri, benzeri olan oktojen (HMX)'in sadece biraz altındadır. Darbeye karşı TNT'ye göre 300 kat daha hassastır.

Ampirik formülü $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$, darbe hassasiyeti ($h^{50\%}$) Cm:28, Nm:7.5 [10], molekül ağırlığı 222.10, oksijen dengesi %-21.60, buhar basıncı 4.1×10^{-9} [24], toprak-su dağılma katsayısı ($\log K_p$) -3.12, oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) 0.87, ayrışma sıcaklığı 195-199 °C [21], oluşum enerjisi 62 kJ/mol [22], alevlenme sıcaklığı 220 °C, suda çözünürlüğü 56.3 mg L^{-1} 'dir [25].



Şekil 2-6 RDX'in kimyasal yapısı

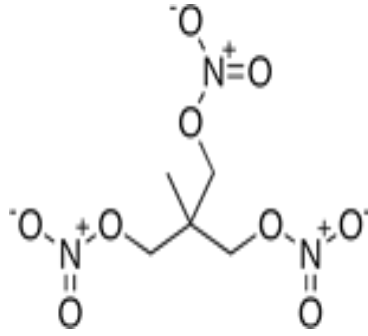
2.3.4 HMX

HMX (cyclotetramethylene-tetranitramine, tetrahexamine tetranitramine, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, octojen) Renksiz, polikristalin yapıda bir maddedir [26]. $C_4H_8N_8O_8$ ampirik formülüne sahiptir. High Melting Point, Her Majesty's Explosive olarak adlandırılmaktadır. Sürtünmeye ve darbeye karşı hassastır.

HMX her birinin yoğunluğu ve darbeye karşı hassasiyeti birbirinden farklı 4 kristal yapıdan oluşur [11].

RDX'e göre daha yüksek erime noktasına (276-286 °C) ve daha yüksek yoğunluğa (1.91g/cm³) sahiptir [27]. HMX bozulmaya ve kimyasal olarak stabil kalmaya RDX'e göre daha dayanıklıdır ancak patlama gücü daha azdır. Yüksek sıcaklığın gerektiği uygulamalarda, karışım patlayıcılarda, katı roket yakıtı olarak ve nükleer cihazlarda kullanılır.

HMX suda çözünmezken RDX gibi diğer organik çözücülerde çözünebilir. Molekül ağırlığı 296.15g/cm [31], bozunma sıcaklığı 280 °C, oksijen dengesi %-21.68, darbe hassasiyeti ($h^{50\%}$) Cm: 3.3, Nm:7.4, toprak-su dağılma katsayısı ($\log K_p$) -3.76 [21], oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) 0.26, buhar basıncı $3,3 \times 10^{-14}$, alevlenme sıcaklığı 287 °C [25], oluşum ısısı 104.8 °C, patlama hızı 9320 m/s, suda çözünürlüğü 4.5 mgL⁻¹ 'dir.



Şekil 2-7 HMX'in kimyasal yapısı

2.3.5 TNT

Açık yeşil renkli, katı kristalyapıda olan TNT ilk olarak 1863'te J.Wilbrand tarafından kabaca elde edilmiş, saf TNT ise 1880 yılında Hepp tarafından hazırlanmıştır [27]. TNT'nin büyük miktarlarda üretimi 1891'de Almanya'da başlamış olup 1902 yılında Alman ordusun tarafından ilk defa kullanılmıştır. 1930-1940'lı yıllarda TNT-RDX (Cyclotols) geliştirilmiştir. II. Dünya savaşında ise TNT ile birlikte PETN, RDX, Tetryl, Amonyum pikrat kompozisyonları kullanılmıştır.

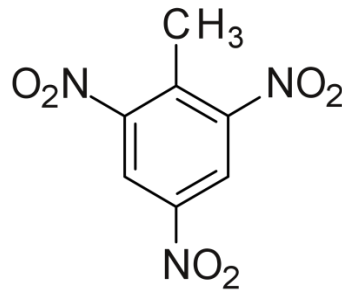
Molekül ağırlığı 227.15 [10], oksijen dengesi % -74, darbe hassasiyeti (h^{50}) Cm:160, Nm:15, oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) 1.60 [21], toprak-su dağılma katsayısı ($\log K_p$):-2.94, buhar basıncı 1.99×10^{-6} , yoğunluğu 1.65 [25], alevlenme sıcaklığı 240 °C , oluşum enerjisi -26 kJmol^{-1} , patlama hızı 6881 m/s, bozunma sıcaklığı 295 °C [22], suda çözünürlüğü 130 mg/L^{-1} , asetonda çözünürlüğü 132g/100g, ampirik formülü ise $C_7H_5N_3O_6$ olan patlayıcı maddedir.

Nitroaromatik bir bileşiktir [7]. Endüstriyel, askeri ve terör amaçlı olarak en çok kullanılan patlayıcı maddedir. Çok kullanılmasının, değerli olmasının sebebi üretiminin kolay olması, stabil olması, düşük erime sıcaklığı (81 °C), diğer patlayıcılarla uygunluğu, şok ve sürtünmeye karşı duyarsız olması ve istenmeyen patlama riskinin kabul edilebilir en alt seviyede olmasındandır.

TNT aseton, benzen, toluen gibi organik çözücülerde çözünebilir [11]. Işığa maruz kalması ile birlikte azotunun bir kısmını kaybeder ve koyu renkli, asitle reaksiyon veren

yüksek darbe hassasiyetine sahip bir maddeye dönüşür. Bu yüzden TNT uzun süre ve kuvvetli ışık etkisinden korunmalıdır. TNT'nin patlayıcı etkisi, megaton TNT eşdeğeri birimiyle atom bombasının yıkıcı etkisini ölçmek için kullanılan bir birimin temelini oluşturur. TNT'yi doğrudan alevle tutuşturmak zordur. İlk olarak eritilmesi gerekir ve yaklaşık 300 °C 'ye ısıtmadan sonra tutuşma başlar. Erimiş TNT, katı TNT'ye göre darbeye karşı daha hassastır.

TNT'nin en önemli dezavantajı dinitritoluene ve trinitrotoluene izomerlerinin eksudasyona neden olmasıdır [11]. Çoğunlukla yaz döneminde depolama yapılırken gerçekleşir. TNT'nin eksudasyonu sonucu erken patlamaya ve yoğunluğunda düşüşe neden olan çatlak ve boşluklar oluşur. Askeri patlayıcılar içinde amonyum pikrat, nitroguadinin ve amonyum nitratdan sonra en hassas patlayıcı madde TNT'dir [19].



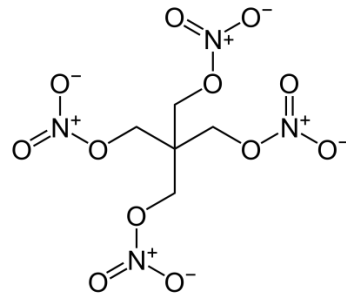
Şekil 2-8 TNT'in kimyasal yapısı

2.3.6 PETN

PETN (Pentaeritritol tetranitrat, Penta) $C_5H_8N_4O_{12}$ ampirik formülüne sahip, kristal yapıda, renksiz, katı bir maddedir [14,20]. Oldukça duyarlı olmasından dolayı karışımların içinde veya duyarsızlaştırıcı katkı maddeleri ile birlikte kullanılırlar. En güçlü askeri patlayıcılardan biri olup kuvvet bakımından RDX ve NG ile kıyaslanabilir. Kimyasal stabilitesi yüksek ve suda çözünmeyen PETN yanma, şok ve darbelere karşı çok hassastır bundan dolayı asla saf olarak kullanılmaz, birincil patlayıcılar ve duyarsızlaştırıcılar ile birlikte kullanılırlar.

Molekül ağırlığı 316.10 [10], oksijen dengesi %-10.10, darbe hassasiyeti ($h^{50\%}$) Cm:20-Nm:2-3, oktanol-su dağılma katsayısı ($\log K_{ow}$) 3.71 [28], buhar basıncı 5.4×10^{-9} , yoğunluğu 1.77 [25], oluşum ısısı 14,7 kcal/mol, patlama hızı 8564 m/s, bozunma ısısı 190 °C [22], erime ısısı 143.3 °C, suda çözünürlüğü 43 mg L⁻¹'dir [32].

PETN tahrip gücü ve infilak hızı en çok olan patlayıcılardandır ve yüksek verimli plastik kaplarda, fitillerde ve hız kazandırıcı olarak kullanılır [30]. PETN darbeye karşı nitrogliserin ve nitroselüloz kadar hassas olmasada RDX ve Tetrilden daha hassastır [19].



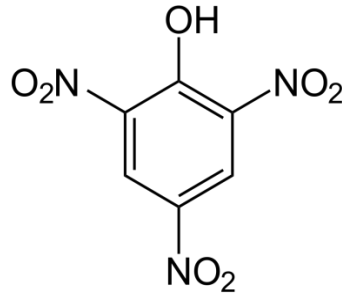
Şekil 2-9 PETN'in kimyasal yapısı

2.3.7 Pikrik Asit (PA)

1742 yılında Glauberin yazılarında ilk defa adı geçen Pikrik Asit (2,4,6 Trinitrophenol) 1830 yılında Welter tarafından patlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Askeri amaçlı olarak kullanılan en temel patlayıcıdır. C₆H₃N₃O₇ ampirik formülüne sahiptir [11].

Pikrik Asit renksiz kristalize, sarı renkli, toksik bir patlayıcı maddedir. Sıcak suda, alkol, eter, benzen ve asetonda çözünebilir. Patlama gücü ve patlama hızı TNT'den daha fazladır. El bombalarında ve mayınlarda kullanılır [30].

Pikrik Asit bir fenol türevidir ve hem kendisi hem de metal pikratları ısı, alev ve şoka karşı oldukça hassas patlayıcılardır. Endüstride TNT gibi patlayıcı özelliği daha az olan kimyasal yapıları patlatmada kullanılır. Bu özelliğinin dışında tekstil endüstrisinde sarı renkli boya, ilaç endüstrisinde antiseptik, tarım ilacı olarak kullanılan choloropicrin (CC₁₃NO₂) in sentezinde, kibrit yapımında, deri endüstrisinde ve renkli cam üretiminde tercih edilir. Genellikle fenolün nitrolanması sonucu elde edilir.



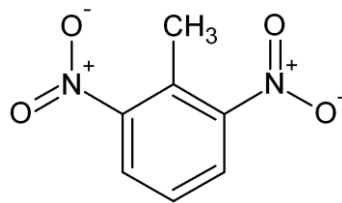
Şekil 2-10 Pikrik asidin kimyasal yapısı

2.3.8 2,6-DNT (2,6 Dinitrotoluene)

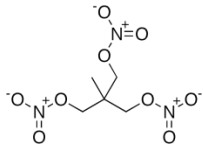
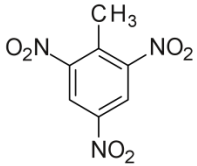
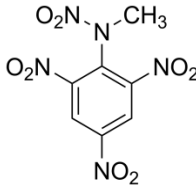
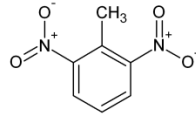
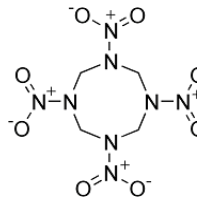
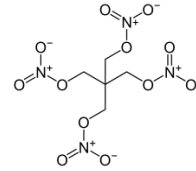
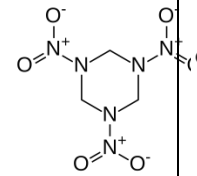
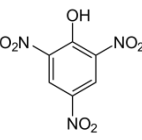
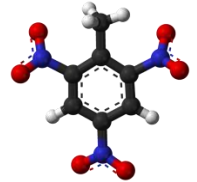
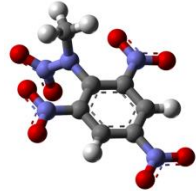
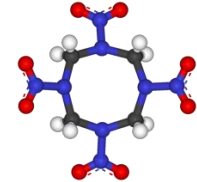
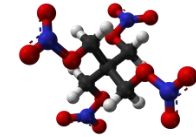
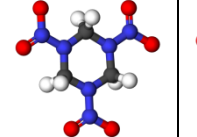
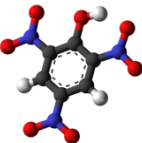
2,6-Dinitrotoluene (2,6-DNT) yarı uçucu bir organik bileşiktir ve dinitrotoluen'in en sık görülen 6 izomerinden birisidir. 2,6-DNT kütle ağırlığı 182.15 [32], nitrojen miktarı %15,38 [30], yoğunluğu 1,53 g/cm³ [37], oksijen yoğunluğu %-114,4 [30], patlama hızı 5100 m/s [37] ve C₇H₆N₂O₄ ampirik formülüne sahiptir. Dinitrotoluenler poliüretan köpük yapımında, otomobillerin hava yastıklarında, boyalarda, askeri mühimmatlarda ve patlayıcı maddelerde kullanılırlar.

2,4-DNT ve 2,6-DNT doğal olarak oluşmamaktadır. Bunlar genellikle bağımsız izomerleri biçiminde ya da saflık oranı daha az olan DNT karışımı olarak adlandırılan bir karışım olarak üretilirler (tg-DNT).

2,6-DNT'nin insanlar için kanserojen olduğu düşünülmektedir. Katı halde 2,6-DNT soluk sarı renkli ve hafif kokuludur. 2,6-DNT, nitrik ve sülfirik asitelerin bir karışımıyla tolueenin reaksiyonundan oluşmaktadır.



Şekil 2-11 2,6-DNT'nin kimyasal yapısı

	TMETN	TNT	TETRYL	2,6-DNT	HMX	PETN	RDX	PA
CAS. NO.	3032-55-1	118-96-7	479-45-8	606-20-2	2691-41-0	78-11-5	121-82-4	88-89-1
Ampirik Formül	C ₅ H ₉ N ₃ O ₉	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈	C ₇ H ₆ N ₂ O ₄	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇
Kütle Ağırlığı (g/mol)	255,14 [39]	227,13 [31]	287,10 [31]	182.15 [32]	296,15 [31]	316,10 [32]	222,10 [31]	229.10 [33]
Şekil								
3 Boyutlu Şekil	----							
Azot Miktarı (%)	16,46 [35]	18,50 [22]	24,39 [31]	15,38 [30]	37,83 [31]	17,72 [31]	37,84 [31]	18.34 [34]
Darbe Hassasiyeti	0,2 Nm [19]	15 Nm 160 Cm [11]	3 Nm 49 Cm [30]	---	7,4 Nm 3,3 Cm [25]	3 Nm 20 Cm [25]	7,5 Nm 28 Cm [10]	7.4 Nm 87 Cm [11]
Suda Çözünürlük (25C⁰) (mg/L)	516 [19]	130 [32]	75 [32]	206 [32]	4,5 [12]	43 [32]	56,30 [25]	12800 [36]

	TMETN	TNT	TETRYL	2,6-DNT	HMX	PETN	RDX	PA
Yoğunluk (g/cm³)	1,47 [39]	1,65 [11]	1,71 [19]	1,53 [37]	1,96 [12]	1,77 [25]	1,81 [19]	1.77 [35]
Kaynama Noktası (C⁰)	182 [19]	210 [12]	Bozunur	250 [37]	Bozunur	---	234 [10]	>300 [11]
Bozunma Sıcaklığı (C⁰) Decomposition	182 [30]	295 [31]	130 [11]	---	280 [31]	190 [31]	170 [31]	---
Alevlenme Noktası (C⁰) Ignition	235 [39]	240 [12]	185 [10]	---	287 [25]	145 [22]	220 [25]	---
Oksijen Yoğunluğu (OB) (%)	-34 [39]	-74 [41]	-47 [19]	-114,4 [30]	-21,68 [41]	-10,1 [30]	-21,6 [41]	-45.4 [10]
Oluşum Sıcaklığı (HOF)(ΔH_f)	-1610 kj/kg -443 kj/mol [19]	-115 kj/kg -26 kj/mol [11] -70.5kcal/kg [25]	118 kj/kg 34 kj/mol [11]	-38,1 kcal/kg 159,5 kj/kg [30]	253 kj/kg 75 kj/mol [11] 60.5 kcal/kg [25]	-1703 kj kg -538 kj mol [11] -407.4kcal/kg [25]	+279 kj kg +62 kj mol [11] 72 kcal/kg[34]	276.4 kcal/kg -978 kj/kg [33] -224 kj/mol [11]
Patlama Hızı (VD) (m/s)	7050 [39]	6881 [25]	7570 [30]	5100 [37]	9320 [25]	8564 [25]	8940 [25]	7350 [38]
Basınc (PD) (mm hg)	---	8.02x10 ⁻⁶ [31]	1.2x10 ⁻⁷ [31]	---	2.41x10 ⁻⁸ [31]	1,4.10 ⁻⁸ [31]	4.1x10 ⁻⁹ [31]	---

	TMETN	TNT	TETRYL	2,6-DNT	HMX	PETN	RDX	PA
Erime Sıcaklığı (c⁰)	-3 [39]	80,65 [27]	129 [32]	71 [32]	286 [27]	143,3 [32]	204,1 [27]	122.5 [33]
Sürtünme Katsayısı (N)	---	353 [11]	>353 [11]	---	120 [11]	60 [11]	120 [11]	>353 [11]
Buhar Basıncı (mm hg)	$1,83 \times 10^{-2}$ [39]	$1,99 \times 10^{-6}$ [32]	$5,69 \times 10^{-9}$ [32]	5.7×10^{-4} [32]	$3,3 \times 10^{-14}$ [32]	$5,38 \times 10^{-9}$ [32]	4×10^{-9} [32]	5.8×10^{-9} [40]
Patlama Sıcaklığı	1122 kcal/kg 5530 kJ/kg [30]	871 kcal/kg 4564 kJ/kg [30]	966 kcal/kg 4166 kJ/kg [30]	761 kcal/kg 3183 kJ/kg [30]	1255 kcal/kg 5249 kJ/kg [30]	1398 kcal/kg 5850 kJ/kg [30]	1266 kcal/kg 5297 kJ/kg [30]	80 kcal/kg 3350 kJ/kg [30]
Henry sabiti atm m³/mol	---	$4,57 \times 10^{-7}$ [32]	$2,69 \times 10^{-11}$ [32]	4.86×10^{-7} [19]	$2,6 \times 10^{-15}$ [32]	$1,7 \times 10^{-9}$ [32]	$1,96 \times 10^{-11}$ [32]	1.7×10^{-8} [36]
Oktanöl/su dağılma katsayısı (Kow)	---	logKoc 2,72 log Kow:1.60 [21] logKp-2,94 [31]	log Kow1,64 [21] logKp:-3,01 log Koc:3.13 [32]	logKow 2.02 [32] logKoc 1.89 [19]	logKow: 0,26 log Koc:0,54 [32] logKp:-3,76 [31]	logKow: 3,71 logKoc: 3,39 [32]	logKow: 0,87 logKp: -3,12 log Koc:2 [32]	log Kow 1.33 log Koc 2,00[36]
Yanma ısısı	2,64 kcal/g [12]	---	2.92kcal/g [12]	---	2.25-2.36 kcal/g [12]	1.96 kcal/g [12]	2.26 kcal/g [12]	621.2 kcal/mol [33]

Şekil 2-12 Analizini yaptığımız Patlayıcı maddelerin genel özellikleri

2.4 Patlayıcı Maddelerin Tespitinde Kullanılan Yöntemler

Terör olaylarında patlayıcı maddelerin kullanımının artması, patlayıcı madde yapmak için gerekli malzemelerin teminin çoğunlukla kolay olması ve patlayıcı maddenin yapımının kolay olmasına bağlanabilir [42]. Patlama sonrası patlayıcı maddeyi kimliklendirme amacıyla patlayıcı madde artıklarından veya çevresel örneklerden (su, toprak vb) hassas, hızlı ve ucuz analiz yöntemleri kullanılmakta ve her geçen gün yeni yöntemler geliştirilmektedir.

Türkiye’de patlayıcı analizi Polis Kriminal laboratuvarları, Jandarma Kriminal laboratuvarların ve kısmen Adli Tıp Kurumu’nda yapılmaktadır.

Patlayıcı Maddelerin tespiti amacıyla standart olarak USEPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) HPLC-UV 8330 no’lu metodu kullanılmaktadır [4]. Örnekler analiz öncesi +4 °C de karanlıkta saklanmalıdır. Bu metotda ppb düzeyinde patlayıcı artıkları toprak, su ve sediment yüzeylerinden UV dedektörü ile tespit edilmektedir. Ayıraç olarak asetonitril, sodyum klorür, kalsiyum klorür, metanol kullanılmaktadır. C18-25 cm x 4.6 mm, 5 µm kolon kullanılarak 254 nm dalga boyunda analiz yapılması tavsiye edilmiştir. Ancak bu metodun birkaç dezavantajı vardır. Örneğin örnek hazırlama uzun zaman almaktadır. Daha da önemlisi UV tespiti seçici değildir ve HPLC kolon kullanılarak ikinci bir analizi gerektirmektedir. İkinci analizden sonra bile hala yanlış pozitif tespitlerin oluşması eser izdeki patlayıcı maddelerin tayininde bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır.

2.4.1 LC/MS/MS:

Kromatografi, gaz veya sıvı haldeki hareketli bir fazda bulunan karışımda bulunan bileşenlerin, durgun fazdan geçme hızlarına bağlı olarak ayrıldıkları bir tekniktir [43]. HPLC-MS (high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry) tekniğinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan moleküller kütle dedektörü ile analiz edilmektedir.

