



T.C.
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

**NUMUNE ALMA YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLEREK, İNORGANİK ATIŞ
ARTIKLARININ (ANTİMON) ELEKTRO
TERMAL ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE NİCEL ANALİZİ
VE YÖNTEM VERİMLİLİĞİ**

Osman ÇİĞİLLİ

Yüksek Lisans Tezi

**NUMUNE ALMA YÖNTEMİ
GELİŞTİRİLEREK, İNORGANİK ATIŞ
ARTIKLARININ (ANTİMON) ELEKTRO
TERMAL ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE NİCEL ANALİZİ
VE YÖNTEM VERİMLİLİĞİ**

Osman ÇİĞİLLİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NUMUNE ALMA YÖNTEMİ GELİŞTİRİLEREK, İNORGANİK ATIŞ
ARTIKLARININ (ANTİMON) ELEKTROTHERMAL ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRESİ İLE NİCEL ANALİZİ VE YÖNTEM VERİMLİLİĞİ**

Osman ÇİĞİLLİ
Orcid :0000-0002-5542-9870

Prof. Dr. Ali KARA
(Danışman)
Orcid :0000-0003-2457-6314

YÜKSEK LİSANS
KRİMİNALİSTİK ANABİLİM DALI

BURSA-2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

’’NUMUNE ALMA YÖNTEMİ GELİŞTİRİLEREK, İNORGANİK ATIŞ ARTIKLARININ (ANTİMON) ELEKTRO TERMAL ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROMETRESİ İLE NİCEL ANALİZİ VE YÖNTEM VERİMLİLİĞİ’’

Osman ÇİĞİLLİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kriminalistik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARA

Atış artıkları analizi, intihar, ateşli silahla yaralama ve öldürme, meskûn mahalde ateş eden faillerinin bulunmasında, delilden sanığa gitmeyi sağlayan önemli bir araçtır. Atış Artıkları (GSR) denildiğinde akla genellikle Antimon, Baryum ve Kurşun içeren İnorganik Atış Artıkları (IGSR) gelmektedir. Özellikle Antimon, kullanım alanının kısıtlı olması, maliyetinin düşük olması ve atış artıklarındaki belirleyici özelliğinden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Çevreye daha az zarar vermeleri nedeniyle Baryum, Kurşun ve Antimon içermeyen yeni nesil, modern fişeklerin üretiminin artmasına sebep olmuştur. Elektron mikroskobu cihazı kullanılarak yapılan analizler ile sonuçların değerlendirilmesinde, bazı atış artıklarının transferi ve miktarı ile ilgili belirsizlikler, atış artıkları kombinasyonlarının oluşturulamaması gibi önemli sorunlarla karşılaşilmektedir. Bu durum, yeni yöntem geliştirme çalışmalarına hız kazandırarak İnorganik Atış Artıkları analizlerinin yanı sıra Organik Atış Artıkları (OGSR) analizlerinin de yapılabilmesi düşüncesini ön plana çıkarmıştır. OGSR içeriğindeki organik bileşiklerin önemli bir bölümünün Sıvı Kromatografisi Ardışık Kütle Spektrometresi (LC-MSMS) gibi sıvı kromatografi cihazları kullanılarak analizlerinin yapıldığı bilinmektedir. OGSR analiz sonuçların birinci delil, Antimon içeren fişeklerin atış artıkları analiz sonuçlarının ikinci delil olduğu düşünülerek yöntem geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Çalışmamızda aynı ortam koşulları ve parametrelerde atışlar yapılmıştır. Atışlar yapıldıktan sonra atış yapan kişinin ellerinden flaster bant kullanılarak svaplar alınmıştır. Birinci çalışmamızda alınan svapların, nitrik asit kullanılarak analiz numuneleri hazırlanmıştır. Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (ET-AAS) cihazı kullanılarak IGSR Antimonun nicel analizleri yapılmıştır. İkinci çalışmamızda ise yukarıda belirtildiği üzere yapılan atışlar sonucu, atış yapan kişinin ellerinden alınan svaplarda geliştirdiğimiz OGSR için numune alma yöntemi kullanıldıktan sonra işlemlere birinci çalışmamızdaki yöntem ve cihaz kullanılarak IGSR Antimonun nicel analizleri yapılmıştır. Her iki çalışmanın sonuçları karşılaştırılarak yöntem verimlilikleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antimon, ET-AAS, IGSR, LC-MSMS, Nitrik Asit, OGSR
2022, xi+104 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

“BY DEVELOPING SAMPLING METHOD, QUANTITATIVE ANALYSIS OF INORGANIC SHOOTING RESIDUES (ANTIMONY) BY ELECTRO THERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS AND THE EFFICIENCY OF THE METHOD”

Osman ÇİĞİLLİ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Criminalistics

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARA

Shooting residue analysis is an important tool in finding the perpetrators of suicide, wounding and killing with a firearm, and shooting in the residential area, allowing to go from the evidence to the accused. When it comes to Firing Residues (GSR), Inorganic Firing Residues (IGSR) containing Antimony, Barium and Lead usually come to mind. In particular, Antimony is frequently preferred due to its limited area of use, low cost and determining feature in shot residues. It has led to an increase in the production of new generation modern cartridges, which do not contain Barium, Lead and Antimony, as they cause less harm to the environment. In the evaluation of the results with the analyzes made using the electron microscope device, important problems are encountered such as the uncertainty about the transfer and amount of some shot residues, and the inability to create shot residue combinations. This situation accelerated the development of new methods and brought the idea to the fore that Organic Shot Residues (OGSR) analyzes could be performed as well as Inorganic Shot Residues analyses. It is known that a significant part of the organic compounds in the OGSR are analyzed using liquid chromatography devices such as Liquid Chromatography Sequential Mass Spectrometer (LC-MSMS). Considering that the results of the OGSR analysis are the first evidence and the results of the analysis of the shot residues of the antimony-containing cartridges are the second evidence, method development studies have been carried out. In our study, shots were made in the same ambient conditions and parameters. After the shots were made, swabs were taken from the hands of the shooter using a plaster tape. Analysis samples of the swabs taken in our first study were prepared using nitric acid. Quantitative analyzes of IGSR Antimony were made using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometer (ET-AAS). In our second study, after using the sampling method for OGSR, which we developed in the swabs taken from the hands of the shooter as a result of the shots made as stated above, quantitative analyzes of IGSR and Antimony were carried out by using the method and device in our first study. Method efficiencies were calculated by comparing the results of both studies.

Keywords: Antimony, ET-AAS, IGSR, LC-MSMS, Nitric Acid, OGSR
2022, xi+104 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında vermiş olduğu destek ve sağladığı imkanlar için, Bursa Bölge Kriminal Laboratuvarı Müdürümüz Sayın Ebru KOÇ'a,

Çalışmalarımda bilgi ve tecrübesiyle yardımını benden esirgemeyen başta değerli hocam, danışmanım Sayın; Prof. Dr. Ali KARA'ya ve bölümümün diğer bütün öğretim üyelerine,

Tabi ki her zaman olduğu gibi yanımda olan ve beni destekleyen sevgili eşime en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Osman ÇİĞİLLİ
18/05/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
GRAFİKLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Silahlar	4
2.1.1.Silahların Sınıflandırılması	4
2.1.2. Ateşli Silahların Çalışma Prensipleri ve Parçaları	6
2.2. Fişekler	7
2.2.1.Fişeklerin Sınıflandırılması	8
2.2.2.Fişeklerin Bölümleri.....	8
2.3.Atış Artıkları	12
2.3.1. Atış Artıklarının Sınıflandırılması	13
2.3.2.Atış Artıkları Silah İlişkisi	16
2.3.3.Atış Artıklarının Çökme Süresi.....	17
2.3.4. Atış Artıklarının Bulaşma Mesafesi.....	18
2.3.5.Atış Artıklarının Bulaştığı Yerlerde Kalmasını Etkileyen Faktörler ve Swap Alma Süresi.....	18
2.3.6.Neden Organik Atış Artıkları.....	19
2.3.7. Neden Antimon	20
2.4.Atış Artıkları Transfer Yöntemleri.....	21
2.4.1.İnorganik Atış Artıkları Transfer Yöntemleri	21
2.4.2.Organik Atış Artıkları Transfer Yöntemleri	25
2.4.3.Organik Atış Artıkları Analiz Yöntemleri	26
2.4.4.İnorganik Atış Artıkları Analiz Yöntemleri.....	28
2.4.5. İnorganik ve Organik Atış Artıkları Analizleri Birlikte Yapılması İçin Yapılan Çalışmalar ile Özel İşaretleme Maddesi Bulunan Fişekler	43
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	46
3.1.Materyal	46
3.1.1.Çalışmada Kullanılan Aletler, Gereçler Ve Sarf Malzemeler.....	46
3.1.2.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	50
3.2.Yöntem.....	51
3.2.1.Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi.....	51
3.2.2.Absorbsiyonun Temel Kuralları.....	52
3.2.3.Atomik Absorbsiyon Spektrometresi.....	54
3.2.4. Yapılan Atışlar	78
3.2.5. Atış Artıklarının ET-AAS Cihazı İle Analizi	81
3.2.6. Metot Bilgileri.....	83

3.2.7. Cihazın Özellikleri, Bakımı, Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması ve LOD-LOQ Değerlerinin Hesaplanması.....	85
4. BULGULAR.....	88
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	95
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	104



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Al	Alüminyum
Ba	Baryum
Ba(NO ₃) ₂	Baryum Nitrat
Cr	Krom
Cu	Bakır
DNT	Dinitrotoluen
DPA	Diphenylamin
EC	Ethyl centralite
Ga	Galyum
Gd	Gadolinyum
HNO ₃	Nitrik Asit
H ₃ BO ₃	Borik Asit
IPA	İzopropil Alkol
KNO ₃	Potasyum Nitrat
MC	Methyl centralite
mg	Miligram
ml	Mililitre
NC	Nitro Selüloz
NG	Nitrogliserin
nm	Nanometre
PA	Pikrik Asit
Pb	Kurşun
ppb	Mikrogram/Litre
PVA	Polivinil alkol
R	Korelasyon katsayısı
Sb	Antimon
Sn	Kalay
Ti	Titanyum
TNT	Trinitrotoluen
μ	Mikron
σ	Standart Sapma
2-nDPA	2-Nitrodiphenylamine
4-nDPA	4-Nitrodiphenylamine

Kısaltmalar	Açıklama
A	Absorbans
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre
ASAA	Atış Sonrası Atış Artıkları
APCI	Atmosfer Basıncında Kimyasal İyonlaştırma
ASAA	Ateşli Silah Atış Artıkları
EDXRF	X-ışını Floresan Spektrometresi
ESI	Elektrosprey İyonlaştırma
ET-AAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi (Gas chromatography)
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
GSR	Atış artıkları
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IGSR	İnorganik atış artıkları
LC	Sıvı Kromatografi
LC-MS/MS	Sıvı kromatografi Ardışık Kütle Spektrometresi
MKEK	Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu
MS	Kütle Spektrometresi
NAA	Nötron Aktivasyon Analizi
N.B.C.	Nükleer, Biyolojik, Kimyasal
OGSR	Organik Atış Artıkları
OKL	Oyuk Katot Lambası
%RSD	Bağıl Standart Sapma
SEM/EDX	Taramalı Elektron Mikroskobisi / Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörü
SEM/EDS	Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SS	Standart Sapma
UHV	Ultra Yüksek Vakum
WDS	Dalga Boyu Saçılımlı Spektrometre
WDXRF	X-ışını Floresan Spektrometresi
XRD	X-ışını Kaynağı
XRF	X-ışını Floresan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Ateşli Silahların Sınıflandırılması.....	5
Şekil 2.2.	Uzun ve Kısa Namlulu Ateşli Silahın Bileşenleri.....	7
Şekil 2.2.	Uzun ve Kısa Namlulu Ateşli Silahların Bileşenleri.....	7
Şekil 2.3.	7,62x51 mm NATO normal fişegin kesit resmi (MKE Silah Fabrikası, AR-GE Müdürlüğü Teknik Arşivi)....	7
Şekil 2.4.	Mermi çekirdeği ve üzerindeki yiv-setler.....	9
Şekil 2.5.	Bir fişegin kesiti.....	10
Şekil 2.6.	7,62x51 mm kovanın üretim aşamaları.....	11
Şekil 2.7.	Tabanca ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları.....	12
Şekil 2.8.	SEM analiz sisteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.9.	Antimon, Bakır ve Kurşunun EDX Spektrumu.....	14
Şekil 2.10.	Atış Artıklarının Parça Büyüklükleri ve Zamana Göre Dağılımı	17
Şekil 2.11.	Atış artıklarının elin iç ve dış yüzeylerinde birikme alanı.....	19
Şekil 2.12.	Svap alma işlemi.....	23
Şekil 2.13.	Flaster Bant.....	24
Şekil 2.14.	Karbon SEM stublar.....	25
Şekil 2.15.	EM-Tec CXS-5F Işık Elemanı and EDS Kalibrasyon Standardı	25
Şekil 2.16.	HPLC (High Performance Liquid Chromatography) Cihazı.....	27
Şekil 2.17.	SEM/EDS cihazının ana bölümlerinin görüntüsü.....	29
Şekil 2.18.	SEM/EDS cihazının şematik görüntüsü.....	31
Şekil 2.19.	Elektron demeti ile numune etkileşimi.....	32
Şekil 2.20.	X-ışını floresan spektrometresi (EDXRF) ve dalga boylu ayrımli X-ışını floresan spektrometresi (WDXRF) sistemi şematik görünümü.....	33
Şekil 2.21.	K α , K β ve L α X-ışını oluşumu.....	34
Şekil 2.22.	Enerji Ayrımlı XRF Spektrometresinin şematik görünümü.....	35
Şekil 2.23.	Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi.....	36
Şekil 2.24.	Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüş.....	38
Şekil 2.25.	Standart ekleme kalibrasyon grafiği örneği.....	40
Şekil 2.26.	Grafit tüp.....	42
Şekil 2.27.	Atomlaştırma fırın sıcaklık programı basamakları.....	42
Şekil 2.28.	Sıralı örnekleme protokolünün şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.29.	Elli örnekleme protokolünün şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.30.	Sıralı analiz protokolünün şematik gösterimi.....	44
Şekil 3.31.	ET-AAS Cihazı.....	46
Şekil 3.32.	Hassas Terazı.....	47
Şekil 3.33.	Mikro pipetler.....	47
Şekil 3.34.	Karıştırıcı.....	48
Şekil 3.35.	Svap alma seti.....	50
Şekil 3.36.	Emisyon spektrumları.....	53
Şekil 3.37.	Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel şeması.....	55
Şekil 3.38.	Tek Işın Yollu AAS Cihazı Şematik Gösterimi (Tokman, 2007).	55
Şekil 3.39.	Çift Işın Yollu AAS Cihazı Şematik Gösterimi (Tokman, 2007).	56
Şekil 3.40.	Oyuk Katot Lambası.....	57

Şekil 3.41.	Oyuk katot lambasında atomun iyonlaşma mekanizması.....	57
Şekil 3.42.	Elektrotsuz Boşalım Lambaları.....	59
Şekil 3.43.	Ksenon Ark Lamba.....	60
Şekil 3.44	Alevli AAS Cihazının Akış Şeması ve Çalışma Prensibi.....	62
Şekil 3.45.	AAS'de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.....	63
Şekil 3.46.	Ön karıştırmasız yakıcılar.....	65
Şekil 3.47.	Ön karıştırılmalı yakıcılar.....	66
Şekil 3.48.	Grafit Tüp.....	66
Şekil 3.49.	Dedektör.....	69
Şekil 3.50.	Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi.....	76
Şekil 3.51.	Zeeman Etkisini Kullanan Bir Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Cihazı.....	77
Şekil 3.52.	Atışlarda kullanılan silah (Yavuz 16 Compact Marka).....	79
Şekil 3.53.	Kalibrasyon grafiği	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	MKE yapısı hassas kapsülün içeriği.....	11
Çizelge 2.2.	Atış artıklarında bulunabilecek inorganik bileşikler.	13
Çizelge 2.3.	Farklı markalara ait ağır metal içermeyen primerlerin içerikleri...	15
Çizelge 2.4.	Atış artıklarında bulunabilecek organik bileşikler.....	16
Çizelge 2.5.	Ağır metal içermeyen mühimmatların elemental profili.....	29
Çizelge 3.1.	AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları.....	64
Çizelge 3.2.	Yavuz 16 Compact Marka Tabancanın Teknik Özellikleri.....	79
Çizelge 3.3.	Antimon elementinin analizinde kullanılan metot parametreleri 1	83
Çizelge 3.4.	Antimon elementinin analizinde kullanılan metot parametreleri 2	84
Çizelge 4.1.	1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların analiz sonuçları ve derişimlerinin aritmetik ortalamaları.....	89
Çizelge 4.2.	3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların analiz sonuçları ve derişimlerinin aritmetik ortalamaları.....	89
Çizelge 4.3.	5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların analiz sonuçları ve derişimlerinin aritmetik ortalamaları.....	90
Çizelge 4.4.	1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan sonra analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.5.	3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.6.	5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan sonra analiz sonuçları sonuçları	92

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 4.1. 3 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için oluşturulan grafik.....	93
Grafik 4.2. 5 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için oluşturulan grafik.....	93
Grafik 4.3. 3 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için yöntem verimliliği.....	94
Grafik 4.4. 5 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için yöntem verimliliği.....	94



1. GİRİŞ

Kabil'in Habil'i öldürmesinin akabinde başlayan insanlığın suç kronolojisi ve biçimleri, yaşanmış olan zamanın koşullarına göre farklılaşarak günümüze kadar devam etmiştir (<https://tr.wikipedia.org>). Barutun icadı ve ateşli silahların yapılması ile birlikte suç aletlerine yenileri ilave edilmiştir. Suç ve suç aletinin değişimleri karşısında yeni araştırmalar ve bilimler ortaya çıkmıştır. Kriminalist Edmond Locard tarafından 20. yüzyılda ilk Polis Kriminal Laboratuvarı kurularak "Her temas iz bırakır" sözü ile yeni bir akımın temellerini atılmıştır (<https://tr.wikipedia.org>). Teknoloji ve bilimin gelişmesiyle beraber ateşli silahlar, önemli düzeyde ilerleme kaydetmiş bununla birlikte tahribat güçleri ve türleri de artmıştır (Can vd, 1995). Ateşli silahların yaygınlaşması, ateşli silah kullanılması sonucunda öldürülme ve yaralama gibi olayların artmasına sebep olmuştur. Bu durum atış artıklarının, ateş edilen elde ve hedefte saptanmasının da önemini artırmıştır. Çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemlerin kullanılması daha da artarak ateşli silahlar kullanılmak suretiyle gerçekleşen kriminal vakaların çözüme kavuşturulması sağlamıştır (Kulusayın, 1982; Fatteh 1976; Üner 1993). Silah patlaması neticesinde açığa çıkan madde kalıntısının atışı yapan bireyin el, yüz ve giysileri ile yakın çevresindeki şahıslar ve eşyaların üzerine bulaşması yapılan bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır (Akbaş, 1994). Atış artıklarındaki eser elementlerin analizi, intihar, ateşli silahla öldürme ve yaralama, meskûn mahalde ateş eden failin belirlenmesinde, delillerden sanığa ulaşmayı sağlayan önemli bir araçtır. Fişegın infilak etmesiyle oluşan toz bulutundaki metal parçacıkları, yanan ve yanmayan barut kalıntıları, kovan atma boşluğuna en yakın bölgelerde adsorbe olmaktadır. Söz konusu maddeler, atış artıkları (GSR) şeklinde adlandırılmaktadır (Akbaş, 1994). Atış artıkları OGSR ve IGSR şeklinde 2 gruba ayrılmaktadır. Atış artıkları denince akla ilk olarak İnorganik Atış Artıkları (IGSR) gelmektedir. Bunlar Baryum, Antimon ve Kurşundur. Özellikle Antimon, kullanım alanlarının sınırlı oluşu, maliyetinin az olması ve atış artıklarında belirleyici özelliğı sebebiyle sıkça tercih edilebilmektedir (Newton, 1981). Antimon, Kurşun ve Baryum ağır metallerdir. Son dönemlerde dünyamızda küresel ısınma ve çevre kirliliğı giderek artmıştır. Bu durumla alakalı olarak Paris İklim Antlaşması yapılarak 2030 ve 2050 yılı hedefleri belirlenmiştir. Bu sebeple ağır metaller içeren fişeklerin kullanımı ve imalatı azaltılmıştır. Çevreye asgari düzeyde zarar vermeleri,

katı malzemelere daha fazla nüfuz etme potansiyeli ve insan vücudunun daha iyi durdurma etkisi göstermesi gibi unsurlar modern yapısı olan Kurşun, Baryum, Antimon içermemiş olan (Sintoks, Lead Free and Heavy metal free, Galyum, Gadolinyum, vb. maddeleri içeren) yeni nesil fişek üretimlerinin artmasına neden olmuştur (Polovkova vd., 2015). Bu durum, suçluların bulunması ve suçların aydınlatılması için gelişmeleri takip edip kendilerini yenileyen Adli Laboratuvarlarda analiz metotlarının değiştirilmesi veya araştırılmasına sebep olmuştur. Özellikle AAS cihazıyla Antimon elementinin nicel analizi yöntemi yerine, yeni nesil fişeklere ait inorganik elementlerin de saptanabildiği elektron mikroskobu kullanılmak suretiyle yapılan nitel analiz yöntemleri tercih edilmektedir. SEM/ SEM-EDX cihazları kullanılarak yapılan bu analizlerde, bazı atış artıklarının transferi, miktarıyla alakalı ayırt edilemezlik ve neticelerin ele alınmasında atış artıkları kombinasyonlarıyla alakalı sıkıntılar ortaya çıkmıştır. Bunun yanı sıra analiz süresi, hassasiyet ve analiz maliyetinin artması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. İlerleyen süreçte bu durum AAS analizlerindeki olduğu gibi neticelerin olumsuz seyretnesi ve adaletin yerini bulmaması gibi önemli risklerin gerçekleşmesine sebep olabilecektir. Bu süreç ateşli silahlarla işlenmiş olan adli olayların çözümünde yeni bir yaklaşım olan IGSR analizi ile birlikte OGSR analizinin de yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur. IGSR ve OGSR analizlerinin yapılması için sıralı numune alma yöntemi, yarı yarıya numune alarak analiz yöntemi ve sıralı analiz yöntemi gibi çalışmalar yürütülmüş, IGSR analizleri SEM-EDX, OGSR analizleri ise HPLC-MSMS cihazları kullanılarak yapılmış önemli neticelere ulaşılmıştır (Minziere vd., 2020).

Yaptığımız çalışmada, çevre kirliliği, küresel ısınma ve insan sağlığı gibi sebeplerden ötürü ağır metaller içermemiş olan fişeklerin üretim hızlarının artması sebebiyle yeni bir yaklaşım anlamında OGSR analiz sonuçlarının birincil delil, IGSR analiz sonuçlarının ise ikincil delil olduğu öngörülmüştür. Bu sebeple OGSR tamamının alınması hedeflenmiştir. 9*19 parabellum fişek atan Yavuz 16 marka tabanca kullanılmak suretiyle 1-3-5 li setler şeklinde 3 defa tekrarlanabilirlik atışları yapılarak, flaster bant vasıtasıyla svaplar alınmıştır. ET-AAS cihazı kullanılarak IGSR antimon elementinin nicel analizleri yapılmıştır. Ardından atışlar yukarıda belirtilen sayı ve şekilde tekrar yapılmış olup, flaster bant vasıtasıyla svaplar yeniden alınmıştır. Alınan

svaplardan OGSR için metanol kullanılarak numune alındıktan sonra geliştirilen yöntemle IGSR antimon elementi için analiz numuneleri hazırlanmıştır. ET-AAS cihazı kullanılarak IGSR antimon elementinin nicel analizleri yapılarak yöntem verimlilikleri hesaplanmıştır. Ağır metal içermeyen fişeklerin üretimi durdurulsa dahi piyasadan tamamen kaldırılması için belirli bir zaman gerekecektir. Geliştirilen numune alma yöntemi; bu süre zarfında atış artıklarını tespit etmek için yapılacak olan IGSR ve OGSR analizleri için, swap alma ve sıralı analiz gibi yeni yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.



2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Silahlar

TDK sözlüğünde silah; genel tanımıyla saldırmak ya da savunmak maksadıyla kullanılan araç şeklinde tanımlanabilmektedir. 6136 Sayılı Ateşli Silahlar Ve Bıçaklar İle Diğer Aletler Hakkındaki Kanun'da ise “canlıları yaralayan öldürebilen, etkisiz hale getiren, canlı organizmayı hasta edip, cansızları parçalayan ya da yok eden ruhsata tabi olan alet ve araçların tümü şeklinde tanımlanmaktadır. Silahlar ateşli, ateşsiz ve N.B.C. (biyolojik, nükleer, kimyasal) olarak da sınıflandırılabilirler (Kaya 1992).

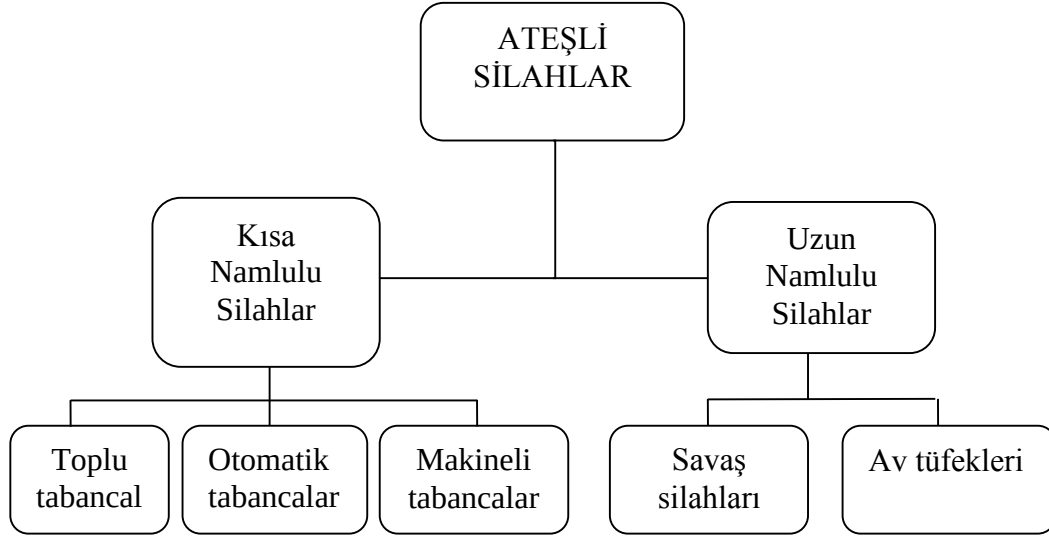
2.1.1.Silahların Sınıflandırılması

Genel olarak ateşli, ateşsiz, kimyasal, biyolojik ve nükleer silahlar, silah kelimesinin içeriğini belirlemektedir (Özdemir vd., 1999). Ateşli ve ateşsiz silahlar konvaksiyonel silahlar olarak da bilinmektedirler. Ağır ve hafif olmak üzere sınıflandırılan ateşli silahlar ikiye ayrılırlar. Tabancalarla tüfekler, ruhsatın alınması ve yasal olarak bulundurulması daha kolay olduğu için daha fazla tercih edilmekte olan ateşli silahlardandır (Sarıbey, 2008). Tüfek ve tabanca gibi ateşli silahlar kullanılmak suretiyle işlenen suçlardan sonra yetkili birimler tarafından şüpheli şahıslardan alınan svaplar üzerinde Adli Laboratuvarlarda atış artıkları ile ilgili analizler yapılmaktadır.

Silahların sınıflandırılmasına ilişkin daha detaylı bilgi vermek gerekirse silahlar namlu uzunluklarına göre:

- Uzun namlulu silahlar
- Kısa namlulu silahlar, olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Aşağıdaki şekilde gösterildiği üzere, savaş silahları ve av tüfekleri olarak uzun namlulu silahlar iki gruba ayrılmıştır. Toplu, otomatik ve makineli silahlar olarak kısa namlulu silahlar üç gruba ayrılırlar (Erol, 2017).



Şekil 2.1. Ateşli Silahların Sınıflandırılması

Uzun namlulu silahlar

Omuzdan destek alınarak ateşlenebilen silahlar ya da tüfek denebilmektedir. Söz konusu silahlar iki gruba ayrılmaktadır.

Savaş silahları: Yiv ve setleri mevcut, güçleri yüksek seviyede bulunan, erimleri 2 km olan silahlardır. Hava direncini kırmak amacıyla sivri uçlu ve konik şekilde mermileri bulunmaktadır. Söz konusu silahlarla ilgili olarak, 75-85 cm aralığında değişiklik gösterebilen namlu uzunluklarına sahiptirler.

Av tüfekleri: Avcılık yaparken kullanılmakta olan, yivsiz-setsiz silah grubu içerisinde yer almaktadır. Namlusuna göre; tek namlulular ve çift namlulular olarak sınıflandırılmaktadırlar. Tekli ya da çift olarak da bilinmektedirler. Fişeklerin, fişek yatağına gelebilmesi amacıyla pompalama işleminin elle yapıldığı mekanizmalara sahip olan av tüfeklerine genellikle pompalı av tüfeği adı verilmektedir. Sıkça kullanılanlar, 12 ve 16 kalibreli olarak adlandırılmaktadırlar. Av tüfekleri, ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Namlu uzunlukları değişik ebatlarda olmakla beraber Türk Standartları Enstitüsü'nce belirlenen av tüfeklerine ait namlu uzunlukları 550 mm - 860 mm aralığında değişmektedir.

Kısa namlulu silahlar

Namlu uzunlukları 5-15 cm olan yivli-setli silahlar olup, kendi arasında üçe ayrılmaktadır.