Patlayıcı maddelerin tespiti için kullanılan yöntemlerin kimyasal olarak stabil olmamalarından ve polaritelerinden dolayı LC yöntemi tercih edilen bir yöntemdir [7]. Uçucu olmayan veya ısıl olarak kararsız olan organik bileşiklerin tanımlanmasında yüksek hassasiyet gerektirdiği zaman sıvı kromatografi (LC) yöntemi kullanışlıdır. Patlama artıklarından ve

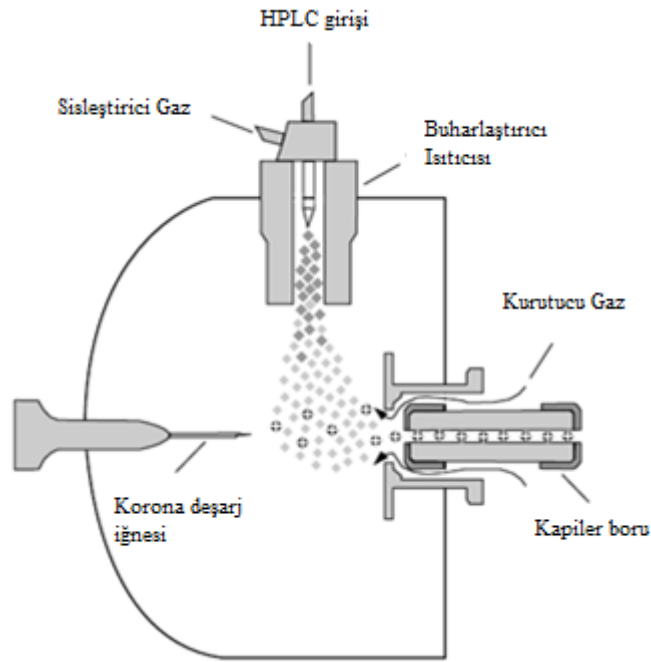
çevresel örneklerden çok düşük seviyelerdeki örnekleri tespit etmek amacıyla duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olan kütle spektrometrisi (MS), sıvı kromatografi ile birlikte kullanıldığında etkili ve güçlü bir yöntem olmaktadır. MS/MS sistemi kullanıldığında ise yanlış pozitif tespitler yok edilmekte ve tek iyonlar aynı anda tespit edilebilmektedir.

LC sisteminde kullanılan kolon ve çözücüler kontaminasyona karşı çok stabildir, böylece çok kirli örneklerle çalışabilme avantajına sahiptir. LC/MS sisteminde 4 farklı iyonizasyon tekniği kullanılmaktadır. Doğrudan sıvı girişi (Direct liquid introduction) (DLI), Termosprey (TS), Elektropsrey iyonlaştırma (ESI) ve Atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma (APCI).

APCI daha düşük akış ve daha küçük iç çaplı kolonlarla olduğu gibi, yüksek akışlarda ve büyük kolon iç çapları ile de ($>1 \text{ mL}^{-1}/\text{dak}$ ve 4.6 mm iç çaplı kolonlar) iyi sonuçlar veren bir yöntemdir. Böylece, büyük iç çaplı HPLC kolonlarının sağlamlık avantajından ve standart HPLC yöntemlerinin transferi kolaylığından faydalanılabilmektedir. İyonizasyon atmosferik basınçta gerçekleşir ve iyonlar kütle spektrometresi içine elektropsrey için kullanılan aynı yönlendirme biçimi ile gönderilir. (Şekil 2-13) APCI’de kapiller boruya uygulanan bir voltaj bulunmamaktadır. Sıvı, kapiller probdan sisleştirci N_2 gazının eş eksenli akışıyla ısıtılmış bir bölgeye geçer. Sisleştirci gazın ve ısının kombinasyonu hızla buharlaşmaya başlayan bir aerosol oluşturur. APCI probunun son kısmında bir korona boşalması oluşturmak üzere yüksek voltajlı (2,5 to 3 kV) bir metal iğne bulunmaktadır. Bu metal iğne solvent molekülleri iyonlaşmak üzere kaynağa doğru yönlendirir. Çözücü iyonlarının olduğu bu bölgeden geçen örnek molekülleri, gaz fazında iyon molekül reaksiyonları ile iyonize olabilir. Örnek iyonlarının kimyasal iyonizasyonu yüksek çarpışma frekansından dolayı çok etkilidir. $[\text{M} + \text{H}]^+$ iyonları oluşumunda proton transferi, pozitif iyon modunda, $[\text{M} - \text{H}]^-$ iyonları oluşumunda ise elektron transferi ya da proton transferi, negatif iyon modunda gerçekleşir. Reaktif iyonlarının üzerindeki çözücü kümelerinin yumuşatıcı etkisi ve yüksek gaz basıncının etkisi iyonizasyon sırasında parçalanmayı azaltır ve temel olarak $[\text{M} + \text{H}]^+$, $[\text{M} - \text{H}]^-$, ve / veya kimyasal katımlı iyonların oluşumuyla sonuçlanır. ESI de olduğu gibi, iğne ve levha arasında potansiyel fark oluşturarak, kütle spektrometresinin yüksek vakumlu sisteminin içine transfer olur. APCI en önemli avantajları uçucu moleküllerin molekül ağırlıklarına ilişkin bilginin edinilmesi, $2 \text{ mL}^{-1}/\text{dak}$ ’ya kadar tipik akış hızları kullanılabilmesi ve miktar tayininde tekrarlanabilirliği yüksek olmasıdır [1].

Atmosferik Basınçta Kimyasal İyonizasyon (APCI)'da, LC eluenti ısıtılmış bir buharlaştırıcıdan (400 °C, genellikle 250 °C) püskürtülür. Isı sıvıyı buharlaştırır. Ortaya çıkan gaz fazlı çözücü molekülleri, bir korona iğneden boşaltılan elektronlarca iyonlaştırılır. Solvent iyonları kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla analit moleküllerine yük transfer ederler (chemical ionization). Analit iyonları kütle analizörüne (ESI ve APPI olduğu gibi) camdan bir dielektrik kılcal boru ve bir örnekleme deliğinden geçer. APCI polar ve nonpolar moleküllere uygulanabilmektedir. Nadir olarak çoklu yükleme ile sonuçlanır, bu yüzden tipik olarak 1500 m/z daha düşük molekül ağırlıklı moleküllere uygulanmaktadır. Bu sebepten ve yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden dolayı, APCI, termal olarak kararsız olma ihtimali olan büyük moleküllerin analizine ESI den daha az uygundur [44] .

Elektron iyonizasyon (EI) ve kimyasal iyonizasyon (CI) ile karşılaştırıldığında API yöntemleri tarafından sunulan ana avantajlar, atmosferden doğrudan örnekleme yeteneği ve moleküler iyonların ve bunların katım ürünlerinin yüksek yoğunlukta oluşma potansiyelidir [5].



Şekil 2-13 APCI iyon kaynağı [1]

İyonlaşma odasından sonra MS'in ilk kısmı olan kapiller boruda, tayin edilecek olan molekül parçalanarak m/z oranlarına göre iyonlarına ayrılır ve birinci quadrupol filtre de moleküler iyon (ya da seçilen en yüksek yoğunluktaki ve en stabil parçalanma ürünü) izole edilerek diğer parçalanma ürünleri filtre edilir. Sadece seçilen iyon collision cell denen parçalanma odasına gönderilir. Burada seçilen iyon bir kütle spektrumu vermek üzere yüksek

saflıkta argon gazı ile parçalanmaya tabi tutulur. Bu ikincil parçalanma ürünlerinden en yüksek yoğunlukta ve en stabil olan iyon seçilir ve gerisi ikinci quadrapol filtrede elenir. Seçilen ikincil iyon detektöre ulaşır ve bu iyon üzerinden teşhis ve miktar tayini yapılır. Bu tekniğe tandem kütle spektrometri, kısaca MS/MS adı verilir.

Aynı kütle/iyon (m/z) oranına sahip pekçok molekülün mevcut olmasına karşın aynı parçalanma iyonlarına sahip molekül doğada 1/10000 dir. Bu nedenle LC-MS/MS tekniği analiz edilen maddeye özgü spesifik bir test olmasının yanısıra çok düşük derişimlerde maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır.

Standart HPLC tekniğinde madde sadece alıkonma süresine (t_R) göre teşhis edilirken LC-MS/MS teknolojisi ile alıkonma süresine (t_R) ek olarak “1.cil ve 2.cil” iyonlarla (moleküler iyon ve ürün iyon) değerlendirilmektedir. Bu da bu tekniğin spesifikliğini güçlendiren bir faktördür.

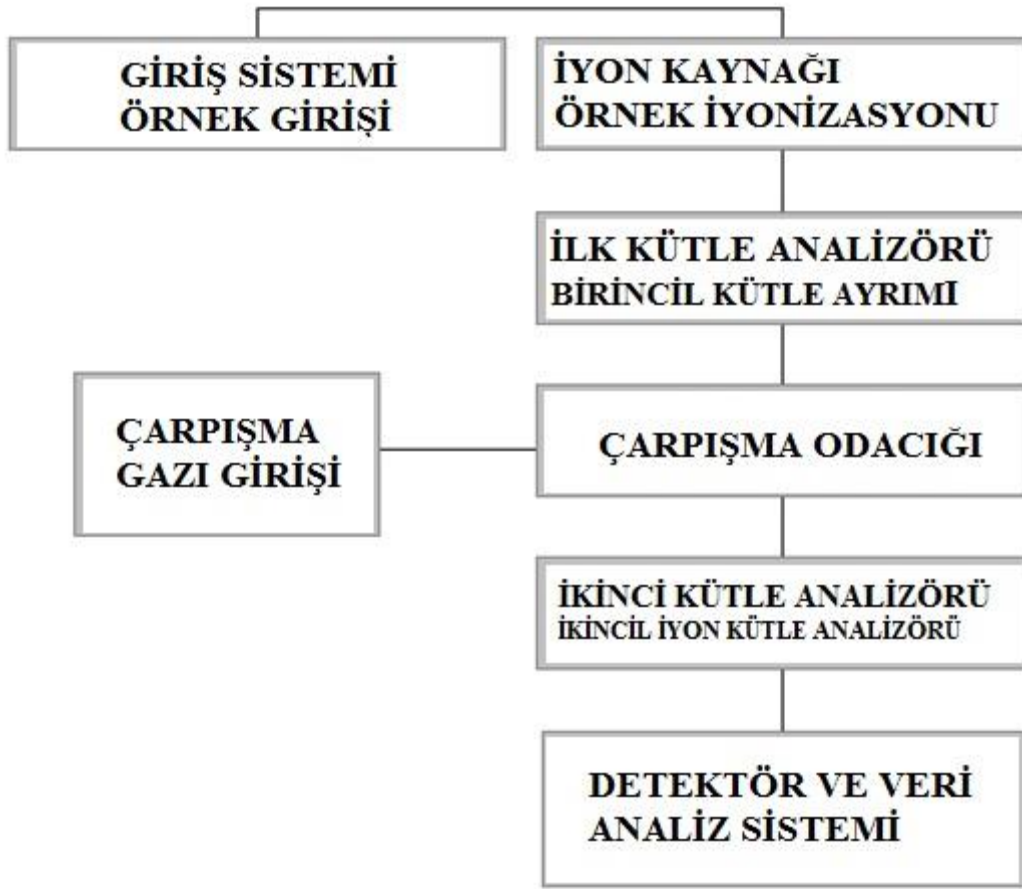
Madde enjeksiyondan sonra guard (koruyucu) kolondan geçerek yağlar ve diğer kolon tıkayıcı maddelerden arınarak analitik ayırmanın gerçekleştirileceği kolona, mobil faz karışımı içinde geçer. Kolonda elüsyon gerçekleşirken maddeler kolon duran fazına olan farklı ilgilerine göre kolonda birbirlerinden ayrılır. Ayrımı gerçekleştirilmek istenen maddelerin özelliğine göre optimum mobil faz karışımı kullanılarak (A ve B mobil fazların en uygun karışım oranları) piklerin birbirinden ayrılması sağlanır. Kolonla etkileşimde ve madde bileşenlerinin birbirinden etkin olarak ayrılmasında en etkili faktörlerden biri polarite, pH ve molekülün yapısıdır. Maddenin hangi oranda non-iyonize formda bulunacağı ortamın pH'ına ve molekülün pKa değerine bağlı olduğundan, mobil fazda uçucu özellikte tampon çözeltileri kullanılabilir. Zira maddenin alıkonma zamanı maddenin hangi formda bulunduğu da bağlıdır. Mobil fazlar degaze edilerek kolona hava girmesi engellenir.

Örnek, kuadrupollerden geçerek parçalanmak üzere MS'e girer. Bir kuadrapol, bir kare düzlem boyunca sıralanmış 4 paralel çubuktan oluşur. Analit iyonları kuadrapolün oluşturduğu karenin içine yönlenir. Çubukların ortasında elektromanyetik alan üretmek üzere çubuklara voltajlar uygulanır. Bu elektromanyetik alanlar verilen bir zaman aralığında, hangi m/z oranına sahip iyonların filtreden geçeceğini belirler. Kuadrupoller, en basit ve en az pahalı kütle analizörleridir.

Yapısal bilgi edinmek için, analit iyonları nötral moleküllerle çarpıştırılarak collision induced dissociation (CID=collisionally activated dissociation (CAD)) olarak adlandırılan bir parçalanmaya uğrarlar. Çarpışmaya enerji eklemek ve daha fazla parça elde etmek için, analit iyonlarına voltaj uygulanır.

Multiple-stage MS'lerde; kapiler boruya, (Q_0) giren örnek, burada parçalanır, birinci kuadrupol (Q_1) öncül iyonu (örn: $[M+H]^+$) seçmek için kullanılır. İkinci parçalanma, CID, çarpışma hücresi denilen (Q_2) de gerçekleşir. Q_2 , argon gazıyla dolu bir odada radyofrekanslı bir çarpışma odacığdır. Q_2 , seçilen öncül iyondan farklı parçalar elde edildiği hücredir. Q_3 sadece tek bir ikincil iyonu filtre eder. Sadece bu iyon detektöre ulaşır ve bu iyondan hem nicel tayin, hem de öncül iyondan oluşan ikincil iyon gözlenerek nitel tayin gerçekleştirilebilir. Birincil parçalanmadan elde edilen öncül iyonun ikinci kez parçalanması ve bu parçalanmadan elde edilen o analite özgü karakteristik iyonun izlenmesi işlemine MRM (Çoklu Reaksiyon İzleme) denir. MRM işleminin duyarlılığı, oluşan ikincil iyonun miktarını belirler. Q_3 'ten detektöre gelen iyonlar sayılır.

Genel bir bakış açısıyla kütle analizörleri iki modda çalışır: Scan modu ve SIM modu. Scan modunda, kütle analizörü geniş bir aralıkta farklı m/z oranlarına sahip iyonları izler. SIM modunda ise, sadece belli m/z oranına sahip parçaları izler. Daha duyarlı olmakla birlikte, daha az iyon hakkında bilgi verir. Scan mod, tipik olarak önceden tüm analit kütlelerinin bilinmediği zaman, tarama ve kalitatif analiz amacıyla kullanılır. SIM mod ise, hedef bileşiklerin tayini, izlenmesi ve kantitasyonu amacıyla kullanılır [45]. SIM tek MS li sistemlerde kullanılmakta olup, LC-MS/MS te daha ziyade MRM kullanılır.



Şekil 2-14 MS/MS sisteminin bölümleri [40]

2.5 Geçerli Kılma

Bir cihazın, yöntemin veya sistemin performansının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan test ve ölçme işlemleridir [45]. Diğer bir deyimle geçerli kılma bir cihazın, yöntemin veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır.

2.5.1 Yöntem Geçerli Kılma

Neden Yapılır

- ❖ Çeşitli alanlarda birçok karar, yapılan kimyasal ölçümlerin sonucuna dayanılarak verilir (örneğin Adli Toksikoloji). Doğru karar verebilmek için analitik ölçüm sonucunun doğru, yeterli kesinlik ve hassasiyete sahip ve güvenilir olması gerekmektedir.

- ❖ Bir yöntemle yapılan ölçümün sonuçları birçok faktöre bağlıdır. (Laboratuar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasal madde, standart, operatör deneyimi)
- ❖ Bu nedenle yöntemin ölçüm sonucuna etki eden parametreleri tek tek ölçülerek ölçüm sonucuna etkileri belirlenmeli ve ölçülmelidir.

Ne Zaman Yapılır

- ❖ Herhangi bir yöntem bir laboratuarda ilk defa uygulanacağı zaman,
- ❖ Bir analiz için yeni yöntem geliştirildiği zaman,
- ❖ Kullanılmakta olan yöntem de değişiklik yapıldığı zaman,
- ❖ Valide edilmiş bir yöntem başka bir laboratuarda kullanılacağı zaman veya farklı bir kişi veya farklı bir cihazla kullanılacağı zaman,
- ❖ İki metodu karşılaştırmak için,
- ❖ Kalite kontrol testleri sonunda yöntemin performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında.

Nasıl Yapılır

- ❖ Geçerli kılma, geçerli kılma protokolü ve geçerli kılma için bir strateji oluşturulur.
- ❖ Yöntemin uygulama amacı, kapsamı belirlenir.
- ❖ Yöntemin performans parametreleri ve kriterleri belirlenir.
- ❖ Geçerli kılma deneyleri tanımlanır.
- ❖ Kullanılacak cihazların performansının yöntem için yeterli olup olmadığı doğrulanır.
- ❖ Kullanılacak maddelerin (kimyasal, standartlar) kalitesi belirlenir.

2.6 Geçerli Kılma Parametrelerinin Belirlenmesi

Geçerli kılma uygulanacak performans parametreleri yöntemin uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenir. Yöntem geçerli kılmaya başlamadan önce kullanılacak cihazın performansının test edilmesi ve uygunluğunun saptanması gerekir (Cihaz kalibrasyonu ve geçerli kılma).

2.7 Yöntem Geçerli Kılma Parametreleri

2.7.1 Kesinlik (Precision)

Kesinlik, belirtilen koşullarda, aynı homojen örnekten çoklu olarak alınan ve gerçekleştirilen bir seri ölçüm sonucu arasındaki tutarlılıktır [46] .

Üç seviyesi vardır. Tekrarlanabilirlik, ara-tekrarlanabilirlik, geri üretilebilirlik.

❖ Tekrarlanabilirlik (Repeatability):

Analitik bir yöntemin tekrarlanabilir olması, özdeş örneklerle ilişkin bağımsız test sonuçları arasındaki tutarlılığın göstergesidir. Standart sapma ve % bağıl standart sapma cinsinden (varyasyon katsayısı) standardize edilmiş koşullardaki tekrarlanabilirliğin veya tekrar üretilebilirliğin bir ölçütüdür.

Aynı derişimlerdeki örneklerle ilişkin, kısa bir süreç içinde aynı analist tarafından gerçekleştirilen ardışık bağımsız deney sonuçları standart sapma ve % bağıl standart sapma (varyasyon katsayısı) cinsinden verilir.

❖ Ara-tekrarlanabilirlik (Intermediate precision):

Farklı zamanlardaki/ farklı reaktiflerle/ farklı analistler tarafından/ farklı ekipmanla gerçekleştirilen kesinlik çalışmalarıdır. Çoğunlukla tekrar üretilebilirlik ile karıştırılmaktadır.

❖ Tekrar Üretilebilirlik (Reproducibility):

Tekrar üretilebilirlik, standardizasyon amaçlı olarak farklı laboratuarlarda gerçekleştirilen kesinlik çalışmalarıdır. Eğer bir metod farklı laboratuarlarda kullanılacaksa tekrar üretilebilirliği değerlendirilir.

Ara tekrarlanabilirliğin ve tekrar üretilebilirliğin diğer bir amacı, farklı laboratuarlardaki/ farklı reaktiflerle/ farklı analistler tarafından gerçekleştirilen iki veya daha fazla çalışmanın ortalamalarını kıyaslamaktır. Bu değişkenlere faktör denilmektedir. İki grubun deney sonuçlarının ortalaması t-testi ile karşılaştırılır. Üç veya daha fazla grubun deney sonuçlarının ortalaması ANOVA analizi ile karşılaştırılır. Tek değişken faktör varsa, tek-yönlü ANOVA analizi kullanılır. Değişken (faktör) sayısı birden fazla ise (örn. analist ve sıcaklık), iki yönlü ANOVA kullanılır.

ANOVA’da gerçekte belli bir güvenilirlik aralığında gruplar arasındaki varyanslar (değişkenlikler) karşılaştırılır.

2.7.2 Doğruluk (Accuracy): Geri Kazanım

Elde edilen deney sonuçlarının gerçek değere yakınlığıdır. Yöntemin doğruluğunun bulunması için yöntemin geri kazanımı test edilir. Belli derişimlerde hazırlanmış olan özütleme öncesi ve özütleme sonrası analit standardı katımı yapılmış olan matrikslerden, geliştirilen metod uygulanarak analiz gerçekleştirilir.

Analitin matriksle etkileşiminin yüksek olduğu durumlarda yöntemin geri kazanımı, ekstraksiyon sonrası katım yapılmış örneklerin ekstraksiyonundan elde edilen sinyal %100 kabul edilmek suretiyle, ekstraksiyon öncesi katım yapılmış örneklerden elde edilen sinyal, ekstraksiyon sonrası katım yapılmış örneklerin sinyaline oranlanır ve 100 ile çarpılarak verim tespit edilir. Buradaki geri kazanım, ekstraksiyon prosedürünün doğruluğunu gösterir (Ekstraksiyondan önce kattığımız analitin ne kadarını, ekstrakte edebildiğimizi gösterir.)

% Geri kazanım = (Eks. Önc. Katılmış Örnek Sinyali/ Eks. Sonr. Katılmış Örnek Sinyali) * 100

Matriksle etkileşimin minimum olduğu durumda, kalibrasyon çözeltileri %100 kabul edilir, geri kazanım ona göre hesaplanır.

2.7.3 Tayin Limiti (Limit of detection, LOD)

Maddeye ait sinyalin gözlenebildiği en düşük derişimdir. Analiti çok düşük düzeyde içeren, aynı derişimdeki örneklerin 10 tekrarlı analizi yapılır ve standart sapmaları hesaplanır. LOD = t.s/eğim (t=3,3, güvenilirlik aralığı:%95) formülünden hesaplanır. Eğim kalibrasyon grafiğinden elde edilir.