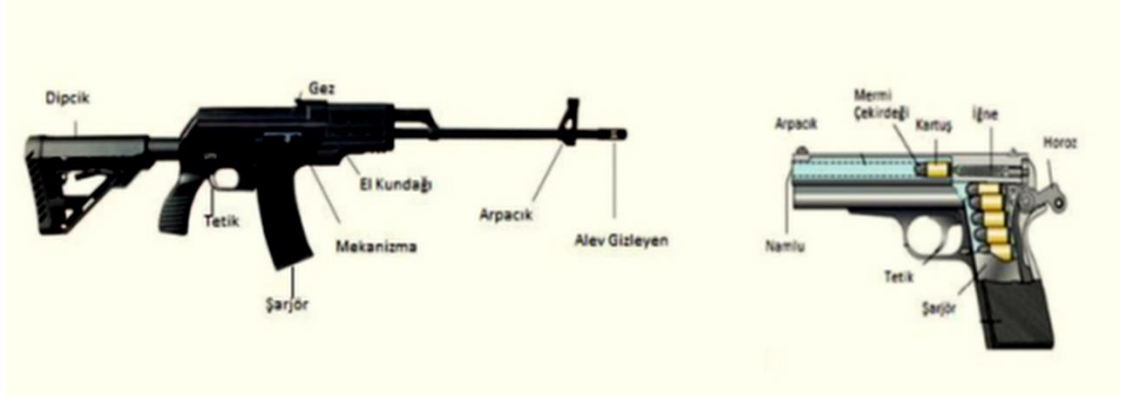
Toplu tabancalar: Namlu arkalarında mermi sayıları kadar fişek yatağı bulunan bir top mevcuttur ve mermi sayılarına göre 5'li, 6'lı, 7'li, 8'li şeklinde adlandırılırlar. Smith-Wesson, Nagant gibi modelleri bulunmaktadır.

Otomatik tabancalar: Tam ve yarı otomatik türleri mevcuttur. Yarı otomatikte tetiğe her basıldığında bir mermi atarken, tam otomatik çeşidinde tetik basılı olduğu sürece şarjördeki mermiler bitene kadar atış yapılmaktadır. Ceska, Walter, Browning, Kırıkkale, Parabellum gibi modeli mevcuttur.

Makineli tabancalar: Katlanabilir, dipçikli, kolay taşınabilir, hafif, tam ve yarı otomatik şeklinde ayarlanan, dk'da 100-200 mermi atarak, 800 m'ye kadar erimli (menzil) savunma ve yakın saldırı silahıdır. En çok bilinen modelleri Kalashnikof, Thompson ve Sten'dir.

2.1.2. Ateşli Silahların Çalışma Prensibi ve Parçaları

Ateşli silahlarda fişek yatağında bulunan fişeğe, tetik vasıtasıyla iğnenin vurması sonucunda alev alan kapsül içindeki primerin, kovanda bulunan barutu yakması neticesinde, yüksek miktarlarda oluşan barut gazının meydana getirdiği yüksek basıncında etkisi ile namlu içerisinden mermi çekirdeğinin hızlı bir şekilde ileri doğru hareket etmesidir. Ateşli silahların tamamı, söz konusu sistem ve mantıkla çalışabilmektedir. Etkisini artırabilmesi amacıyla, çapları, ateşleme sistemleri, mermileri ve namlu boyları farklı özellikte olan çok sayıda silah üretilebilmektedir. Otomatik olarak bir silah türünün çalışması ile ilgili olgular; besleme, doldurma, kurma, ateşleme, boşaltma ve emniyete alma şeklindedir (Özdemir vd. 1999).

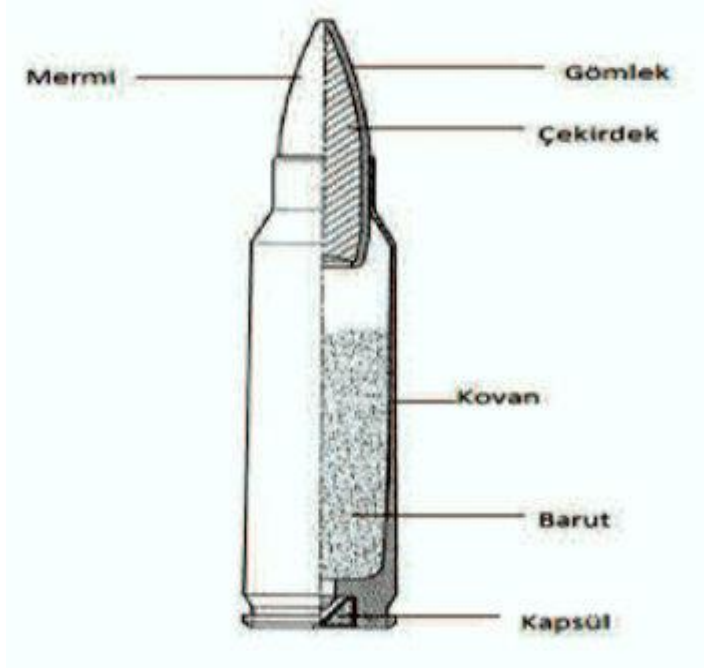


Şekil 2.2. Uzun ve Kısa Namlulu Ateşli Silahların Bileşenleri

2.2. Fişekler

Fişek; çekirdek, kovan, kapsül ve barut olmak üzere dört bileşenden oluşan, canlı ve cansız maddelerde tahribata sebep olan malzemenin tamamına fişek adı verilmektedir (Sarıbey, 2008).

Fişek tabiri genelde 12,7 mm ve 5,56 mm silah mühimmatı için kullanılmakta olup, 12,7 mm'den büyük kalibreli olan silahlarda kullanılan ve mermilerinde patlayıcı maddeler bulunan malzemeler mühimmat şeklinde isimlendirilmektedir. Fişek; kapsül, kovan, mermi ve barut olmak üzere 4 elemandan oluşur. 7,62x51 mm NATO normal fişeginin kesit resmi aşağıdaki şekil'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. 7,62x51 mm NATO normal fişegin kesit resmi

2.2.1.Fişeklerin Sınıflandırılması

Fişekler, mermi çekirdeğinin, kapsülün, dip tablasının özellikleri ve bulundukları yere göre sınıflandırılırlar (Sarıbey, 2002).

Mermi Çekirdeğı Özelliğine Göre:

- Mermi Çekirdeğı Olan Fişekler
- Kapsül Özelliğine Göre Fişekler
- Av Fişekleri
- Ses-Gaz Fişekleri

Kapsül Özelliğine Göre:

- Boxer Tipi Fişekler
- Berdan Tipi Fişekler

Dip Tabla Özelliğine Göre:

- Kenarlı Fişekler
- Kenarsız Fişekler
- Yarım Kenarlı Fişekler
- Kemerli Fişekler
- Eğimli Fişekler

Kapsül Maddesinin Bulunduğı Yere Göre:

- Kenar Vuruşlu Fişekler
- Merkez Vuruşlu Fişekler

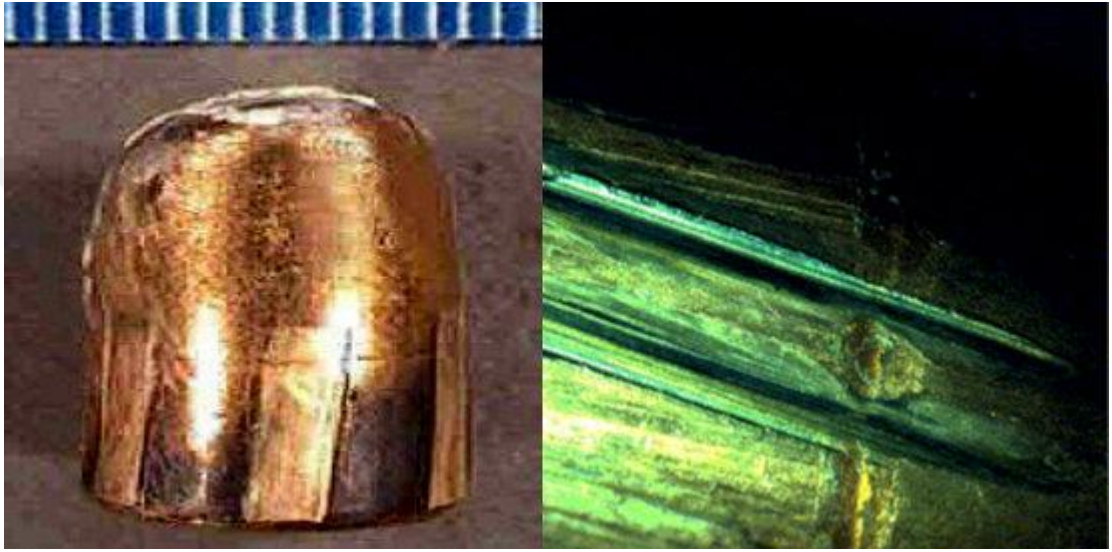
2.2.2.Fişeklerin Bölümleri

Fişeğin tanımından da anlaşılacağı üzere fişek 4 unsurdan oluşmaktadır.

Mermi Çekirdeğı

Silahın ateşlenmesiyle beraber namlu içinden geçmek suretiyle hedefe doğru giden ve hedefte tahribata yol açan bölümüdür (Şekil 2.4). Kullanma amaçlarına uygun şekilde

değişik maddelerden üretilmektedir. Mermiler çoğunlukla metalden imal edilirler. Son dönemlerde plastik ya da lastikten de imal edilmeye başlanmıştır. Silahın ateşlenmesiyle namludan çıkan mermi çekirdeği de hedefe atış artıklarının taşınmasında önemli etkindir. Kurşun, genellikle bir kütlenin dış yüzeyinin sert yapıda olan Bakır/Nikel, Bakır/Çinko ya da Bakır içeriği olan çelik alaşımlarının kaplanması ile üretilmektedirler. Av tüfeklerinde mermi çekirdeği yerine amaca uygun şevrotin, saçma ve kurşun bilye gibi yapılar kullanılmaktadır (Sarıbey, 2002).



Şekil 2.4. Mermi çekirdeği ve üzerindeki yiv-setler

Barut

Kovanın içindeki çekirdek ile kapsül arasında bulunmaktadır. Kolaylıkla alev alabilen bu madde, kapalı ortamlarda yandığı zaman ilk hacminin oldukça üzerinde gaz oluşturması sebebiyle gerçekleştirdiği basınç ile çekirdeğin hızlıca fırlamasını sağlamaktadır. Şekil 2.5'te tabancadaki barut resmi görülmektedir. Çubuk, küresel, çok delikli, tek delikli pul vb şekilde bulunabilmektedirler. Delikli barutlar özellikle barutun yanma hızlarını ayarlayabilmek maksadıyla yapılmaktadırlar. Barutun yanma hızı, barutun kimyasal bileşiminde değişiklik yapılarak ayarlanabilmektedir. Yanma süresinin geciktirilmesi için ise barut grafitle kaplanabilmektedir. İçeriği bakımından 2 çeşit barut mevcuttur (Üner vd., 2007).

- Kara (dumanlı) barut: Kükürt, kömür ve güherçileden oluşmakta olup, (oranları sırasıyla, %15, %15, %70) yandığı zaman oldukça fazla artarak ilk hacminin

300 katı kadar gaz oluşturmaktadır. Kapalı ortamlarda çok çabuk yanmaktadır. Ortaya çıkan gaz artıkları arasında; kükürtlü hidrojen, karbon monoksit, azot, metan ve karbon dioksit bulunmaktadır. Katı artıkları içinde ise; karbon, kükürt ve potasyumun bileşikleri (sülfat, karbonat, nitrat, sülfür, sülfosiyanür vb) bulunmaktadır. Günümüzde silahlarda, toplu tabancalar ve bazı av tüfekleri haricinde kullanılmamaktadır (Üner vd., 2007).

- Beyaz (dumansız) barut: İçeriği bakımından tek bazlı ve çift bazlı olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadırlar. Tek bazlı olanlar olarak adlandırılanların ana bileşeni nitroselüloz, çift bazlı olarak adlandırılanların bileşenleri ise nitrogliserin ve nitroselülozdur (Di Maio, 1985).

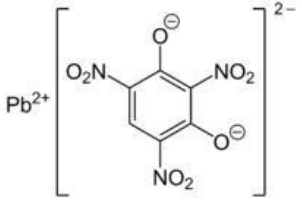


Şekil 2.5. Bir fişegin kesiti

Kapsül

Ateşli silahlarda, horozun veya ateşleme iğnesinin darbesi ile ateşlenen, baruta ateşlemeyi sağlayan, darbeye hassas patlayıcı karışımından oluşan yuvarlak ve küçük metal parçadır. Birincil kapsül ya da hassas kapsül şeklinde isimlendirilen kısım ateşleme işlevinin başladığı yerdir. Aynı zamanda burası inorganik atış artıklarının kaynağı olan kısımdır. Günümüzde Adli Laboratuvarlarda IGSR analizleri yapılarak sonuçlar verilmektedir. MKE yapısı hassas kapsülün içerisindeki inorganik maddeler ve özellikleri aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. MKE yapısı hassas kapsülün içeriği

Başlatıcı Madde	Kurşun Styphnate $C_6HNO_3O_8Pb$	Pb^{2+} 	İğnenin darbesi ile patlamayı sağlar.
Yükseltgen Madde	Baryum Nitrat $Ba(NO_3)_2$		Yakıtı hızla yakmak için gerekli oksijen kaynağını sağlar.
Yakıt	Antimon Sülfür Sb_2SO_3		Çok hızlı bir şekilde yanar. Yanması sonucu açığa çıkan enerji barutu ateşler.

Kovan

Barut, kapsül ve mermi çekirdeğini bünyesinde barındıran ve silahın ateşlenmesiyle mekanizmanın dışarıya attığı bölüme kovan adı verilir. Genel olarak çinko ve bakır alaşımı olan pirinç; alüminyum ya da çelik gibi metallerden üretilirler (Sarıbey, 2008). Şekil 2.6.'da MKE Pirinç ve Gazi Fişek Fabrikalarındaki 7,62x51 mm NATO normal fişek kovanının üretim aşaması gösterilmiştir. Pirinç plakadan kalıplarla kesilmiş olan yüksükler (resmin en solunda) ısıl işlem ve plastik şekil verme işlemlerinin ardından bitmiş kovan haline getirilmiştir.



Şekil 2.6. 7,62x51 mm kovanın üretim aşamaları

2.3.Atış Artıkları

Silahın tetiği çekildiği zaman, fişek kapsülüne düşen ateşleme iğnesi kapsül içindeki patlayıcı maddeyi patlatır. Ortaya çıkan alev aracılığıyla fişek kovanındaki barut ateşlenmektedir. Hızlıca yanan barut, kovan içinde gaz basıncı ve yüksek ısı oluşturur. Oluşan basınç yardımıyla mermi çekirdeği fırlayarak namludan, boş kovan ise kovan çıkış deliğinden dışarıya atılır. Ateşli silahlarda kullanılan fişeklerin kapsülünde; kurşun stefinat, baryum nitrat ve antimon sülfür bileşenlerinin karışımından oluşan dolgu maddesi bulunmaktadır. Fişegin, bir ateşli silah kullanılarak patlatılması esnasında ortaya çıkan toz bulutunda, kullanılmış olan fişek kapsülü içindeki patlayıcı maddenin artıkları, kovan, mermi ve kapsül çekirdeğine ait olan metal parçacıklarıyla yanan ve yanmayan barut artığı kovanın çıkış deliğine yakın bölgede adsorbe olur. Bu maddeler, atış artığı şeklinde adlandırılmaktadırlar (Akbas 1994). Atış artıkları karakteristik özelliklerinden dolayı, ateşli silah kullanılarak işlenen suçların aydınlatılmasında vazgeçilmez bir öneme sahiptir.



Şekil 2.7. Tabanca ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları

2.3.1. Atış Artıklarının Sınıflandırılması

Atış sonrasında oluşan buhar içindeki inorganik yapıları atış artıklarına ek olarak bazı inorganik bileşiklerle çok sayıda organik bileşik de bulunmaktadır. Dolayısıyla atış artıkları IGSR ve OGSR olmak üzere 2 grupta sınıflandırılmaktadır.

İnorganik Atış Artıkları

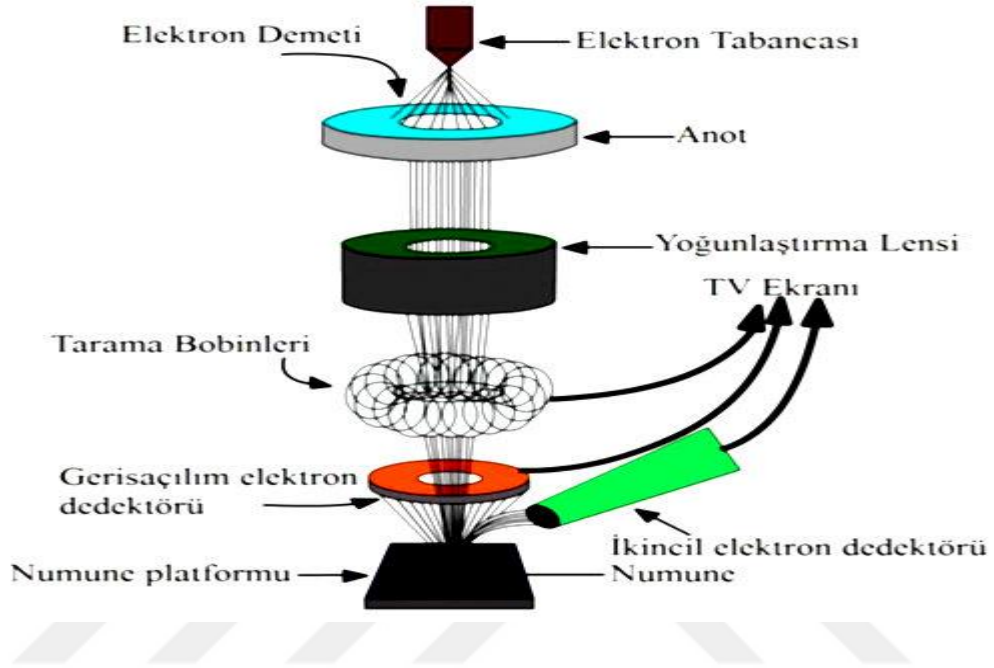
Baryum, kurşun ve antimon elementleri karakteristik atış artığı elementleri (IGSR) olarak kabul edilmektedirler. Söz konusu atış artığı elementleri; kapsül, mermi çekirdeği ve barut içeriğinden kaynaklanmaktadır. Atış artıklarındaki inorganik bileşikler Çizelge 2.2 de belirtilmiştir (Dalby vd., 2010).

Çizelge 2.2. Atış artıklarında bulunabilecek inorganik bileşikler

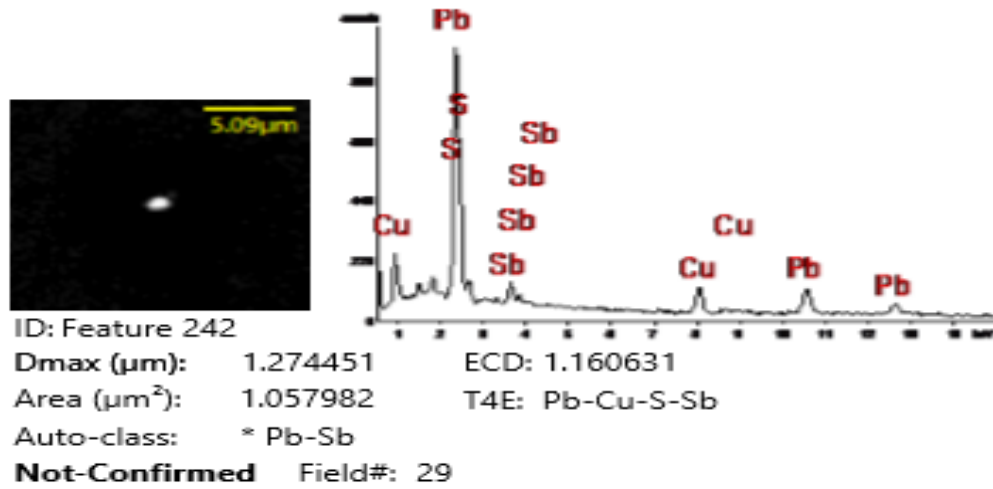
Bileşik	Kaynak	Bileşik	Kaynak
Alüminyum	Kapsül/Kovan	Kurşun Peroksit	Kapsül
Alüminyum Sülfür	Kapsül	Kurşun Strafen	Kapsül
Antimon Sülfür	Kapsül	Kurşun Tiyosiyanat	Kapsül
Antimon Sülfid	Kapsül	Magnezyum	Kapsül
Antimon	Kovan/Çekirdek	Civa	Kapsül
Arsenik	Kovan	Civa Fulminat	Kapsül
Baryum Nitrat	Kapsül/Barut	Nikel	Kovan
Baryum Peroksit	Kapsül	Nitrat	Kara Barut
Bizmot	Kovan	Fosfor	Kovan
Bor	Kapsül	Potasyum Klorat	Kapsül
Pirinç	Kovan	Potasyum Nitrat	Kapsül/Barut
Bronz	Çekirdek	Silikon	Kapsül
Kalsiyum Karbonat	Barut	Sodyum Nitrat	Kapsül
Kalsiyum Silisid	Kapsül	Sodyum Sülfat	Barut
Krom	Çekirdek	Çelik	Çekirdek/Kovan
Bakır	Kapsül/Çekirdek	Stronsiyom Nitrat	Kapsül
Bakır Tiyosiyanat	Kapsül	Sülfür	Kapsül
Altın	Kapsül	Titanyum	Kapsül
Demir	Çekirdek	Tungsten	Çekirdek
Kurşun	Çekirdek	Çinko	Kapsül
Kurşun Azid	Kapsül	Çinko Peroksit	Kapsül

Atış artıkları şeklinde bilinen parçacıklar, Ba, Sb ve Pb elementleri oksitleri ya da bu elementlerin ve oksitlerdeki karışımdan oluşmuştur. 100 mikron çapa kadar ulaşan, genelde küresel yapıda, dokuyla herhangi bir etkileşime girmeyen, parçacıklar halinde özel morfolojik yapılar oluşmaktadır. Bu morfolojik olan yapıların literatür içinde

belirleyici özellikler olduğu ve sadece atış artıklarına ait oldukları açıklanmaktadır. Fiziksel görüntüsü de oval, düzensiz ve küresel gibi farklı biçimlerde olmaktadır (Zeichner ve Levin, 1997). Şekil 2.8 SEM analiz cihazının şematik görüntüsü ve Şekil 2.9 EDX spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 2.8. SEM analiz sisteminin şematik gösterimi



Şekil 2.9. Antimon, Bakır ve Kurşunun EDX Spektrumu

Ateşli silahlar kullanılarak yapılan atışlar sonucunda, söz konusu fişeklerde ağır metallerin bulunması sebebiyle ortaya çıkan çevre kirliliği günümüzdeki önemli sorunlardan birisini teşkil etmeye başlamıştır. Toksikitesi bulunan, Kurşun gibi ağır metalleri içeren fişeklerin yerine, yeni nesil fişekler olarak adlandırılan Kuşun, Baryum ve Antimon gibi elementleri içermeyen başlatıcıların üretimi artarak yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Söz konusu ağır metalleri içermeyen ve “Sintox” olarak adlandırılan primerler; RUAG adlı şirket tarafından 1980’li yıllardan itibaren üretime başlamıştır. Söz konusu primer bileşiminde, DDNP (Diazodinitrofenol), Tetrazin gibi bileşiklerin yanı sıra yakıt ve oksitleyici özelliklerinden dolayı NC, Çinko Peroksitler ile birlikte Titanyum kullanılmaktadır. Günümüzde CCI, RWS, GECO vb. firmaları tarafından kendine özgü formülleri bulunan yeni nesil fişekler üretilmektedir.

Çizelge 2.3. Farklı markalara ait ağır metal içermeyen primerlerin içerikleri.

Kapsül	Bileşim
Sintox	Titanyum, Çinko
CCI Clean Fire	Strontium
Winchester Winclean	Magnezyum, Demir, Potasyum, Alüminyum, Silikon, Nikel,
Remington	Alüminyum, Potasyum, Sodyum, Magnezyum
Federal BallistiClean	Silikon, Alüminyum, Baryum
Speer Lawman Clean Fire	Alüminyum, Strontium,
CleanRange	Potasyum, Strontium, , Alüminyum

Çizelgede belirtildiği gibi ağır metalleri içermeyip çevre kirliliklerine sebebiyet vermeyen fişek üretimleri son dönemlerde artmıştır. Adli laboratuvarlar ve soruşturma gerekliliği ile birlikte kim kime, hangi mühimmatla, hangi silahla, hangi yön ve mesafeden ateş ettiği gibi sorulara net olarak karşılık verebilmek için bazı mühimmat üreticileri, polis fişğinde özel işaretleme malzemeleri kullanmaktadır. İşaretleme elemanı olarak Gadolinyum ve Galyum kullanılmaktadır. Bu çeşit mühimmatlar Hollanda, Almanya, İtalya ve İsviçre gibi bazı Avrupa ülkelerindeki polis kuvvetleri birimlerinde kullanılmaktadır. Bu fişeklerdeki standartlar, teknik ihtiyaçlara ilaveten hedefe güçlü fakat kısıtlı enerji transferi, yüksek durdurma gücü, minimum sekme eğilimi, katı malzemeye daha yüksek nüfuz edebilme kabiliyeti, çevreye daha az zarar vermeleri ve insan vücudunu daha iyi durdurulmasına karşın etkisi göstermesi gibi özellikleri bulunmaktadır (Ju’lia vd., 2015).

Organik Atış Artıkları

Atış sonrasında atış artıklarında bulunan Organik bileşikler, barut ve kapsül içeriğinden kaynaklanmaktadır. OGSR, kapsül ve barut içeriğinde olan, duyarlılaştırıcılardan, patlayıcılardan, stabilizatörlerden, plastikleştiricilerden ve flaş önleyicilerden türetilen molekülleri kapsamaktadır. Barutun imalatı sırasında nitrogliserin, nitroselüloz ve benzeri nitrik asit esterlerinin bozunumunu engelleyen kimyasallar yani EC, DPA, MC gibi bileşikler stabilizör şeklinde kullanılır. Çizelge 2.4'te Atış artıklarında olabilecek organik bileşikler belirtilmiştir (Dalby vd., 2010).

Çizelge 2.4.Atış artıklarında bulunabilecek organik bileşikler

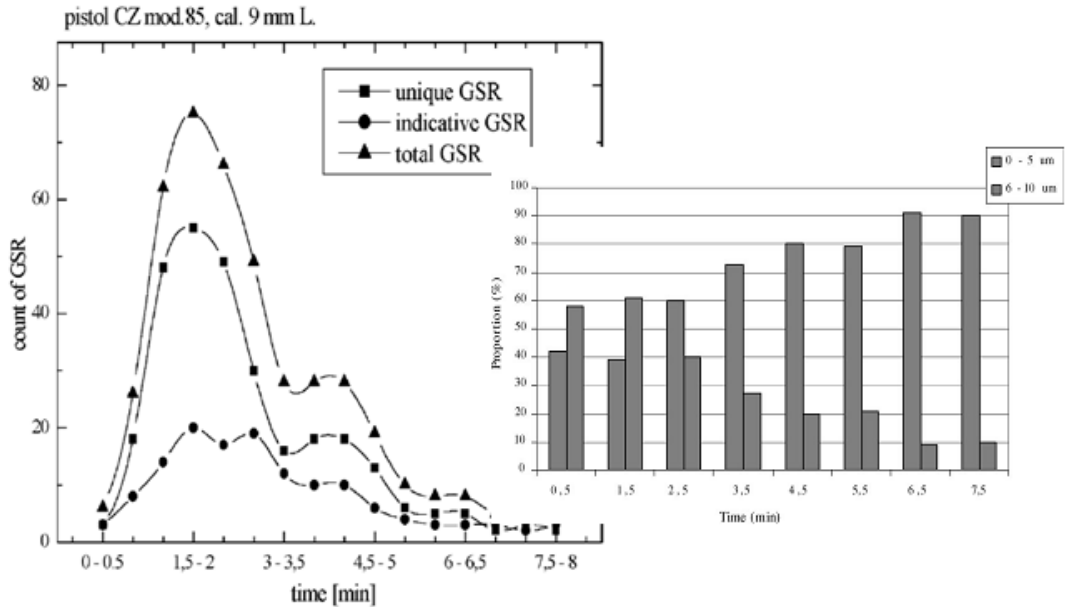
Bileşik	Bileşik
2,4,6 Trinitrotoluene	Diphenylamine
2,4 Dinitrodiphenylamine	Ethyl Centralite
2,3-Dinitrotoluene	Methyl Centratlite
2,4-Dinitrotoluene	Ethyl phthalate
2,6-Dinitrotoluene	Ethylene glycol dinitrate
2-Nitrodiphenylamine	Methyl cellulose
4-Nitrodiphenylamine	Methyl phthalate
Akardite II	Nitroselüloz
Butyl phthalate	Nitrogliserin
Butylcentralite	Nitroguanidine
Camphor	Nitrotoluen
Carbanilide	N-Nitrosodiphenylamine
Carbazole	PETN
Dibutyl phthalate	RDX

2.3.2. Atış Artıkları Silah İlişkisi

Atış artıklarının oluşumlarına ve çevreye yayılmalarına etkisi olan faktörlerden birisi de kullanılan silahların yapılarıdır. Bu bağlamda silahların kısa ya da uzun namlulu oluşu, toplu tabanca ya da yarı-otomatik oluşu, kovan atma boşluklarının sağ tarafta ya da solda olması gibi faktörler analizler sonucunda elde edilen neticeleri değiştirebilmektedir. Olay yeri inceleme birimleri tarafından yukarıda belirtildiği üzere, silahın yapısı göz önünde bulundurularak şüpheli ya da şüphelilerden swap alma işlemleri yapılmaktadır. Gerekli durumlarda şüpheli ya da şüphelilerin el swaplarına ek olarak boyun, alın, yüz ve bilek gibi bölgelerden de swaplar alınabilmektedir.