2.7.4 Ölçüm Limiti (Limit of quantitation, LOQ)

EURACHEM'e göre tayin edilmiştir. LOQ tayini için kalibrasyon grafiğinden elde edilen %RSD değerleri, denk gelen derişime karşı grafiğe geçirilir ve %15 RSD (düşük tekrarlanabilirliği olan yöntemlerde %20) değerinde tekrarlanabilirliğe sahip olan konsantrasyon LOQ olarak alınır [45] .

Bir derişim düzeyinde doğru bir sonuç elde edilmek isteniyorsa, bu derişimde yöntem tekrarlanabilir sonuçlar vermelidir. Aksi takdirde bu derişimin sinyali ancak analitin örneğin içinde var olup olmadığına dair bir bilgi edinmek için kullanılabilir.

2.7.5 Seçicilik / Spesifik olma (Selectivity / Specificity)

Yöntemin analite özgü olup olmadığını ve matrikste bulunan diğer maddelerin/ analitlerin bu analite girişim yapıp yapmadığını, ya da analitlerin sinyallerinin birbirine girişim yapıp yapmadığını gösterir [44]. Seçicilik ve özgünlük için tayin edilecek maddenin standart çözeltilerinin piklerinin elde edildiği kromatogramlar, bu madde hariç maddenin içinde çözülmüş halde bulunduğu çözücü (blank dediğimiz) kromatogram ile kıyaslanır. Maddenin pikinin geldiği alıkonma zamanında çözücünden/ matriksten ve diğer analitlerden kaynaklanan bir girişim olmadığı gözlenirse, optimize edilmiş cihaz parametrelerinde enstrümantal yöntemin spesifik ve seçici olduğuna karar verilir.

Eğer madde, biyolojik sıvılar, toprak, karaciğer vs. gibi bir matriksten ekstrakte edilecekse ekstraksiyon sonunda elde edilen madde kromatogramında, matriksin kendisinden ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan kimyasallardan gelen herhangi bir pik girişimi olmadığı da test edilmelidir. İçine bildiğimiz miktarda analit katılmış olan örneklerle aynı şekilde ekstrakte edilmiş blank matriks kromatogramı kıyaslanarak maddenin cihazdaki sinyaline herhangi bir girişim olup olmadığı anlaşılır. Bu şekilde de genel olarak yöntemin özgünlüğü ortaya konmuş olur. Birden fazla analit söz konusu olduğu durumlarda, kromatografik olarak madde sinyallerinin farklı alıkonma zamanlarında elde edilmesi ile de yöntemde seçicilik sağlanmış olmaktadır.

2.7.6 Doğrusallık ve Ölçüm Aralığı (Linearity / Range)

Bir analitik yöntemin doğrusallığı, belli bir derişim aralığında test sonuçlarının örneklerdeki analit derişimleriyle doğru orantılı olarak artmasıdır [45] . Çalışılan örnek derişimleri ve doğruluk için test edilen örnekler, yöntemin lineer olduğu aralıkta olmalıdır. Değilse bu derişim aralığına denk gelecek şekilde seyreltilmelidir.

Doğrusal derişim aralığı, bir dizi artan derişimde standart çözelti içeren örnekler hazırlanıp analiz edilerek derişime karşı sinyal grafiğı (kalibrasyon grafiğı) çizildikten sonra belirlenebilmektedir.

Doğrunun denklemi $y = ax + b$ ve regresyon katsayısı r^2 belirlenir. Bir kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğunun göstergesi r^2 değerinin $\pm 1,00$ 'e yakın, 0,99'dan büyük olmasıdır.

3 GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihazlar

CİHAZ ADI	MARKASI VE MODELİ
<i>Vorteks karıştırıcı</i>	Heidolph
<i>Soğutmalı Santrifüj</i>	Hettich Universal 320 R
<i>Ultrasonik banyo</i>	Bandelin Sonorex
<i>pH Strip</i>	Merck 0-14 (dereceli)
<i>Analitik Terazî</i>	Precisa XB 220 A
<i>Buzdolabı (kalibre edilmiştir)</i>	+4°C (±1)'de Buzdolabı (Sharp Deodorizer)
<i>Mikropipetler</i>	(Eppendorff 10,0 mL, 20,0 µL, 100,00 µL, 200,00 µL, 1000,00 µL, kalibrasyon kontrolleri gerçekleştirilmiştir.)
<i>Azot altında örnek zenginleştirici</i>	TECHNE DB-3D
<i>LC-MS/MS</i>	(Zivak Tandem Gold) (pompa, degazer, ısıtmalı-soğutmalı, kolon fırınlı otosampler ve MS-MS modülünden oluşmaktadır. Deneyler öncesinde kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.)

3.2 Kullanılan Malzemeler

<u>Malzemenin Adı:</u>	<u>Üretici Firma</u>
<i>LC vial Insert</i>	Agilent
<i>LC vial</i>	1,5mL, Short Thread, 32 x 11,6mm (La-Pack)
<i>Pikrik Asit</i>	≥% 99 (Merck)
<i>HCl</i>	% 37 lik (Merck)
<i>Aseton</i>	EMPROVE® (Merck-HPLC Grade)
<i>Asetonitril</i>	GR for liquid chromatography LiChrosolv® Merck-HPLC Grade
<i>Metanol</i>	Gradient Grade for Liquid Chromatography LiChrosolv® Merck- HPLC Grade
<i>Amonyum Nitrat</i> (NH_4NO_3)	% 99 Merck-HPLC Grade
<i>TNT</i>	Makine Kimya Endüstrisi Kurumu
<i>RDX</i>	Makine Kimya Endüstrisi Kurumu
<i>HMX</i>	Makine Kimya Endüstrisi Kurumu
<i>TETRİL</i>	Makine Kimya Endüstrisi Kurumu
<i>TMETN</i>	Purity % 98,5 HPLC, 0,1 mg/mL
<i>2,6-DNT</i>	% 99, 0,25g Dr. Ehrenstorfer GmbH
<i>PETN</i>	Makine Kimya Endüstrisi Kurumu
<i>FENİTOİN</i>	≥% 99 saflıkta İbrahim Ethem İlaç San.

Kullanılmış olan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır. Sulu çözeltiler bidistile su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.3 Yöntem

3.3.1 Numune Hazırlanması

İstanbul çevresinde, kamuya açık farklı semtlerden toplanan 1 kg toprak örneği kurutulup, havanda dövülerek homojenize hale getirildi. 1,000 gr toprak tartılarak 15 mL lik falkon tüplere konuldu. Referans standart olarak temin edilmiş olan 1,000 mg/mL lik TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX çözeltilerinin herbirinden 0,100 mL alınıp 10,0 mL ye tamamlanarak 10,00 µg/mL lik karışım çözelti hazırlandı. Bu karışımdan da 1,00, 2,50, 5,00, 10,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00, 1000,00 ng/mL'lik çözeltiler hazırlanarak toprağa katım için kullanıldı.

Patlayıcı maddelerin topraktan ekstraksiyonu için enstitümüzde ekibimizce geliştirilen in-house ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyon esnasında Pikrik Asidin geri kazanımının ve tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Pikrik Asidin topraktaki kısmen oksit ve hidroksitler halinde, kısmen indirgenmiş halde bulunabilen Fe^{+3} , Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} gibi metallere bağlanması sebebiyle geri kazanımının ve tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu öngörülerek aseton içerisine %0,25 (v/v) oranında HCl ilavesi yapılmıştır. Genel olarak asiditenin sağlandığını teyit etmek amacıyla pH kâğıdının 2'yi göstermesine dikkat edilmiştir.

Belirlenen konsantrasyonda TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX standartlarını içeren karışım çözeltiden, 1,000 gr toprak üzerine 250,0 µL ye kadar olan hacimlerde eklendi. Katım yapılmış olan her bir toprak örneğine 4,000 mL % 0,25 (v/v) oranında HCl içeren asetondan ilave edildi. Ardından iç standart olarak kullandığımız Fenitoin 6250,00 ng/mL konsantrasyondaki çözeltisinden 50,0 µL eklendi. Kapakları kapatılan falkon tüpler 5 dk vorteks cihazında karıştırıldı, ekstraksiyonun daha verimli olması için ultrasonik su banyosunda 15 dk bekletildi. 5000 rpm de 5 dk santrifüj edilen örneklerden üstte kalan süzöntü cam tüpe aktarılıp, azot atmosferi altında uçmaya bırakıldı. Uçurma ve kurutma işlemi tamamlandıktan sonra cam tüplere 300,0 µL asetonitril eklenip, 1 dk vortekslendi. 3 dk ultrasonik su banyosunda cam tüplerin cidarında kalmış patlayıcı standartlarının iyice çözülmesi sağlandı. 1 dk daha vorteks yapıldıktan sonra enjektöre alınan çözelti 0,22 µm por çaplı enjektör filtresinden geçirilerek viallere alındı, cihaza verildi.

3.3.2 Yöntemin LC-MS/MS'e Uyarlanması

Öncelikle maddelerin asetonitrildeki çözeltileri hazırlanarak MS parametreleri ve TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRIL, 2,6-DNT, RDX, fenitoin standart çözeltileri için tek tek optimize edildi. Optimizasyon sırasında 2,00 mM amonyum nitrat, 2,00 mM amonyum nitrat içeren 4,00 mM amonyum klorür çözeltisi, %0,1 kloroformun metanoldeki çözeltisi, %0,1 diklorometanın metanoldeki çözeltisi, asetonitril ve metanol çözücüleri denendi. S/N oranının maksimum düzeyde ve en kararlı olarak elde edildiği 2,00 mM amonyum nitratın sulu çözeltisi ve metanol çözücüsü kullanılarak birbirinin kanalına girişim yapabilecek olan yapıca benzer maddelerin analitik kolonda birbirinden ayrılması için gradiyent bir pompa programı geliştirildi. İç standart kullanılarak çalışıldı. İç standart olarak Fenitoin kullanılmıştır. Ölçümler, analit ve karşılık gelen internal standartın pik alanları esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Geçerli kılma parametrelerine ilişkin hesaplamalar, Excel programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4 Cihazla İlgili Ölçüm Parametreleri

3.4.1 LC parametreleri

Mobil Faz A: 2mM Amonyum Nitrat

Mobil Faz B: Metanol

Cihazın Enjeksiyon Hacmi	:10,0 µL
Kolon Fırın Sıcaklığı	:25°C
Kullanılan Kolon	:ACE 5µ C ₁₈ , 150x4,6mm kolon

Tablo 3-1 Cihazın Gradient Programı

Zaman	%A	%B	Akış (mL/dak.)
0:00	65	35	0,4
01:30	5	95	0,4
03:00	5	95	0,4
06:20	55	45	0,4
09:00	55	45	0,4
09:01	65	35	0,4
13:00	65	35	0,4

3.4.2 MS/MS Parametreleri

Tablo 3-2 MS/MS Parametreleri

İyon kaynağı	APCI(-)
Detektor voltajı	1800,0 Volts
Argon gazının (CID) basıncı	2,40 mTorr
APCI (corona) iğne voltajı (-)	-4500,0 Volts
APCI levha voltajı (-)	-400,0 Volts
API housing sıcaklık	65,0 °C
Sisleştirici gaz basıncı	55,0 PSI
Kurutucu gaz basıncı	18,0 PSI
API Kurutucu gaz sıcaklığı	300 °C
Buharlaştırıcı gaz basıncı	40,0 PSI
Buharlaştırıcı gaz sıcaklığı	300 °C
SIM genişliği	1,0 amu
Veri toplama süresi	10,0 dak
Gürültü ölçümü	peak-to-peak
II. segmentte değişen parametreler (başlangıç zamanı 6,7 dk)	
API Kurutucu gaz sıcaklığı	200 °C
Buharlaştırıcı gaz sıcaklığı	250 °C

Tablo 3-3 Cihazın MRM Tablosu

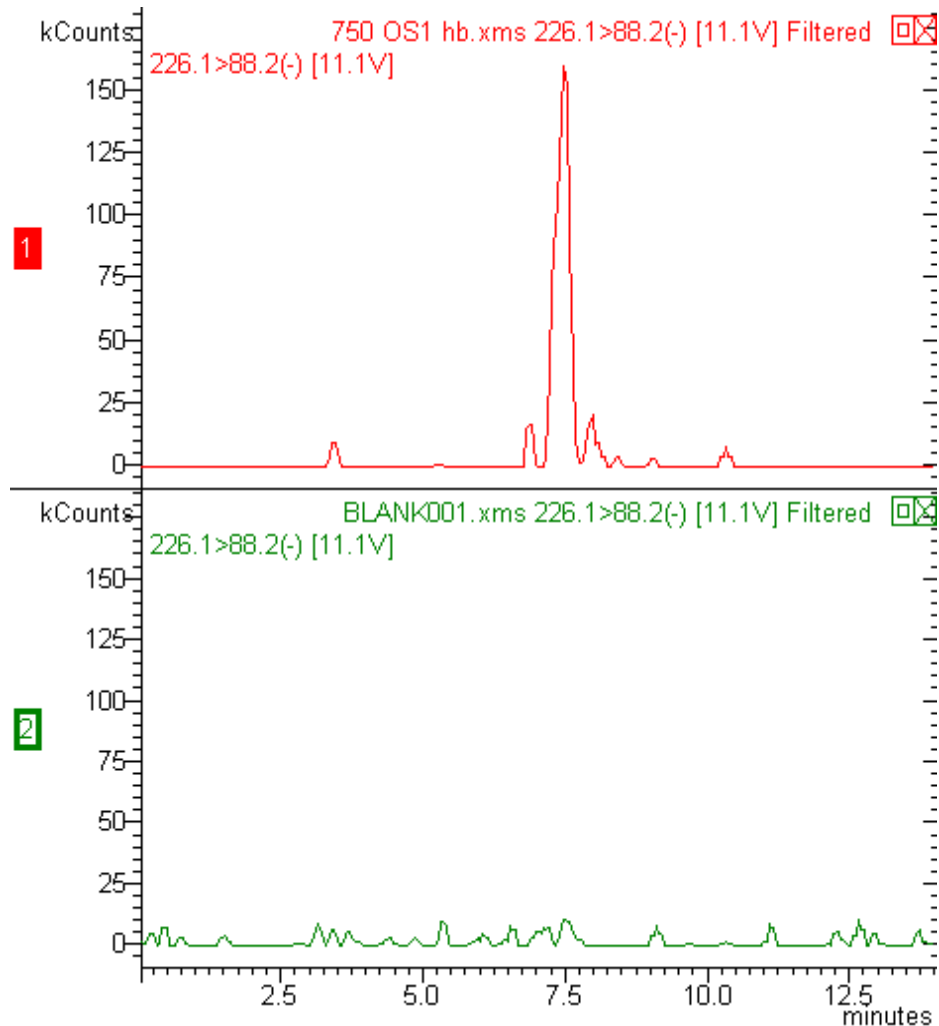
ANALİT		MRM		Kapiller Voltaj(v)	Çarpışma voltajı (v)	Veri Toplama Aralığı
		Q ₁	Q ₃			
2,6-DNT	QUANTIFIER	(-)181,20	151,30	(-)56,00	6,00	0,100
2,6-DNT	QUALIFIER	(-)181,20	121,40	(-)56,00	9,50	0,100
2,6-DNT	QUALIFIER	(-)181,20	46,00	(-)56,00	9,50	0,100
2,6-DNT	QUALIFIER	(-)181,20	88,20	(-)56,00	11,00	0,100
TNT	QUANTIFIER	(-)226,10	88,20	(-)76,50	11,10	0,200
PİKRİK ASİT	QUANTIFIER	(-)227,70	197,50	(-)80,00	15,00	0,350
TETRİL	QUANTIFIER	(-)240,70	212,50	(-)63,00	8,50	0,050
TETRİL	QUALIFIER	(-)240,70	180,40	(-)63,00	7,50	0,100
FENİTOİN	QUANTIFIER	(-)250,90	101,70	(-)95,00	17,50	0,350
RDX	QUANTIFIER	(-)283,40	61,70	(-)38,00	8,00	0,350
TMETN	QUANTIFIER	(-)317,00	61,60	(-)35,00	3,00	0,250
TMETN	QUALIFIER	(-)271,70	61,90	(-)41,00	6,50	0,250
HMX	QUANTIFIER	(-)357,90	61,90	(-)60,00	7,00	0,350
RDX	QUANTIFIER	(-)377,90	62,00	(-)42,00	6,70	0,100

4 BULGULAR

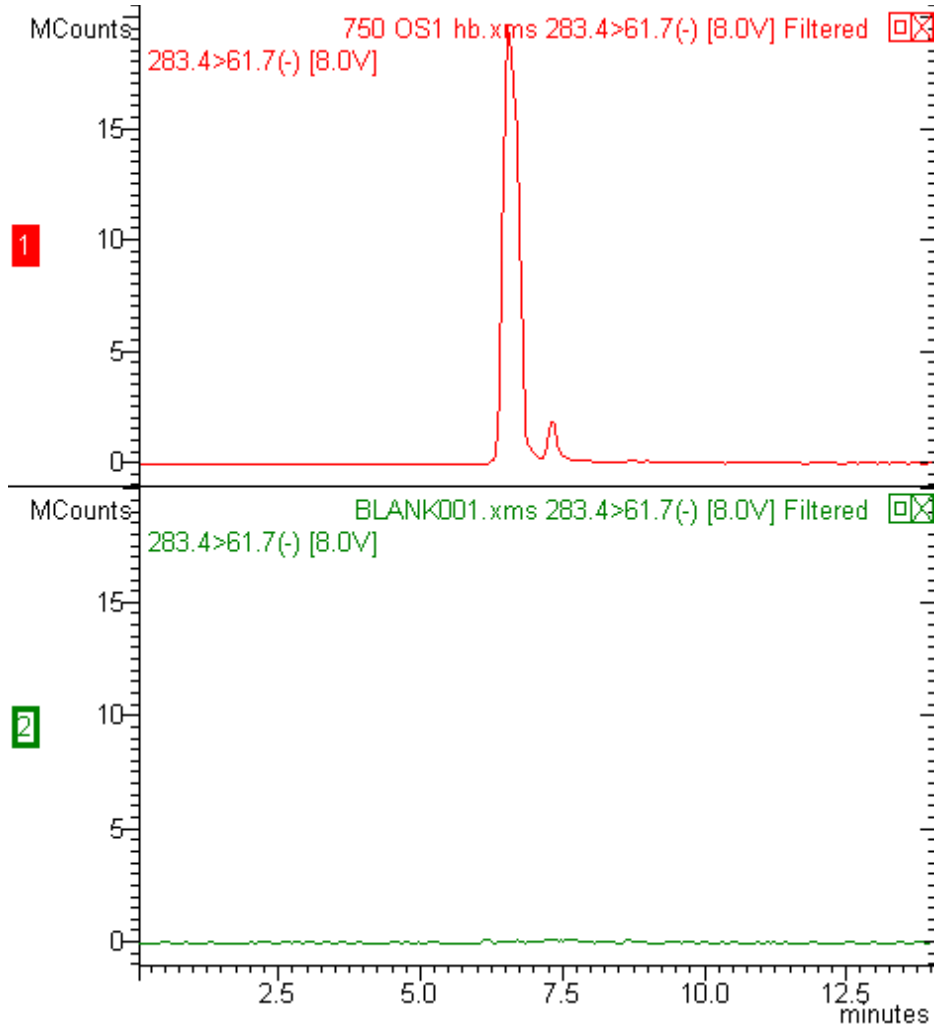
4.1 Geçerli Kılma Parametrelerinin Uygulanması

4.1.1 Seçicilik / Spesifiklik

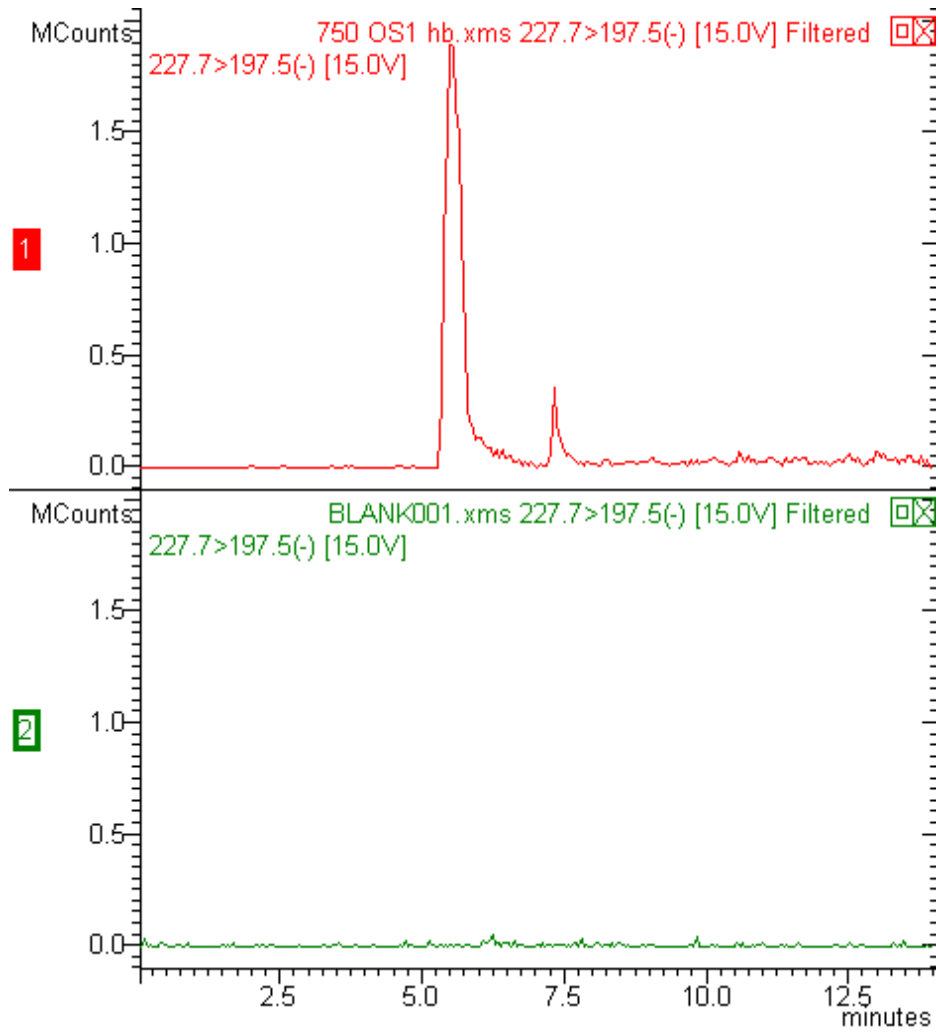
Analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltilerinin kromatogramları ile ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraksiyonundan elde edilen çözeltilerdeki TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin piklerinin karşılaştırılması aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



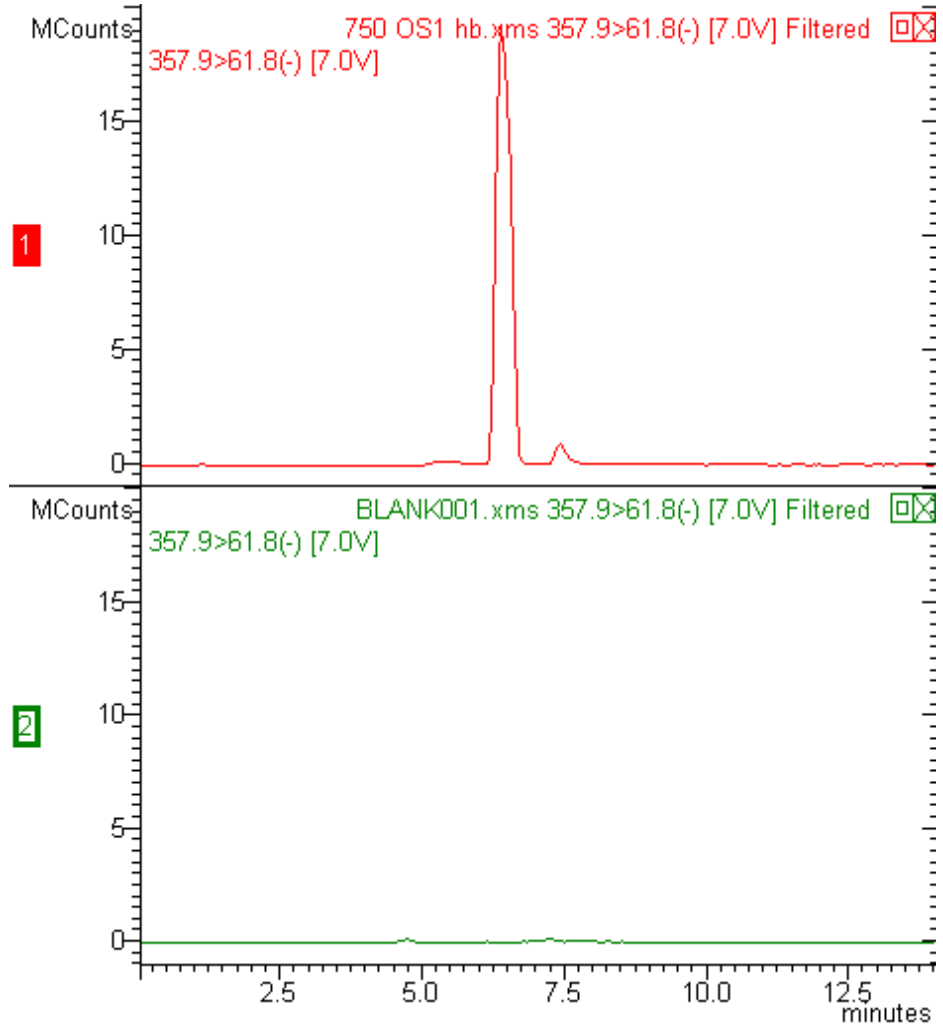
Şekil 4-1 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki TNT'nin kromatogramı



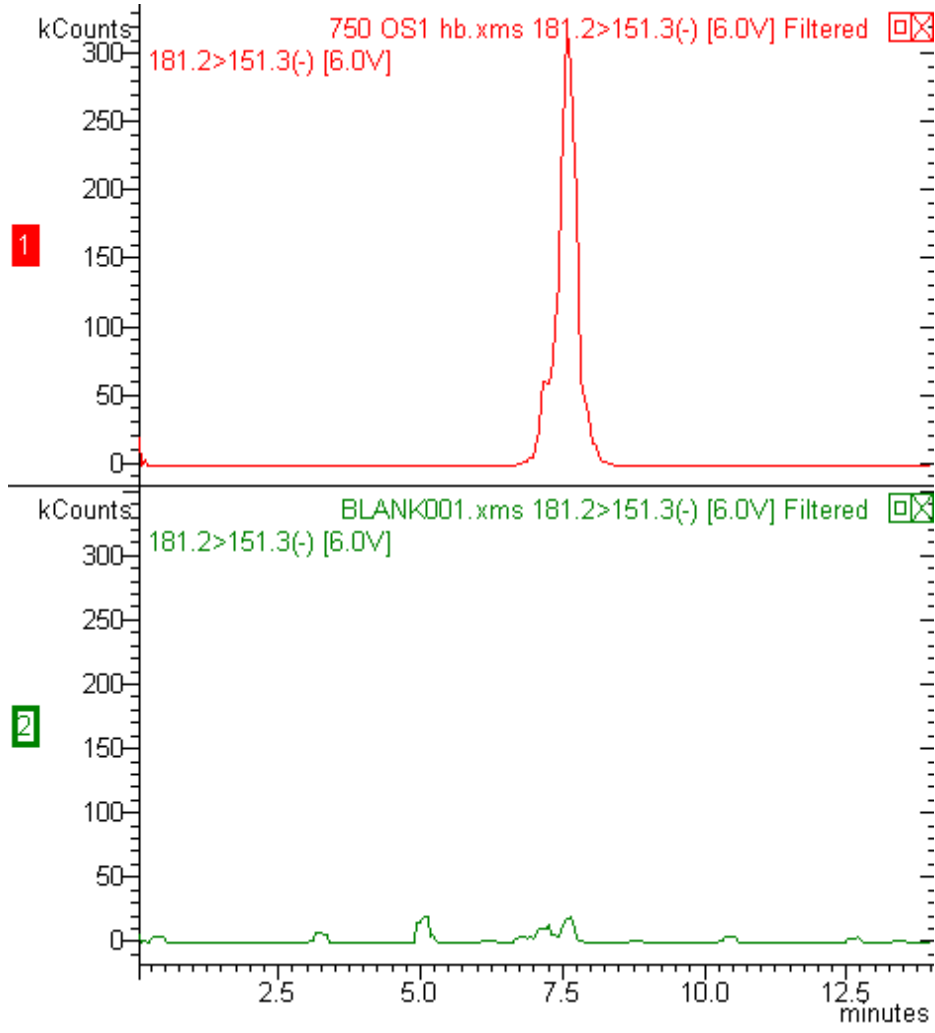
Şekil 4-2 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki RDX'in kromatogramı



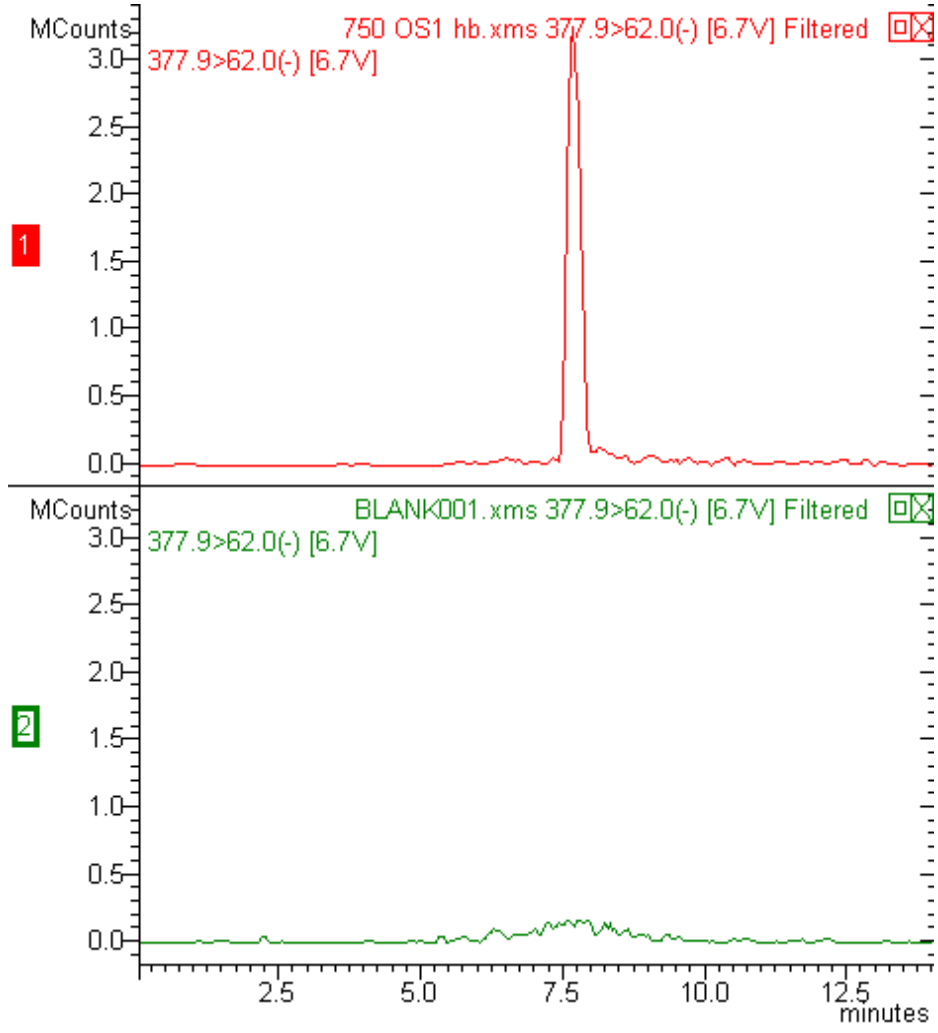
Şekil 4-3 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki pikrik asit'in kromatogramı



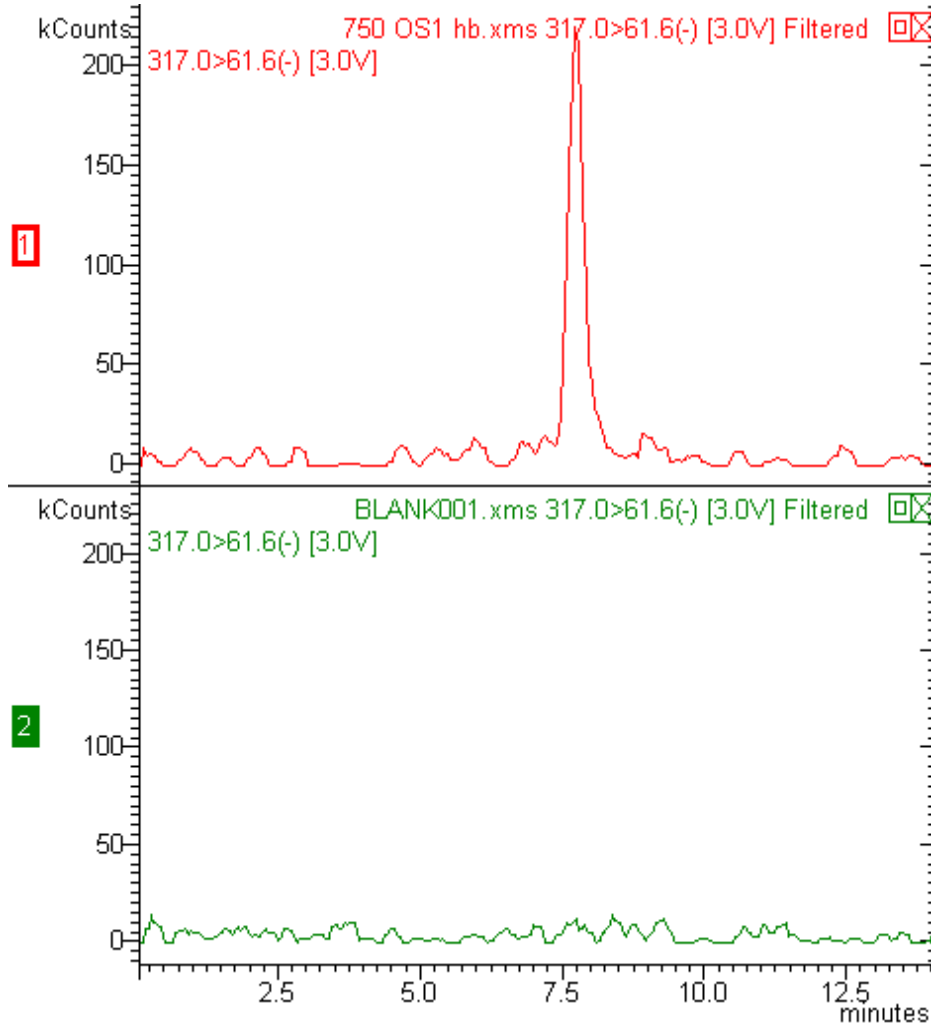
Şekil 4-4 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki HMX'in kromatogramı



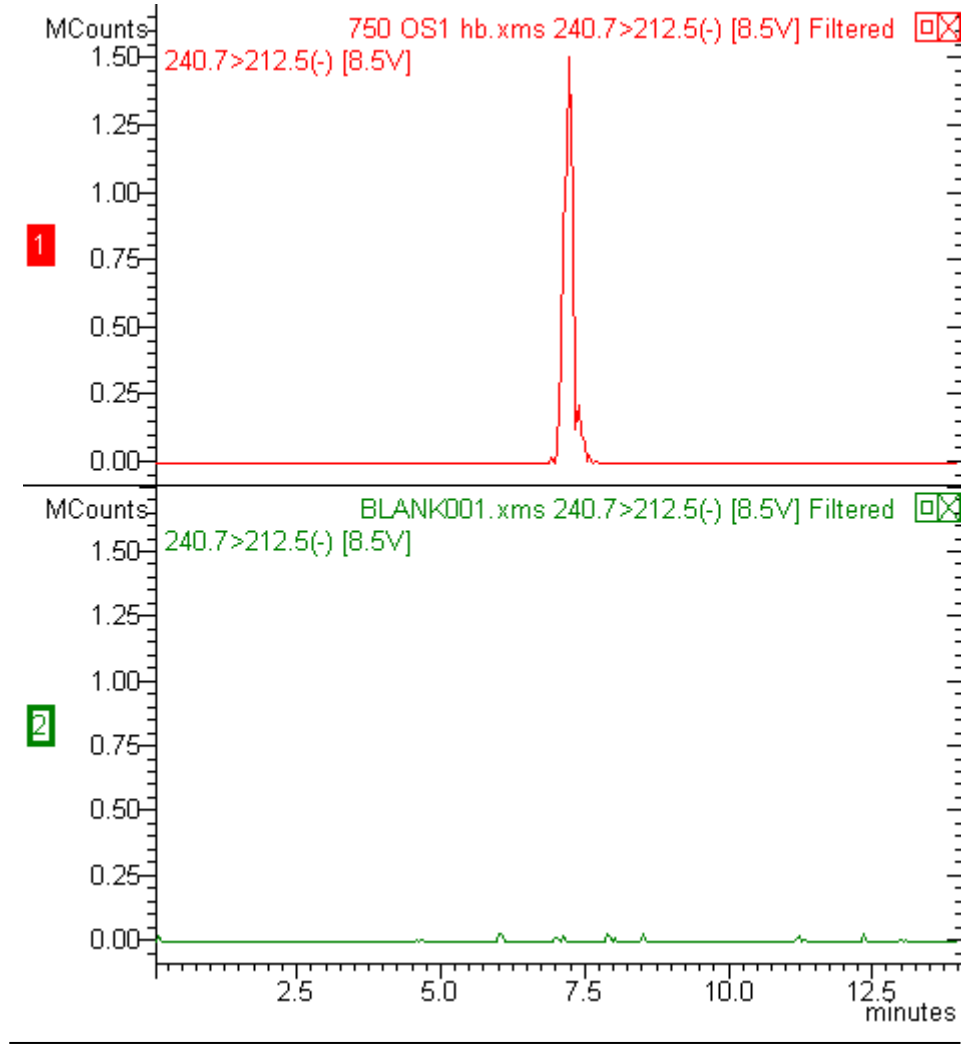
Şekil 4-5 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki 2,6-DNT'nin kromatogramı



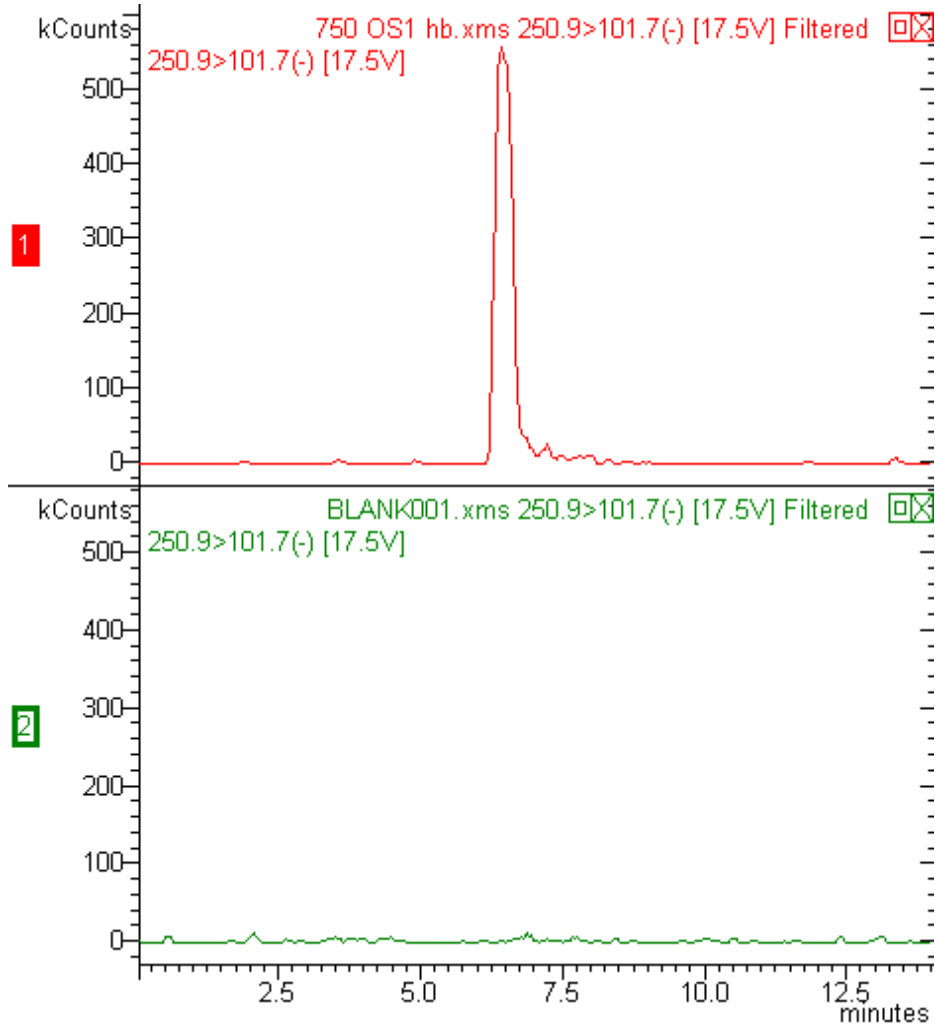
Şekil 4-6 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki PETN'in kromatogramı



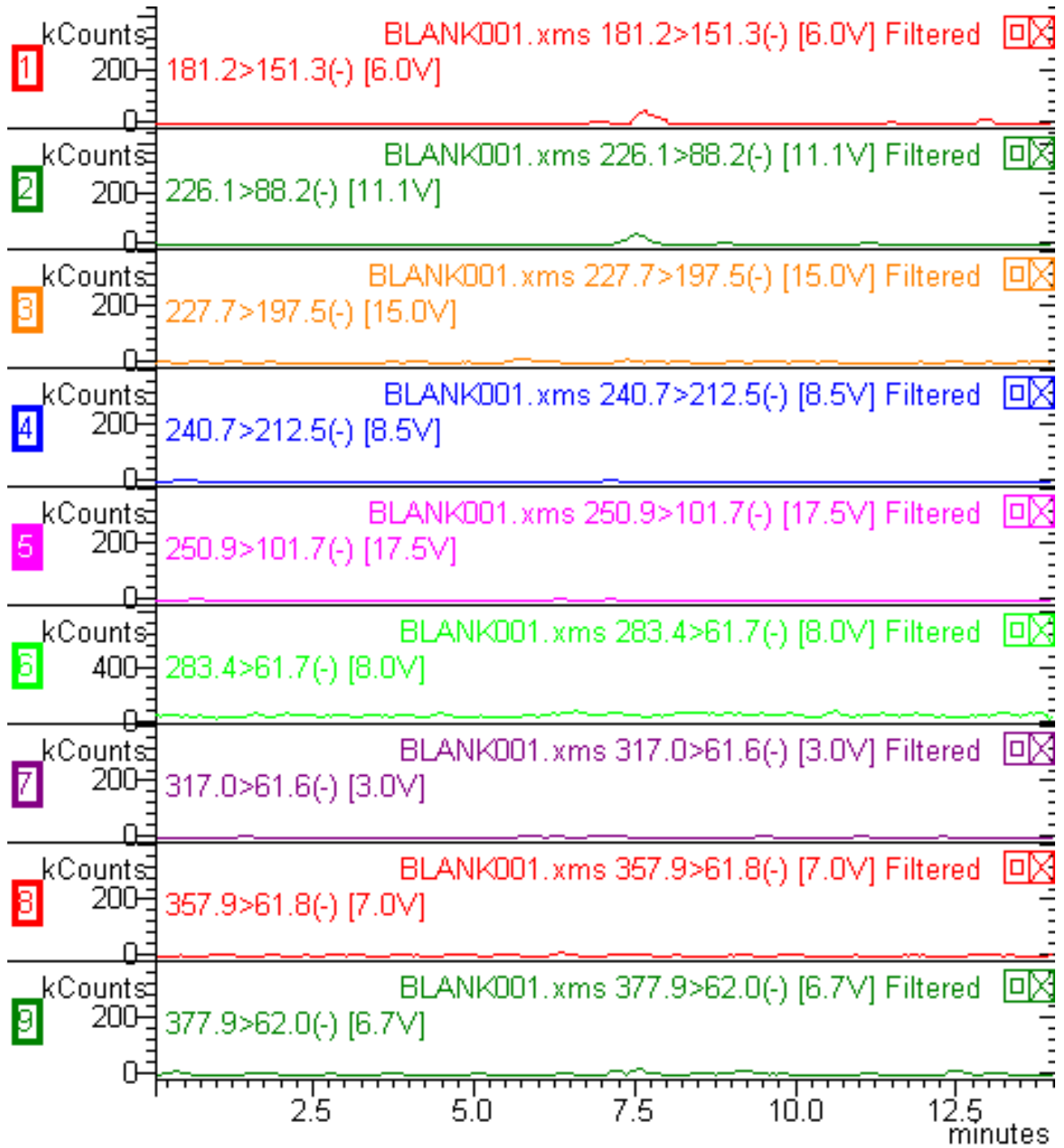
Şekil 4-7 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki TMETN'nin kromatogramı