2.3.3. Atış Artıklarının Çökme Süresi

Patlama sonrasında buhar olarak çevreye yayılan atış artıklarının ne kadar süreden sonra çökmeye başlayacağı sorusu merak edilen sorulardan birisidir. Bunun içinde Stoke Yasası kullanılmak suretiyle bazı modellemeler gerçekleştirilmiştir. Atış artığı parçacığının ortalama boyutunun 1 mikronluk küresel yapıda olduğu, ortamında hava akımlarını içermeyen yatışkın hava koşullarına ve 3m tavan yüksekliği olan bir oda olduğu kabul edildiğinde; parçacıkların askıda kalma süreleri Pb için: 5,9 saniye, Ba için: 10,5 saniye şeklinde hesaplanmıştır. Genel koşullar doğrultusunda kabul görülerek yapılan bu modelleme, hava koşulları, parçacık boyutları, kullanılan silah ve fişeklerin cinsi vb. pek çok faktöre bağlı olarak değişebilmektedir. Fojta' sek ve Kmjec yaptıkları çalışmada, belli zaman aralığında numuneleri toplayan bir düzenek aracılığıyla atış artıklarının zamana göre çökme düzeylerini araştırmışlardır. Bu bağlamda en çok atış artığı parçacıklarının 1.5-2 dakika arasında sayıldığı ve kısa namlulu silahlar için aynı neticelere ulaşıldığı belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada atış artığı parçacıklarının büyüklüğünün ilerleyen zaman ile doğru orantılı şekilde azaldığını saptamışlardır (Fojta and Kmjec, 2005). Şekil 2.10'da atış artıklarının zamana ve parça büyüklüklerine göre dağılımları belirtilmiştir.



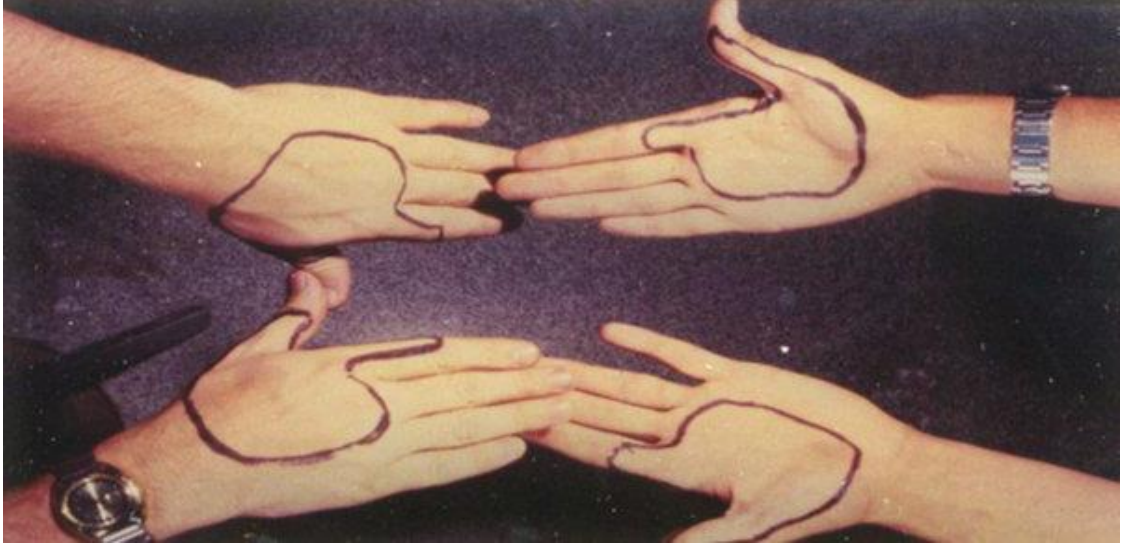
Şekil 2.10. Atış Artıklarının Parça Büyüklükleri ve Zamana Göre Dağılımı

2.3.4. Atış Artıklarının Bulaşma Mesafesi

Bilindiği üzere ateşli silahlarla işlenmiş olan suçun aydınlatılması esnasında atış artıklarının analizi çok önemlidir. Ateşli bir silahın ateşlenmesiyle birlikte gazlar, silahın namlusundan, kovan atma boşluğundan ve diğer boşluklardan dışarı çıkarak atışı yapan şahsın giysilerine, saçlarına, yüzüne ve ellerine bulaşabilmektedir. Bulaşmış olan atış artıkları, şüpheli şahsın giysilerinden ya da ellerinden swap alma yöntemiyle elde edilen bulgular incelenerek, şüphelinin ateş edip etmediği tespit edilebilir. Suç ile alakası olup olmadıklarını belirleyen ya da olay mahallinde bulunup bulunmadığını belirten şahısların üzerinde atış artıklarının saptanması ve bunun analizi de soruşturmanın seyrini değiştirebilmektedir. Nebahat TÜRKOĞAN yaptığı çalışmada Antimon elementi için flaster bantla swap alma metodunu kullanarak ET-AAS cihazıyla atış artıklarının analizini yapmıştır. Ateş eden şahsın yakınındakilerin üzerinde; kullanılan silahın cinsine ve atış sayısına bağlı olarak, 1 m mesafeye kadar atış artıkları kalabileceğini tespit etmiştir (Türkdoğan, 2018).

2.3.5. Atış Artıklarının Bulaştığı Yerlerde Kalmasını Etkileyen Faktörler ve Swap Alma Süresi

Ateşli silah kullanılarak işlenen suçların aydınlatılmasında atış artıkları analizleri büyük önem taşımaktadır. Atış artıkları analizleri, Adli Laboratuvarlarda genellikle swap analizleri ve atış mesafesi analizleri adı altında yapılmaktadır. Kullanılan silahın türüne bağlı olarak şüphelinin elleri, kolları, yüzü gibi vücudunun çeşitli yerlerinden ve kıyafetlerinden alınan swap numunelerinde atış artıkları analizleri yapılmaktadır. Kıyafet, eldiven, ayakkabı gibi bulgular üzerinde bulunan delik ya da delikler etrafındaki atış artıklarının dağılım yoğunluğu gösteren renk testleri yapılarak atış mesafesi belirlenmektedir. Ateşli bir silahın tetiği çekildikten sonra, silahın atım yatağındaki mekanizmaya ait namludan ve boşluklarından çıkan gazlar atışı gerçekleştiren şahsın giysilerine, ellerine ve saçlarına bulaşmaktadır. Atış sonrasında atışın yapıldığı ele bağlı olarak Şekil 2.11’de resmedildiği üzere atış artığının yoğunlukta olduğu yerler belirtilmiştir. Bunun sebebi, atış sonrasında gazların boşalması sırasında tabancanın arkasından ya da yanından çıkan gazlara bu bölgelerin yakın olmasıdır (DiMaio, 1987).



Şekil 2.11. Atış artıklarının elin iç ve dış yüzeylerinde birikme alanı

Bunun yanı sıra, atış artıklarındaki dağılım yoğunluklarına, miktarlarına ve yüzeyde veya elde kalma sürelerine etki eden unsurlar bulunmaktadır. Ateş edilen ellerin silinmesi ya da yıkanması, olay anı sonrasında geçen zaman, olay yerindeki hava şartları, silahın tutuş şekli, cinsi ve patlamanın tam olup olmaması, olayda eldiven kullanımı bu unsurlardan öne çıkanlardır. Ateşli silah kullanılmak suretiyle bir suç işlendiğinde, atış artıklarının yok olmaması için zaman hayati öneme sahiptir. Olay bölgesine çok kısa sürede gidilerek şüpheli veya şüphelilerden atış artıklarına ilişkin svaplar alınmalıdır. Bora ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, oda şartlarında atış ya da atışlar sonrasında farklı zaman dilimlerinde ellerden svaplar almıştır. Söz konusu svaplar üzerinde, IGSR için ET-AAS cihazı kullanarak analizleri yapmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, atış ya da atışlar sonrası svap alma süresi ile ilgili olarak 3 saate kadar olumlu neticeler elde etmişlerdir (Yüksel, 2016).

2.3.6.Neden Organik Atış Artıkları

Atış sonrasında meydana gelen atış artıklarının analizi için kullanılan yöntemlerin çoğu kapsül içinde bulunan ağır metallerin tespitine dayanmaktadır. Elektron Taramalı Enerji Dağınımlı X-ışınları Spektrometresi (SEM-EDX) cihazı kullanılarak yapılan analizler en hassas yöntemdir (OSAC, 2017). Kullanımı ve üretimi giderek yaygınlaşan karakteristik yapıdaki ağır metalleri içermeyen mühimmatlar nedeniyle

AAS cihazı kullanılarak analizler yapmak, olumsuz netice vermesi bakımından riskli olmaktadır (Collins vd., 2003). Bu sorun, ağır metal ve kurşun içermeyen mühimmatların ortaya çıkması ile daha da önem kazanacaktır (Ommen vd., 2006).

Genellikle organik bileşenler, barut içindeki bileşikler ile kapsül içeriğinde bulunan bileşiklerden gelmektedir. Analiz yöntemleri açısından bakıldığında, OGSR ile ilgili olarak yeterli sayıda araştırma yapılmamış olup, uluslararası kabul görmüş, kanıtlanmış ve geçerliliği ispat edilmiş olan bir analiz yöntemi henüz mevcut değildir. Ağır metal içermeyen mühimmatlar ve standart mühimmatlar için kullanılabilmesi özelliği; Organik atış artıklarının analizleri için geliştirilmiş olan tekniklerin en önemli avantajıdır. IGSR aksine sadece kapsül bileşimlerine (antimon, baryum, kurşun) bağımlı değildir (Maccrehan vd., 2001).

2.3.7. Neden Antimon

Atış artıkları analizi, günümüzde İnorganik Atış Artıklarına göre yapılmak suretiyle Adli Laboratuvarlarda netice alınabilmektedir. Yeni fişeklerde her ne kadar ağır metallerin kullanılmayışı analiz sonucunu etkilese de Organik Atış Artıkları Analizi ve neticelerinin ele alınmasına ilişkin ortak bir parametre henüz belirlenememiştir. Çalışmamızın esas temelini oluşturan bakış açısı, ağır metalleri barındırmayan yeni nesil fişeklere geçilmiş olsa dahi Ba, Sb ve Kurşun içeren fişeklerin piyasadan tam anlamıyla kaldırılması uzun zaman alacaktır. Stokların bitmesi ve maliyet gibi ticari sebeplerin yanı sıra terör örgütleri, silah kaçakçılığı gibi kayıt dışı yasa dışı sebepleri de bulunmaktadır. Küresel ısınma, çevre kirliliği, insan sağlığı gibi olumsuz etkileri olan Kurşun, Baryum, Antimon içeren ağır metaller içeren fişekler düşük maliyetlidir. Antimonu öteki metallerden ayrı tutan en önemli özellik çevreden bulaşma olanağının çok az olmasıdır. Buna rağmen antimon, genelde kurşun ile beraber çeşitli alaşımlar içerisinde bulunmaktadır. Antimonun oksitli bileşikleri, polyester ve pamuk karışımli liflerde yangın geciktirici olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektrikçi, oto tamircileri ve inşaat işçilerinin ellerinde de antimon olabileceği yapılan araştırmalarda açıklanmaktadır.

Dolayısıyla, atış artığı alınacak şahıs veya şahısların, hobi ve mesleklerinin bilinmesi doğruluk açısından çok önemlidir (Ramolo ve Margot 2001). Bunun yanı sıra

örnekleme yapılmış olan ortamın etkisinin de göz önünde bulundurulması, analiz sonucunun belirsizliği ve doğruluğunun saptanmasında önemli olacaktır. Bu nedenlerle değişim tamamlanıp ve yeni analiz yöntemleri geliştirilinceye kadar antimon analizi vazgeçilmez olarak kalmaya devam edecektir.

2.4.Atış Artıkları Transfer Yöntemleri

Atış artıklarının bileşenleri organik ve inorganik bileşikler olup, atış artıkları ateş eden şahsın saçına, ellerine vb. yerlere ve hedefe doğrudan aktarılır. Günlük aktivitelerimizde bu parçacıkların çoğu yok olabilmektedir. Bunun yanı sıra ateşli bir silahın ateşlenmesinden sonra kapı kolu, pantolon cebi, direksiyon simidi vb. bölgelere temasla aktarılabilmektedir. Adli Laboratuvarlarda giysiler, ayakkabılar vb. bulunan delikler etrafındaki atış artıklarının dağılım yoğunlukları ve karakteristik fiziksel etkiler dikkate alınarak atış mesafelerinin tayini yapılabilmektedir. Yapılan araştırmalar neticesinde atış artıklarının 2-6 saate kadar elden, 12 saate kadar saçlardan, bir haftaya kadar ise kıyafetlerden transfer edilen svaplar numunlerinde atış artığı analiz sonuçları pozitif olarak belirlenebilmektedir. Sonuç olarak her iki durum karşılaştırıldığında; ellerden kıyafetlere göre atış artıklarının daha önce kaybolduğu görülmüştür (Tong vd., 2001; Warlow 2005).

Hava şartları, silahın yapısı, kullanılmış olan mühimmatın cinsi ile birlikte cildin yapısı (pH, terleme, nem vb.), yaş, cinsiyet, saç tipi ve kullanılan kozmetik ürünleri gibi unsurlarda atış artıklarının transferinde etkili olmaktadır. Dolayısıyla atış artıkları yok olmadan uygun yöntemler kullanılmak suretiyle en kısa zamanda transferi gerçekleştirilmelidir (Gassner vd., 2016).

2.4.1.İnorganik Atış Artıkları Transfer Yöntemleri

Günümüze dek uygulanmış olan atış artığı transfer yöntemleri inorganik atış artıkları analizi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Adli Laboratuvarlardaki atış artığı analizleri inorganik atış artıklarına göre gerçekleştirilmektedir. Atış artıkları transfer yöntemleri detaylı şekilde aşağıda açıklanmıştır.

Parafin ile çekme

Bir boya fırçasıyla şüpheli şahıs veya şahısların ellerinin üzerine parafin ya da sıcak balmumu eritilerek damlatılır. Parafin donduktan sonra kalıp şeklinde çıkarılır. Kalıbın iç yüzeyine uygulanmış olan, difenilamin testiyle renk değişimleri analiz edilmektedir. Nitratların belirlenmesi ile ilgili olarak, mavi renk meydana gelmesi bir işaret olarak kabul edilir (Akbaş, 1994).

Polivinil alkol (PVA) ile çekme

PVA maddesi elin, iç ve dış yüzeylerine fırça yardımı ile sürülür. Sürme işlemi sonrasında elin üzeri gazlı bezle örtülür. İkinci defa PVA sürülme işlemi gazlı bezin elin üzerine yapışmasını sağlamak için yapılır. 30 dakika içerisinde kuruyarak PVA materyali ellerden hafifçe çıkarılır. PVA materyali üstüne sodyum rodizonat çözeltisi sıkılarak, ortaya çıkan kırmızı renk yardımı ile atış artıklarının varlığı saptanmaktadır. Atış artığının, elden tam anlamıyla toplanması, inceleme neticesinde renklenme yardımı ile elin üzerindeki dağılımların belirebilmesi gibi sebeplerle avantajlı bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz. Bu yöntemle özellikle metal yüzeylerden (araba kaportası vb) de atış artıkları alınabilmektedir (Akbaş, 1994).

Svap alma

Son dönemlerde yaygın şekilde Kriminal Laboratuvarlarda kullanılan diğer bir örnekleme yöntemi de yapışkan yüzeyli bantlar yardımıyla yüzeyden örnekleme alma yöntemidir. Ateş eden kişinin ilk olarak, ateş eden elinin yanı sıra silaha yakın olan uzuvuna infilak kaynaklı atış artıkları bulaşmaktadır. Bu artıklar, bulaştığı bölgelere bir hastane flasteri yapıştırılarak çıkarılması ile bant yüzeyine transferi gerçekleştirilir. Bu işlemede svap alma işlemi adı verilmektedir (Erol, 2017). Nevra FİDAN yaptığı çalışmada, numune almadan kaynaklanabilecek girişim etkilerinin ortadan kaldırılması veya minimize edilebilmesi için %5'lik H_3BO_3 'in etkili olduğunu belirlemiştir. Bu nedenle GSR Sb analizi için HNO_3 yerine, H_3BO_3 'i yeni matriks düzenleyici olarak tavsiye etmiştir. H_3BO_3 ile ıslatılmış sargı bezi ile svap alma yönteminin yapışkan yüzeyli bant tekniğine alternatif olabileceğini belirtmiştir (Fidan, 2009).

elleri üzerinde örnekleme için uygun olan bölgeye flaster bantlarının yapıştırılmak suretiyle yüzeyden çekilmesi işlevinin yapışkan etkisi geçene dek devam ettirilmesi. Bu işlemin ardından eller üzerinden alınan örnekler çözelti ortamına transfer edilmektedir. Bu bağlamda yüksek asit derişimlerine gerek duyulmaktadır. Çözelti ortamına geçiş süreci örnek hazırlama yönünden önemli bir parametre olmaktadır. Bantların üzerine yapışma ihtimali olabilecek kirler analiz sonucunun değerlendirilmesinde tekrarlanabilirliği etkileyeceği için, analiz laboratuvarına kör numuneyi temsil etmek maksadıyla aynı yapışkan banttı numunelerin gönderilmesinin neticelerin kesinliği ve doğruluğu bakımından ne kadar önemli olacağını vurgulamaktadır. Bunun yanı sıra teknikle saçlardan atış artığı alınması da mümkün olmaktadır. Saçlardan numune alınmasına ilişkin özellikle çift yönlü yapışkan bant tutturulan diskler (stab) kullanılmaktadır. Aşağıda flaster bant örneğı şekil 2.13'de resmedilmiştir.

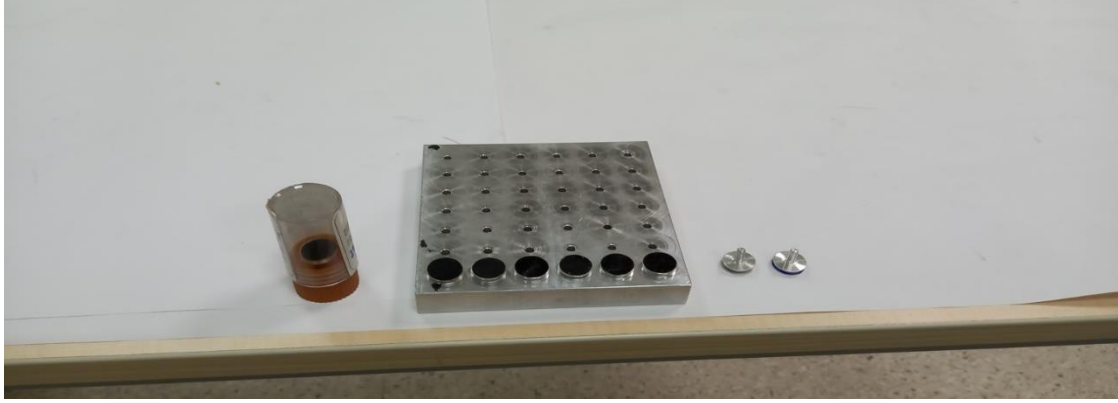


Şekil 2.13. Flaster Bant

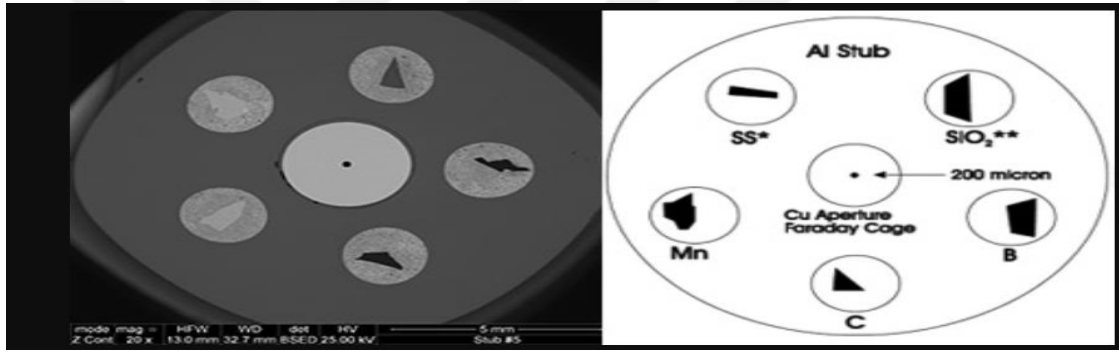
Çelik diskle toplama

Yapışkan yüzeylere transfer yönteminde disklerin arasına yerleştirilmek suretiyle de yapılan bu teknikle, özel şekilde hazırlanmış olan çelik diskler şüpheli olan kişinin eline pek çok kez yapıştırılarak toplanmaktadır. Elde edilmiş olan numune katı üzerinden analizlenmek üzere karbonla kaplanıp taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmektedir. Bu inceleme neticeleri atış artıklarının bölgesel dağılımı konusunda bilgi verebilmektedir (Akbaş, 1994).

Günümüzde karbon kaplamaya gerek duyulmadan kullanılan hazır stublar bulunmaktadır. Şekil 2.14. 'de SEM-EDS stablar gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Karbon SEM stablar



Şekil 2.15. EM-Tec CXS-5F Işık Elemanı and EDS Kalibrasyon Standardı

2.4.2. Organik Atış Artıkları Transfer Yöntemleri

İçeriğinde ağır metal bulunmayan yeni nesil fişek üretimlerinin artması ile birlikte inorganik ya da organik atış artıklarının analiz ve transfer işlemleri için yeni metotlar geliştirilmektedir. Organik atış artıklarının kaynağını, fişek içindeki kapsül ve barut oluşturmaktadır. Bu barut türüne göre değişmenin yanı sıra yapılarına göre içeriği ve kapsül içeriğinden kaynaklanabilmektedir. Barutlar nitrogliserin, nitroselüloz ve buna benzer nitrik asit esterleri gibi organik bileşikler içermektedirler. Bunun yanı sıra, baruttaki bozunumu engelleyen stabilizör olarak DPA gibi organik bileşikler de bulunmaktadır. İçeriğinde çok sayıda organik bileşik bulunduran OGSR delilden yola çıkarak suçlunun bulunmasını sağlayan Adli Bilimler için önemli bilgileri barındırmaktadır. Organik bileşikler, bilindiği üzere organik çözücülerde çözünürler.

OGSR'nın transferi için, Aseton, Asetonitril, Metanol, Etanol gibi çözücüler kullanılabilir. Söz konusu çözücüler kullanılarak, pamuk ya da mendil yardımıyla OGSR svapları alınabilmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar, Organik atış artıklarının stab ve flaster bant gibi yöntemler kullanılarak da transfer edilebildiklerini ortaya koymuştur.

2.4.3.Organik Atış Artıkları Analiz Yöntemleri

IGSR analizinin aksine, OGSR'yi saptamak için uyumlaştırılan bir metodoloji için henüz standart bir uygulama tavsiye edilmemiştir. Fakat, yakında bir OGSR sınıflandırması geliştirildiği, Goudsmits ve arkadaşları tarafından tanıtıldığını belirtmek gerekir. OGSR, duyarlılaştırıcılardan, patlayıcılardan, stabilizatörlerden, flaş inhibitörlerinden ve plastikleştiricilerden türetilmiş olan molekülleri içermektedir. Mühimmat tozları içerisindeki ana OGSR bileşikler nitrogliserin, nitroselüloz, nitroguanidin, metilcentralit, difenilamin, etilsantralit, 2,4 dinitrotoluen, 2-nitrodifenilamin, 4-nitrodifenilamin (4-nDPA), akardit II (AK II) ve N-nitrosodifenilamin (N-nDPA) (Zeichner ve Levin, 1997). Değişik araştırma grupları OGSR analizleri için yöntemler geliştirerek, sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (LC-MS / MS) duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle etkili bir yaklaşım olduğunu bildirmişlerdir. Harun ŞENER, LC-APCI-MSMS cihazını kullanarak, Organik Ateşli Silah Atış Artıkları ve Organik Patlayıcı Maddelerin Artıklarının analizlerini eş zamanlı olarak yapmıştır. Günümüzde patlayıcı madde olarak kullanılan ve dumansız barut içeriğinde de bulunan organik bileşikler; ekonomik, yüksek duyarlılıkta, hızlı ve tekrarlanabilirliği olan bir metod geliştirerek tespit etmiştir (Şener, 2018).

HPLC (High Performance Liquid Chromatography) yaygın şekilde kullanılmakta olan analitik tekniklerden birisidir. Kromatografik prosesler, hareketli ve durgun fazlar arasındaki kütle transferlerini içeren ayırma tekniği şeklinde tanımlanmaktadır. HPLC, bir karışımda bulunan bileşenlerin ayrılması için sıvı hareketli fazları kullanmaktadır. Bu bileşenler ilk önce çözgüde çözünürleştirilerek sonrasında yüksek basınç uygulanarak kromatografi kolonundan geçirilmeye zorlanmaktadır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) analitik kimyada, bir karışımda her bir

bileşeni tanımlamak, ayırmak ve miktarlarını belirlemede kullanılan bir teknik olup, bu doğrultuda kullanılmakta olan cihazlar arasında en çok kullanılanlardandır.

Yaygın şekilde kullanılma nedenleri:

- Duyarlılığı,
- Kantitatif tayinlere rahatça uyarlanabilirliği,
- Uçuculuğu olmayıp ya da sıcaklıkla kolaylıkla bozunabilen bileşiklerin ayrılmasındaki uygunluğu,
- Sanayide pek çok bilim dalı ve toplumunda birinci düzeyde ilgi duyduğu maddelere geniş biçimde uygulanabilirliğidir.
- Bu tür bileşiklere örnek olarak proteinler, amino asitler, ilaçlar, nükleik asitler, karbonhidratlar ve pestisitler verilebilir



Şekil 2.16. HPLC (High Performance Liquid Chromatography) Cihazı

LC-MS/MS yöntemi Kromatografi, sıvı ya da gaz halde hareketli bir fazdaki karışım içindeki bileşenlerin, durgun fazdan geçme hızına bağlı şekilde ayrıldıkları bir teknik olarak belirtilmektedir. HPLC-MS tekniğinde yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılmış moleküller kütle detektörüyle analizi yapılmaktadır (Skoog vd., 1999).

Patlayıcı maddelerin tespitinde kullanılmakta olan yöntemlerin kimyasal açıdan polaritelerinden ve stabil olmamaları sebebiyle LC yöntemi kullanılan bir yöntemdir. Uçuculuğu bulunmayan ya da ısıl anlamda kararsız organik bileşiklerin tanımlanması için yüksek hassasiyet gerektirdiğinde sıvı kromatografi (LC) yöntemi oldukça kullanışlı yöntemdir. Patlama artıkları ve çevresel örneklerden oldukça düşük düzeylerde olan örneklerini saptamak amacıyla seçiciliği ve duyarlılığı yüksek olan

sıvı kromatografi, kütle spektrometrisi (MS) ile beraber kullanıldığı zaman güçlü ve etkili bir yöntem olabilmektedir. MS/MS sistemi kullanıldığı zamanda yanlış pozitif tespitler kaybedilmekte ve tek iyonların aynı esnada tespitleri yapılamamaktadır. LC sistemindeki çözücü ve kolonlar kontaminasyona karşı çok stabildirler. Böylelikle çok kirli örnekler ile çalışabilme avantajları bulunmaktadır (Perret vd., 2008).

2.4.4. İnorganik Atış Artıkları Analiz Yöntemleri

1930'lu yılların başlarında dermal nitrat ve parafin testi sonrasında Alevsiz Atomik Absorbsiyon Spektrometresi, Nötron Aktivasyon Analizi, Gaz Kromatografisi, Sıvı Kromatografisi, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS), Elektron Taramalı Enerji Dağınımlı x-ışınlarının Spektrometresi (SEM-EDX) vb. metotlar kullanılmaktadır. ASAA'nın saptanması için uluslararası kabul görmüş olan metot SEM/EDX'dir. Bu metot ASAA için karakteristik olan, primer tarafından üretilmiş olan baryum, antimon ve kurşun partiküllerindeki varlığa bağlı olmaktadır (Krishnan vd., 1971; Meng ve Caddy, 1997).

Patlayıcı ve kapsüller tarafından oluşturulan nitritler, nitratlar ve metalik parçacıklarından oluşan ve elemental analiz açısından en uygun yöntem olmaktadır. Baryum (Ba), Kurşun (Pb), Antimon (Sb) elementler karakteristik ASAA'lar olup, Çinko (Zn), Bakır (Cu), Titanyum (Ti), Gadolinyum (Gd), Kalay (Sn), Alüminyum (Al) vb. elementlerde ASAA'lar içinde bulunabilir. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Lazer Aşındırıcı İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (LA-ICP/MS) yöntemleri günümüzdeki en sık kullanılmakta olan yöntemlerdendir (Chang vd., 2015).

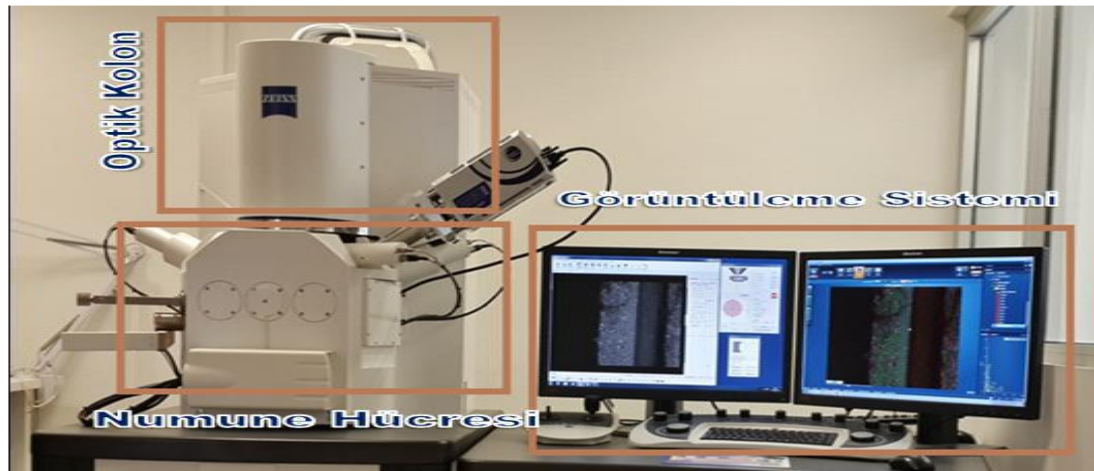
Havada bulunan ağır metaller kirliliğin %5'i kullanılmakta olan mühimmatlardan kaynaklı olmaktadır. Havadaki kirlenme ile birlikte silah kullanan asker, polis v.b. şahıslar üzerinde yapılmış olan analizlerde şahısların kan seviyelerinde tespit edilen seviyelerin üzerinde konsantrasyonlarda ağır metal görülmüştür. Bu nedenle firmalar söz konusu kirliliğe engel olmak maksadıyla kurşun ve ağır metalleri içermemiş olan mühimmatlar üretmektedirler (Martiny, 2008).

Çizelge 2.5. Ağır metal içermeyen mühimmatların elemental profili

	Kalibre	Primer	Hedef		El
		Bileşim	Ana Element	Ana Element	Ana Element
1	9mm Luger CR 9mm Luger	Sr, N, Na, K Al, Si, K, Ca, Na, S, Mg	Sr Al, Si, K	Sr Al, Si, Ca	Sr, Na, K, Fe Al, K, Si, Ca, Fe
2	.40 S&W CR .380 Auto CR	Al, Si, K, Ca, Na, S, Mg Al, Si, K, Ca, Na, S, Mg	Al, Si, K Al, Si, K	Al, Si, Ca Al, Si, K, Ca, Na	Al, Si, K, Ca, Fe Al, Si, K, Ca, Fe

SEM-EDS

SEM’de, numune yüzeylerinde raster düzeni içerisinde enerjisi yüksek bir elektron demeti ile tarama yapılmaktadır. Raster, bir katot ışını tüpü ya da bir televizyondaki tarama düzeni prensibine benzeyen tarama biçimi olup, bu sistemde bir elektron demeti ile ilk önce yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapıldıktan sonra demet başlangıç haline döner ve son olarak aşağı yönlü (y yönünde) belirlenmiş olan miktara göre kaydırma yapılmaktadır. Bu işlem numunede bulunan yüzey alanı tamamıyla taranıp bitinceye kadar tekrarlanarak devam etmektedir. Bu tarama işlemleri yapıldığında yüzey üzerinden (z yönü) bir sinyal alınarak görüntüye aktarılabileceği bir bilgisayar sisteminde toplanmaktadır (Skoog vd., 1998).



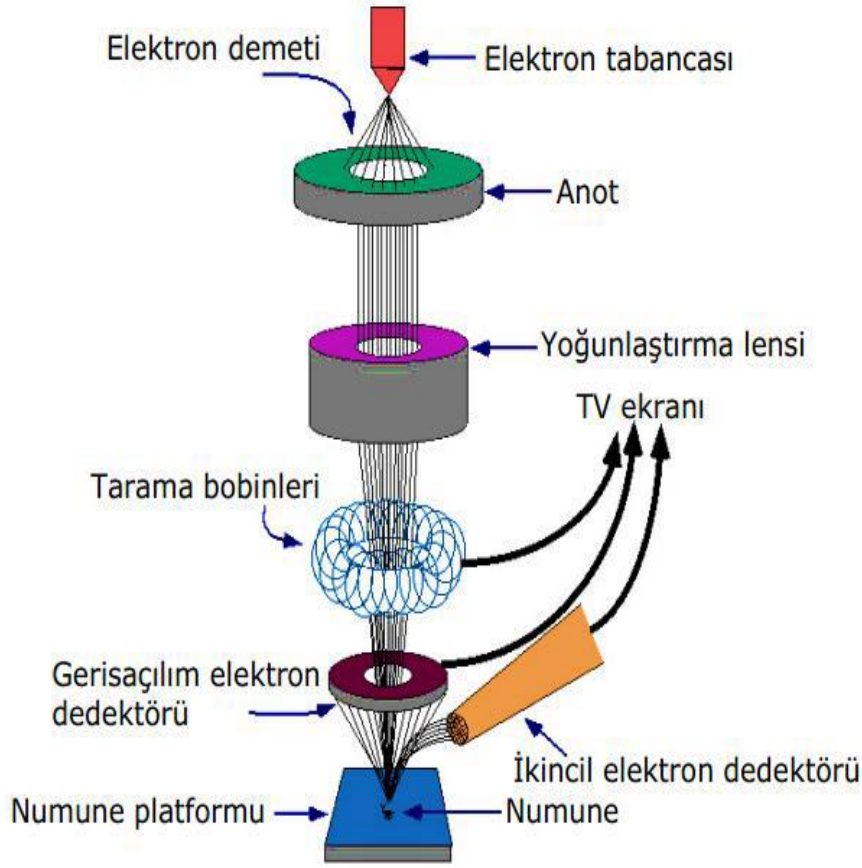
Şekil 2.17. SEM/EDS cihazının ana bölümlerinin görüntüsü

Elektronların kullanılması ile numune yüzeylerinden yüksek çözünürlüklü görüntü sağlamaya yarayan bir sistem olan Taramalı Elektron Mikroskobu, numune yüzeylerindeki 3 boyutlu görüntülerin alınması için kullanılmaktadır.

Bütün mikroskoplarda en önemli faktör büyütme derecesi ile görüntülerdeki netlik düzeyidir. Optik bir mikroskopta ışık dalgasının odaklanmasında lensler kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu'nda görüntü oluşumlarını sağlayabilen elektron demetlerinin odaklanılmasında elektromıknatıslarının kullanıldığı belirtilmektedir. Bahse konu elektromıknatıslar kullanıcılara daha çok büyütme düzeyinde çalışma olanağı sağlayabilmektedir. Bunun yanı sıra elektron demetleriyle net bir görüntü sağlanabilmektedir (Chamot 1958).

SEM'e bir X-ışını spektrometrenin eklenmesiyle, karakteristik X-ışınları ile bir görüntü sağlanabilir ve istenildiğinde herhangi bir noktanın elementel analizi yapılabilmektedir (Skoog vd., 1998).

SEM'in optik kolon bölümünde, elektron demeti sağlayıcıları diyeceğimiz elektron tabancası, elektronların numune bölgesinde doğru hızlanmasını sağlayabilen yüksek gerilimlerin uygulandığı anot plakası, demetin toplanarak yönlendirilmesi işleminde kullanılan objektif mercekler ve condenser, demetin çap sınırlamalarında kullanılan apertürler, numunedeki yüzey taramaları için demetlerin uygun biçimde sapmasını sağlayan tarama bobinleri bulunmaktadır. Optik kolon alt bölümden numune ocağına doğru açılmakta olup, bu kısımda üç boyutta hareket kabiliyeti olan numune kızıağı, demet-numune etkileşimi ile oluşan değişik sinyallere karşı duyarlılık gösteren algılayıcılar mevcuttur. Mikroskobun elektronik donanımı da mercek akımı, flaman akımı ve uyarma gerilimlerini kararlı tutarken, algılayıcılardan gelen sinyalin işlenmek suretiyle numunenin değişik özelliklerini yansıtabilen görüntüler oluşturulmaktadır.

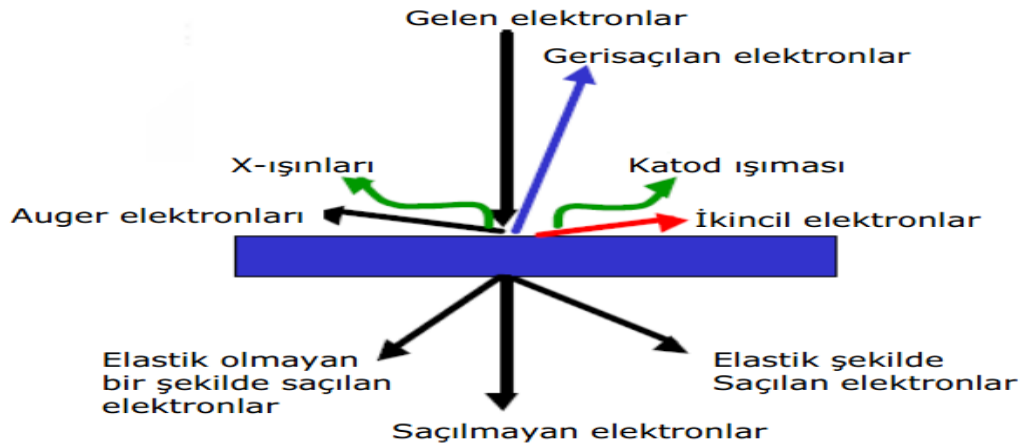


Şekil 2.18. SEM/EDS cihazının şematik görüntüsü

Elektronlar, numune yüzeyi ya da yüzeyine yakın yerdeki atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyinin kompozisyonu, topografisi ve diğer özellikleriyle ilgili bilgileri kapsayan sinyaller üretmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu tarafından üretilmiş olan sinyaller geri saçılan elektronları, ikincil elektronları, karakteristik x-ışınını, numune akımlarını ve geçen elektronları içerir. Demet halinde gelen elektronlar numunedeki atomların elektrostatik alanıyla etkileş içinde olabilir veya bu atomların yörüngesindeki elektronlarla çarpışabilirler. Elektrostatik alanlarda oluşan etkileşimler yön değiştirme biçiminde gerçekleşebilmektedir. Bu halde elektron hızında farklılık olmadığı için elektron enerjisi aynı kalmaktadır. Bu çeşit elektronların bir kısmı numune yüzeyinden yeniden geri çıkabilmektedir. Enerjileri demette var olan elektronların enerjisine yakın bu elektronlar geriye saçılan elektronlar adını almaktadır. Numunelerdeki atomların atom numaraları ne kadar yüksek olursa o kadar çok geriye saçılan elektron sağlanmış olur. Geri saçılmış olan elektronlardaki sinyaller

numunelerin atom numaralarıyla önemli oranda bağlantılı olduğu için, geri saçılmış olan elektronlar numunedeki farklı olan elementler hakkında da bilgi verebilmektedir (Özkan ve Yörücü, 1986).

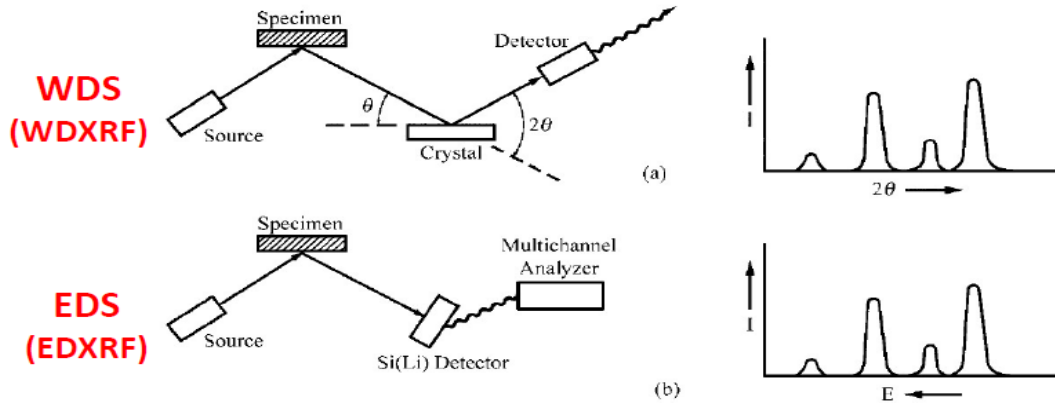
Demetlerdeki elektronlar atomun yörüngesindeki elektronlarla da çarpışabilmektedir. Dış yörüngedeki elektronların çarpışma ile atomlarından koparılması için az bir enerji yeterli olabilmektedir. Çarpışma ile atomundan kopmuş olan dış yörünge elektronları ikincil elektronlar adını almaktadır. Bu elektronlarsa düşük enerjili olmaktadır. Dedektöre 100 ile 300 V aralığında pozitif bir voltajın uygulanması ile rahatça toplanabilmektedirler. İkincil elektron görüntüsünü aktarabilen SEM, 1 nm' den az değerlerde detay veren, yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntülerini üretebilmektedir. İç yörüngedeki elektronlarla demetlerdeki elektronların çarpışması ile bu yörüngedeki elektronlar yerlerinden koparılabilmektedirler. Bu şekilde iç yörüngede oluşmuş olan boşluklar dış yörüngedeki elektronlar tarafından doldurulduğunda, iki bölge arasındaki enerji farkı x-ışını biçiminde yayımlanmaktadır. Elektron ışınları, numunenin iç yörüngesindeki elektronlardan birisini kopardığında yüksek enerji elektronlarından birisinin yörüngeyi doldurmasına yayımlanmaktadır. Bu karakterize x-ışınları kompozisyonu belirleme ve numunelerdeki element miktarlarını ölçmede kullanılmaktadır (Özkan ve Yörücü, 1986).



Şekil 2.19. Elektron demeti ile numune etkileşimi

XRF

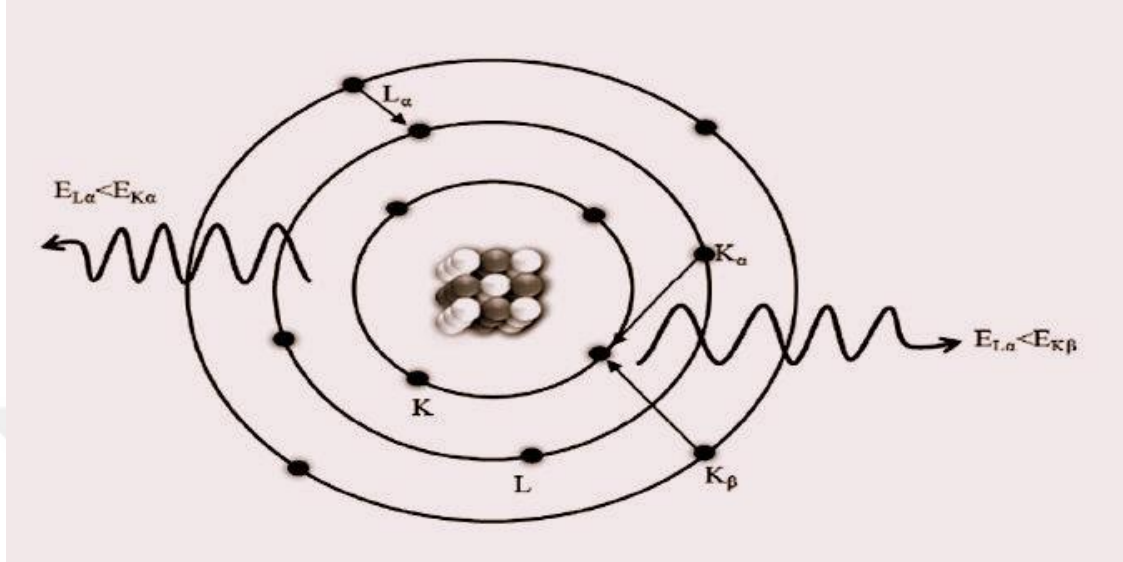
X-ışını floresan spektrometresi numunelerin element içeriğini bunlardan yayılmış olan karakteristik x-ışınlarını analiz ederek belirlemektedir. Bu ışınları da yüksek enerjiye sahip birincil x-ışınlarınca yayılmaktadır. Karakteristik x-ışınları, dalga boyları veya enerjisi tarafında analiz edilebilmektedirler. Bu nedenle 2 tür XRF bulunmaktadır. Enerji saçılımlı spektrometre (EDS) ve Dalga boyu saçılımlı spektrometre (WDS) olarak iki cihazın yapısal farklılıkları ve benzerlikleri aşağıdaki resimde belirtilmektedir. Doğru, hızlı ve tahribata yol açmadan, çok az örnek gerektirebilen bir yöntemdir. Uygulama alanı çok yaygındır. Beton, metal, yağ, plastik, polimer, jeoloji, gıda endüstrisi, mineral, maden, çevresel su ve atıkları için kullanılabilir. Ölçüm süreleri, ölçülecek element sayılarına bağlı olarak saniyelerle 30 dakika aralığında değişmektedir. Ölçümler sonrasında analiz süreleri ise saniyeler içerisinde gerçekleşmektedir (Borand, 2016).



Şekil 2.20. X-ışını floresan spektrometresi (EDXRF) ve dalga boyu ayrımlı X-ışını floresan spektrometresi (WDXRF) sistemi şematik görünümü

Numune üzerine odaklanmış olan yüksek enerjiye sahip elektron demetleri, numunelere çaptığı zaman gelen enerjinin bir kısmını numune tarafından yayılan x-ışınına dönüştürmektedir. Ortaya çıkan x-ışınları numune yüzeyinden her yöne ve düz biçimde hareket eder. Saçılmış olan x-ışınları iki bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; sürekli x-ışını spektrumu (gelen elektron enerjisine kadar bütün elektron enerjisini kapsar) ve karakteristik x-ışınları çizgisi spektrumudur. (K, L ve M serisi şeklinde bilinen). Karakteristik x-ışınları numunenin elementel bileşimini tanımlamaktadır.

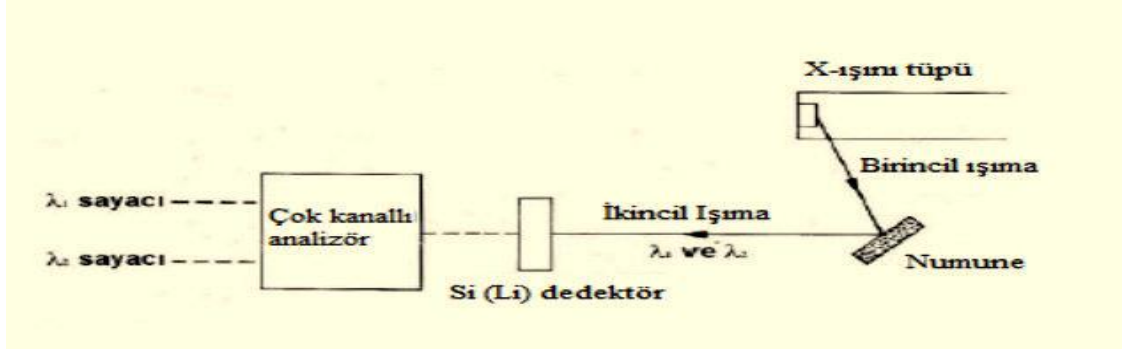
Bohr atom modelinde $L\alpha$ x-ışını oluşumu ve $K\alpha$, $K\beta$ x-ışını oluşumu ve şekil 2.21’de gösterilmiştir (Kara, 2014).



Şekil 2.21. $K\alpha$, $K\beta$ ve $L\alpha$ X-ışını oluşumu.

X-ışınları katot ışınının, anot element atomlarının iç enerji düzeylerindeki elektronları kopararak ve dış enerji düzeyindeki elektronların boş düzeylere düştüğünde arasındaki enerji farklarını elektromanyetik ışıma şeklinde yayılmalarıyla oluşmaktadır. Yayılan fotonlar yüksek enerjili, yani yüksek frekanslı ve kısa dalga boyutlu x-ışınlarıdır (Kara, 2014).

Bir XRF cihazı 3 bölümden oluşmaktadır; Bunlar; X-ışını kaynağı, detektör sistemi ve veri toplama ve veri işleme sistemidir. X-ışını kaynağı XRD’de olduğu gibi x-ışını tüpü olup, 0,5 ile 3 kW bir güç ve 30-50 kV’lık yüksek voltajla çalışmaktadır. X-ışınlarını elde etmek için hedef malzeme Rh, Cr, W, Ag, Mo ve Au olabilir. EDS ve WDS cihazları arasındaki temel farklılık X-ışını dedektör sistemleridir. WDS cihazı örneklerden gelen karakteristik x-ışınlarını belirleyebilmek için tek kristal kırınımı kullanmaktadır. Zira Bragg kanununa göre tek kristalden gelen X-ışını demetiyle bir kristalografik düzlem arasında belli bir dalga boyunda belirli bir açıda kırınım yapmaktadır. EDS cihazı bir foton detektörü kullanmakta olup, genel olarak bir Si(Li) diyotudur karakteristik x-ışın fotonlarını enerjilerine göre ayırmaktadır (Eroğlu, 2017).



Şekil 2.22. Enerji Ayrımlı XRF Spektrometresinin şematik görünümü

Nötron Aktivasyon Analizi

Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) atış artığı analizlerinde kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu yöntem ile reaktöre konulmak suretiyle radyoaktif hale dönüştürülen maddelerin farklı enerji düzeylerinde sayımı yapılarak içerisindeki elementlerin yapıları belirlenir. Bu yöntem ile kurşun elementleri belirlenemediği ve nötron kaynaklarının insan sağlığına olumsuz etkileri olabileceği için tavsiye edilmeyen bir yöntem olmaktadır (Krishnan vd., 1971).

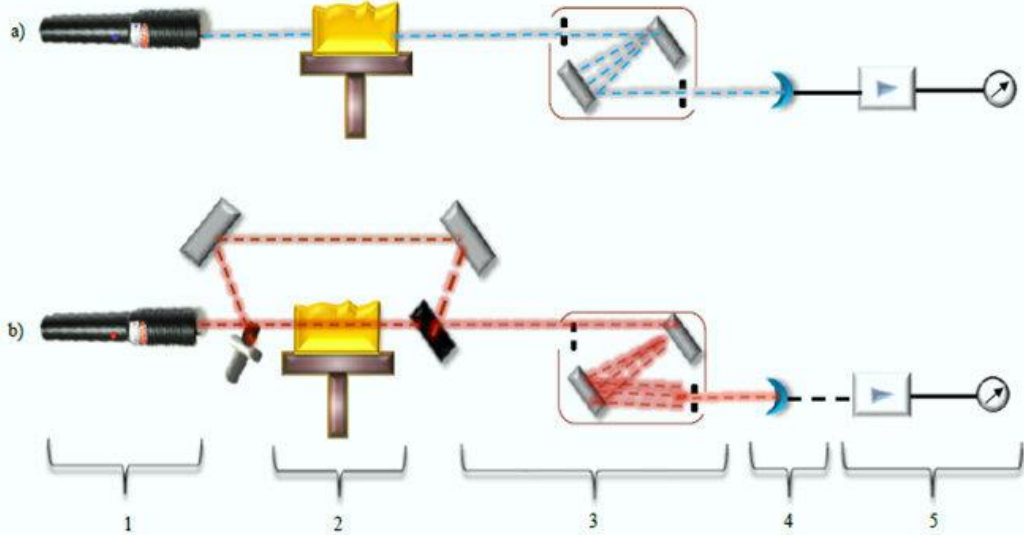
Bu yöntemde atış yapılan elin tespit edilmesinde baryum ve antimon elementlerinin saptanmasında yüksek düzeyde performans sağlayabilen söz konusu analiz yöntemi ile hedef yüzeyde atış artıklarının saptanmasına da olanak sağlamaktadır. Analizi yapılacak hedefin giriş delik bölgesi öncelikle nükleer reaktöre bırakılır. Daha sonra ise kuvvetli bir nötron akımına uğratılır. Radyoaktif forma dönüşen maddelerin yaptığı ışınımlara göre, nicelik ve nitelik analizleri yapılır (Üner vd., 1997).

Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri (AAS) Yöntemi

Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri (AAS), bir çok elementin miktarsal yani nicel analizlerinin ppb seviyesinde yapılmasına olanak sağlayan yaygın kullanım alanı olan cihazlardır. Atomik Absorpsiyon Spektrometreleri (AAS) ilgili olarak, cihazın parçaları, nicel analiz yöntemleri, yaygın olarak kullanılan atomlaştırıcılar gibi temel bilgiler bu başlık altında kısaca anlatılmıştır. 3.2.Yöntem bölümünde ise AAS, uygulamaları ve analiz yöntemleri detaylandırılmıştır. Atomik absorpsiyonun ölçümünde kullanılan spektrometreler, şekil 2.23'de belirtilen bileşenlerden oluşmaktadır.

Atomik absorpsiyon cihazının önemli olan kısmı absorplanacak ışını yayan ışın kaynakları kısmıdır. Bu kısımdan atomlaştırıcıya tek dalga boyu olan ışın gönderildiği halde, atomlaştırıcıdan yayılan ışınlar ise atomlaştırıcı ortamından ek ışınların yayılımından dolayı farklı dalga boyludur. Normal bir durumda atomlaştırıcının emisyon oluşturması gerekse de, bunun sağlanabilmesi uygulama aşamasında olanaksızdır.

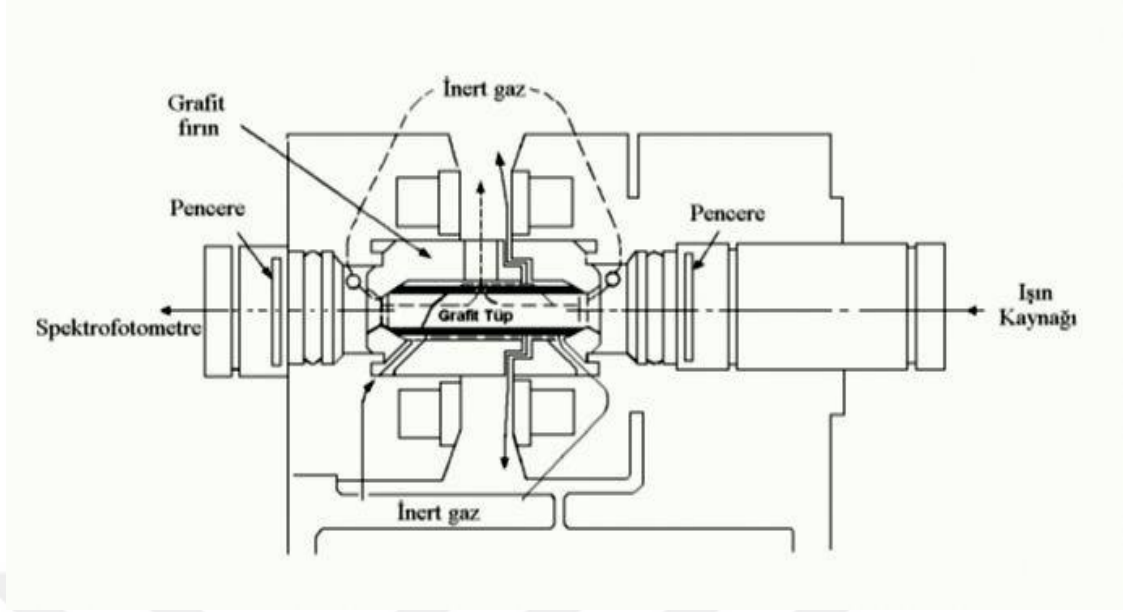
Absorpsiyon ölçmesinde atomlaştırıcılarca yayılmış olan ışınların etkilerini gidermeye yönelik tek ışın demetleri farklı akımlı sistemler yapılmıştır. Bu sistemlerde; ışın kaynağıyla atomlaştırıcının arasına bırakılan bir ışın kesici, kaynaktan gelebilen ışını dedektörlere kesikli şekilde gönderdiğinde, atomlaştırıcıda oluşmuş olan ışınlar dedektöre devamlı ulaşmaktadır. Kesikli şekilde gelmekte olan ışınlar dedektörlerde alternatif bir akım oluşturur ve elektronik devreler de yalnızca bu akımı yükseltmektedir. Böylelikle, ışın kaynağından gelen ışın şiddeti ile birlikte atomlaştırıcıdan kaynaklı olan ışın şiddeti ihmal edilebilmektedir. Işın kaynağından kesikli ışının gelişi, kaynaklara kesikli akım uygulanmasıyla da sağlanabilmektedir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Atomik absorpsiyon spektrometresinin şematik gösterilişi. 1. Işın kaynağı, 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokromator, 4. Dedektör, 5. Ölçme sistemi. (a. Tek ışın yollu, alternatif akımlı, b. Çift ışın yollu, alternatif akımlı cihazlar.)

Işın kaynaklarından gelen ışının kesikli duruma getirilmesi yerine, ışın yollarına yerleştirilmiş olan aynalı ışık biçer yardımı ile ışınlar bir kez atomlaştırıcıdan ve bir kez de atomlaştırıcı dışından geçirilerek de dedektöre ulaştırılabilmektedir. Böylece alternatif akımlı çift ışın yollu cihazlar yapılabilmektedir. Işın şiddetinin her ikisi birbirlerine eşit olduğu zaman dedektörde herhangi bir akım oluşmamaktadır. Absorpsiyon sebebiyle ışın şiddetinin düzeyi değiştiği zaman dedektörde bir akım üretilerek, bu akım yükseltip ölçümü yapılmaktadır. Bu sistemde çift ışın demetinin kullanımı sebebiyle kararlılık tek ışın demeti olan sistemlere nazaran daha iyi, ancak ışın demetinin ikiye ayrılmasından dolayı yayılmış olan ışın şiddetinin düşmesi sebebiyle de analitik duyarlık daha az olmaktadır (Yalçınkaya vd., 2011).