Şekil 4-8 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki TETRİL'in kromatogramı

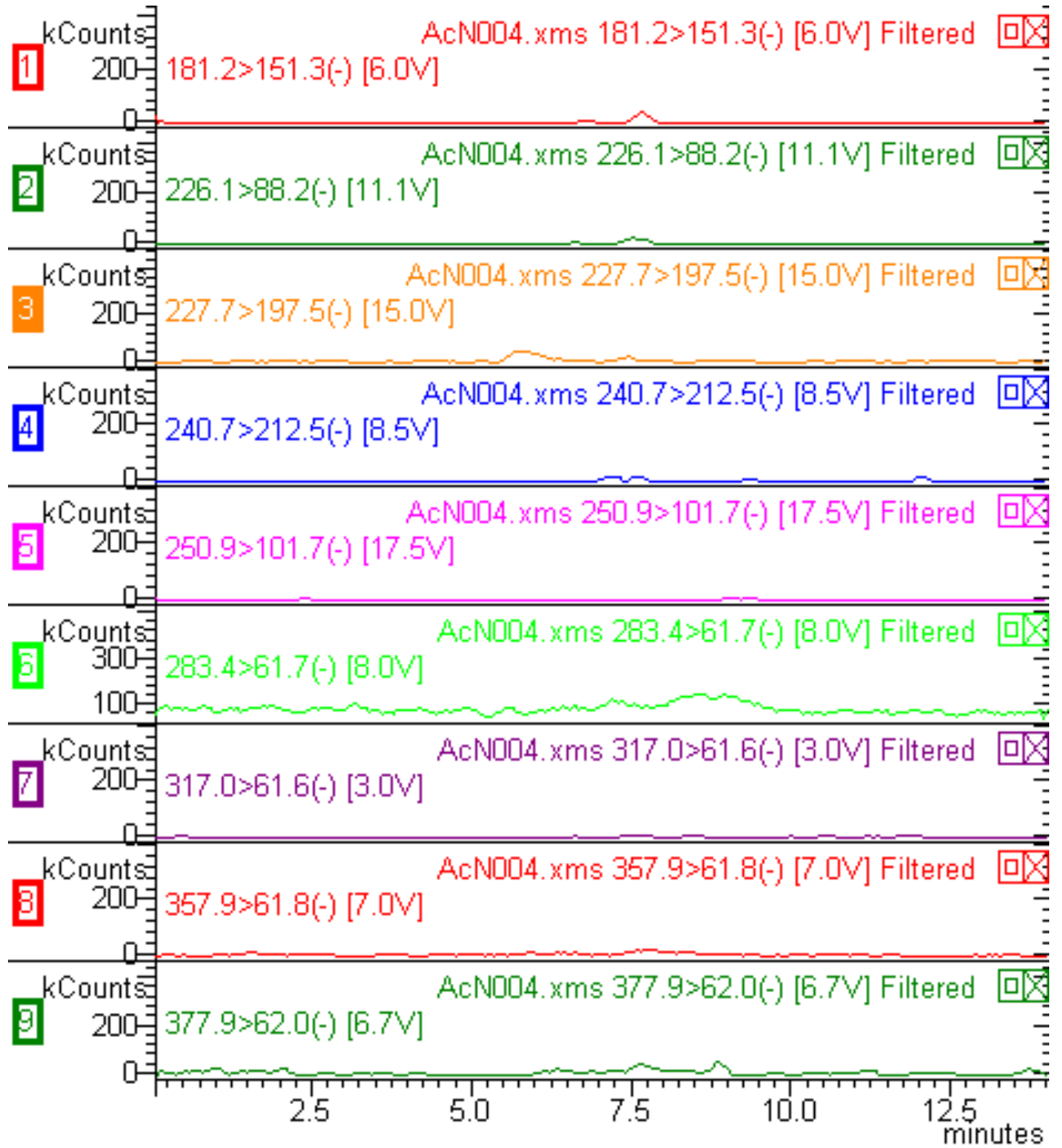


Şekil 4-9 Cihazın MRM modu kullanılarak 1) analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin kromatogramı 2) ekstraksiyon öncesi (EÖS) 750,00 ng/mL lik patlayıcı karışımı çözeltisi katımı yapılmış toprak matriksinin ekstraktındaki Fenitoin'in kromatogramı



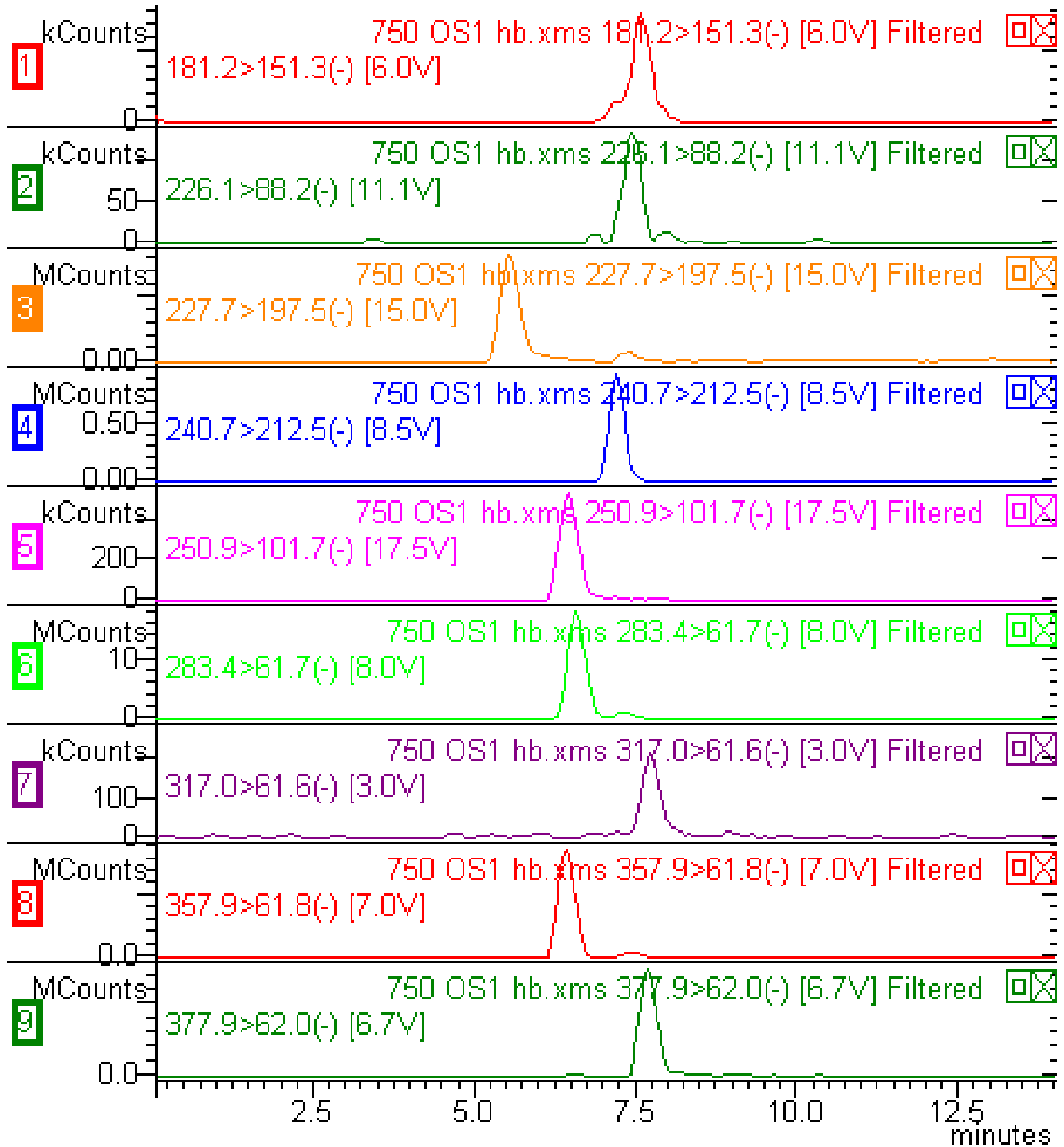
Şekil 4-10 Cihazın MRM modu kullanılarak analit içermeyen toprak matriksinden ekstraksiyonla elde edilen blank çözeltisinin tüm kanallardaki kromatogramı

Asetonitril çözücüsünün, TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin izlendiği kanallardaki kromatogramı Şekil 4-10'da görülmektedir.



Şekil 4-11 Asetonitril çözücüsünün, TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin izlendiği kanallardaki kromatogramı.

Yöntemin seçiciliğini gösteren TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin kromatogramları Şekil 4-11’da gösterilmiştir.



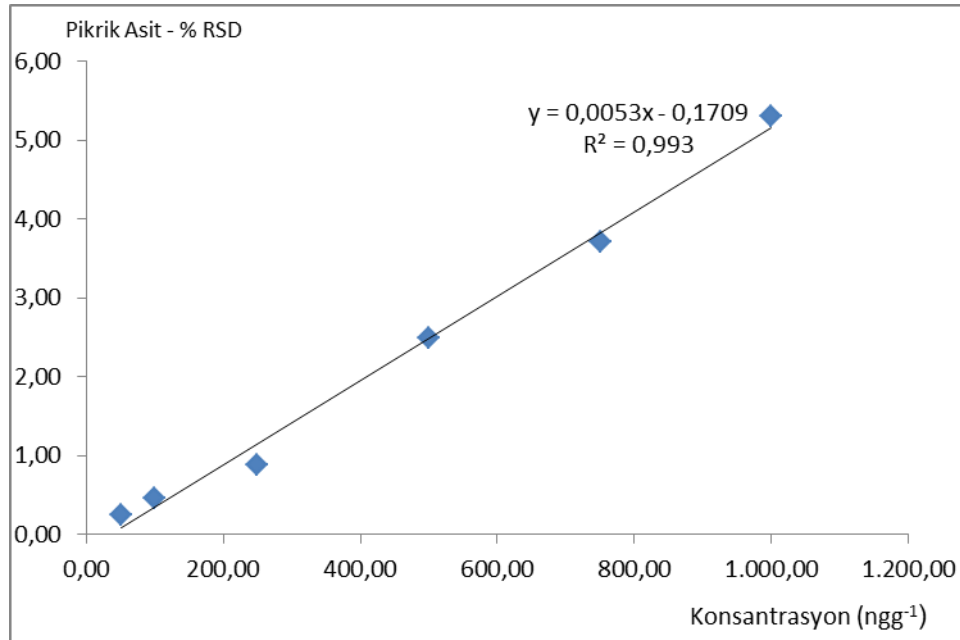
Şekil 4-12 Yöntemin seçiciliğini gösteren TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin maddelerinin kromatogramlarının karşılaştırılması.

4.2 Kalibrasyon Eğrisi, Doğrusallık, LOQ ve LOD Değerleri

4.2.1 Ekstraksiyon Öncesi Katım Yapılarak Hazırlanmış Toprak Örneklerinin Analizinden Elde Edilen Kalibrasyon Grafiği, Doğrusallık, LOQ ve LOD Değerleri

Tablo 4-1 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

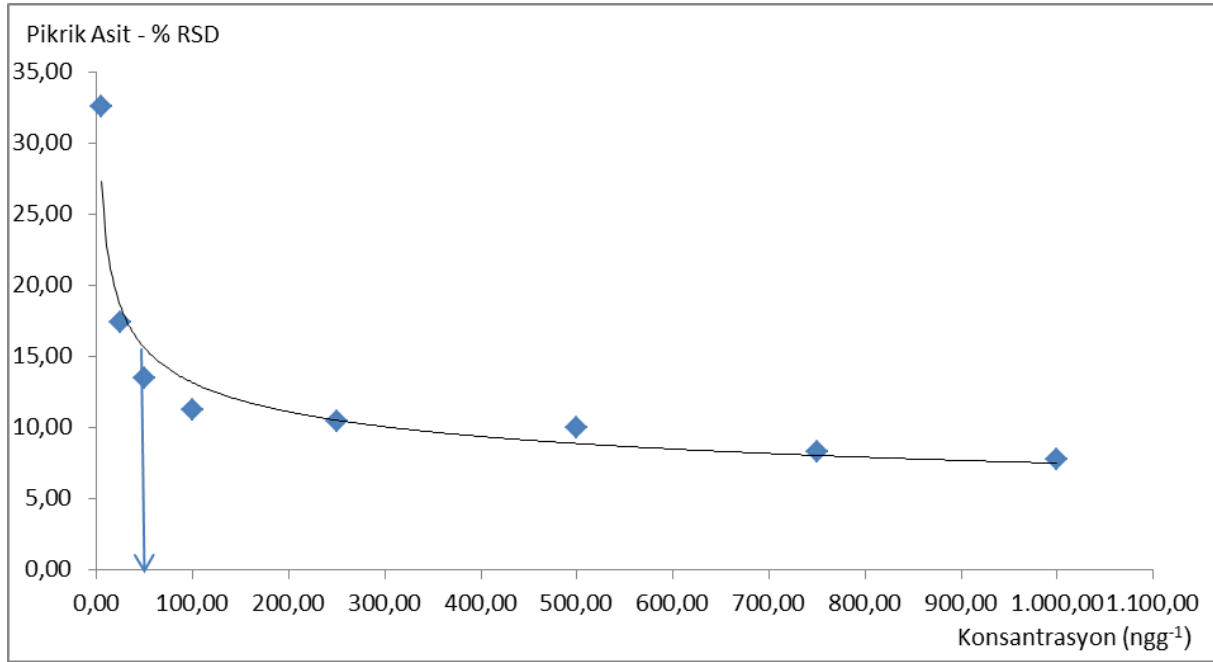
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
50,00	0,26	13,47
100,00	0,46	11,29
250,00	0,89	10,44
500,00	2,49	10,00
750,00	3,72	8,32
1000,00	5,31	7,81



Şekil 4-13 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-2 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 58,00 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
5,00	32,61
25,00	17,43
50,00	13,47
100,00	11,29
250,00	10,44
500,00	10,00
750,00	8,32
1000,00	7,81



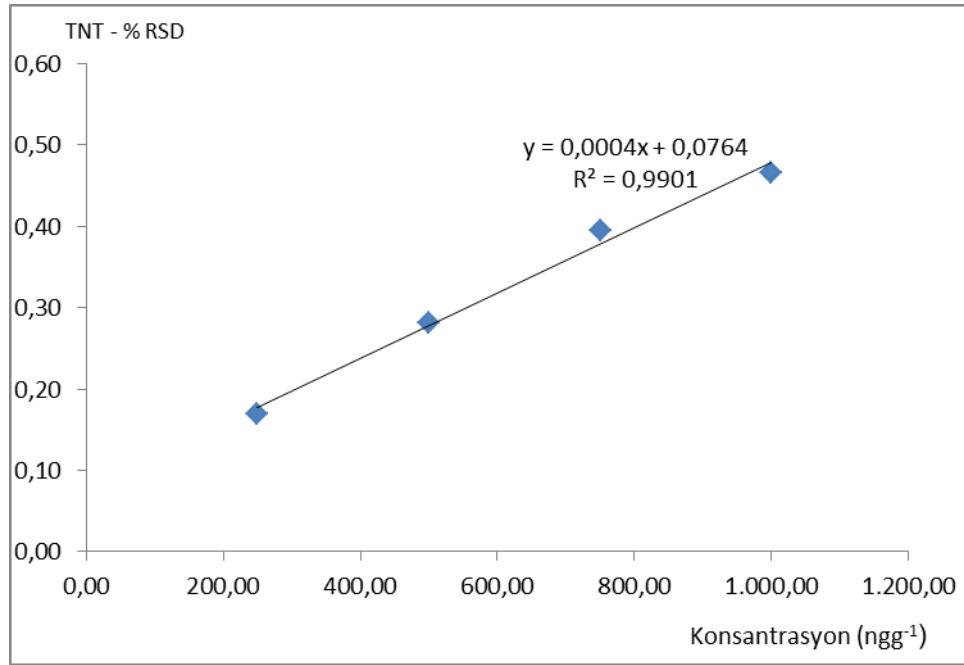
Şekil 4-14 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ pikrik asit içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 58,00 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 58,00 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri pikrik asit için sırasıyla 12,57 ve 58,00 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-3 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

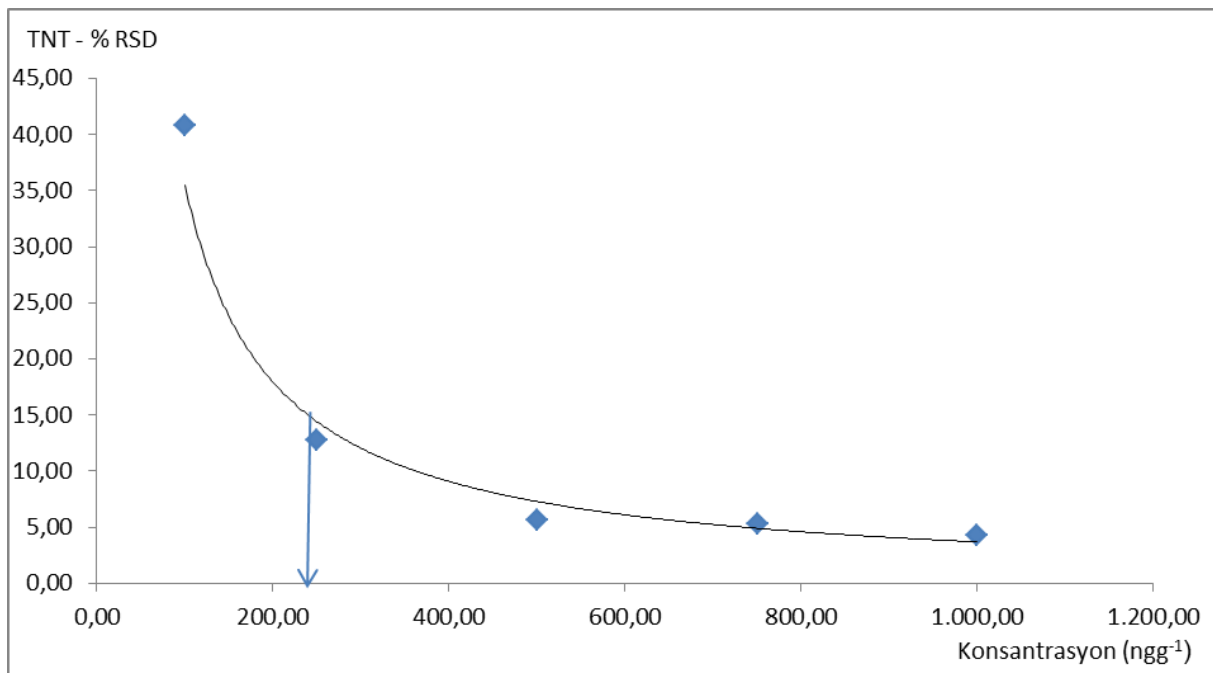
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
250,00	0,17	12,74
500,00	0,28	5,66
750,00	0,39	5,28
1000,00	0,47	4,32



Şekil 4-15 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-4 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 241,50 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
100,00	40,86
250,00	12,74
500,00	5,66
750,00	5,28
1000,00	4,32



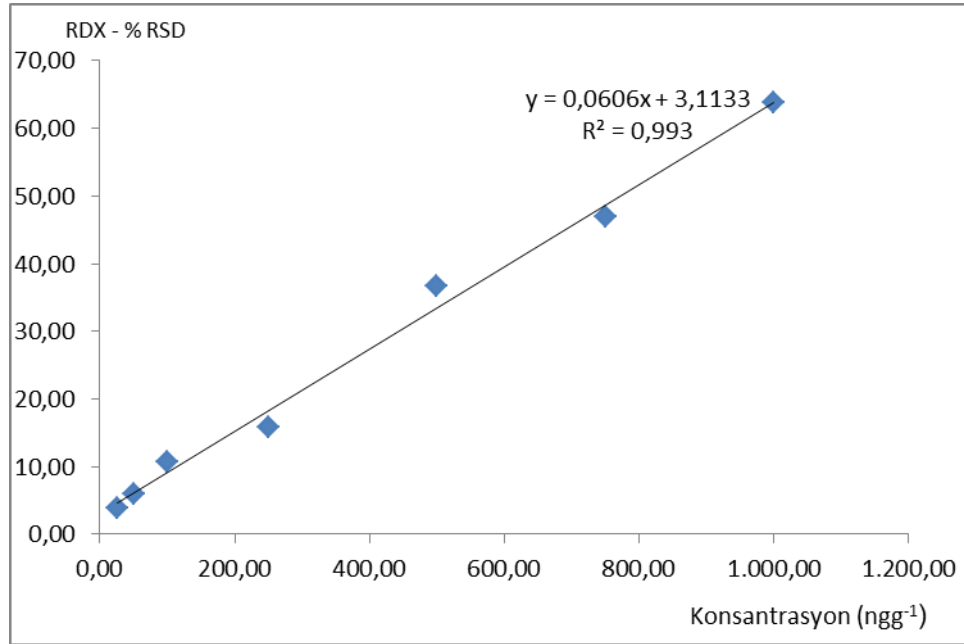
Şekil 4-16 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 241,50 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 241,50 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri TNT için sırasıyla 161,22 ve 241,50 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-5 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

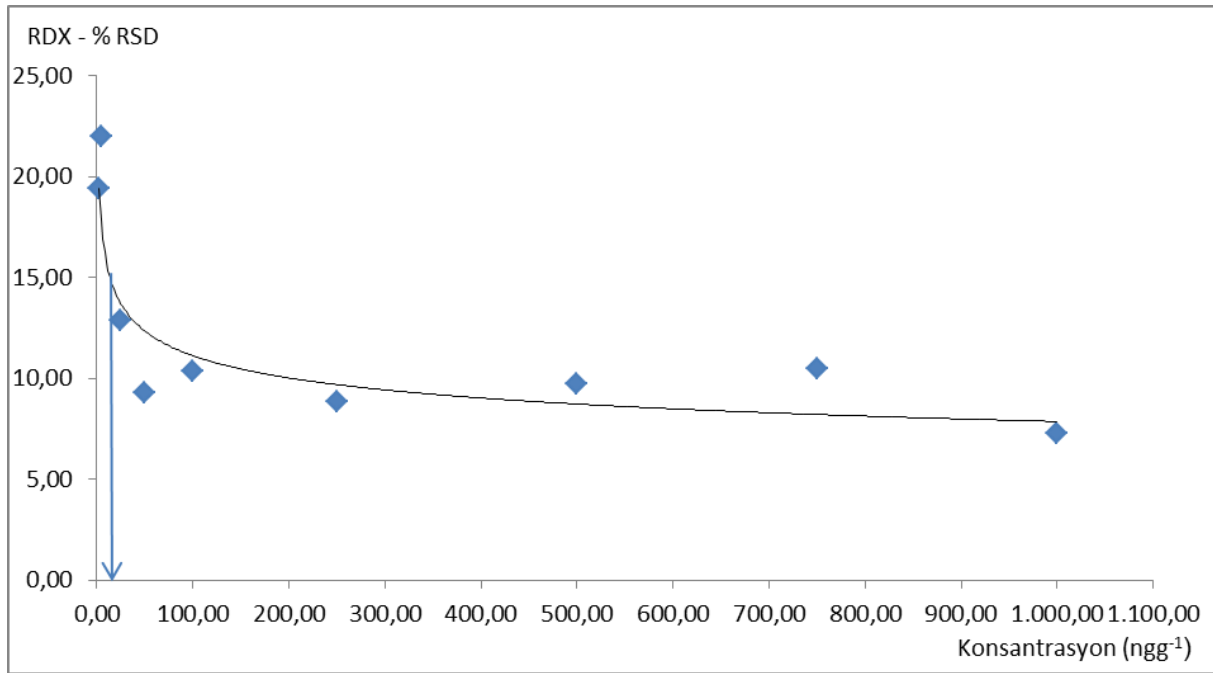
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
25,00	3,876820	12,87
50,00	6,004377	9,26
100,00	10,701464	10,38
250,00	15,919429	8,88
500,00	36,774075	9,76
750,00	46,918519	10,48
1000,00	63,778069	7,26



Şekil 4-17 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğı.(n≥6)

Tablo 4-6 2,50, 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ=13,20 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
2,50	19,44
5,00	21,96
25,00	12,87
50,00	9,26
100,00	10,38
250,00	10,21
500,00	9,76
750,00	10,48
1000,00	7,26



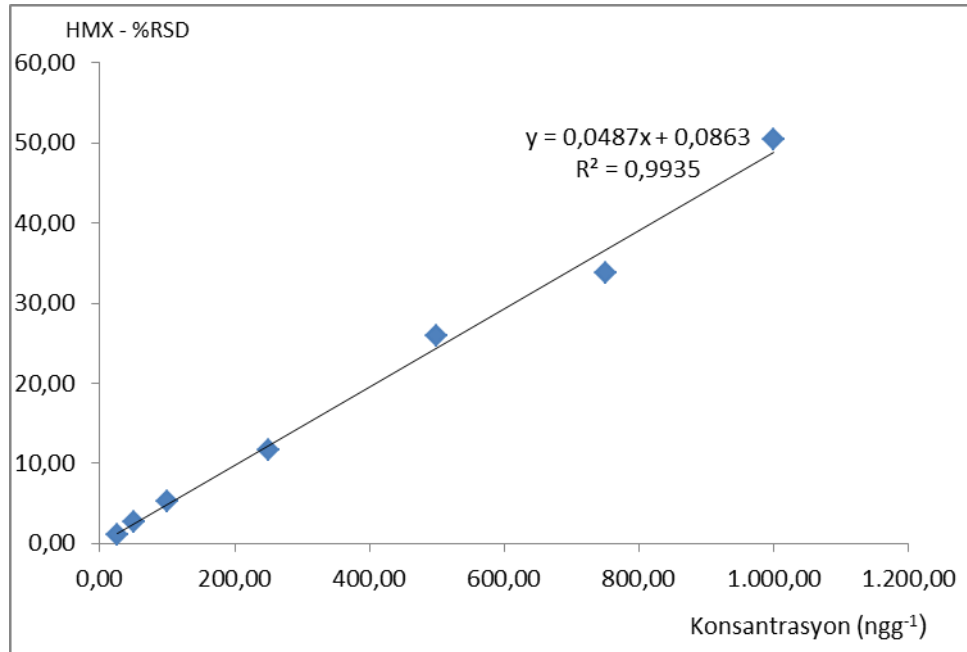
Şekil 4-18 2,50, 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ RDX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 13,20 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 13,20 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlardaki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri RDX için sırasıyla 9,93 ve 13,20 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-7 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler (n≥6).

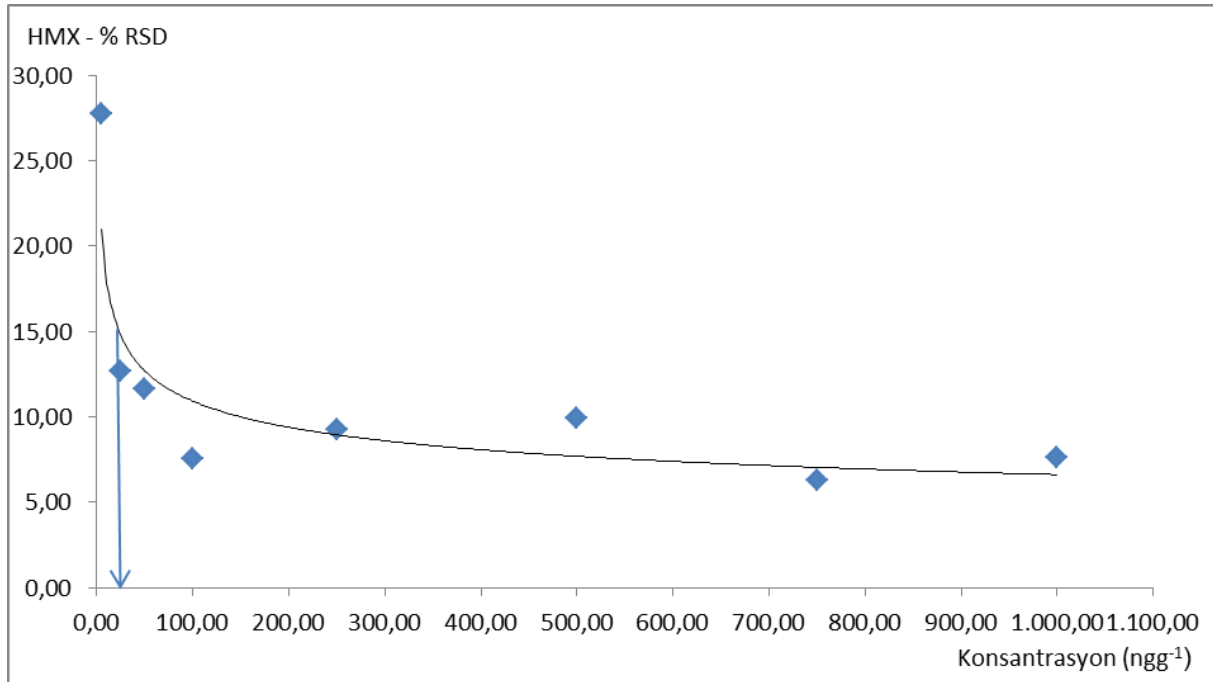
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
25,00	1,14	12,69
50,00	2,78	11,65
100,00	5,33	7,53
250,00	11,70	9,26
500,00	25,90	9,90
750,00	33,74	6,32
1000,00	50,34	7,66



Şekil 4-19 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği (n≥6).

Tablo 4-8 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 22,00 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
5,00	27,74
25,00	12,69
50,00	11,65
100,00	7,53
250,00	9,26
500,00	9,90
750,00	6,32
1000,00	7,66



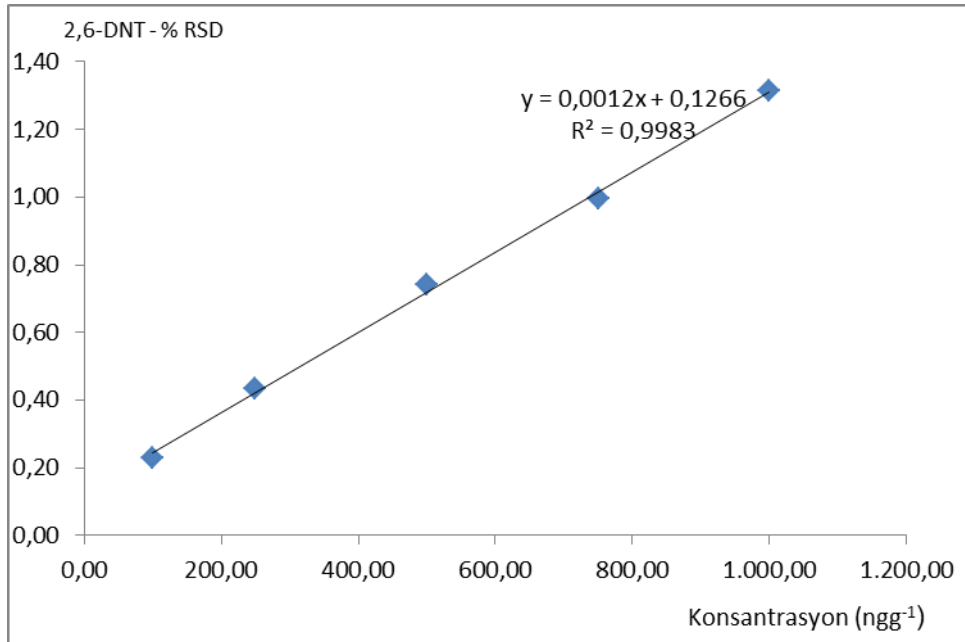
Şekil 4-20 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ HMX içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 22,00 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 22,00 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri HMX için sırasıyla 8,93 ve 22,00 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-9 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

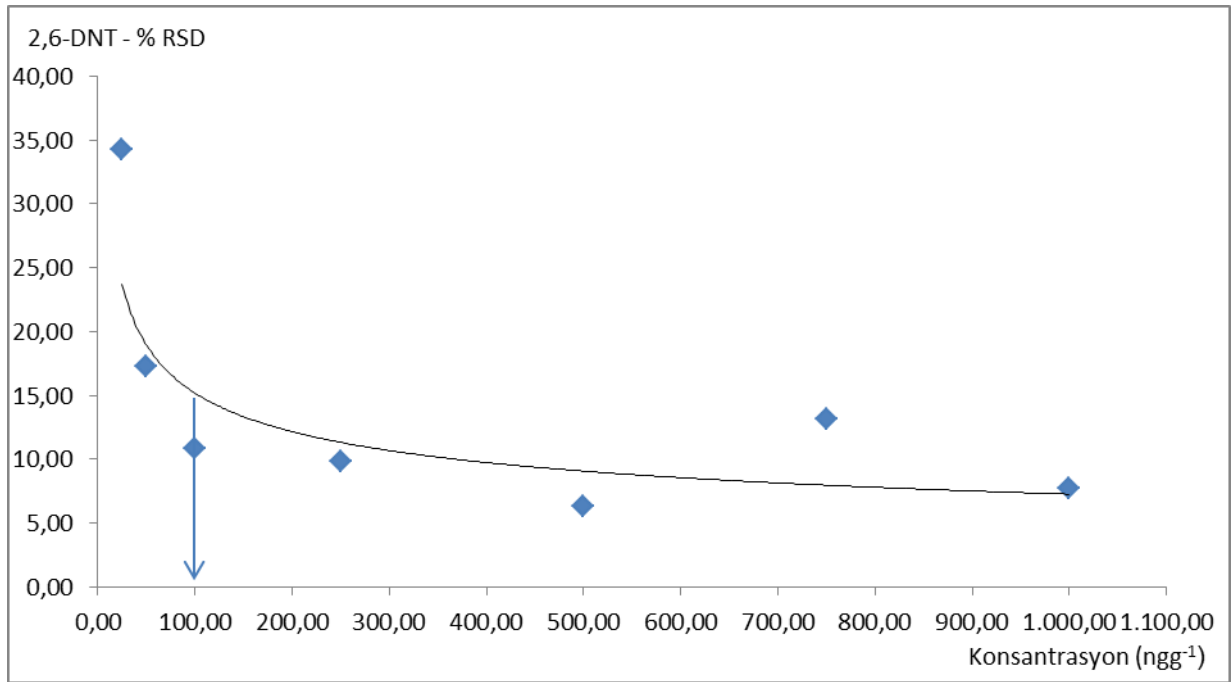
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
100,00	0,23	10,84
250,00	0,44	9,80
500,00	0,74	6,30
750,00	1,00	13,19
1000,00	1,31	7,75



Şekil 4-21 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-10 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ=100,00 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
25,00	34,31
50,00	17,24
100,00	10,84
250,00	9,80
500,00	6,30
750,00	13,19
1000,00	7,75



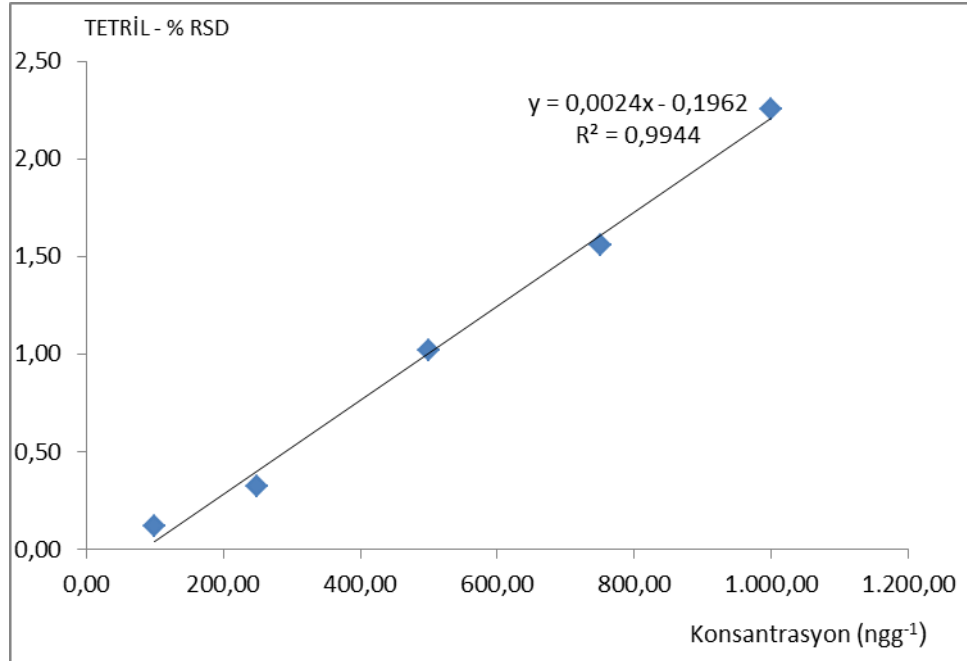
Şekil 4-22 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ 2,6-DNT içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ=100,00 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 100,00 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri 2,6-DNT için sırasıyla 59,41 ve 100,00 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-11 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

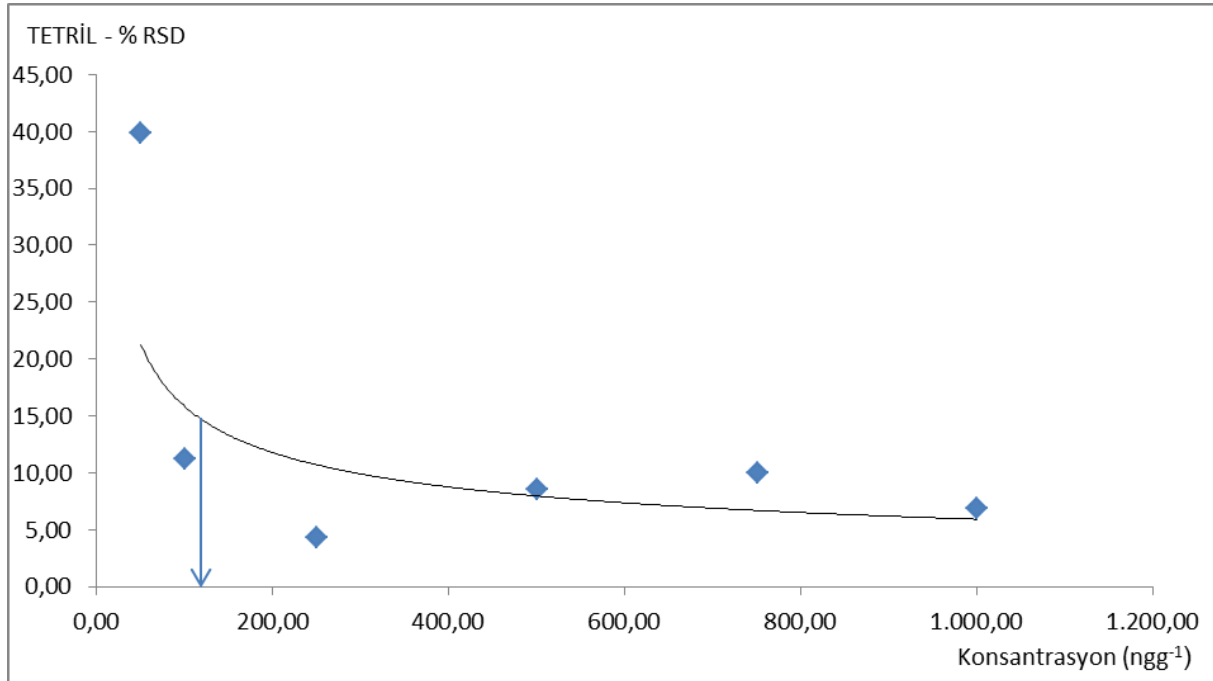
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
100	0,12	11,26
250	0,32	4,30
500	1,02	8,50
750	1,55	9,98
1000	2,25	6,86



Şekil 4-23 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-12 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 114,00 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
50	39,86
100	11,26
250	4,30
500	8,50
750	9,98
1000	6,86



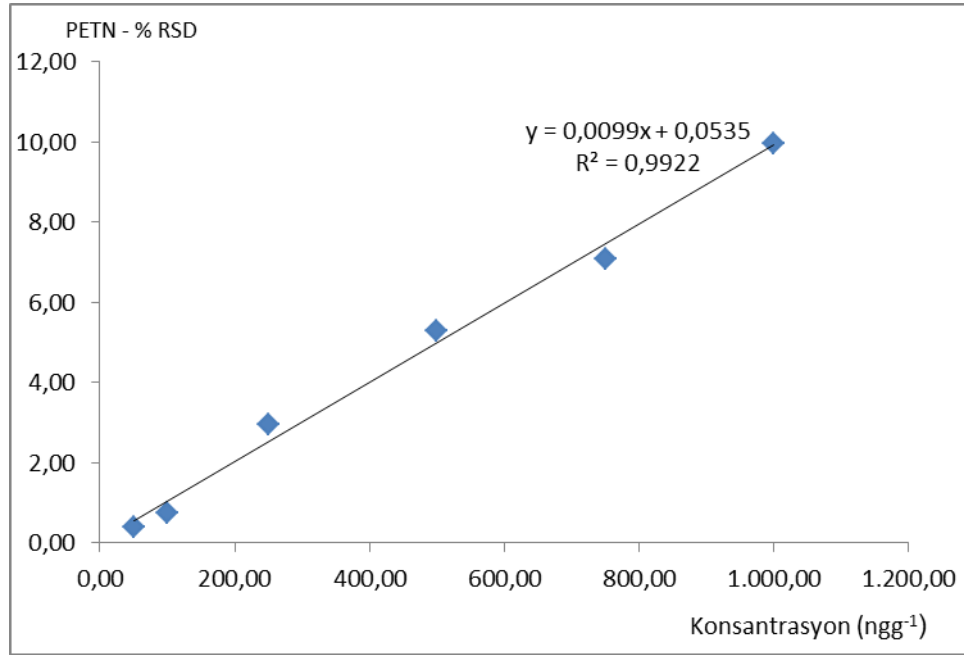
Şekil 4-24 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiğı (LOQ= 114,00 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 114,00 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri HMX için sırasıyla 42,14 ve 114,00 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-13 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