Elektrotermal atomlaştırıcılar: Elektrotermal atomlaştırıcılar günümüzde en fazla kullanılan grafit fırınlardır. Söz konusu fırınlar, genelde 5–10 mm çapında, 20–30 mm uzunluğundadır. 1 mm kalınlığına sahip silindir şeklinde ve iki ucu açıktır. Atomlaşma, Elektrotermal atomlaştırıcılarda kademeli olarak sıcaklığın artırılması basamak sonrasında gerçekleşmektedir. Birkaç mikrolitre hacmindeki örnek elektrik akımlarıyla ısıtılan karbon, iletken, ya da tantal bir yüzeyde düşük ısıda kurutulur, sonrasında ısı düzeyi arttırılarak örnek kül haline getirilir. Küllendirme sonrasında kısa zaman içerisinde akım verilerek sıcaklık atomlaşma sıcaklığı düzeyine çıkarılır ve tayin elementlerinin serbest atomunun oluşturulması sağlanmaktadır. Atomlaşma basamağının haricindeki bütün ısıtma basamağında grafit tüpten inert gaz geçirilir. Atomlaşma kademesindeki inert gazının kesilmesindeki amaç; ortaya çıkan serbest atomların ışın yolunda uzun zaman kalmasını sağlayarak duyarlılığını artırmaktır. Atomlaşma sürecinde dik bir pik biçimde absorpsiyon sinyalleri üretilmektedir. Pik alanı ya da yükseklik analizleri yapılan elementlerin miktarıyla doğrudan bağlantılıdır. Atomlaşma grafit bir tüp içinde oluşmaktadır. Numune bu grafit tüp içerisine enjekte edilmektedir. Monokromatörden gelecek bir ışık demeti grafit tüp içine yönlendirilerek atomlarına ayrılan element aracılığıyla absorbe edilmiş ışık miktarı dedektörlerce ölçülmektedir. Her element açısından karakteristik olan dalga boylarında absorbe edilen enerji miktarı numune içindeki elementin derişimiyle orantılı olmaktadır (Anonim-1).



Şekil 2.24. Grafite fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüş

Grafite fırınlı atomlaştırıcılarda, grafite fırınının ısıtılmasına ilişkin ayrı bir güç kaynağı gerektiğinden oldukça maliyetli olduğu halde, alevli atomlaştırıcıya nazaran pek çok üstünlüğü mevcuttur. Bunlar;

- Temel haldeki serbest atomların ışık yolundan alıkonulma süreleri alevli atomlaştırıcıların alıkonulma sürelerinden fazla olduğundan dolayı, duyarlılık alevli atomlaştırıcıya oranla 102-105 katı kadar fazladır. Bu nedenle alevli atomlaştırıcıya $\mu\text{g/mL}$ düzeyinde analiz yapılıyorken elektrotermal atomlaştırıcılar ile $\mu\text{g/L}$ düzeyinde analiz yapılabilir.
- Tayin edilecek maddeler ait örnek hacimleri açısından bakıldığında küçük miktarlar yeterli olabilmektedir. Bir ölçüm için genel olarak 5-50 μL kullanılır.
- Vakum UV alanında spektrum veren elementin tayini için kısmen uygun olmaktadır.
- Vakum UV alanında Argon gazı absorpsiyon yapmamakta iken alev gazı yapmaktadır.
- Tayin elementi üzerine, yakıcı ile yanıcı gaz kullanılmadığından bu gazların sebep oldukları bozucu etki görülememektedir.
- Grafite fırın vasıtasıyla oluşan atomik buhar; hem ısısal hem de kimyasal olarak daha iyi yönetilebilmektedir.

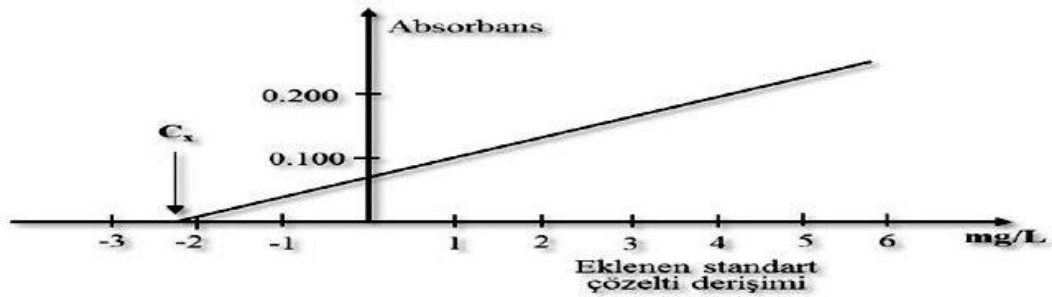
- Aleve püskürtmesi zor olan viskozitesi fazla olan sıvıların analizleri yapılabilir.
- Toksik maddeler ile çalışıldığı zaman, çok az örnek kullanıldığı için, daha az toksik buhar oluşmaktadır.
- Grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, tekrarlanabilirliği düşük olduğu halde, katı numuneler de doğrudan analizi yapılabilir.
- Otomatik örnek verme sisteminin kullanılmasıyla kesintisiz ve devamlı analiz yapılabilir.
- Yanıcı gazlar kullanılmadığından dolayı laboratuvar güvenliği açısından uygun olmaktadır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların bu üstün yönlerinin yanında alevlere göre bazı dezavantajları da mevcuttur:

- Analiz süresi daha uzun olup, tipik bir grafit fırını ısıtma programı aşamalı sıcaklık artışı sebebiyle yaklaşık iki dakika sürerken alevde analiz süreleri 15 saniyedir. Zemin absorpsiyonu yüksek ve girişim daha fazladır. Kül etme basamağındaki sıcaklık yüksekliği nedeniyle tayin elementi kaybı olabilmektedir. Kesinlik düşüktür. Elle örnek vermede özellikle tekrarlanabilirlik iyi değildir. Deneysel şartların ayarlanabilmesi alevli atomlaştırıcılara nazaran çok güçtür. Özellikle inert gaz gereksinimi ve grafit tüp kullanım ömrünün kısıtlılığı sebebiyle maliyeti yüksek bir yöntemdir (Kara, 2014).

Kalibrasyon yöntemi: Lambert-Beer yasası gereği absorbans, kuramsal anlamda derişimle doğru orantılı biçimde değişmektedir. Bu teknik için, tayini yapılacak elementlerin standart çözeltisinden en az üç adet, belli derişiminde kalibrasyon çözeltisi hazırlanmalıdır. Kalibrasyon ve örnek çözeltilerin absorbansları ilk başta belirlenmiş olan dalga boyunda ölçülmektedir. Kalibrasyon çözeltisinin derişimlerine karşılık absorbansları grafiğe aktararak, sağlanan noktalar birleştirilip bir doğru çizilir. Söz konusu grafiğe ise “kalibrasyon eğrisi” denir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal çalışma aralığından yararlanarak, örneğin absorbans değerine karşı gelen derişime ulaşılır. Örnek çözeltinin absorbansları bu aralık dışındaysa, deriştirme ya da seyreltme yoluyla bu aralığa indirilmelidir. Fazla miktarda örnek çözeltilerine uygulanması da bu yöntemdeki üstünlük olarak nitelendirilmektedir (Kara, 2014).

Standart ekleme yöntemi: Genelde tayini gerçekleştirilecek örnek çözeltinin karmaşık analiz ortamı bulunması, kalibrasyon çözeltisinin aynı ortama sahip olmaması ya da benzetilememiş olması kalibrasyon grafik yöntemiyle tayinler açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu şekildeki çözeltilerdeki analizde ortamdan kaynaklı girişimler sebebiyle olumlu neticeleri elde etmek çok zordur. Bu durumda standart ekleme yöntemi kullanılmak suretiyle olumlu neticeleri elde etmek mümkündür. Standart ekleme yönteminde tayini yapılacak olan örnekte üç eşit parça alınmaktadır. Bu parçaların ilk kısmı sadece çözücü, diğer kısımları ise artan oranlarda tayin edilecek elementin standart çözeltisinden katılarak her birisi çözücüyle eşit hacme tamamlanmaktadır. Çözeltinin absorbansları okunarak katılan element derişimine karşı absorbans grafikleri çizilir. Elde edilmiş olan doğrunun derişim ekseninin kesmiş olduğu noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnekteki analit derişimine karşılık gelmektedir. Bu yöntem, analizi yapılacak örneklerin sayılarının çok olması durumunda, kalibrasyon çözeltisinin hazırlanması için çok fazla zaman gerektirmesi nedeniyle kolay olmamaktadır. Fakat kimyasal ve fiziksel girişimleri engellediğinden daha olumlu neticeler vermektedir (Kara, 2014).

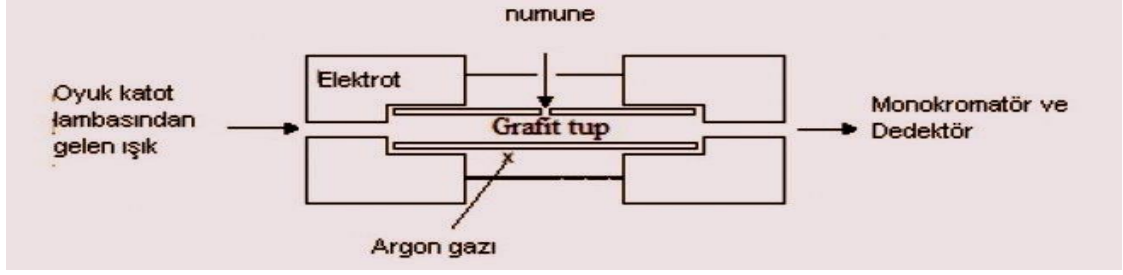


Şekil 2.25. Standart ekleme kalibrasyon grafiğı örneğı

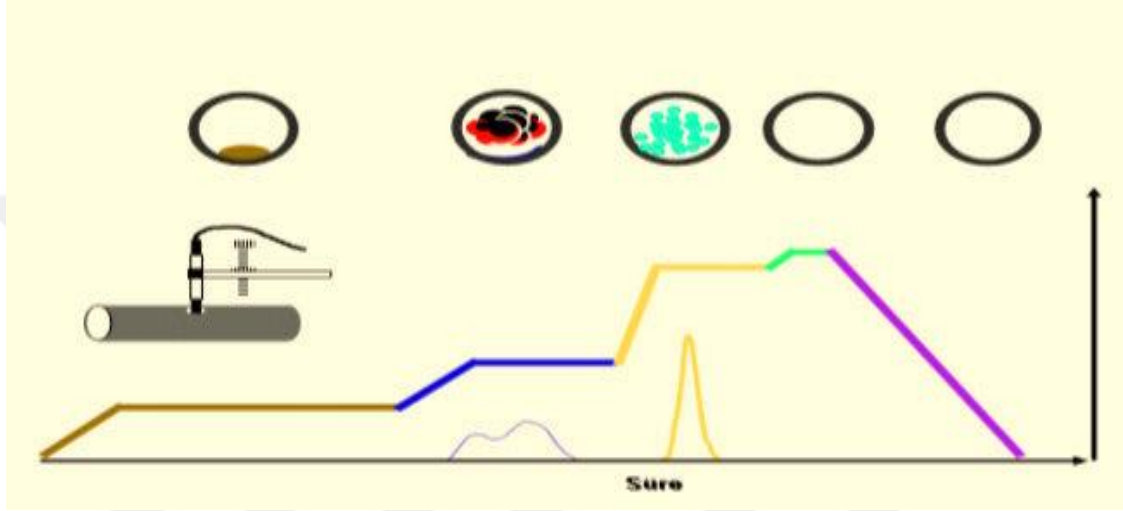
AAS Yöntemi İle Nicel Tayin: AAS yöntemiyle metalik özelliğı olan 70'e yakın elementin nicel tayininin yapılması mümkün olmaktadır. Serbest halde bulunan bütün element atomları, üzerlerine düşen kendilerine has dalga boyundaki ışını absorblarlar. Spektroskopik tayinde elementin bu absorpsiyonun dalga boylarından birisi kullanılmaktadır. Genelde seçilmiş olan dalga boyu, absorpsiyonun kuvvetli olduğu dalga boyu olup, bu dalga boyu rezonans dalga boyu olmaktadır. Böylece seçilmiş

olan dalga boyundaki küçük derişimlerde dahi absorbands değeri okunmaktadır. Tayin ortamında elementlerin rezonans hattı ile spektral girişimi gerçekleştiren molekül ya da elementler varsa, girişimlerin bulunmadığı ancak absorpsiyon şiddetindeki derişimin tayinleri için yeterli olacağı bir başka absorpsiyon hatları seçilmektedir. AAS yöntemlerinde bir elemenin nicel tayinleri, derişimi anlaşılan standart çözeltinin absorbandsları ile örnek çözeltinin absorbandsı karşılaştırılmak suretiyle yapılmaktadır. Sıvı ya da katı örneği atomlaştırılmadan önce, uygun çözeltiler hazırlanmaktadır. Örnek çözeltiler hazırlandığı zaman tayin elementinde atomlaşma verimini negatif şekilde etkilemeyen, girişimin olmadığı ve yeterli absorpsiyon şiddetinin alınacağı ortam koşulları ayarlanmalıdır. Örnek ve standartların absorbandsları, cihazın tüm parametre ayarları yapıldıktan sonra aynı koşullarda aralıksız ölçüm yapılmalıdır (Kara, 2014).

Atış Artıklarının Analizinde ETAAS yöntemi: Atomik absorpsiyonlarda yaygın atomlaştırıcı alev olmanın yanı sıra, özellikle düşük konsantrasyon tayini durumunda, alev yeterli olmamaktadır. Bu bağlamda 1970’li yılların başında grafit fırın teknikleri gerçekleştirilmiştir. Grafit fırın, içerisi boş bir grafit tüpten yapılmış, yanmayı engellemek amacıyla, dışından ve içerisinden inert bir gaz geçirilmektedir. Grafit tüpün iki tarafında birer kuvars pencere bulunmakta olup, iki elektrot arasına yerleşik biçimdedir. Numune, bir enjeksiyon yuvasından enjekte edilmektedir. Kullanılan örneğin hacmi bir kaç μL düzeyindedir. Sıcaklığın programlanması amacıyla grafit kuvvet bir güç kaynağı ile beslenmektedir. Bu ünite elektriksel direnç yardımı ile 3000°C ’ye kadar aşamalı biçimde ısıtılabilir. Alevli sisteme göre maliyeti fazla olduğu halde tayin sınırı bakımından daha düşük düzeyde bile sonuç alınması sebebiyle çok avantajlı olmaktadır. Özellikle metal element analizlerinde ng/mL seviyesinde neticeler vermesi sebebiyle eser analizlerinde sıkça kullanılmaktadır (Teke, 2015).



Şekil 2.26. Grafit tüp



Şekil 2.27. Atomlaştırma fırın sıcaklık programı basamakları

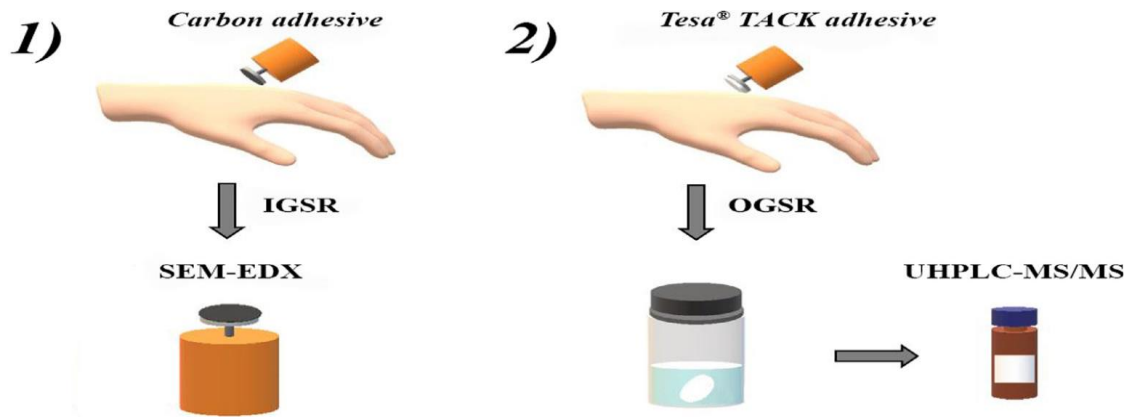
Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ETAAS), bizmut, antimon, kalay, kurşun ve indiyum gibi uçucu elementleri nanogram düzeyinde ölçecek duyarlılıkta olup, rutin ve hızlı analizlerin yapılabilirdiği yöntemlerden biridir. Fakat, uçucu elementler 300 °C'nin üstünde buharlaşmaya başladıkları için atomlaşma sıcaklığında kütle kaybı ve dolayısıyla analizlerde hatalar oluşabilmektedir. Bu sebeple tayin elementinin termal kararlılığını kabul etme sıcaklığına kadar artırarak ortamda girişim oluşturan radikallerin, moleküllerinya da bileşenlerin giderilmesini sağlayabilmek ve atomlaşma basamağındaki tayin elementlerinin kütle kayıplarını engellemek için ortam düzenleyicileri kullanılır (Acar, 2001; Dobrowolski, vd., 2010).

Elektrotermal atomlaştırıcılarla atomlaştırma yöntemlerine, atomik spektroskopide “elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi” veya “grafit küvet” yöntemi, özetle “ETAAS” adı verilmektedir (Teke, 2015).

2.4.5. İnorganik ve Organik Atış Artıkları Analizleri Birlikte Yapılması İçin Yapılan Çalışmalar ile Özel İşaretleme Maddesi Bulunan Fişekler

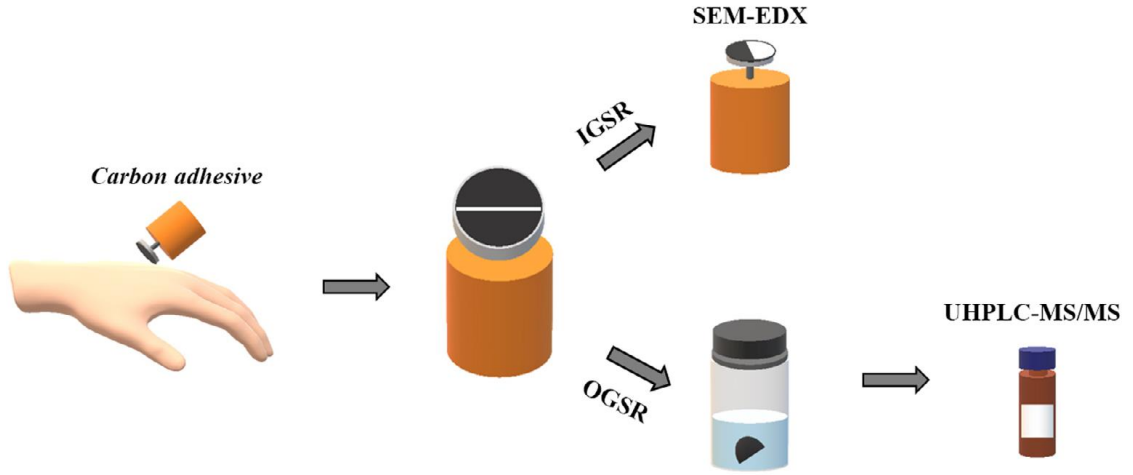
Son dönemlerde içerisinde ağır metal bulunmayan fişek üretiminin artması Adli Laboratuvarlarda yapılan atış artıklarının analizleriyle alakalı bazı sorunları ortaya çıkarmıştır. Bu durum, suçun aydınlanması ve suçlunun bulunması için gelişmeleri izleyerek kendisini yenileyen Adli Laboratuvarlarda analiz yönteminin değiştirilmesi veya yeni analiz yönteminin araştırılmasına sebep olmuştur. IGSR ve OGSR analizlerinin birlikte yapılabilmesi için çalışmaları artırmıştır. Günümüzde her iki analizin birlikte yapılabilirdiği, genel olarak kabul görmüş ve uygulanan bir metodoloji henüz bulunmamaktadır.

Virginie Redouté Minzière M.Sc. ve arkadaşları bu süreç içerisindeki IGSR ile OGSR'nin birleştirilmiş toplama ve analizi için farklı yaklaşımları değerlendirmektedir. Yöntemleri, söz konusu konu ile ilgili çalışmalar içinden seçerek yapmıştır. Seçim, kullanılan analitik teknik ve toplama cihazına dayandırılmıştır. IGSR ve OGSR analizi için sırasıyla SEM / EDX ve UHPLC - MS / MS kullanılmıştır. Yaptıkları çalışmada, Sıralı Örnekleme, Elli-Elli Örnekleme ve Sıralı Analiz Yöntemlerini kullanmıştır. Yöntemlerin uygulanma şekli ve analiz yapılan cihazlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.



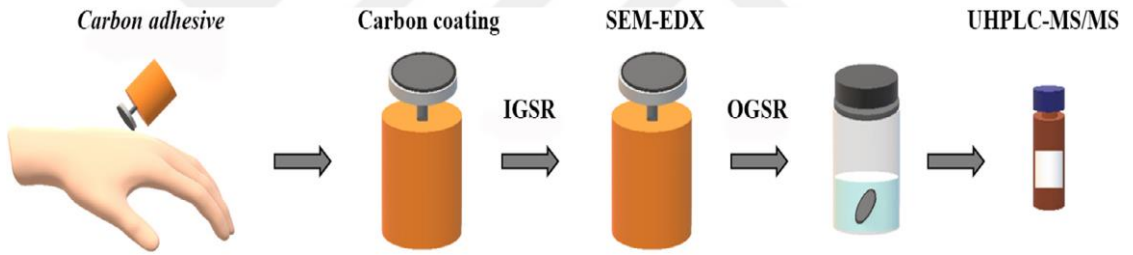
Şekil 2.28. Sıralı örnekleme protokolünün şematik gösterimi.

Toplamadan sonra Stub 1, SEM-EDX kullanılarak IGSR için analiz edilmiş olup, sıvı ekstraksiyonu UHPLC-MS/MS kullanılarak OGSR'nin geri kazanılması için Stub 2 üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.29. Elli elli örnekleme protokolünün şematik gösterimi.

Toplamadan sonra, yapıştırıcının bir yarısı SEM-EDX kullanılarak IGSR için analiz edilirken, diğer yarısında OGSR'nin geri kazanılması ve ardından UHPLC-MS/MS kullanılarak analiz için bir sıvı ekstraksiyonu yapılmıştır.



Şekil 2.30. Sıralı analiz protokolünün şematik gösterimi.

Toplamadan sonra, yapıştırıcı üzerinde bir karbon tabakası biriktirilerek ve SEM-EDX kullanarak IGSR analiz edilmiştir. Daha sonra OGSR özütlendikten ve UHPLC-MS/MS kullanılarak analiz edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda, sıralı ve elli elli örnekleme protokolünün, karakteristik parçacıkların analizi için daha az etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca OGSR'ın LC-MSMS ile tespit edilebildiği fakat numune hazırlama ve analiz yönteminin yıkıcılığı nedeniyle organik atış artıklarının kaybedilebileceği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, stub ile swap alma yöntemi kullanılarak önce SEM-EDX kullanılarak IGSR analizi, daha sonra LC-MSMS cihazı kullanılarak OGSR analizinin iyi yöntem olduğunu göstermiştir.

Ayrıca adli laboratuvar incelemeleri ve soruşturma gerekliliklerinin yanı sıra kim kime, hangi silahla, hangi mühimmatla, hangi mesafeden ve yönden ateş ettiği gibi

sorulara net bir şekilde cevap verebilmek için bazı mühimmat üreticileri, polis fişeklerine özel işaretleme malzemesi sunmaktadır. Bu tür bir mühimmat şu anda birkaç Avrupa ülkesinin (örneğin Almanya, Hollanda, İtalya ve İsviçre) polis kuvvetlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Slovak polis kuvvetlerinin beklenen yeniden silahlandırılmasıyla bağlantılı olarak, Slovakya, Bratislava'daki Adli Bilimler Enstitüsü'nde “Güvenlik Araştırmalarında Mükemmeliyet Merkezi” projesinin bir parçası olarak iki tür (galyum ve gadolinyum) özel işaretli mühimmatın kimyasal araştırması gerçekleştirilmiştir. EDAX analizörü (SEM / EDX) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu, ateşli silah (GSR) parçacıklarını tespit etmek ve analiz etmek için kullanılmıştır. Bunların yanı sıra, farklı atış mesafelerine yerleştirilen vuruş giysilerinin partikülleri toplanarak ve analiz edilmiştir. Silahtan GSR bulutunun yayılması, yüksek hızlı kamera kullanılarak gözlemlenmiştir. Soruşturmanın amacı, olası geleceği için Slovak polis güçleri tarafından kullanılacak en uygun mühimmatı seçmektir. Yapılan çalışmalar neticesinde atıcının ellerinden alınan svapların SEM-EDX ile analizleri sonucunda işaretleyici olarak kullanılan Gadolinyum elementi uyumlu sonuçlar verirken işaretleyici olarak kullanılan diğer element olan Galyum'dan yeterli sayıda karakteristik tanecik tespit edilemediğini ortaya koymuştur (Polovkova vd., 2015). Bu durum IGSR analizleri ile birlikte OGSR analizlerinin gerekliliğini tekrar ortaya koymuştur.

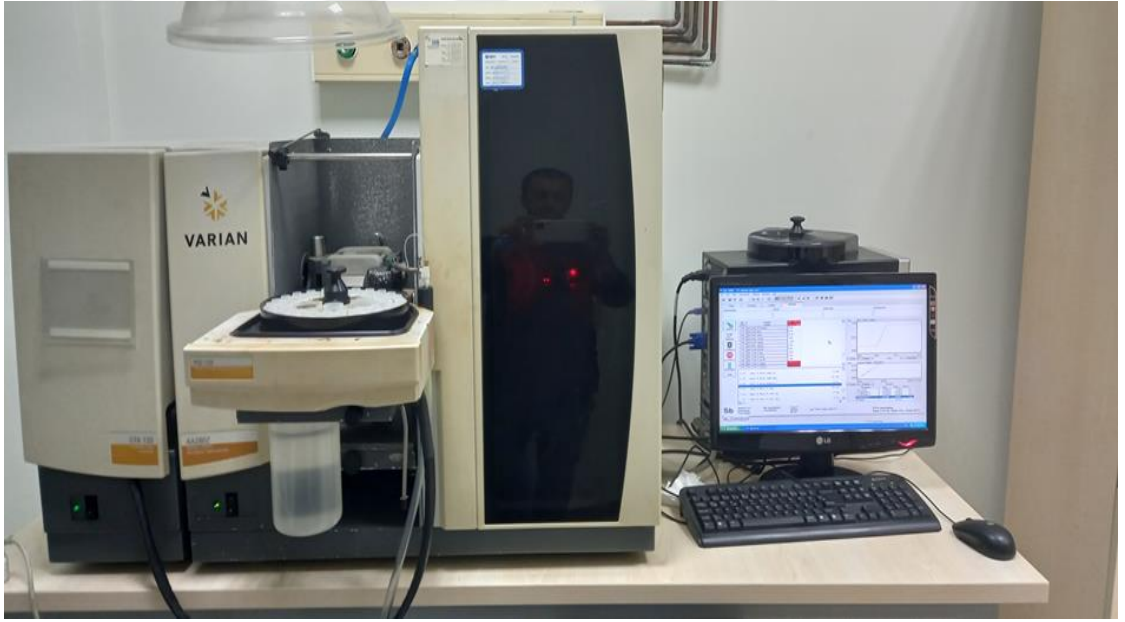
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Aletler, Gereçler Ve Sarf Malzemeler

Atomik absorpsiyon spektrometresi

Antimon analizleri; Varian Marka GTA 120 model AA280Z Zeeman Zemin Düzeltmeli ET-AAS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak, antimona ait oyuk katot lambası (Dalga boyu: 231,2 nm, Slit aralığı: 0,5 nm) kullanılmıştır. Analizlerde pirolitik kaplama grafit karbon tüpler ve yüksek saflıkta (% 99,9) Argon gazı kullanılmıştır. Çalışmamızda kullandığımız ET-AAS cihazı aşağıda şekil 3.31'de gösterilmiştir.



Şekil 3.31. ET-AAS Cihazı

Terazi

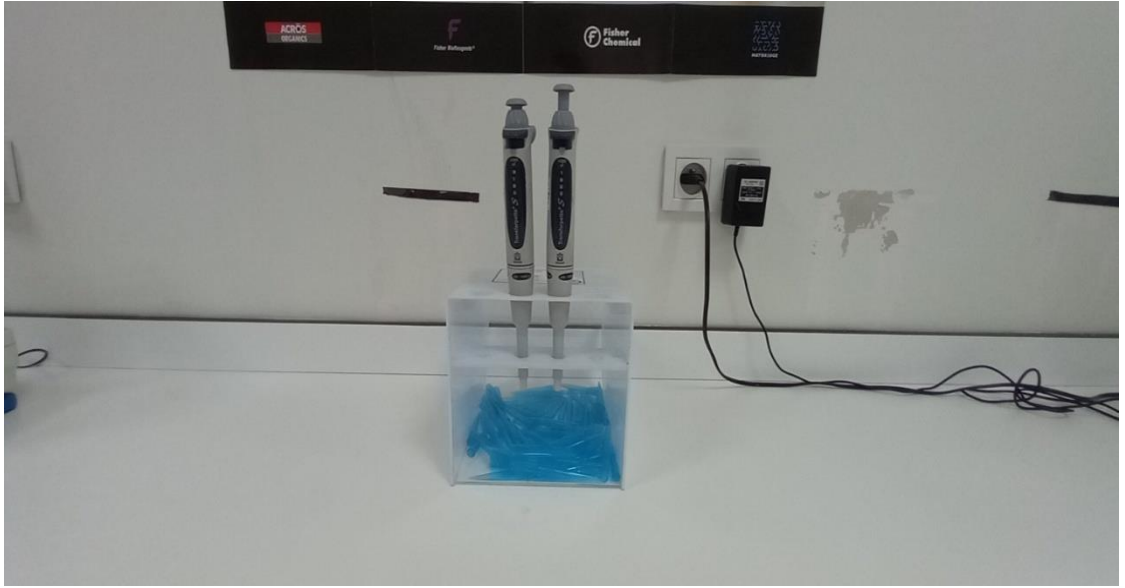
Çalışmalarımızda kullanılan analitik terazi RADWAG Marka PS360.R2 modeldir. Tartımlar, 0,000 g $\pm$ 0,001 g hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızda kullanılan terazi şekil 3.32'de gösterilmiştir.



Şekil 3.32. Hassas Terazi

Mikropipet

Çalışmalarda Brand marka 1-1000 mikrolitrelik mikropipetler kullanılmıştır. Mikropipetlerin kalibrasyonu 1 ml ultra saf su ve şekil 3.32'deki terazi kullanılarak yapılmıştır. Tartımlar neticesinde, mikropipetler ile alınan 1 ml suyun net ağırlıkları 0,999 g ve 1,001 g olarak saptanmıştır. Çalışmamızda kullanılan mikropipetler şekil 3.33'de gösterilmiştir.



Şekil 3.33. Mikro pipetler

Su Arıtma Cihazı

Çalışmalarımızda kullanılan çözeltilerin hazırlanması esnasında kullanılan su, Milipak Marka Ultra Type (1) Water model su arıtma cihazı kullanılarak arıtılarak deiyonze edilmiştir.

Çalkalayıcı

Örnek hazırlama sırasında; GFL-3015 model çalkalayıcı kullanılmıştır.

Karıştırıcı

Çalışmalar sırasında SCIOLOGEX VORTEX model karıştırıcıdan yararlanılmıştır. Çalışmamızda kullanılan karıştırıcı Şekil 3.34’de gösterilmiştir.



Şekil 3.34. Karıştırıcı

Mezür ve Balon Joje

Çalışmalar esnasında gerekli olan çözeltilerin hazırlanması esnasında 10 ml-100 ml ölçekli mezürler ile 100 ml-1000 ml ölçekli balon jojeler kullanılmıştır.

Dispenser

Analizlerde 2 adet dispenser kullanılmıştır. Birinci dispenser, swap numunelerinde %8 lik 5 ml HNO₃ çözeltilerinin eklenilmesi işlemlerinde, diğer dispenser ise swap numunelerine 4 ml metanolun eklenilmesi işlemlerinde kullanılmıştır. 2 dispenser de 1-10 ml aralığında çalışmaktadır. Birinci dispenser 5 ml ultra saf suyla şekil 3.32'deki terazinin kullanılmasıyla kalibrasyonu yapılmıştır. Ölçümler neticesinde net ağırlığı 4,999 g olarak saptanmıştır. İkinci dispenser ise 4 ml ultra saf su ve şekil 3.32'deki terazinin kullanılmasıyla kalibrasyonu yapılmıştır. Ölçümler neticesinde net ağırlığı 4,001 g olarak saptanmıştır.

Polietilen Vialler

Çalışmamızda Agilent marka 2 ml hacminde polietilen vialler kullanılmıştır.

Pamuklu ve Pamuksuz Tahta Çubuk

Çalışmamızda her swap numunesinde tahta çubuk kullanılmaktadır. ET-AAS cihazlarının atomlaştırıcı ünitesindeki grafit tüplerinin konulmuş olduğu workhead bölgelerinin temizlenilmesi sırasında IPA ile nemlendirilen pamuklu çubuk kullanılmıştır.

Swap Alma Seti

Çalışmamızda olay yeri inceleme birimlerinin kullandığı swap alma setleri kullanılmıştır. Söz konusu swap alma setleri içerisinde 5 adet flaster bant, 5 adet kapaklı plastik swap alma kutusu ve 5 adet etiket bulunmaktadır. Swap alma seti şekil 3.35'de gösterilmiştir.



Şekil 3.35. Svap alma seti

3.1.2.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Analitik Saflıktaki Kimyasallar

Merck, Der. HNO_3 , %65, $d=1,40 \text{ g/mL}$, $M=63,01 \text{ g/mol}$

-CPAchem,Sb, $0,1 \text{ mg/mL}$ in/(100ppb), Matrix=%0,5 HNO_3

-ISO LAB-HPLC Metanol, %100, $d=0,790\text{-}0,792 \text{ g/mL}$, $M=32,04 \text{ g/mol}$

-ISO LAB İzopropil Alkol, %99,5, $d=0,796 \text{ g/mL}$, $M=60,1 \text{ g/mol}$

Çözeltiler

% 8 (v/v)'lik Nitrik Asit Çözeltisi: Derişik nitrik asit çözeltisinden 123 ml, uygun bir ölçülü silindir vasıtasıyla 1000 ml'lik bir ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balonun yaklaşık yarısına kadar damıtık su ilave edilerek karıştırılır sonra ölçülü balon işaret çizgisine kadar damıtık su ile doldurulur ve tekrar çalkalanır.

% 1 (v/v)'lik Nitrik Asit Çözeltisi (Seyreltme Çözeltisi): Derişik nitrik asit çözeltisinden 15,5 ml uygun bir ölçülü silindir vasıtasıyla 1000 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balonun yaklaşık yarısına kadar damıtık su ilave edilerek karıştırılır, sonra ölçülü balon işaret çizgisine kadar damıtık su ile doldurulur ve tekrar çalkalanır.

% 2 (v/v)'lik Nitrik Asit Çözeltisi (Temizlik Prosedürü): Derişik nitrik asit çözeltisinden 31 ml uygun bir ölçülü silindir vasıtasıyla 1000 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balonun yaklaşık yarısına kadar damıtık su ilave edilerek karıştırılır, sonra ölçülü balon işaret çizgisine kadar damıtık su ile doldurulur ve tekrar çalkalanır.

% 0,1 (v/v)'lik Nitrik Asit Çözeltisi (Yıkama Çözeltisi): Derişik nitrik asit çözeltisinden 1,55 ml uygun bir ölçülü silindir vasıtasıyla 1000 mL'lik bir ölçülü balona aktarılır. Ölçülü balonun yaklaşık yarısına kadar damıtık su ilave edilerek karıştırılır, sonra ölçülü balon işaret çizgisine kadar damıtık su ile doldurulur ve tekrar çalkalanır.

50 ppb lik Antimon Standart Çözeltisi: 100 ppb'lik standart antimon standart çözeltisinden 10 ml alınır ve % 1 (v/v)'lik HNO₃ çözeltisinden 10 ml ilave edilerek balon jojeye aktarılır ve vorteks ile çalkalanır.

3.2.Yöntem

3.2.1.Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

- Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz durumundaki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçümü prensibine dayanmaktadır. Işığı absorplayabilen atomlar, temel enerji seviyesinden kararsız uyarılmış enerji seviyesine geçmektedirler ve absorpsiyon seviyesi, temel düzeyde olan atom sayılarına bağlıdır.
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi 70 kadar metal ve yarı metalin eser miktarının analizlerinde kullanılmakta olan elektromanyetik ışınların atomlar tarafından absorblanması ilkesine dayalı bir metottur. Ppb (Mikrogram/Litre) seviyesinde yüksek hassayıtte ölçümler yapılabilmekte olup, günümüzde yaygın bir kullanım alanına sahiptir (<https://www.wikiwand.com>).
- Teorik temeli 19. yüzyıldan bu yana bilindiği halde atomik absorpsiyon spektroskopisinin, eser miktarındaki metallerin nicel analizi için güçlü bir metot durumuna gelmesi, 1955'te, ilgilenilen elementlerin kendine has dalga boyutunda ışıyabilen ışık kaynaklarının olmasından sonra mümkün olmuştur.
- Avusturalya'da, 1955 yılında oyuk katot lambalarının Wash tarafından

bulunmasıyla analitik amaçlar için atomik absorpsiyon spektrofotometresinin kullanımına geçilmiştir. Hollanda'da aynı yıl içerisinde; eser miktarda elementlerin analizi için uygulanabilir bir metot olduğu, Alkemade ve Milatz tarafından belirlenmiştir. 1960'ta ticari aletleri ortaya çıkmış olup atomlaştırmacı kaynakları alevdir. Elektrotermal atomlaştırmacının keşfi ile AAS kullanım alanları genişlemiştir.

3.2.2. Absorpsiyonun Temel Kuralları

- Absorpsiyon, Işımanın tanecik özelliğinden ileri gelir ve madde (atom, molekül, iyon) ile etkileşimi sonucu gözlenir.
- Absorplanan fotonun dalga boyu deseni (absorpsiyon spektrumu) absorplayan atom veya molekülün karakteristiğidir.

Kuantum kuramında $h\nu$ enerjili bir foton atom vasıtasıyla absorplandığında atomun temel düzeyindeki değerlilik elektronları uyarılarak enerjileri yüksek uyarılmış kararsız seviyeye geçebilmektedir.

1900 yılında, iki enerji düzeyi arasında olan bu geçişle ilgili olarak Planck tarafından aşağıda belirtilen denklemde gösterilmiştir.

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

- E_i = Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi
- E_0 = Elektronun temel seviyedeki enerjisi
- h = Planck sabiti
- ν = Absorblanan ışığın frekansı
- c = Işığın hızı
- λ = Absorblanan ışığın dalga boyu

1760 yılında ise Lambert tarafından, homojen olduğu bilinen bir ortamdan geçmekte olan ışınların miktarı ile ilgili olarak; ışının geçmiş olduğu tabakadaki kalınlığa (d) bağlı olduğunu, buna karşılıklı ortamdan ayrılan ışın şiddetinin (I) gelen ışın şiddetine (I_0) düzeyinin ışın şiddetinden bağımsız olduğunu belirlemiştir.

$$I = I_0 \cdot e^{-xd}$$

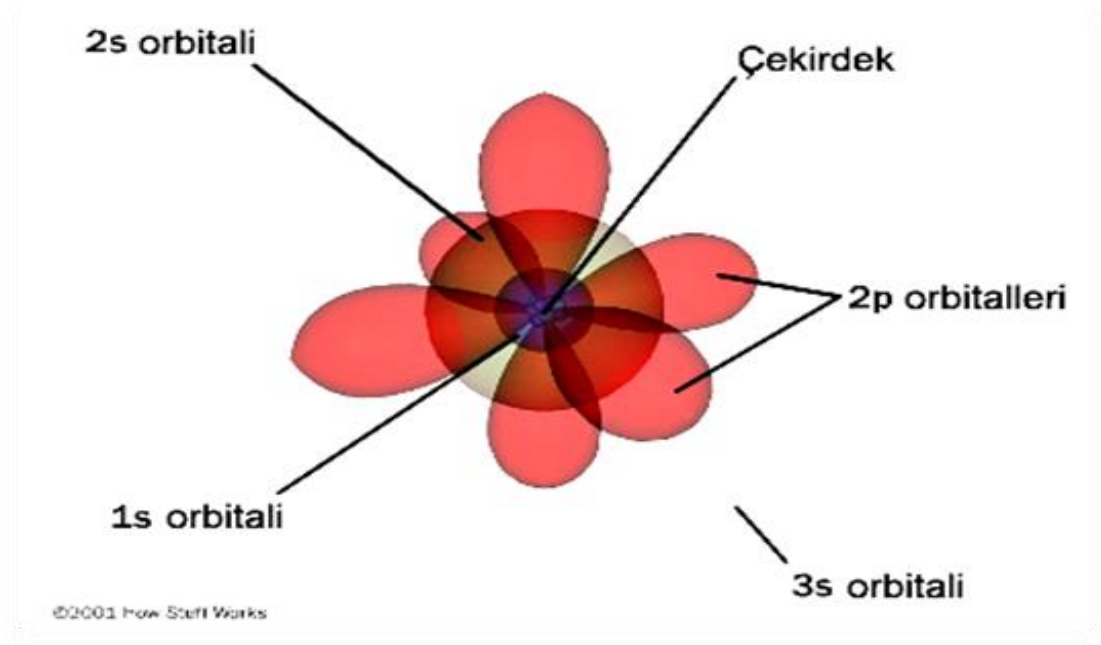
- x ışının ortam içinde absorblanmasının bir ölçüsü olup, absorpsiyon unsuru şeklinde tanımlanır ve konsantrasyonla doğru orantılıdır.

$$x = k \cdot c$$

- Lambert yasası; günümüzdeki haline Beer tarafından çevrilmiştir.

$$A = \log I_0/I = k.c.d$$

- A= absorbans
- I_0 = gelen ışının şiddeti
- I = Ortamı terk eden ışının şiddeti
- k = Absorbsiyon katsayısı (absorblayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır)
- c = Absorblanan maddenin konsantrasyonu
- d = Işının geçtiği tabakanın kalınlığı
- Planck eşitliğinde bir atomun yalnızca iki enerji düzeyi arasındaki farka karşılık belli dalga boylarındaki ışınların absorblanabilir ve absorbsiyon neticesinde yüksek enerjili (uyarılmış) duruma geçer. Tekrar düşük enerjili yani temel hale dönünce absorbladığı enerjiyi genelde ışın olarak geri vermektedir.
- Atomların ya da moleküllerin termal veya elektriksel şeklinde uyarılması neticesinde absorbalanan enerjinin ışın biçiminde geri emisyon olarak tanımlanır. Atomlar yalnızca belirli bir enerji düzeyine sahip oldukları için atomik absorbsiyon ve emisyon spektrumları kesikli olmaktadır (Tokman, 2007). Emisyon spektrumları Şekil 3.36'da sunulmuştur.



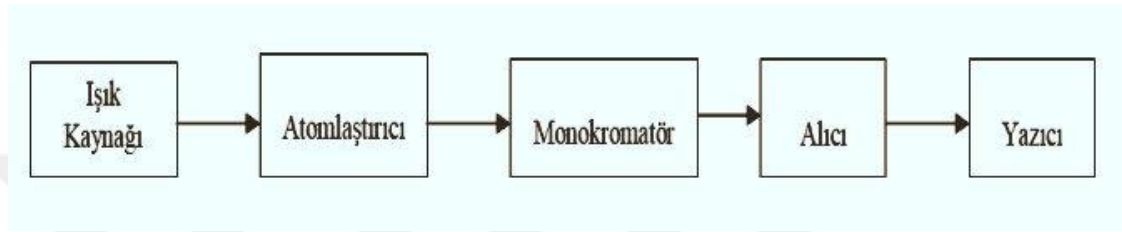
Şekil 3.36. Emisyon spektrumları

3.2.3.Atomik Absorbsiyon Spektrometresi

- (AAS) Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışın kaynaklarından çıkıp elektromanyetik dalganın gaz hâlinde olan atomlarca absorpsiyon neticesinde ışığın şiddetindeki düşüşün ölçümü prensibine dayanmaktadır. Absorplanmış olan elektromanyetik ışınlar genelde ultraviyole ve görünür olan ışınlardır.
- Bir elementte AAS ile analizini gerçekleştirmek için o elementin öncelikle nötral duruma, sonrasında buhar durumuna getirilmesi, sonrasında da bir kaynaktan gelmekte olan elektromanyetik ışın demetlerinin yoluna dağılımı gerekmektedir.
- Bu işlev, ya elementleri bileşik olarak ihtiva eden bir çözeltilerin sis şekilde yüksek sıcaklıkta olan bir alev içerisine püskürtmesi ya da elementi bileşik şekilde kapsayan numunenin (katı ya da çözelti) karbon numune kabına konularak kabın elektrik arkı ile akkor haline getirilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir (<http://www.megep.meb.gov.tr>).
- AAS genelde metallerdeki eser analizlerinde kullanılan bir yöntemdir.
- Örnekte bulunan toplam metal miktarıyla ilgilenir.
- Ancak metallerin örnekte bulunan molekül formu ile ilgilenmemektedir.
- Örneğin, bir su örneğinde toplam sodyum tayini sırasında bu sodyumun hangi molekül formunda olması önemsizdir.
- Yöntem çok duyarlıdır. Dolayısıyla elementlerin derişimini olabildiğince düşük seviyelerde, genelde 1 ppm'in altında tayin yapılabilmektedir.
- Diğer elementlerin yanında da analizlerinin yapılabilmesi yöntemin avantajlarından. Bu özellik, örneklerdeki analiz elementlerini diğer elementlerden ayrı tutma zorunluluğunu ortadan kaldırmıştır (Ercan, 2008).
- Atomik absorpsiyon spektrometresiyle metal analizi metale ve metalin konsantrasyonuna bağlı olduğundan çeşitli yöntemler kullanmak gerekmektedir:
Hava-asetilen alevi: Kadmiyum, bor, demir, kobalt, krom, kalsiyum, bakır, kurşun, mangan, magnezyum, potasyum, nikel, gümüş, kalay, sodyum ve çinko metallerinin tayininde, kullanılmaktadır.
Azotoksit-asetilen: Baryum, alüminyum, kalsiyum, silisyum, molibden gibi metaller, kullanılmaktadır.
Soğuk Buhar Tekniği: Civa tayininde kullanılmaktadır.
Hidrür Yöntemi: Selenyum ve Arsenik tayininde kullanılan yöntemdir.

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Bölümleri

- İncelenmiş olan elementlerin spektrumlarını yayabilen bir ışın kaynağı,
- Örneklerin atomuna ayrılabilirdiği atomlaştırıcı,
- Çalışılmakta olan dalgalaboylarını diğler dalga boyundan ayırabilen bir monokromatör (dalgalaboyu seçici),
- Işın şiddetlerinin ölçülmüş olduğu dedektör bölümlerinden oluşmaktadır (<http://www.megep.meb.gov.tr>).

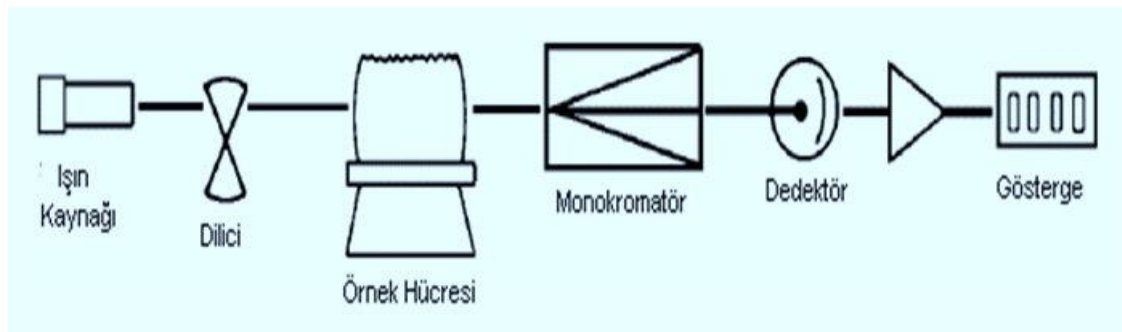


Şekil 3.37. Atomik absorpsiyon spektrometresinin genel şeması

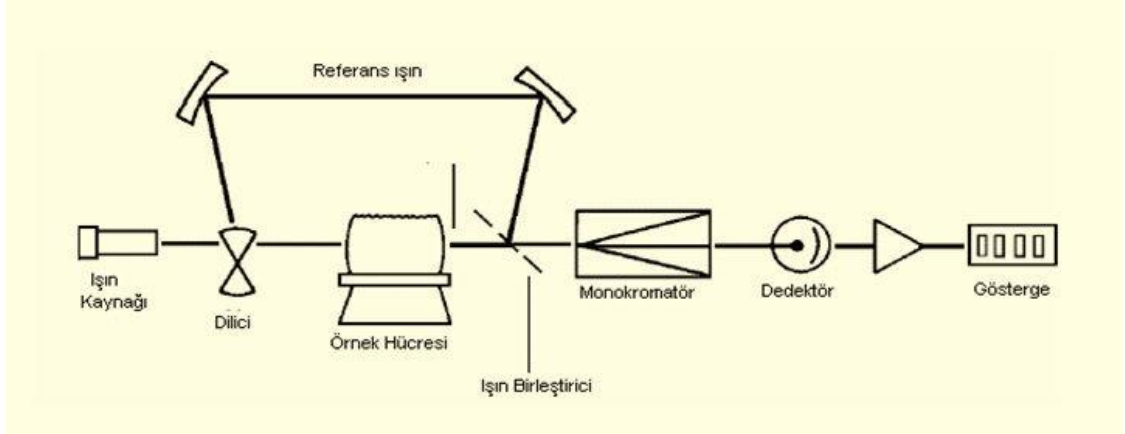
AAS bileşenleri; analizi yapılacak elementlerin absorblayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltinin atomik buhar şeklinde getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boylarını diğler dalga boyundan ayıran monokromatör, ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektör ve yazıcılardan oluşur.

AAS ölçümünde öncelikle örnekte olan elementler, atomlaştırıcılarda buhar şeklinde dönüştürülür.

Nötr şekildeki temel enerji düzeyindeki atomik buharlar, ışık kaynaklarından gelmekte olan ışınları absorblar. Sinyal olarak absorbans ölçülür (Kamalak, 2006).



Şekil 3.38. Tek Işın Yollu AAS Cihazı Şematik Gösterimi



Şekil 3.39. Çift Işın Yollu AAS Cihazı Şematik Gösterimi (Tokman, 2007).

AAS’de kullanılan ışın kaynakları

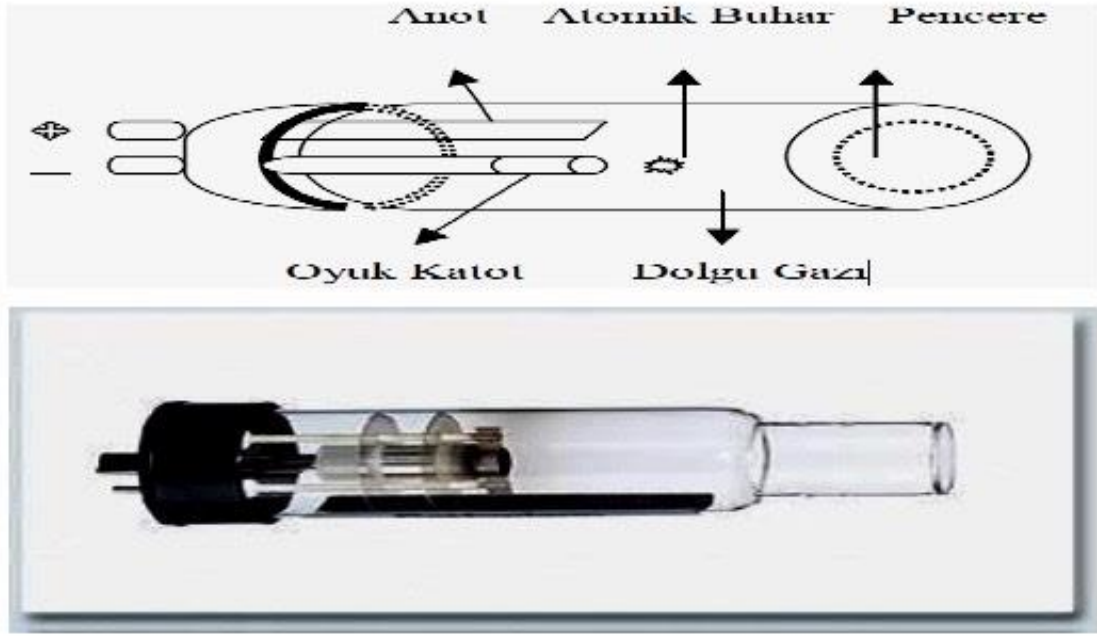
- Atomik absorpsiyon spektrometresinde tayini yapılan elementin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu yayan ışın kaynağı kullanılmalıdır. Aksi durumda hassasiyeti azaltan düşük absorbands değerleri edinilebilir.

AAS’de kullanılmakta olan ışın kaynağı şöyle sıralanabilir:

1. Oyuk katot lambaları
2. Elektrotsuz boşalım lambaları
3. Yüksek ışımalı lambalar
4. Sürekli ışın kaynakları

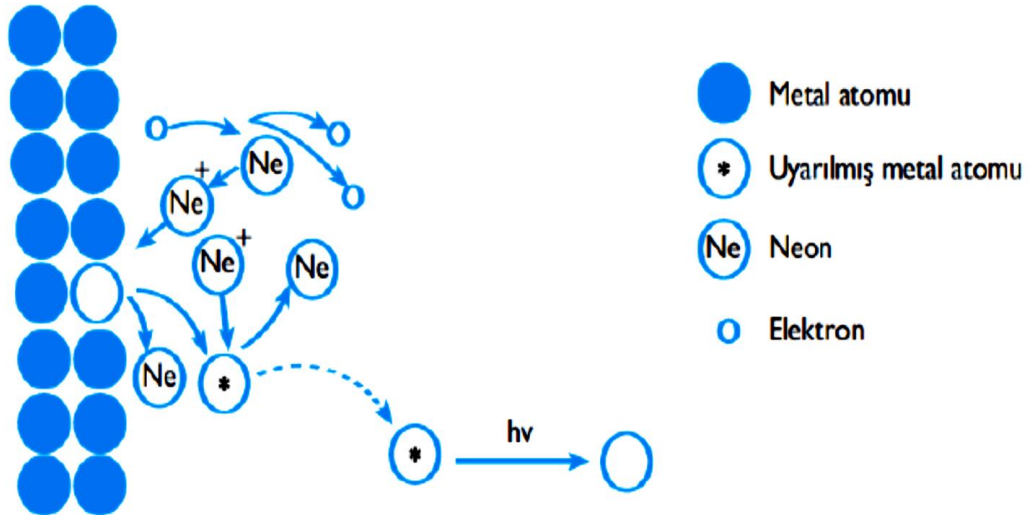
Oyuk katot lambaları:

- Oyuk katot lambaları birkaç torr basınç altında inert bir gaz (argon ya da neon) ile doldurulan 3-4 cm çapındaki 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşur.
- Katot genelde oyuk silindir biçiminde olup, ya analiz elementlerinden yapılmaktadır ya da analiz elementiyle kaplanmaktadır. Katodun çapı 3-5 mm’dir.
- Anot ise nikel, tungsten, tantal ya da zirkonyumdan yapılmaktadır. Katodun tam karşısında UV ve görünmekte olup, bölge ışınını geçiren cam ya da kuartztan yapılmış bir pencere bulunur.



Şekil 3.40. OyuK Katot Lambası

- Anot ile katot arasına 100-400 volt değeriinde gerilim uygulandığı zaman lamba içerisindeki asal gaz atomları iyonlaşmaktadır. Gerçekleşen iyonlar katoda çarparak yüzeyde bulunan metal atomunu kopararak uyarmaktadırlar. Uyarılmış olan atomlar temel enerji seviyesine dönünce katot elementine has dalga boyunda olan işmayı yaymaktadırlar (<http://www.megep.meb.gov.tr>).

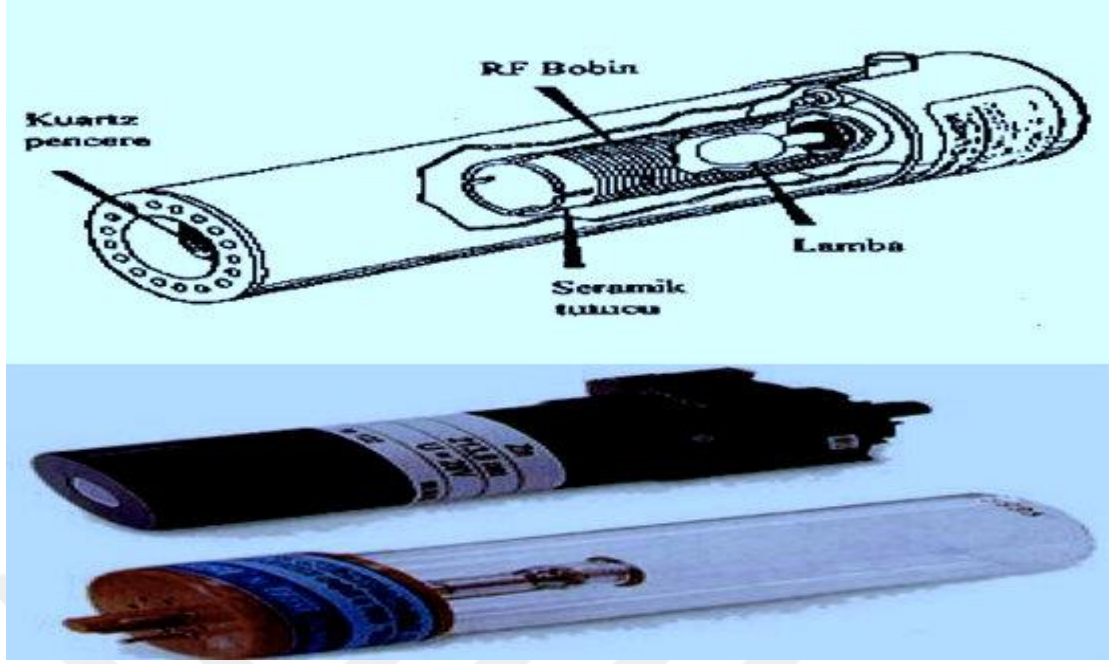


Şekil 3.41. OyuK katot lambasındaki atomların iyonlaşma mekanizması

- AAS metodunda her element için o elemente özel bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu atomik absorpsiyon analizindeki kritik bir dezavantaj olmaktadır. Dolayısıyla çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür.
- Bu amaç ile kullanılabilecek metallere göre, katot alaşımlar, metalik bileşikler ya da toz haline getirilen metal karışımından yapılır.
- Çok elementli lambalar pratik olduğu halde her bir elementteki emisyon şiddetleri tekli lambaya göre zayıf olmaktadır. Bunun neticesinde de sinyal / gürültü düzeyi artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırlarını etkileyebilmektedir (Tokman, 2007).

Elektrotsuz Boşalım Lambaları:

- Elektrotsuz boşalım lambasının ışın şiddetleri oyuk katot lambasına göre daha yüksektir. Bunun yanı sıra daha ucuz elde edilebilirler.
- Elektrotsuz boşalım lambası 8-10 cm uzunluğunda, 0,5 -1 cm çapında, birkaç mg tayin edilmiş olan elementleri kapsayan ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulan kapalı kuartz tüpten oluşur.
- Tüp yüksek frekanslı bir jeneratörün sarım aralarına yerleşiktir. Düşük wattan 200 wata kadar bir güçle uyarılmaktadır.
- OKL den daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür.
- Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. İlk olarak argon atomları iyonlaşır, daha sonra bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarmaktadır.
- Bu tür lambaların fiyatlarının daha uygun olması gibi önemli avantajları bulunurken performans olarak değerlendirildiğinde oyuk katot lambaları kadar iyi değildirler.