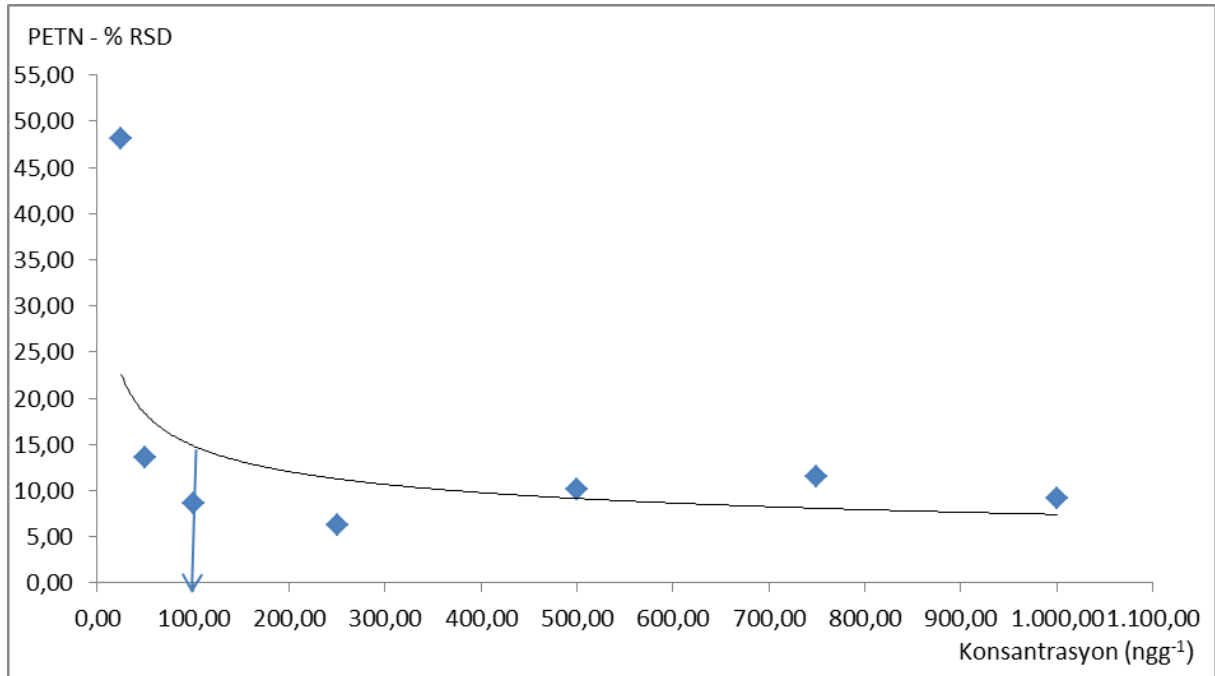
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
50	0,40	13,65
100	0,76	8,61
250	2,97	6,20
500	5,30	10,19
750	7,08	11,56
1000	9,97	9,20



Şekil 4-25 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-14 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg^{-1} PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri ($\text{LOQ} = 97,00 \text{ ngg}^{-1}$ ($n \geq 6$))

Derişim(ngg^{-1})	%RSD
25	48,07
50	13,65
100	8,61
250	6,20
500	10,19
750	11,56
1000	9,20



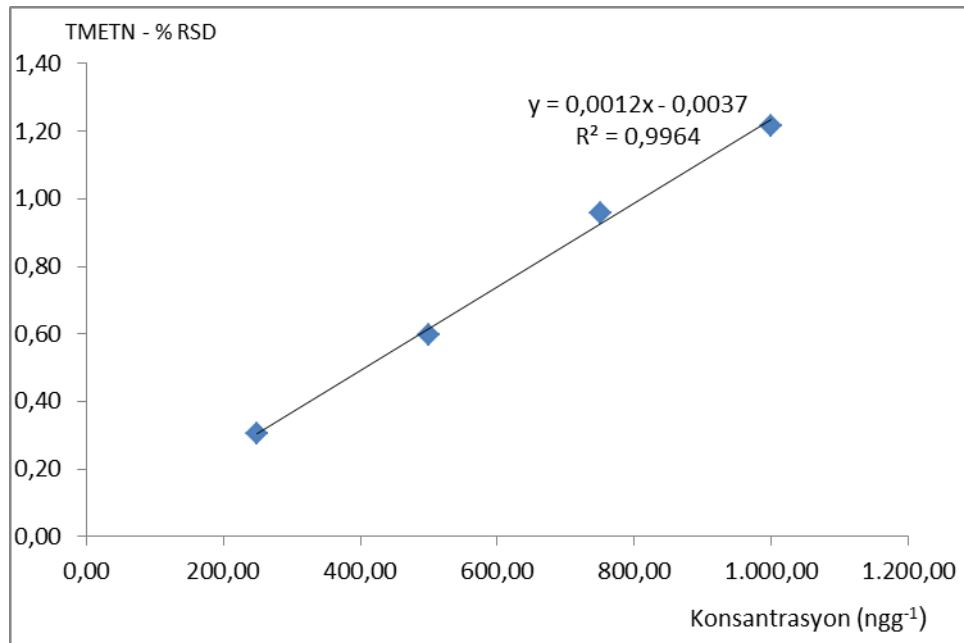
Şekil 4-26 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg^{-1} PETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği ($\text{LOQ} = 97,00 \text{ ngg}^{-1}$ ($n \geq 6$))

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 97,00 ngg^{-1} LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri PETN için sırasıyla 41,24 ve 97,00 ngg^{-1} olarak bulundu.

Tablo 4-15 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiğine ilişkin veriler.(n≥6)

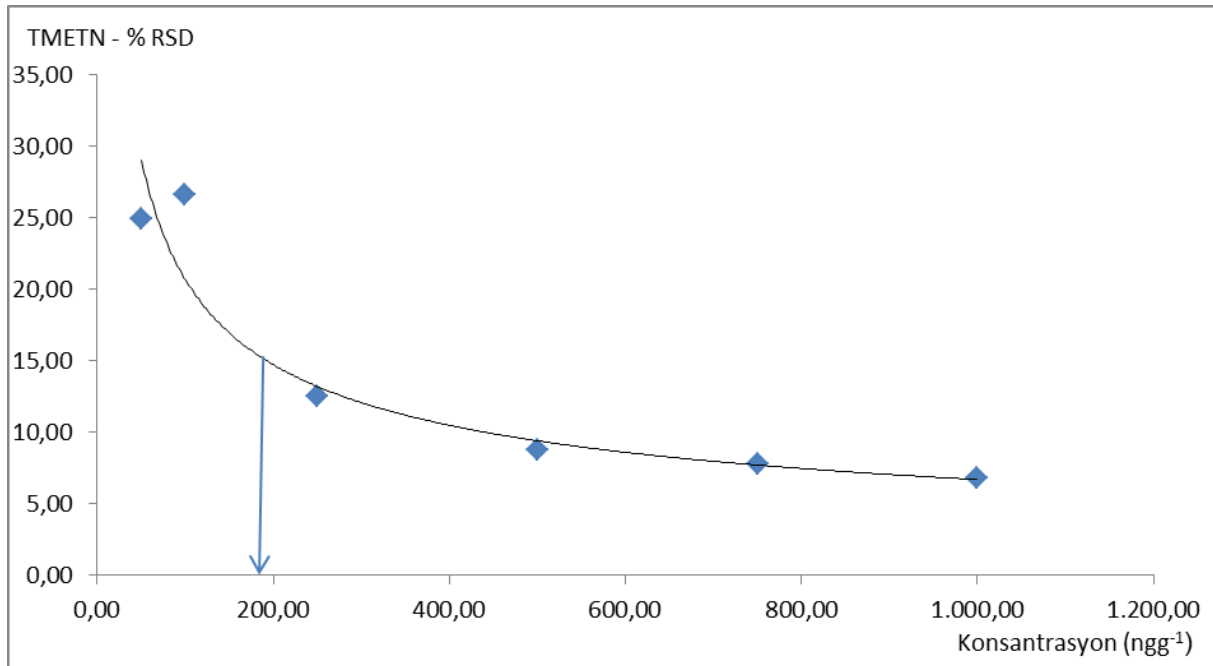
Derişim (ngg ⁻¹)	Ortalama (Pik alanı/IS pik alanı)	%RSD
250	0,30	12,49
500	0,59	8,74
750	0,96	7,80
1000	1,21	6,79



Şekil 4-27 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden elde edilen kalibrasyon grafiği.(n≥6)

Tablo 4-16 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için her bir derişime denk gelen %RSD değerleri (LOQ= 190,00 ngg⁻¹)(n≥6)

Derişim(ngg ⁻¹)	%RSD
50	24,93
100	26,66
250	12,49
500	8,74
750	7,80
1000	6,79



Şekil 4-28 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ TMETN içerecek şekilde ekstraksiyon öncesi patlayıcı karışımından katım yapılarak hazırlanmış olan toprak örneklerinin analizinden EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle LOQ değerinin bulunması için derişime karşı çizilen %RSD grafiği (LOQ= 190,00 ngg⁻¹)(n≥6)

(Grafikten görülen, %15,00 RSD değerine denk gelen konsantrasyon olan 190,00 ngg⁻¹ LOQ değeri olarak alınmıştır.)

Patlayıcı standartlarının belirtilen konsantrasyonlar da ki karışımının katılmış olduğu toprak örneklerinden gerçekleştirilen çekitlerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri TMETN için sırasıyla 121,87 ve 190,00 ngg⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 4-17 Patlayıcı maddelerin LOD ve LOQ değerleri

Patlayıcı Madde	MRM(Miktar Tayini için)	LOD (ngg ⁻¹)	LOQ (ngg ⁻¹)
TNT	226,10→88,20	161,22	241,50
PETN	377,90→62,00	41,24	97,00
HMX	357,90→61,80	8,92	22,00
2,6-DNT	181,20→151,30	59,41	100,00
TETRİL	240,70→212,50	42,14	114,00
TMETN	317,00→61,60	121,87	190,00
Pikrik Asit	227,70→197,50	12,57	58,00
RDX	283,40→61,70	9,93	13,20

4.3 Geri Kazanım (Recovery)

Tablo 4-18 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ pikrik asit derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

Pikrik Asit Katılan (ngg ⁻¹)	Pikrik Asit Bulunan (ngg ⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	237,37 (±34,78)	88,15 (±12,83)	93,01 (±9,69)
500,00	502,13 (±47,03)	97,39 (±6,39)	
1000,00	922,36 (±120,13)	91,53 (±8,93)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-19 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ TNT derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

TNT Katılan (ngg ⁻¹)	TNT Bulunan (ngg ⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	241,69 (±49,79)	107,55 (±9,64)	104,20 (±10,18)
500,00	503,11 (±50,62)	106,15 (±7,35)	
1000,00	974,26 (±50,36)	99,66 (±12,23)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-20 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ RDX derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

RDX Katılan (ngg ⁻¹)	RDX Bulunan (ngg ⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	216,88 (±21,17)	90,80 (±4,44)	100,52 (±8,80)
500,00	555,46 (±59,20)	107,07 (±6,54)	
1000,00	1001,07 (±7,63)	100,41 (±5,55)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-21 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ HMX derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

HMX Katılan (ngg ⁻¹)	HMX Bulunan (ngg ⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	250,59 (±13,65)	100,16 (±6,28)	99,96 (±6,21)
500,00	506,52 (±49,32)	99,92 (±6,55)	
1000,00	1012,14 (±64,97)	99,84 (±6,69)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-22 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ 2,6-DNT derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

2,6-DNT Katılan (ngg ⁻¹)	2,6-DNT Bulunan (ngg ⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	259,00 (±35,54)	96,06 (±3,21)	93,55 (±8,96)
500,00	512,06 (±38,89)	94,99 (±10,82)	
1000,00	990,15 (±84,96)	88,56 (±8,25)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-23 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ TETRİL derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

TETRİL Katılan (ngg⁻¹)	TETRİL Bulunan (ngg⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	216,49 (±10,89)	97,12 (±13,32)	99,50 (±8,33)
500,00	478,58 (±37,53)	99,74 (±6,50)	
1000,00	1009,44 (±84,77)	101,26 (±5,00)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-24 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ PETN derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

PETN Katılan (ngg⁻¹)	PETN Bulunan (ngg⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	294,86 (±18,63)	101,63 (±10,69)	98,12 (±7,91)
500,00	529,77 (±54,54)	95,39 (±6,46)	
1000,00	1001,96 (±92,71)	98,61 (±6,65)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

Tablo 4-25 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ TMETN derişimlerinde ekstraksiyon sonrası ve ekstraksiyon öncesi katım yapıldıktan sonra analizlenmiş toprak örneklerine ilişkin katım yapılan konsantrasyon, bulunan ortalama konsantrasyon, geri kazanım, ortalama geri kazanım ve bunlara ilişkin standart sapma değerleri (n≥6) (Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

TMETN Katılan (ngg⁻¹)	TMETN Bulunan (ngg⁻¹)	% Geri Kazanım	% ORT Geri Kazanım
250,00	243,89 (±12,69)	103,79 (±5,60)	102,29 (±6,39)
500,00	500,10 (±43,44)	101,83 (±8,76)	
1000,00	1013,43 (±50,32)	100,81 (±1,02)	

^a örnek sayısı n≥3, enjeksiyon sayısı n≥2, analiz sonucu n≥6

5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; literatür de LC-MS/MS ile bir arada tayini gerçekleştirilmemiş olan TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin için geliştirilen % 0,25 (v/v) oranında HCl içeren aseton kullanılarak gerçekleştirilmiş olan basit bir ekstraksiyon yönteminin ardından LC-MS/MS kullanılarak, toprakta ekonomik, hızlı, kolay, özgün, düşük tayin limitli, tekrarlanabilirliği ve geri kazanımı yüksek bir tayin yöntemi geliştirilmiştir.

LC-APCI-MS/MS sisteminde, negatif modda çalışarak; 2,6-DNT için, 181,2 m/z (öncül iyon), 151,3 m/z (ikincil iyon), TNT için 226,1 m/z (öncül iyon), 88,2 m/z (ikincil iyon), Pikrik Asit için 227,7 m/z (öncül iyon), 197,5 m/z (ikincil iyon), Tetril için 240,7 m/z (öncül ion), 212,5 m/z (ikincil iyon), TMETN için 317,00 m/z (öncül ion), 61,60 m/z (ikincil iyon), RDX için, 283,4 m/z (öncül ion), 61,7 m/z (ikincil iyon), HMX için 357,9 m/z (öncül ion), 61,8 m/z (ikincil iyon), PETN için 377,9 m/z (öncül ion), 62,0 m/z (ikincil iyon) ve Fenitoin için 250,9 m/z (öncül ion), 101,7 m/z (ikincil iyon) oranına sahip TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX ve Fenitoin parçalanma ürünleri izlenerek deteksiyon gerçekleştirilmiştir.

Molekül ağırlığı 182,15 olan 2,6-DNT e ait 181,20 (m/z) öncül iyonunun $[M-H]^-$, 151,30 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[M-H-NO]^-$, molekül ağırlığı 227,13 olan TNT e ait 226,10 (m/z) öncül iyonunun $[M-H]^-$, 88,20 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[M-3NO_2-4H]^-$, molekül ağırlığı 229,10 olan pikrik aside ait 227,70 (m/z) öncül iyonunun $[M-H]^-$, 197,50 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[M-H-NO]^-$, molekül ağırlığı 287,1 olan TETRİL e ait 240,7(m/z) öncül iyonunun $[M-NO_2-H]^-$ yani $[N-methylpicramide-H]^-$, 212,5 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[N-methylpicramide-2H-[N-CH_3]]^-$, molekül ağırlığı 255,14 olan TMETN e ait 317,00 (m/z) öncül iyonunun $[M+NO_3]^-$, 61,60 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[NO_3]^-$ 'e ait, molekül ağırlığı 222,1 olan RDX e ait 283,4 (m/z) öncül iyonunun $[M+NO_3]^-$, 61,7 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[NO_3]^-$ 'e ait, molekül ağırlığı 296,15 olan HMX e ait 357,9 (m/z) öncül iyonunun $[M+NO_3]^-$, 61,8 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[NO_3]^-$ 'e ait, molekül ağırlığı 252,2 olan Fenitoin'e ait 250,9(m/z) öncül iyonunun $[M-H]^-$, 101,7 m/z II.cil parçalanma ürününün ise imidazolidine-2,4-dione halkası yani $[M-2phenyl]$, molekül ağırlığı 316,1 olan PETN e ait 377,9 (m/z) öncül iyonunun $[M+NO_3]^-$, 62,0 m/z II.cil parçalanma ürününün ise $[NO_3]^-$ 'e ait olduğu düşünülmektedir.

Geçerli kılma prosedürü çerçevesinde yöntemin;

Spesifiklik ve seçicilik

Doğruluk (geri kazanım)

Doğrusallık,

Gözlem limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ)

parametreleri ortaya konmuştur.

Seçicilik (yöntemin spesifikliği)

Spesifiklik için asetonitril kromatogramında (Şekil 4-11) TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin piklerinin geldiği alıkonma zamanında çözücünden kaynaklanan bir girişim olmadığı gözlenmiştir. Aynı şekilde topraktan ekstrakte edilen TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin kromatogramında, toprağın kendisinden ve ekstraksiyon işlemlerinden gelen herhangi bir pik girişimi olmadığı da örneklerle aynı şekilde ekstrakte edilmiş blank toprak kromatogramı ile kıyaslanarak anlaşılmıştır (Şekil 4-1, Şekil 4-2, Şekil 4-3, Şekil 4-4 Şekil 4-5, Şekil 4-6, Şekil 4-7, Şekil 4-8, Şekil 4-9). Söz konusu 9 madde için geliştirilen kromatografik ayırma yönteminde her bir maddenin kromatogramda geldiği alıkonma zamanları birbiriyle girişim yapmadığından, yöntem her bir analite karşı seçicidir (Şekil 4-12).

Doğruluk (geri kazanım)

Yöntemin doğruluğunun belirlenebilmesi için yöntemin geri kazanımı test edilmiştir. Bunun için ekstraksiyon öncesi ve ekstraksiyon sonrası 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde olacak şekilde patlayıcı karışımı katılan topraklarda, geliştirilen yöntem uygulanarak gerçekleştirilen analizler sonucunda PA için ortalama %93,01 (±9,69), TNT için ortalama %104,20 (±10,18), RDX için ortalama %100,52 (±8,80), HMX için ortalama % 99,96 (±6,21), 2,6-DNT için ortalama %93,55 (±8,96), TETRİL için ortalama %99,50 (±8,33), PETN için ortalama %98,12 (±7,91), TMETN için ortalama %102,29 (±6,39) oranında yüksek bir geri kazanım sağlanmıştır (Tablo 4-18, Tablo 4-19, Tablo 4-20, Tablo 4-21, Tablo 4-22, Tablo 4-23, Tablo 4-24, Tablo 4-25).

Doğrusallık, LOQ ve LOD tayini

Pikrik Asit için 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 58,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

TNT için 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 241,50 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

RDX için 2,50, 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 13,20 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

HMX için 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 22,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

2,6-DNT için 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 100,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

TETRİL için 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 114,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

PETN için 5,00, 25,00, 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 97,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

TMETN için 50,00, 100,00, 250,00, 500,00, 750,00 ve 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde katım yapılmış toprak örneklerinden gerçekleştirilen analizler sonucu, bu konsantrasyonlara karşı elde edilen %RSD değerleriyle çizilen eğri EURACHEM'e göre hesaplanan LOQ değerinin 190,00 ngg⁻¹ olduğu bulunmuştur.

PA için 58,00-1000,00 ngg⁻¹, TNT için 241,50-1000,00 ngg⁻¹, RDX için 13,20-1000,00 ngg⁻¹, HMX için 22,00-1000,00 ngg⁻¹, 2,6-DNT için 100,00-1000,00 ngg⁻¹, TETRİL için 114,00-1000,00 ngg⁻¹, PETN için 97,00-1000,00 ngg⁻¹, TMETN için 190,00-1000,00 ngg⁻¹ derişim aralığında yöntemin doğrusal olduğu bulunmuştur. Tüm kalibrasyon grafiklerinin r² değerleri 0,99'un üstündedir.

Gözlem limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ)

Yöntemin (örnek hazırlama+enstrümantal analiz) LOD ve LOQ değerlerinin tayini için standart çözeltiler, ekstraksiyon öncesi katım (EÖK) yapılmış örnekler analizlenmiştir. LOD tayini için, analiti çok düşük düzeyde içeren örneğin tekrarlı analizleri ile; minimum 6 ayrı analiz sonucunun standart sapması hesaplanmıştır: LOD = t.s

LOQ değerinin tayini için EURACHEM tarafından tavsiye edilen yöntemle çizilen patlayıcı derişimlerine karşı % RSD grafiğinden %15 RSD değerine denk gelen derişim bulunmuştur.

Patlayıcı standartları ile hazırlanan çözeltilerin analizinden elde edilen LOD ve LOQ değerleri sırasıyla PA için 12,57 ngg⁻¹ ve 58,00 ngg⁻¹, TNT için 161,22 ngg⁻¹ ve 241,50 ngg⁻¹, RDX için 9,93 ngg⁻¹ ve 13,20 ngg⁻¹, HMX için 8,93 ngg⁻¹ ve 22,00 ngg⁻¹, 2,6-DNT için 59,41 ngg⁻¹ ve 100,00 ngg⁻¹, TETRİL için 42,14 ngg⁻¹ ve 114 ngg⁻¹, PETN için 41,24 ngg⁻¹ ve 97,00 ngg⁻¹, TMETN için 121,87 ngg⁻¹ ve 190,00 ngg⁻¹ dir. Bu değerler göz önüne alındığında yöntemin toprakta yeterince düşük miktarlarda TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX kalıntılarının tayinine olanak verdiğini göstermektedir.