Şekil 3.42. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

- Elektrotsuz boşalım lambası vakum UV bölgesinde önemli avantajlara sahip olmaktadır. Zira bu bölgede tayini yapılan elementler için uygun ışın kaynağı bulunmamaktadır.
- Bunun yanı sıra bu bölgelerde hava, alev ve merceklerdeki absorbsiyon ve aynanın düşük yansıma özelliği sebebiyle yüksek ışıma şiddetleri olabildiğince önemli olmaktadır.
- Bu çeşit lambalardaki en önemli dezavantaj ise ömrünün kısa olmasıdır.

Yüksek Işımalı Lambalar:

- Walsh ve Sullivan tarafından geliştirilmiş olan yüksek ışımalı lambalardaki standart oyuklar katot haricinde bir başka çift yardımcı elektrotlar bulunur.
- Normal oyuk katot lambasında katotlarda oluşan tüm atomlar uyarılamaz. Yalnızca uyarılmış olan atomlar ışıma yapabilecekleri için yardımcı elektrotların maksadı geride kalmış olan temel düzeydeki atomu uyarabilmek için gereken ikinci akımı geçirebilmektir.
- Böylelikle ışın şiddetindeki oyuk katot lambalarınınanazaran 50-100 kat bir artış görülmektedir.

- Bu halde bile yüksek ısımalı lambalardaki yapıların karışıklığı ve ikinci bir güç kaynağı ihtiyacı sebebiyle bazı hususi çalışmalar haricinde fazla kullanılmamaktadır.

Sürekli Işın Kaynakları

- Yeterli parlaklıktaki ışımayı gerçekleştiren ışın kaynağı ilk görüşte farklı sebeplerden ötürü daha etkili görünebilirler.
- Bunlarda emisyon kararlı olup, özellikle birden fazla elementlerin analizlerinde ucuz ve kullanışlıdır.
- Devamlı ışın kaynağının absorpsiyon hattının dar oluşu, yüksek kalitedeki bir monokromatör ile dahi analitik doğrusalıktan sapma gözleendiği ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılması olanaklı olmadığı için çok kısa süredeki bu lambalar AAS’de seçilebilmekteydi.
- Son zamanlarda CCD (charge coupled device) dedektöründen faydalanarak devamlı ışın kaynağının kullanıldığı AAS’ler geliştirilebilmiştir. Bu sayede çok sayıdaki elementler hemen hemen aynı zamanda tayin edilerek AAS’deki her element için lamba değıştirme dezavantajları ortadan kaldırılmıştır.



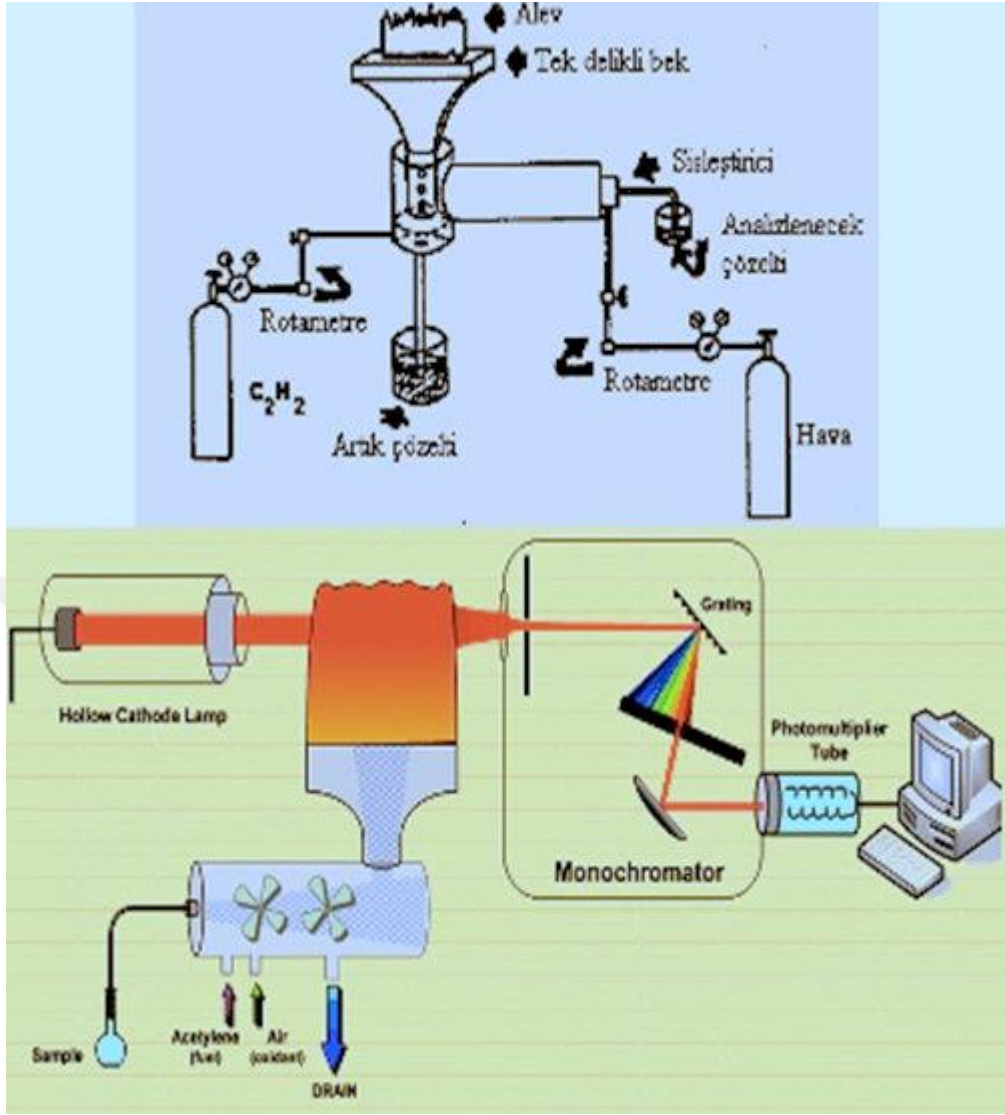
Şekil 3.43. Ksenon Ark Lamba

Atomlaştırıcılar

- Absorpsiyon hücresi olarak bilinen atomlaştırıcı, örnekteki molekül ve iyonlardan, analizi yapılacak elementlerin temel seviyedeki atom buharlarının oluşturulduğu kısımdır. Analizleri istenen elementlerin atom buharını oluşturması faaliyetine “atomizasyon” denir.
- Atomlaştırıcıların en önemli faaliyeti, örnekteki iyon ya da moleküllerden temel halde olan element atomunu oluşturur. Bu atomik absorpsiyon olaylarındaki en kritik işlemlerdendir. Analizlerin pozitif olup olmayışı atom etkinliklerine bağılı olmaktadır ve tayinin duyarlılıkları incelenen elementlerin atomlaşma düzeyi ile doğrudan orantılıdır (<http://www.megep.meb.gov.tr>).
- 1970’e kadar örnek atomların ayrışması için absorpsiyon spektrofotometrisinde çözelti alevle püskürtülmüştü. Sonrasında alevsiz atomlaştırıcılar (hidrür tekniğı, grafit fırın teknikleri ve soğuk buhar teknikleri) eser elementleri ya da ultra eser element analizlerinde oldukça önemli olmuştur. Atomlaştırıcılar; alevli ve elektro termal olarak ikiye ayrılır (Tokman, 2007).

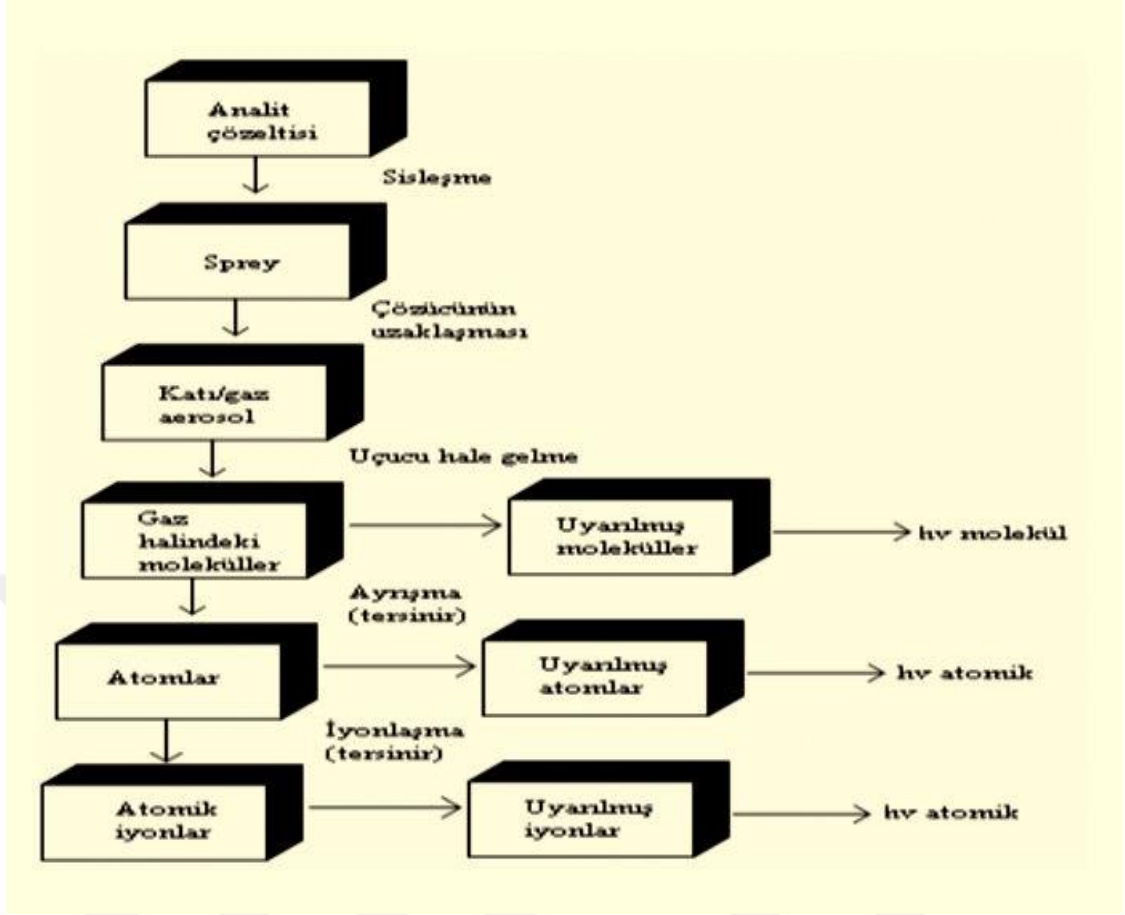
Alevli Atomlaştırıcılar

- Alevli atomlaştırıcıların örnek çözeltileri aleve bir sisleştirici aracılığıyla püskürtölmektedir. Örnek çözeltisi aleve püskürtöldüğünde ortaya çıkan ilk olay çözücülerin buharlaştırılmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüklerine ve çözücü türlerine bağılı olmaktadır.
- Buharlaşmanın neticesinde oluşan katı parçacıklar (mesela tuz kristali) ısınında etkisiyle değışikliğe uğramaktadır. Organik bileşikler yandığında inorganikler buharlaşarak ortaya çıkan gaz moleküller atomlarına ayrılmaktadırlar.
- Alevlerde tayin edilen elementlerin ve örnekte bulunan diğör elementlerin atomlarından ayrı olarak organik ve inorganik yapıya sahip farklı özellikte çeşitli yanma ürünleri de mevcuttur. Bunlarda bazı zamanlar aşırı düzeylerde olabilmektedir.



Şekil 3.44. Alevli AAS Cihazının Akış Şeması ve Çalışma Prensibi

- Bunun yanı sıra alevlerde farklı türler arasında olan denge tepkimesi neticesinde yeni bileşikler ortaya çıkar. Eğer iki ayrı denge tepkime neticesinde aynı ayrışma ürünleri oluşursa, tepkime ürününün kısmi basıncı sebebiyle bu iki tepkime birbirlerini etkileyeceklerdir.
- Ayrışmanın böyle zayıf olmasından başka analit atomunun derişimlerinin iyonlaşmasıyla da başka bir anyon ile tepkimeye girmesiyle de etkilenebilmektedir. Bu sebeple alevlerdeki olaylar oldukça karışıktır.



Şekil 3.45. AAS'de alevde atomlaştırma sırasında oluşan süreçler

- Çözeltilerdeki çeşitli maddeleri atom olarak dönüştürmek için değişik ölçülerde enerji gerekir. Alevler aracılığıyla sağlanmış olan enerji miktarları, alev sıcaklığı ile doğru orantılıdır.
- Alev sıcaklığındaki küçük farklılıklar yakıcı gazların, alevleri besleyen yanıcı gazlara oranını değiştirmek suretiyle ayarlanabilmektedir.
- Olumlu bir absorbans ölçümleri, atomlaşmanın tam anlamıyla gerçekleşe bildiği şekilde yapılması gerekir. Dolayısıyla alev atomlaşmasının tam olması sağlanmalı ve analiz elementlerinin alev gazlarının tutuşma ürünleri ile veya örnekteki bileşenler ile ikincil reaksiyonlardan kaçınılması gerekmektedir.
- Alevin yükseltgen veya indirgen karakterleri çok elzemdir. Bunun yanı sıra AAS’de kullanılmakta olan alev, optik şekilde geçirgen olmalı, yani alevlerin kendisi bir absorpsiyon oluşturmamalı ve atomlaşma verimleri çok olmalıdır. (Tokman, 2007).

Çizelge 3.1. AAS’de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları

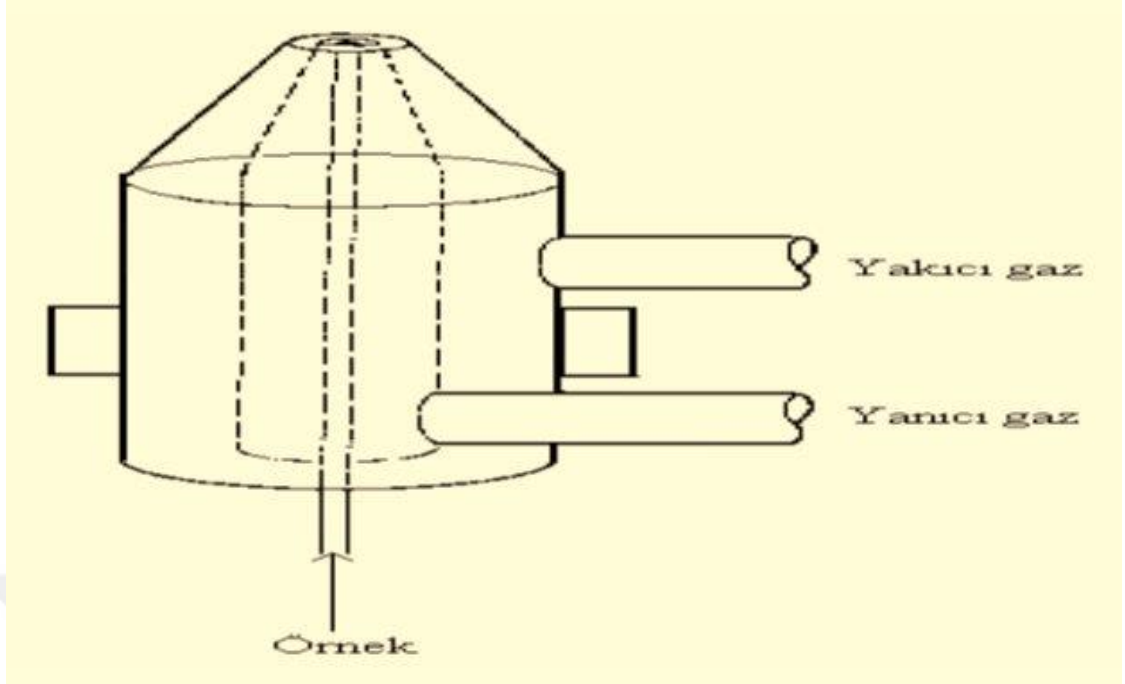
Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum sıcaklık, °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

AAS’de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

1) Ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcılar

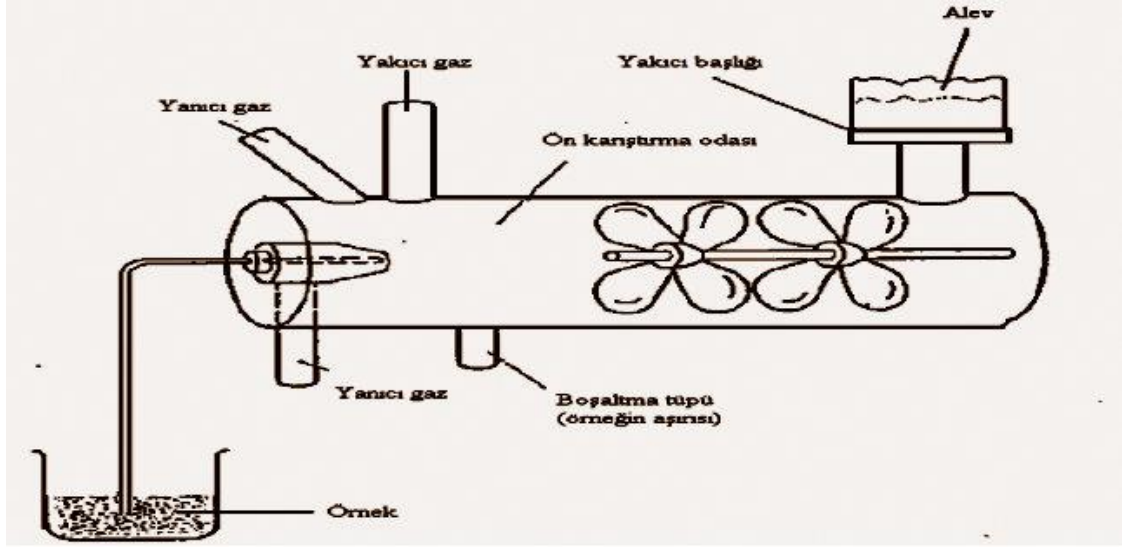
2) Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

- Ön-karıştırmaz yakıcılarda, örnek çözeltisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiri ile karıştırılmadan ayrı ayrı aleve taşınarak yakıcı başlığının hemen çıkışında karışmaktadırlar.
- Bu yakıcıların avantajları, alev gazları yakılmadan önce karıştırılmadığından patlama olasılıkları ortadan kalkarak ve çabuk alev alan gazların güvenli biçimde kullanılmalarını mümkün kılabilir. Dezavantajları ise, aleve büyük bir damla geldiğinde tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yapmak suretiyle gürültüye (noise) neden olmasıdır. Alevlerdeki gürültü ise dedektörlerce kaydedilen gürültüyü artırmaktadır. Bu da kararsız bir okuma ile neticelenmektedir.
- Örnek damlacığının alevlerdeki alıkonulma süresinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşmaktadır. Bunun yanı sıra bu yakıcılardaki ışınların alev içerisinde kat etmiş olduğu yol kısa olduğu için hassasiyeti azdır. Bu nedenle bu tür yakıcılarda AAS’de çok az kullanılmaktadır.



Şekil 3.46. Ön karıştırmasız yakıcılar

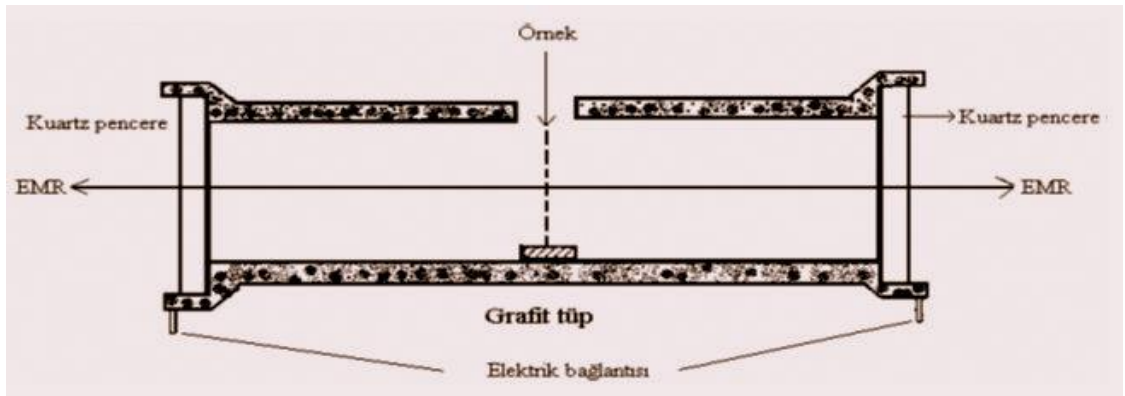
- Ön-karıştırıcılı yakıcılarda da örnek çözeltileri ve yakıcı gaz karışımleri nebulizer olarak adlandırılan alev başlıkları altında olan boşluğa emilerek buradaki yanıcı gaz akımlarıyla karıştırılarak küçük damlacıklar ya da zerrecikler şeklinde sisleştirilir.
- Sisleştirilen örnek ve gaz karışımları alev başlarına doğru taşındığında, akış yollarına yerleştirilen engellemelere çarpan büyük damlacıkların başlığın alt kısmında birikip dışarı atılır ve aleve yalnızca çok küçük örnek damlacıkları ulaşmaktadır.
- Püskürtme hücresinin görevi aleve buharlaşacak küçük parçacığı seçip alevlere göndermektir. Örneğin yaklaşık %90'ı ön karıştırma odasında kaybolmaktadır.
- Engellerin diğer bir görevi ise damlacıkların yanıcı ve oksitleyici gazlarla alevlere ulaşmadan önce tamamen karışımını sağlamaktır.
- Ön-karıştırmasız yakıcılarda aleve daha çok örnekler girmektedir. Fakat buharlaşma tamamlandığından örneğin küçük bir kısmı atomlaşmaktadır.
- Ön-karıştırımlı yakıcıda, daha iyi yanan alevler yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizde tercih edilmektedir.
- Bunun dezavantajı da, yanıcı ve yakıcı gaz ön karıştırma odasında yandığında patlamalar oluşabilmektedir.



Şekil 3.47. Ön karıştırmalı yakıcılar

Elektrotermal Atomlaştırıcılar:

- Elektrotermal atomlaştırıcı, gaz olarak serbest metal atomlarını oluşturabilmek için elektrik ile ısıtılmış olan metal şeritler, grafit çubuklar, grafit tüpler ve metal bobinlerdir.
- Sıkça kullanılmakta olan elektrotermal atomlaştırıcılar, direnç ile ısıtılmış grafit tüplerdir. Bu çeşit atomlaştırıcılarda grafit fırınlı AAS şeklinde isimlendirilirler
- Bu fırınlardaki örneklerin atomik çeşitlerinin fırın duvarına difüzyonunu engellemek için genelde pirolitik grafitle kaplanmaktadır.
- Pirolitik grafit, karbonun inert atmosferde ısıtılması ile hazırlanmaktadır. Bunun yanı sıra fırın oksidasyonuna karşı Ar veya N₂ ile korunmaktadır.



Şekil 3.48. Grafit Tüp

Elektrotermal atomlaştırıcılar, küçük numune hacminde, alışık olmayan çok fazla duyarlılık avantajı sergilemektedir. Tipik olarak, 0,5 ve 10 µL'lik numune hacmini kullanılmaktadır.

- Alevsiz metotların bağıl kesinlikleri, %5 - %10 aralığında olup plazma ve alev atomlaşmasında beklenen % 1 ya da daha iyi kesinlikten daha kötüdür.
- Ayrıca, fırın yöntemi yavaş olup, element başına tipik olarak birkaç dakika gerekmektedir.
- Son dezavantajları ise, düşük analitik aralık olup, üst sınır, alt sınırın yüz katından daha düşüktür.
- Neticede, elektrotermal atomlaştırıcılar, plazma ya da alev atomlaştırıcıların gözlenebilme sınırları yetersiz olduğu için uygulanmaktadır.
- AAS'de analizlerin başarıları atomlaştırmanın etkisine bağlı olduğu için düzenekteki en elzem bileşenide atomlaştırıcıdır (Tokman, 2007).

Elektrotermal atomlaştırıcıya örnek çözeltileri küçücük bir yuvadan enjekte edilir ve uygulanmakta olan ısıtma programlarıyla örneğin atomlaşması sağlanmaktadır.

Isıtma Programı

- 1- Kurutma Basamağı: Kurutma basamağı ilk basamakta çözücü buharlaştırılmaktadır. Bunun içinde fırın 30 s süre ile çözücünün kaynama noktasının üzerinde bir sıcaklıkta tutulmaktadır. Sulu çözeltilerde bu değer çoğunlukla 110 °C şeklinde seçilmektedir.
- 2- Külleme Basamağı: Bu basamakta, çözeltilerdeki bütün uçucu bileşen ve organik maddeler buharlaştırılmaktadır. Uçuculukları yüksek olan elementin analizlerinde bu basamak elzemdir. Zira sıcaklığın yükseltilmesi, ilgili elementin de atomlaşma öncesindeki alandan uzaklaşmasına sebep olur. Örnek çözeltinin özelliğine göre bu sıcaklık 350 - 1200 °C aralığında seçilmekte olup, fırın 45 s süre ile bu değerde tutulmaktadır.
- 3- Atomlaşma Basamağı: Bu basamakta ise fırın ilgili elementin gaz halindeki atomunun elde edilmiş olduğu sıcaklıkta ısıtılmaktadır. Analizleri yapılan elementlere göre, fırın bu basamakta 5 s süreyle 2000-3000 °C aralığında değerde tutulmaktadır.

Örnekte bulunan elementin absorpladığı ışık bu basamakta ölçülmektedir. Sinyaller genelde bir yazıcı kullanılmak suretiyle alınmakta olup, görülecek olan sinyal pik düzeyindedir. Kolay atomlaşan elementler için çok az sıcaklık kullanmak ve atomlaşma zamanı şeklinde de mümkün olan en kısa süreyi seçmek grafit tüplerin ömürleri bakımından önem taşımaktadır.

4- Temizleme Basamağı: Bu son basamakta, sıcaklık maksimum değerlerine çıkarılmak suretiyle grafit fırındaki bütün artıkların uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

Işık yolunda bulunan atom derişimlerini yükseltmek maksadıyla atomlaşma basamağındaki fırının ısıtma sürati mümkün olduğunca fazla olması gerekmektedir. Özellikle grafit fırın atomlaştırıcılarında zemin absorpsiyonu ve örnek çözeltinin olduğu ortamın (matriks) etkilerinden gelen engellemeler AAS'den fazla karşılaşılan problemlerdedir. Bunun sebebi, atomlaşmanın başlamış olduğu anda fırın sıcaklığının sabit değerlere ulaşamamış oluşu ve fırının orta noktasıyla uçları arasında olan sıcaklık farkıdır. Bu problemin önüne geçilmesi için, analiz elementlerinin sabit sıcaklıklarda atomlaştırılması tavsiye edilmektedir. Yüksek ısıtma hızı olan grafit fırınlarının kullanımıyla sabit atomlaşma sağlanabilmektedir. Modern AAS'lerde 1000 °C/s' lik ısıtma hızı sağlayan güç kaynağı kullanılabilmektedir.

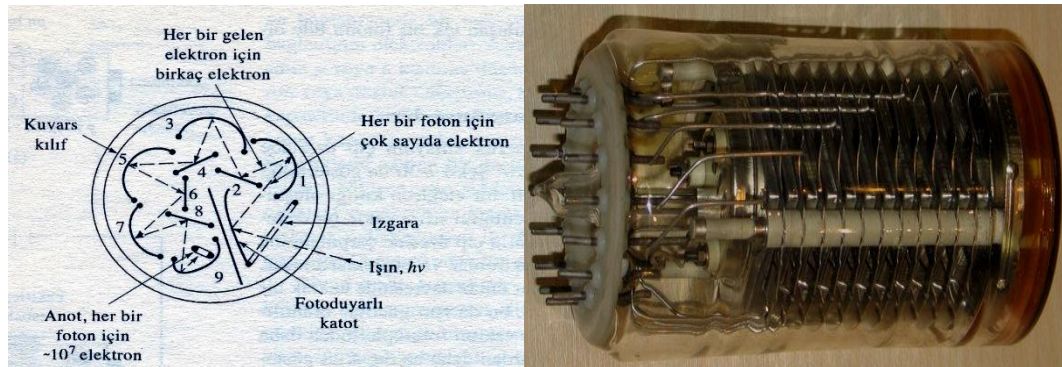
Monokromatörler

- Spektroskopik metotların genelinde aletin üstünlükleri monokromatörün ayırıcılıklarına bağlı olduğu halde, AAS için bu o kadar önem arz etmemektedir.
- AAS kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarındaki ilişkiler dikkate alınmalıdır. AAS'nin elementi ayırma ve spektral engelleme kabiliyeti monokromatöre bağlı olmayıp oyuk katot lambalarının yaymış olduğu emisyon hattının ve tayin elementlerinin absorpsiyon hattının genişliklerine bağlı olmaktadır.
- Monokromatörün temel görevi tayin elementlerinin rezonans hatlarını, oyuk katot lambalarının yaymış olduğu diğer hatlardan ayırmaktır.
- Monokromatörler, iki yarık (bir giriş ve çıkış), bir dalga boylarına ayırma bileşenleri (hemen hemen daima şebeke) ve yardımcı optik bileşenlerinden oluşmaktadır.
- Giriş ve çıkış yarıkları, ışın kaynaklarından çıkıp monokromatöre giren ve dedektör üzerine düşen ışın düzeylerini kontrol etmektedir.

- Geniş giriş yarıkları kullanıldığında ışın enerjilerinin büyük bir bölümü dedektörlere ulaşmaktadır. Bu durumdaki gürültü, sinyale göre küçüldüğü için sinyal kararlı ve kesin olduğundan düşük derişimler ölçülebilmektedir.