Literatürde farklı matrislerde, çoğunlukla toprakta çeşitli patlayıcıların eşzamanlı tayinine ilişkin çeşitli yöntemler verilmiştir.

Holmgren ve arkadaşları [2], LC-APCI/MS kullanarak Hypercarb kolonu ile TNT ve izomerlerini, RDX, HMX, HNS ve PETN maddelerini tayin etmiş ve 5,0-412,0 ng/mL arasında değişen enstrümantal tayin sınırlarına ulaşmıştır. % 100 e yakın geri kazanım elde etmişlerdir. Kullandıkları yöntemde mikrodalga ekstraksiyon uygulamış, arkasından katı faz ekstraksiyonla prosedürü devam ettirmişlerdir. Tayin limiti düşüğe olsa, bu yöntem bu çalışmaya göre zor, zaman alıcı ve pahalı bir örnek hazırlama prosedürüne sahiptir.

Tachon ve arkadaşları [3], NG, PETN, RDX, HMX, TETRİL, TNT ve izomerlerini analiz etmek için yeni bir LC-MS yöntemi geliştirmiştir. Ayırma porlu grafitik karbon kolonla gerçekleştirilmiş, mobil faza amonyum format eklenerek katım ürünü oluşturulmuştur. Örnekler motoryağı matrisinden çekitlenmiştir. Yöntemde ekstraksiyon süresi 1 gece olarak belirtilmiştir. APCI ve ESI arayüzlerinin hassaslığı karşılaştırılmış ve LC-APCI/MS de 40-160 ng/mL LOD ve EURACHEM yöntemi kullanarak 110-3180 ng/mL LOQ değerlerini elde etmişlerdir. Bizim yöntemimize göre oldukça uzun bir örnek hazırlama yöntemi kullanılmış olup, PETN, RDX, HMXİ TETRİL maddeleri için verilen LOD ve LOQ değerleri de oldukça yüksektir.

Borton ve Olson [4], LC-APCI-MS/MS cihazı ile yaklaşık 18 dakika süren analizde mobil fazda 0.5mM amonyum kullanılarak HMX, RDX, TETRİL, PETN, 2,6-DNT'ninde aralarında bulunduğu 12 patlayıcı maddeyi analiz etmiştir. Çalışmada suda analiz için katı faz ekstraksiyonu, topraktan ekstraksiyonda 6⁰C'de 18 saat asetonitrilde sonikasyon yöntemi uygulanmıştır. Geri kazanım 5,0-200,0 µg/kg arasında olup, LOQ değerleri ise 17,5-700,0 µg/kg arasındadır. Örneklerin hepsinden %80 – 120 düzeyinde geri kazanım sağlanmıştır. Kullanılan ekstraksiyon yöntemleri uzun ve zahmetli olup PETN için elde edilen LOD ve LOQ değerleri oldukça yüksektir.

Guifeng ve ark. [6], topraktan HMTD, HMX, RDX, EGDN, DEGDN, TETRİL, TMETN, PETN, TATP, NG maddelerinin aralarında bulunduğu 17 maddeyi UPLC-APCI-MS cihazı ile mobil fazda 1 mM amonyum format, metanol kullanılarak tespit etmiştir. 2 g toprak örneği 5 mL asetonitril ilavesinden sonra 15 dk ultrasonik su banyosunda tutulmuş, süzüntüden 3,5 mL uçurularak 200 µL asetonitrilde çözünmüş ve analizlenmiştir. LOD

değerleri 3,0-1136,00 ng/mL, LOQ değerleri ise 1,00-341,00 ng/mL arasındadır. Metod her ne kadar düşük tayin limitli ve yüksek geri kazanımlı (>%82) olsa da analizler tek MS ile gerçekleştirilmiştir. TMETN için moleküler iyonu yada ikincil iyon yerine çokta güçlü bir ayırtıcılığı olmayan (NO_3^-) iyonu gözlenmiştir. Çalışmamızda TMETN için 317,00 ($\text{M} + \text{NO}_3^-$) iyonu izlendiği için daha spesifik bir tayin gerçekleştirilmiştir.

Kinghorn ve ark. [8], LC-MSD TOF cihazı ile, metanol-su mobil fazında HMTD, RDX, HMX, TATB, EGDN, TETRİL, NA, TNT, PETN, 2,6-DNT’inde aralarında bulunduğu 22 patlayıcı madde 24 dakikalık analiz sonucu tespit edilmiştir. Her ne kadar diğer maddelerin tayin limitleri çok düşük olsada PETN için tayin limiti 250 ng/mL olup bu çalışmada elde edilenden yüksektir.

Bu çalışmada asetonla asidik ortamda ekstraksiyon yöntemi kullanılmış, toprak gibi karmaşık bir matriksten tek aşamalı ekstraksiyonla toplamda 30 dk’lık kolay ve pratik bir örnek hazırlama prosedürü kullanılmıştır. Prosedürün kısa sürmesi ve çok sayıda patlayıcının eşzamanlı olarak tayin edilebilmesi bu yöntemin rutin patlayıcı taramasında kullanılabilmesine olanak vermektedir. LC-MS/MS cihazına verilen örneklerde TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX ve Fenitoin 10 dakikada kolondan birbirlerinin kanallarına etkileşim yapmayacak şekilde elüe edilmiş ve sinyalleri gözlenmiştir. Analiz süresi toplamda 13 dakikadır.

LOD ve LOQ değerleri yöntemin oldukça düşük derişimlerdeki RDX, HMX ve TNT tayinine olanak verdiğini göstermektedir. Bu çalışmada LOQ hesabı yaparken EURACHEM yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle LOQ değerleri daha yüksek çıksada, EURACHEM yöntemi sadece S/N oranını tek başına bir kriter olarak almayıp, sonuç tekrarlanabilirliğini de bir sınırlama olarak ortaya koyduğundan, çok daha güvenilir bir LOQ hesaplama yöntemidir. Bu da bu çalışmanın avantajlarından biri olarak ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, daha önce LC-MS/MS ile eşzamanlı tayini gerçekleştirilmemiş olan TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX için LC-APCI-MS/MS kullanılarak, toprakta ekonomik, hızlı, kolay, özgün, düşük tayin limitli, tekrarlanabilirliği ve geri kazanımı yüksek bir tayin yöntemi geliştirilmiştir.

6 ÖZET

Adli vakalar açısından patlama sonrası kullanılan patlayıcı maddenin cinsinin belirlenmesi ve daha önce gerçekleşen olaylar ile eşleştirilmesi sonucu faillerinin belirlenmesini sağlamak amacıyla patlayıcı madde artıklarından ve çevresel örneklerden (su, toprak v.b.) alınan örnekler hassas, hızlı ve ucuz analiz yöntemleri kullanılarak analizi yapılmalıdır.

Bu çalışmada günümüzde yaygın olarak kullanılan TNT, RDX, HMX, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, Pikrik Asit ve birlikte kullanıldığı patlayıcı maddenin elastikiyet kazanmasını sağlayan TMETN patlayıcı maddeleri çok düşük seviyelerdeki örneklerini tespit etmek için duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olan LC-MS-MS cihazı kullanılmıştır.

Bildiğimiz kadarıyla henüz Türkiye’de bu yöntemle patlayıcı analizi yapılmamaktadır. Literatürde de bu maddelerin eşzamanlı tayinine ilişkin güvenilir ve seçici bir yönteme rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, örnekler, tek aşamalı ekstraksiyonla toplamda 30 dk’lık ekstraksiyon prosedüründen sonra APCI iyon kaynağı kullanılarak negatif iyonizasyon modunda analiz edilmiştir. MS/MS parametreleri ve kromatografik yöntem gradiyent amonyum nitrat: metanol mobil sistemi ve C18 kolon kullanılarak optimize edilmiştir.

LC-APCI-MS/MS cihazına verilen TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX, Fenitoin içeren örnekler 10 dk gibi kısa bir sürede birbirlerinin kanallarına etki etmeyecek şekilde sistemden elüe edilmiştir. LC-MS/MS de; 2,6-DNT için, 181,2 m/z (öncül iyon), 151,3 m/z (ikincil iyon), TNT için 226,1m/z (öncül iyon), 88,2 m/z (ikincil iyon), Pikrik Asit için 227,7m/z (öncül iyon), 197,5m/z (ikincil iyon), Tetrit için 240,7 m/z (öncül iyon), 212,5 m/z (ikincil iyon), TMETN için 317,0 m/z (öncül ion), 61,6 m/z (ikincil iyon), RDX için, 283,4 m/z (öncül ion), 61,7m/z (ikincil iyon), HMX için 357,9 m/z (öncül ion), 61,8 m/z (ikincil iyon), PETN için 377,9 m/z (öncül ion), 62,0 m/z (ikincil iyon) ve Fenitoin için 250,9 m/z (öncül iyon), 101,7m/z (ikincil iyon) oranına sahip parçalanma ürünleri izlenerek deteksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon öncesi ve ekstraksiyon sonrası 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ derişimlerde olacak şekilde patlayıcı karışımı katılan topraklarda,

geliştirilen yöntem uygulanarak gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen geri kazanım değerleri için ortalama %93,01 ile %104,20 arasındadır. PA için 58,00-1000,00 ngg⁻¹, TNT için 241,50-1000,00 ngg⁻¹, RDX için 13,20-1000,00 ngg⁻¹, HMX için 22,00-1000,00 ngg⁻¹, 2,6-DNT için 100,00-1000,00 ngg⁻¹, TETRİL için 114,00-1000,00 ngg⁻¹, PETN için 97,00-1000,00 ngg⁻¹, TMETN için 190,00-1000,00 ngg⁻¹ derişim aralığında yöntemin doğrusal olduğu bulunmuştur. Patlayıcı karışımı katılmış toprak örneklerin analizinden elde edilen LOD değerleri 8,92 ngg⁻¹ ile 161,22 ngg⁻¹, LOQ değerleri 13,20 ngg⁻¹ ile 241,50 ngg⁻¹ arasındadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRİL, 2,6-DNT, RDX için LC-MS/MS kullanılarak, toprakta ekonomik, hızlı, kolay, seçici, düşük gözlem ve tayin limitli, tekrarlanabilirliği ve geri kazanımı yüksek bir tayin yöntemi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: LC-APCI-MS-MS, TNT, RDX, HMX, PETN, TETRİL, PİKRIK ASİT, TMETN, 2,6-DNT, Toprakta Patlayıcı Tayini

ABSTRACT

Samples which are obtained from explosive residues and environmental samples (water, soil etc) should be analyzed in terms of forensic cases by using sensitive, rapid and inexpensive methods in order to determine type of used explosive substances after the explosion; and to find the penetrator through matching with previous events.

In this study, LC-MS-MS, which is a highly sensitive and selective method, was used in order to determine trace amounts of widely used explosives such as TNT, RDX, HMX, PETN, TETRIL, 2,6-DNT, PA and also TMETN which provides elasticity to explosive substances.

As far as we know, explosive analysis is not performed by this method in Turkey. No reliable and selective method was encountered in the literature regarding simultaneous determination of these substances.

In this study, the samples were analyzed in negative ionization mode using APCI ion source after a 30 min single-step extraction procedure. MS/MS parameters and chromatographic method were optimized by using gradient ammonium nitrate:methanol mobile system and C18 column.

Samples which were applied to the LC-APCI-MS/MS device, including TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRYL, 2,6-DNT, RDX and Phenytoin were eluted from the system within a short period such as 10 minutes, without influencing each other's channels. Detection was carried out in LC-MS/MS by observing the cleavage products which has the ratio of 181.2 m/z (precursor ion) and 151.3 m/z (secondary ion) for 2,6-DNT; 226.1m/z (precursor ion) and 88.2m/z (secondary ion) for TNT; 227.7m/z (precursor ion) and 197.5 m/z (secondary ion) for picric acid, 240. m/z (precursor ion) and 212.5 m/z (secondary ion) for Tetryl; 317.0 m/z (precursor ion) and 61.6 m/z (secondary ion) for TMETN; 283.4 m/z (precursor ion) and 61.7m/z (secondary ion) for RDX; 357,9 m/z (precursor ion) and 61.8m/z (secondary ion) for HMX; 377,9 m/z (precursor ion) and 62,0 m/z (secondary ion) for PETN; 250.9 m/z (precursor ion) and 101.7 m/z (secondary ion) for Phenytoin. Average recovery obtained from the analyses, which were obtained using developed method for the soil including explosive mix with 250,00, 500,00, 1000,00 ngg⁻¹ concentrations before and after

extraction, were between 93,01 % and 104,20 %. It was found that the method has linearity in the concentration ranges of 58,00-1000,00 ngg⁻¹ for PA, 241,50-1000,00 ngg⁻¹ for TNT, 13,20-1000,00 ngg⁻¹ for RDX, 22,00-1000,00 ngg⁻¹ for HMX, 100,00-1000,00 ngg⁻¹ for 2,6-DNT, 114,00-1000,00 ngg⁻¹ for TETRYL, 97,00-1000,00 ngg⁻¹ for PETN, 190,00-1000,00 ngg⁻¹ for TMETN. LOD and LOQ values obtained from the analyses of the soil samples including explosive mix were between 8,92 – 161,22 ngg⁻¹ and 13,20 – 241,50 ngg⁻¹ respectively.

As a result; an economical, fast, easy, repeatable and selective method with low detection and quantification limit and high recovery was developed for the analysis of TNT, PA, HMX, TMETN, PETN, TETRYL, 2,6-DNT, RDX in soil by using LC-MS/MS.

Keywords: : LC-APCI-MS-MS, TNT, RDX, HMX, PETN, TETRYL, PICRIC ACID, TMETN, 2,6-DNT, Explosive Determination From Soil

7 KAYNAKLAR

- [1] Yinon, J. (2004), Nitroaromatic Explosives and Their Degradation Products, Advances in Forensic Applications of Mass Spectrometry, CRC Press, Boca Raton, Florida, ISBN: 0-8493-1522-0
- [2] Holmgren E., Carlsson, H., Goede, P., Crescenzi, C. (2005) Determination and Characterization of Organic Explosives Using Porous Graphitic Carbon and Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1099:127-135
- [3] Tachon, R., Pichon, V., Le Borgne, M.B., Minet, J.J. (2007) Use of Porous Graphitic Carbon for the Analysis of Nitrate Ester, Nitramine and Nitroaromatic Explosives and By Products by Liquid Chromatography Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry, Journal of Chromatography A, 1154:174-181
- [4] Borton, C., Olson L. (2006) Trace Level Analysis of Explosive in Ground Water and Soil, Applied Biosystems, 114AP50-01
- [5] Evans, S. C., Sleeman, R., Luke, J., Keely, J. B. (2002) A Rapid and Efficient Mass Spectrometric Method for the Analysis of Explosive, Rapid Commun. Spectrom., 16, 1883-1891
- [6] Jiang, G. (2010) Simultaneous UHPLC/MS Analyses of Explosive Compounds, Thermo Fisher Scientific, App. 51879
- [7] Perrett, D., Marchese, S., Gentili, A., Curini, R., Terracciano, A., Bafile, E. (2008) LC-MS/MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs, Chromatographia, 68:517-524
- [8] Kinghorn R., Milner C., Zweigenbaum J., (2005) Analysis of Trace Residues of Explosive Materials by Time of Flight LC/MS, Agilent Technologies application, USA

- [9] Cook, J. R.(2001), The Chemistry And Characteristics Of Explosive Materials, Vantage Press, Inc., New York, ISBN:0-533-13533-8,1-71
- [10] Agraval, P.,J.(2010) High Energy Material, Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-32610-5
- [11] Akhavan, J.(2004) The Chemistry Of Explosives, 2nd ed., The Royal Society Of Chemistry, ISBN: 0-85404-640-2, 23
- [12] Yınon, J., (1999) Forensic and Environmental Detection Of Explosives, John Wiley And Sons, Ltd., Chichester, New York, ,ISBN: 0471983713
- [13] Major, M. A., Griest, W. H., amos, J. C., And Palmer, W. G. (1997) Evidence For The Chemical Reduction And Binding Of TNT During Composting Of Contaminated Soils. Toxicological Study No. 87-3012-95, 1-25
- [14] Kubota, N. (2007) Propellants And Explosives, 2nd ed., Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-31424-9
- [15] Thurman T.J., (2006), Practical Bomb Scene Investigation, Taylor & Francis Group, LLC, ISBN-13: 978-0-8493-4198-4
- [16] Reich F. R., (2001), Fundamentals and Applications of Atmospheric Pressure Chemical Ionization Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry for the Analysis of Explosives, Degree of Master of Science, University of Florida
- [17] Makinen M., Marjaana N., Mika S., (2011) Ion Spectrometric Detection Technologies For Ultra-Traces Of Explosives: A Review, Published online, Wiley Online Library
- [18] Arda A.Ü., (2009) Aromatik Nitro ve Amin Bileşikleri İçin Moleküler Spektroskopik Tayin Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [19] Vuono, E., C., Sikora F., T. (1990) Military Explosive, Department of the Army Technical Manual, Washington, TM-9-1300-214
- [20] Harper C., Liados F., (1995) Toxicological Profile for Teteryl, U.S. Department of Health and Human Services,
- [21] Bell, C.S., Gayton-Ely, M., Nida, M.C.(2009) Bioassays For Bomb-Makers: Proof of Concept, Anal. Bioanal Chem., 395:401–409
- [22] Gaurav, D., Malik, K.A., Rai, P.K. (2007) High-Performance Liquid Chromatographic Methods for the Analysis of Explosives, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 37:227–268
- [23] Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Asthana, S.N., Mahulikar, P.P., (2008) Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview, Journal of Hazardous Materials, 151, 289-305
- [24] Mingos P.M., (2007) Structure And Bonding, Springer, Berlin Heidelberg New York, ISBN 978-3-540-72201-4
- [25] Teipel U.,(2005) Energetic Material, Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN:3-527-30240-9
- [26] Cooper, P.W. (1996) Explosives Engineering, Wiley-Vch, New York, ISBN:0-471-18636-8
- [27] Becker, M.N. (1995), Fate Of Selected High Explosives In The Environment, A Literature Review, Depleted Uranium Investigations Program, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-95-1018
- [28] Crockett, A.B., Jenkins, F.T., Craig, D.H., Sisk E.W., (1998) Overview Of On-Site Analytical Methods For Explosives In Soil, US Army Corps of Engineers Special Report 98-4

- [29] Xu X., Craats M.A., DE BRUYN P., (2004) Highly sensitive screening method for nitroaromatic, nitramine and nitrate ester explosives by high performance liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry (HPLC-API-MS) in forensic applications, *Journal of Forensic Sciences* 49.6, 1171-1180.
- [30] Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A., (2007) *Explosives*, 6th. ed., Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-31656
- [31] Bell S.C., Ely G.M., Nida M.C., (2009), Bioassays for bomb-makers proof of concept, *Anal Bioanal Chem*, 395:401–409
- [32] <http://www.epa.gov/tio/tsp/fedforum.htm> EPA Federal Facilities Forum IssuePaper: Site Characterization For Munitions Constituents, EPA/505/S-11/001
- [33] Urbanski, T., (1984), *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. IV, Pergamon Press, New York
- [34] National Research Council, (2004), *Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques*, National Academies Press, Washington, DC
- [35] Kubota N., (2002), *Propellant and Explosives – Thermochemical aspects of combustion*, Wiley-VCH, Germany
- [36] Sunahara, G.I., L. Lotufo, R. K. Kuperman, J. Hawari, Eds. (2009), *Ecotoxicology of Explosives*. New York: CRC Press, 325 p.
- [37] Army. (1989) *Organic explosives and related compounds: Environmental and health considerations*. Washington, DC: U.S. Army Corps of Engineers. Document no. AD A210554
- [38] Agrawal , J.P. , and Hodgson , R.D. (2007) *Organic Chemistry of Explosives* , John Wiley & Sons, Ltd , Chichester,UK

- [39] Holleman JW, Ross RH, Carroll JW., (1983) Problem definition study on the health effects of diethyleneglycol dinitrate, triethyleneglycol dinitrate, and trimethylolethane trinitrate and their respective combustion products. Frederick, MD: US Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory, DTIC NO. ADA 127846.
- [40] Yinon J., (2007) Detection of Explosives by Mass Spectrometry. In Counterterrorist Detection Techniques of Explosives, Elsevier, Amsterdam, pp 41–59.
- [41] Mingos D.M., (2007), Struture and Bondling, Springer, Berlin, ISBN 978-3-540-72201-4 Springer
- [42] Sarajin, C., Delaunay, N., Varenne, A., Costanza C., Eudes, V. (2010) Capillary and Microchip Electrophoretic Analyses of Explosives and Their Residues, Seperation and Purification Reiews, 39, 63-94
- [43] Skoog, D.A., West, D.m., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Çeviri, Kılıç, E., Köseoğlu, F.(1999) Analitik Kimya Temelleri, 7. Baskı, II. Cilt, s.660, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [44] PRIMER A., (2004), Food Safety Applications in Mass Spectrometry, Agilent Technologies, USA
- [45] Zazoğlu, S.(2011) Immünolojik analiz (CEDIA) pozitif sonuçlarının LC/MS/MS yöntemi ile teyidi ve yöntemin validasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul
- [46] Peters, F.T., Drummer, O.H., Musshoff, F. (2007) Validation of new method, Forensic Science International, 165: 216-22

8 ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Harun ŞENER
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Kütahya,1982
Telefon :
Faks :
e-mail : harunsener@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	Bitirme Yılı
Lise	: Eskişehir Yunusemre Anadolu Öğretmen Lisesi	2000
Üniversite	: Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilg. Öğrt.	2004
Yüksek Lisans	: İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2006-halen	İstanbul İl Emniyet Müdürlüğü	Polis Memuru

YABANCI DİLLER İngilizce

EHLİYET: B sınıfı