Dedektörler

- AAS'de ışın sinyallerinin elektrik sinyallerine dönüşümü için fotoçoğaltıcılar kullanılmaktadır.
- Fotoçoğaltıcılar, ışığa duyarlı anot ve katot oluşan akımları yükselten dinot olarak adlandırılan katottan daha olumlu gerilimde elektrotlardan oluşmaktadır.
- Katot antimon, bizmut ya da gümüşlü alkali metal karışımı gibi rahatlıkla iyonlaşan bir malzeme ile kaplanmıştır.
- Bir fotoçoğaltıcıdaki hassasiyet, katodun kaplama maddesine bağlı olmaktadır.
- Bu dedektörde, katot yüzeylerine çarpan ışın aracılığıyla koparılmış olan bir foto elektron birinci dinota doğru çekilir ve gerilim farkıyla orantılı bir kinetik enerjiyle dinot üzerine çarpar.
- Bunun neticesinde birinci anot üzerinden çok sayıda ikincil elektronlar fırlatılmakta olup, bu işlem diğer dinotlarda benzer biçimde tekrarlanmak suretiyle devam etmektedir.
- Neticede elektronlar çoğaltılmak suretiyle akım kuvvetlendirilir.
- Bu kuvvetlendirme elektrotlar arasındaki gerilimlere bağlı olmaktadır. Kuvvetlendirme (veya kazanç) anotlar (dinotlar) arası voltajla üstel olarak artar (Tokman, 2007).



Şekil 3.49. Dedektör

Atomik Spektrum Hat Genişlemesi

- Atomik absorpsiyon hatları monokromatik olmayıp, belli bir hat genişliği bulunmaktadır.
- Atomik hatların genişliği atomik spektroskopide çok önemlidir. Dar çizgiler oldukça tercih edilmektedir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden ileri gelen girişim olasılığını azaltır.
- Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesinde etkili olan unsurlar şunlardır:
1-) Tabii hat genişlemesi
2-) Doppler genişlemesi
3-) Basınç genişlemesi

Tabii hat genişlemesi:

- Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi bir atomun enerji düzeyleri belli bir düzeyde olmayıp E_1 - E_2 geçişine ait enerji düzeyleri ΔE_1 ve ΔE_2 gibi enerji genişliği bulunmaktadır. Bu durumda uyarılma neticesinde bir tek enerji yerine iki enerji terimindeki belirsizliklerin toplamı ($\Delta E_1 + \Delta E_2$) mertebesinde hat genişlemesi söz konusudur.

Doppler genişlemesi:

- Doppler genişlemesi atomların ısısal hareketinden kaynaklanmaktadır.
- Absorpsiyon frekansları, absorblama yapan atomun ışın kaynağına göre olan hareketine bağlıdır.
- Eğer hareket kaynaklara doğru ise absorpsiyon frekansı düşer, aksi yönde ise artmaktadır.
- Kaynağa göre hızı olmayan atomlar ise doppler genişlemesinden etkilenmemektedirler ve bunların absorpsiyon hat genişlikleri bir genişletici etken yoksa tabii hat genişliği kadardır.

Basınç genişlemesi:

- Absorbsiyon hattının genişleme sebeplerinden biri de absorbsiyon yapan atomların ortamdaki yabancı gaz atomu ya da molekülleri ile çarpışmasıdır. Bu çarpışma neticesinde absorbsiyon hattı genişler hat maksimuma kayarak, hat profillerinin simetrisi bozulmaktadır.
- Basınç genişlemesi yabancı gazın molekül ağırlığına absorblama yapan atomun ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır.
- Deneysel olarak yabancı gazın basıncı arttıkça, hat genişlemesinin, hat maksimumundaki kaymanın ve hat profilinin asimetrisinin arttığı gözlenmiştir (Tokman, 2007).

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisinde Görülen Girişimler

- ASS’de nicel tayinler referans maddeyle karşılaştırma biçiminde yapıldığı için, örneğin referans maddelerine nazaran herhangi bir davranışı girişime sebep olacaktır.
- Bir analitin sinyalindeki sistematik bir sapmaya, dolayısıyla neticelerin hatalı olmasına sebep neden olan etkiye girişim adı verilir.
- Girişimler pozitif ya da negatif hataya sebep olabilir.
- Girişimler kaynağına göre fiziksel, kimyasal, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler şeklinde sınıflandırılabilir.
- Kimyasal ve Fiziksel girişimler temel durumdaki atom sayılarını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

Kimyasal Girişimler:

- Atomlaştırmalarda oluşan kimyasal reaksiyonların sonucudur.
- Kimyasal girişimler, elementlerin nicel şekilde atomlaşmasını engelleyen herhangi bir bileşik oluşumları şeklinde tanımlanmaktadır.
- Bir numunedeki tayini yapılmakta olan element haricinde kalanlara matriks adı verilmektedir.

- Matriks içerisindeki bazı grup ya da elementler tayini yapılacak elementlerin atomlaşma sıcaklığında grup ve atomlar halinde bulunmaktadır. Bunlardan birisinin atomları ya da grupları tayinleri yapılacak elementlerin atomları ile reaksiyona girerek yeni bir madde oluştururlar.
- Ortaya çıkan bu madde çalışma ortamında bulunan sıcaklık düzeyinden oldukça yüksek sıcaklıkta atomuna ayrıldığı için, tayini yapılacak olan madde daha düşük derişimde bulunmaktadır.
- Kimyasal girişimin görölmesinin iki sebebi vardır;
- Ya zor eriyen ya da buharlaşabilen tuz oluşur ve oluşan moleküllerde tam anlamıyla ayrışamamaktadır.
- Ya da serbest atomlar ortamdaki diğer atom ya da radikaller ile tepkimeye girip absorpsiyon için uygunluğunu kaybedebilmektedirler.
- Pek çok kimyasal girişim alev sıcaklıklarının artırılması ya da kimyasal çevrenin değıştirilmesiyle engellenebilmektedir.

Eğer ki bu metotlar pratik olmaz ise aşağıda belirtilen metotlar uygulanabilmektedir:

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenmektedir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltileri birbirlerine benzetilmektedir.
2. Girişimleri yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen bir başka katyonla bağlanır.
3. Tayini yapılacak element ayırma metodu uygulanarak numune ortamından ayrılmaktadır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcıda indirgen ve inert bir ortam bulunduğu için alevin özellikleri nedeniyle oluşan bazı kimyasal girişimler görölmemektedir.

Analizi yapılan elementlerin yüksek ayrışma sıcaklığına dayanıklı ancak atomlaşma sıcaklıklarında hızla ve nicel şekilde ayrışan bir bileşik oluşturulması girişimleri önemli ölçüde giderir.

Fiziksel Girişimler:

- Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimleri ve özgül ağırlıkları gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltilerde değişik olmasından ortaya çıkar.
- Zira bu özellikler sisleşme verimlerini etkilemektedir.
- Örneğin bir çözeltinin viskozitesi, yüksek ölçüde tuz eklenmesiyle yükselirse, daha az örnek emilerek damlacıklar artar, aleve ulaşmış olan örnek miktarları düşer.
- Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özelliği birbirlerine benzetilmesi ile giderilmektedir.
- Bu ya örneğin seyreltilmesi veya standart çözeltinin aynı matrikste hazırlanması ile sağlanabilmektedir.
- Standart ekleme metodu bu girişimleri ortadan kaldırmanın en iyi yollarından birisidir.

İyonlaşma Girişimi:

- Atomlaştırıcılardaki elementler sıcaklıklara bağlı şekilde iyonlaşmaktadır.
- İyonlaşmanın neticesinde temel düzeydeki atom sayıları düşeceği için ve iyonların spektral hattı atomların spektral hatlarıyla aynı dalga boyunda olmadığı için iyonlaşma, ölçülmesi gerekli olan absorbandsdan daha az değer sağlanmasına sebep olur.
- İyonlaşma genelde atomlaştırıcı sıcaklıklarının fazla olduğu durumda gerçekleşmektedir.
- Özellikle IA ve IIA grubundaki elementler çok küçük iyonlaşma enerjisine sahip olup, atomlaştırıcı sıcaklıklarında iyonlaşmaktadırlar.
- Atomlaştırıcı sıcaklıklarının azaltılmasıyla iyonlaşma bir ölçüde önlenabilir.
- Alevli atomlaştırıcıda, propan-hava alevi kullanılmak suretiyle iyonlaşmanın analize etkileri düşürülebilir.
- Atomlaştırıcı sıcaklıklarının azaltılması, pek çok elementin tam olarak atomlaşmasını da önleyebileceğinden kesin çözüm olmamaktadır.
- İyonlaşma engelleme oranının düşürülebilmesi için kullanılmakta olan bir diğer metotta, standart ve örnek çözeltisine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka

elementin eklenmesidir.

- Ortama 500–5000 mg/mL derişimlerinde, rahatlıkla iyonlaşan sodyum, lityum ya da potasyum eklenmesi ile analizleri yapılan metale ait, $M \leftrightarrow M^+ + e$ dengesi, eklenen bu alkali metalinin iyonlaşması neticesinde oluşan elektron fazlalığı sebebiyle sola kaydırılır ve analizleri yapılan metallerin iyonlaşması önemli ölçüde önlenir.

Spektral Girişimler:

- Spektral girişim tayin element hatlarının bir başka elementin hattıyla çakışmasıdır.
- Zemin girişimi, dalga boylarına bağlı olmadan geniş bir band olarak ortaya çıkar ve tayini yapılan maddelerin konsantrasyonlarının fazla olmasına sebep olur.
- Standart ilaveler yapılmakla bu çeşit girişimlerin önüne geçilememektedir.
- İki nedenden ötürü spektral girişim görülebilmektedir.
- Bunlardan ilki çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığı zaman uygun yarık genişliğinde çalışılmamış ise birden fazla elementin absorpsiyonunun aynı anda dedektörlere ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda beklenenden çok sinyal gözlenmektedir.
- İkinci neden ise analiz elementleri absorpsiyonunun örnekteki bir başka elementin hattıyla çakışmasıdır.

Zemin Girişimi:

- Atomik absorpsiyon analizindeki hata kaynağından biriside, ölçümü yapılan dalga boylarında, atomlaşma ortamındaki radikal ve moleküllerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacığın ışığı saçmasıdır.
- Işık saçılması, alevlerde yanmanın tam olmayışı ya da buharlaşmadan kaynaklı olabilmektedir. Elektrotermal atomlaştırıcılarda ise örneğin enjekte edilen atomlaştırıcının orta bölümündeki sıcaklığın artışı neticesinde oluşan tanecikler ya da duman sebebiyle oluşur.
- Zemin girişimleri şeklinde isimlendirilen bu girişimlerin neticesinde absorpsiyonda olumlu sapma görülür.

- Bu zemin absorpsiyon etkisi absorbans okumasında gerçek dışı artışa sebep olarak yanlış analize yol açarlar.

Zemin girişiminin düzeltilmesinde kullanılan metotlar;

1. Çift hat yöntemi
2. Sürekli ışın kaynağı kullanılması yöntemi
3. Zeeman yöntemi
4. Smith – Hieftje yöntemidir.

Zemin Düzeltme Teknikleri

- Zemin girişiminin giderilmesi maksadıyla kullanılan yöntemlerin hepsinde iki ölçüm yapılmaktadır;
- İlk ölçüm, analit dalga boyunda gerçekleştirilerek analit ve zemin absorbansları toplamı ölçülür.
- İkinci ölçümde analit dalgaboylarının yakınında, sadece zemin ölçümleri yapılır. İki ölçüm arasında olan fark, zemin girişimleri düzeltilmiş analit absorbansı olur.

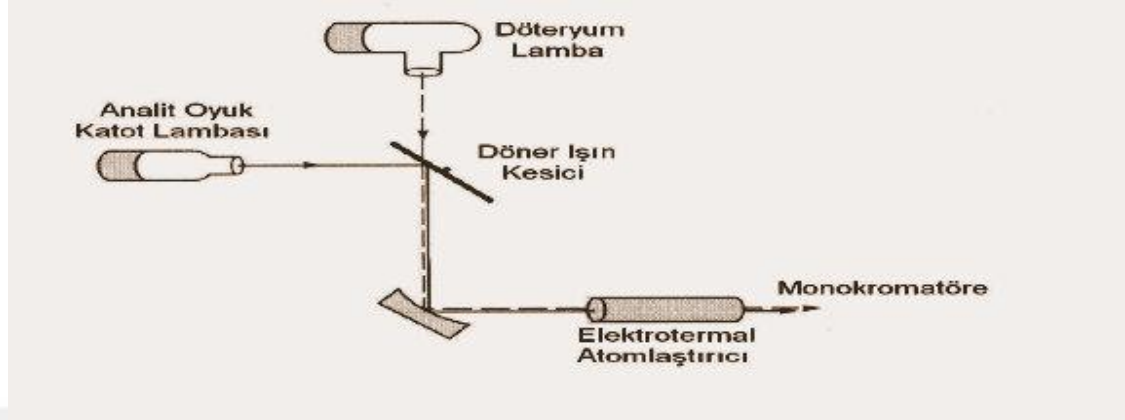
Çift Hat Yönetimi:

- Birinci ölçüm OKL'dan gelen analit hatlarında yapılmaktadır. İkinci ölçüm analit hattına mümkün olduğunca yakın, ancak analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılmaktadır.
- Referans hattı lambanın dolgu gazı ya da kapsadığı safsızlığın bir hattı olabilmektedir. Pratikçe, analit dalgaboylarından, 0.2–0.5 nm değişik dalgaboyları ayarlanarak ikinci ölçüm yapılmaktadır.

Sürekli Işın Kaynağı Yönetimi:

- Bu yöntemde iki lamba kullanılmaktadır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyundaki analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümlerinde kullanılmaktadır.
- İkinci lamba, devamlı ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla sadece zemin absorbansı ölçülmektedir.

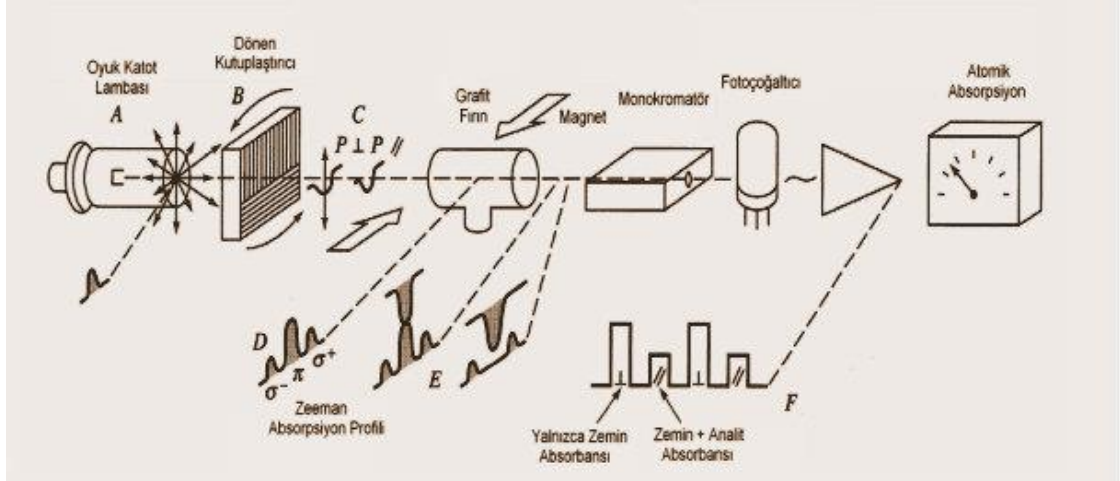
- Ölçümler otomatik şekilde arka arkaya yapılır ve elektronik biçimde fark alınmak suretiyle, analite ait düzeltilen absorbans sağlanır.



Şekil 3.50. Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi

Zeeman Yönetimi:

- Zeeman yöntemi, manyetik bir alan uygulanmasıyla atomik enerji seviyesinin yarılması olayıdır.
- Bir atomik spektral hattın kuvvetli manyetik alan etkisinde birbirlerinden düşük değişik dalga boyunda bileşenlere ayrılması zeeman etkisidir.
- Manyetik alanın etkisinde olan analite ait hatlar 3 bileşene ayrılmaktadır.
- Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattı ile aynı dalga boyundadır.
- İkinci bileşenler σ^+ ve σ^- bileşenleri olup π 'nin iki yanında simetrik(π 'den ~ 0.01 mm farklı) olarak yer alır.
- π ve σ bileşeninin polarizasyon düzlemi değişik olup, birbirlerine dik olmaktadır.
- OKL'nın önüne bir döner kutuplaştırıcı yerleştirildiğinde, belli periyotlardaki atomlaştırıcıya polarizasyon düzlemi dik olan ışınlar arka arkaya gönderilmektedir.
- Bu durumda gelen ışınlar sıra ile, bir π bileşeni, bir σ bileşeniyle etkileşerek absorbans verir.
- π bileşeniyle etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı,
- σ bileşeni ile etkileşimi neticesinde sadece zemin absorbansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır.



Şekil 3.51. Zeeman Etkisini Kullanan Bir Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Cihazı

Smith-Hieftje Yöntemi:

- OKL lambası normal akımda çalıştığında, ilgilenen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yayılır ve ikiye ayrılır.
- Normal akımlarda analit absorbansı ve zemin absorbansı toplam şekilde ölçülmektedir.
- Yüksek akımda sadece zemin absorbansı ölçülmektedir.
- Aradaki fark düzeltilen, analit absorbansıdır. Bu yöntem akım modülasyonu olarak da bilinmektedir (Ercan, 2008).

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Analiz Yöntemleri:

- Çeşitli örneklerde eser düzeyindeki metallerin AAS ile tayinleri, 1950'lerden beri seçicilikleri, kolaylığı ve basitliğinden ötürü en çok kullanılan yöntemlerden birisidir.
- AAS biyolojik, jeolojik, metalurjik, çimento, cam, yağ, farmakolojik ve atmosferik örneklerdeki eser metal analizinde sıkça kullanılabilmektedir.
- Periyodik tablonun IVA, VA ve VIA gruplarındaki elementlerin oluşturmuş olduğu uçucu hidrürlerden faydalanılarak bu elementlerin AAS yöntemiyle analizi yapılabilmektedir.
- AAS'de elementlerin kantitatif analizleri için, kalibrasyon eğrisi ve standart ekleme yöntemi kullanılmaktadır.

Kalibrasyon Eğrisi Yöntemi:

- AAS'de kantitatif analizler Lambert-Beer yasasına dayalı yapılmaktadır.
 - Absorplanan ışın miktarları ya da absorbans, derişim ve atomlaştırıcıda aldığı yol ile orantılı olmaktadır.
 - Derişimleri bilinen standart çözeltinin ölçülen absorbans değeri, derişimine karşı grafiğe geçirilip uygun bir kalibrasyon eğrisi sağlanabilir.
- Sonrasında örneğin absorbansı ölçülür ve grafik yardımı ile analizi yapılan elementlerin derişimleri bulunmaktadır.

Standart Ekleme Yöntemi:

- Örneğin bulunduğu yapıdan (matriksten) kaynaklı kimyasal ve fiziksel girişimler neticeleri etkileyebilir.
- Örneğin yapısının tam olarak bilinemediği hallerde standart ekleme yöntemleri kullanılmaktadır.
- Bunun için örnek en az üç bölüme ayrılmaktadır.
- Birinci kısım belirli bir hacime kadar saf suyla tamamlanmaktadır.
- İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarda standart çözeltilerden eklenerek hacmi ilk kısım ile aynı değere kadar saf suyla tamamlanmaktadır.
- Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimine karşı okunan absorbans değeri grafiğe geçirilir.
- Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir (<http://www.megap.meb.gov.tr>).

3.2.4. Yapılan Atışlar

Atış yapılan ateşli silahın özellikleri

Atışlar, Yavuz 16 Compact Marka T6368-07 B11193 seri numaralı 9x19mm (Parabellum tipi) fişek atan, yarı otomatik tabanca kullanılarak yapılmıştır. Tabanca Şekil 3.52'de gösterilmiştir. Söz konusu tabancanın teknik özellikleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.52. Atışlarda kullanılan silah (Yavuz 16 Compact Marka)

Çizelge 3.2. Yavuz 16 Compact Marka Tabancanın Teknik Özellikleri

Yavuz 16 Compact Marka Tabancanın Teknik Özellikleri	
Çap	9*19 mm
Namlu Çıkış Hızı	363m/s
Namlu Uzunluğu	145 mm (±5 mm)
Tabanca Uzunluğu	200.5mm
Tabanca Ağırlığı	874 g(±5 gram)
Şarjör Kapasitesi	15
Etkili Menzil	90 m (±10m)
Üretim Yılı	2005
Yiv ve Set Sayısı	6-6
Mekanizma	Çift Hareketli
Ateşleme Türü	Yarı Otomatik

Atış Yapılan Fişegin Özellikleri Ve Atış Sayısı

Atışlarda MKEK yapımı 9x19mm (Parabellum tipi) tipi fişekler kullanılmıştır. 1’li, 3’lü ve 5’li setler halinde ve 3 er kez tekrarlanabilirlik atışları yapılmıştır. Bu işlemler iki ayrı bölüm olarak yaptığımız çalışmalarımız için ayrı ayrı yapılmıştır. Her bir çalışmamız için 27 adet, toplamda ise 54 adet fişek kullanılarak atışlar tamamlanmıştır.

Temizlik prosedürü

Atışlara başlamadan önce atış yapılacak elin iç ve dış yüzeyi, sıvı sabun ve sıcak kullanılarak yıkanmıştır. Eller peçete yardımıyla kurulanmıştır. Silah üzerine %2'lik HNO₃ çözeltisi püskürtülerek ıslak mendil yardımıyla temizlendikten sonra kurulanmıştır. Her atışın akabinde swap alındıktan sonra temizlik prosedürü uygulanarak eller ve silah temizlenmiştir. Her atış sonrası ellerden swap alınma işleminden önce eldiven değiştirilmiştir.

Atışın Şekli Ve Periyodu

Atışlar 5 saniye aralıklarla (3 ve 5 fişek kullanılarak yapılan atışlar esnasında) yapılmıştır. Tekrarlanabilirlik atışları da dahil olmak üzere tüm atışlar sağ el vasıtasıyla yapılmıştır. Kontaminasyonun olmaması ve atış artıkları miktarında kayıp yaşanmaması için, atış yapan kişinin elleri hiçbir nesne ile temas ettirilmemiştir. Atış yapıldıktan 5 dakika sonra flaster bant kullanılarak ellerden swaplar alınmıştır. Swaplar alındıktan sonra temizlik prosedürü uygulanmış olup atış artıklarının askıda kalma süreleride göz önünde bulundurularak 15 dk sonra yeni atışlara geçilmiştir. Her atış için yukarıda işlemler tekrarlanmıştır.

Atış Artıklarını Toplama Yöntemi Ve Dikkat Edilmesi Gereken Kurallar

Yapılan atışlar sonrası, ASAA Olay yeri inceleme birimlerinin kullandığı swap alma seti kullanılarak toplanmıştır. Söz konusu swap alma seti içerisinde 5 adet flaster bant, 5 adet kapaklı plastik swap alma kutusu ve 5 adet etiket bulunmaktadır. Buna ek olarak her atıştan önce atıcının ellerinden kontrol numunesi adıyla swap alınmıştır. Böylelikle atış öncesinde ellerin temiz olduğu tespit edilerek kontaminasyon riski ortadan kaldırılmıştır. Söz konusu swap alma setinde bulunan malzemelerin özellikleri ve dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda belirtilmiştir.

Flaster Bant: 5x5 cm ebatlarında, yüzeylerinden bir tarafı beyaz renkli bez, diğer tarafı ise yapışkan özelliktedir. Yapışkan bantlar kapaklı plastik swap kutuları içerisine, yapışkan yüzeyler dışta olacak şekilde, birbirine yapışmamasına dikkate edilerek ve

katlanmadan, dikey olacak şekilde yerleştirilmiştir. Kişinin ellerinden swap alınırken her bir el için ayrı ayrı yapıştırıp kaldırma işlemi (Söz konusu bandın yapışkanlığı bitene kadar) tekrarlanmaktadır. Yapışkan yüzey birbirine gelecek şekilde kıvrılarak (iki çapraz köşede yaklaşık 1 cm'lik bölümde yapışkan yüzey birbirine gelecek şekilde) tutma yeri hazırlandıktan sonra swap alma işlemine başlanmıştır.

Plastik Swap Kutusu: Flaster bantlarla toplanan ASAA, kapaklı plastik swap kutularına konulmuştur. Swap kutularının üzerine, hangi el kullanılarak atış yapıldığı ve atış sayısı ile elin neresinden swap alındığı yazılmıştır.

Etiket: Atışlar yapılmadan önce boş, kontrol numunesi, sol el iç, sol el dış, sağ el iç ve sağ el dış şeklinde etiketler hazırlanmıştır. Söz konusu etiketler üzerine yapılan atış sayıları ve numune alma yöntemleri yazılmıştır.

Eldiven: Kontaminasyonu önlemek amacıyla tıbbi eldivenler kullanılmıştır. Atış sonrasında atıcının ellerinden swap alma işlemleri esnasında, swap alınan her bölge için ayrı ayrı olacak şekilde eldivenler değiştirilerek swap alma işlemleri tamamlanmıştır.

3.2.5. Atış Artıklarının ET-AAS Cihazı İle Analizi

ASAA örneklerinin hazırlanması

- En iyi atış artığı toplama yönteminin nitrik asitle swaplama olduğu ve antimonu %60-70 arasında çözebildiği belirtilmiştir (Koons, 1993). Bu nedenle her iki çalışmamızda da swap numunesi içerisinde bulunan antimonu çözmek için Nitrik Asit kullanılmıştır.
- Birinci çalışmamızda; 1 adet fişek, 3 adet fişek ve 5 adet fişek kullanılarak ayrı ayrı olarak 3 defa olmak üzere toplamda 27 adet fişek kullanılarak atışlar yapılmıştır. Atış öncesinde atış yapacak kişinin ellerinden kontrol numunesi olarak adlandırdığımız svabı alınmıştır. Atış sonrasında atış yapan kişinin ellerinden sol iç, sol dış, sağ iç sağ dış şeklinde ve 1 adedi boş olmak üzere, kontrol svabı ile birlikte toplam 6 adet swap alınmıştır. Her atış 3 defa tekrarlanarak 3 farklı sayıda fişek kullanılarak atışlar yapıldığı için toplamda 54 adet swap, atışlar sonrasında alınarak

swap kutularına etiketlenerek konulmuştur. Ayrıca swap kutuları numaralandırılarak analiz için liste hazırlanmıştır. Swap kutuları tezgah üzerine dizilerek, kapakları açılmıştır. Her bir kutu swap kutusu içine tek kullanımlık tahta çubuk konulmuştur. Swap kutusu içindeki swap, tahta çubuk yardımıyla kutunun dibinde kalabilmesi için bastırılarak, üzerine 5 ml % 8 (v/v)'lik HNO₃ ilâve edilmiştir. Svabın çözelti içinde kalması için tekrar tahta çubuk yardımıyla bastırılmıştır. İşlemin sonunda tahta çubuklar atılarak swap kutusunun kapağı kapatılmıştır. Bu işlem diğer swap numuneleri için de aynı şekilde tekrarlanmıştır. Bir tepsiye alınan swap kutuları çalkalayıcıda, oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm (*devir/dakika*) hızda çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda swap çözeltileri 2 ml'lik AAS oto örnekleyici viallerine dolmaya yakın olacak miktarda aktarılmıştır. Söz konusu vialler tambur olarak adlandırılan oto örnekleyici bölmesindeki yerine konulmuştur.

- İkinci çalışmamızda; 1 adet fişek, 3 adet fişek ve 5 adet fişek kullanılarak ayrı ayrı olarak 3 defa olmak üzere toplamda 27 adet fişek kullanılarak atışlar yapılmıştır. Atış öncesinde atış yapacak kişinin ellerinden kontrol numunesi olarak adlandırdığımız svabı alınmıştır. Atış sonrasında atış yapan kişinin ellerin den sol iç, sol dış, sağ iç sağ dış şeklinde ve 1 adedi boş olmak üzere, kontrol svabı ile birlikte toplam 6 adet swap alınmıştır. Her atış 3 defa tekrarlanarak 3 farklı sayıda fişek kullanılarak atışlar yapıldığı için toplamda 54 adet swap, atışlar sonrasında alınarak swap kutularına etiketlenerek konulmuştur. Ayrıca swap kutuları numaralandırılarak analiz için liste hazırlanmıştır. Swap kutuları tezgah üzerine dizilerek, kapakları açılmıştır. Her bir kutu swap kutusu içine tek kullanımlık tahta çubuk konulmuştur. Swap kutusu içindeki swap, tahta çubuk yardımıyla kutunun dibinde kalabilmesi için bastırılarak, ilk olarak Organik Atış Artıklarının transfer edilmesi amacıyla (tezimizin temelini oluşturan) swap kutularına 4 ml Metanol eklenmiştir. Svabın çözelti içinde kalması için tekrar tahta çubuk yardımıyla bastırılmıştır. İşlemin sonunda tahta çubuklar atılarak swap kutusunun kapağı kapatılmıştır. Bu işlem diğer swap numuneleri için de aynı şekilde tekrarlanmıştır. Bir tepsiye alınan swap kutuları çalkalayıcıda, oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm (*devir/dakika*) hızda çalkalanmıştır. Daha sonra 1000 mikrolitrelik pipet kullanılarak swap çözeltisinden 1 mililitre numune alınarak kapaklı cam şişeye konulmuştur (İstenilmesi durumunda kişinin ellerinden aseton, metanol gibi kimyasallar kullanılarak pamuk vb. yardımıyla alınarak swap

numuneleri, flaster bant ile alınan metanolde çözdüğümüz svap numunesi ile birleştirilerek Organik Atış Artıklarının tamamı transfer edilmiş olup, LC-MSMS, HPLC gibi sıvı kromatografisi cihazları kullanılarak analizleri yapılabilmektedir.). İnceleme konusu 54 adet svap kutusuna aynı işlemler uygulanmıştır. Svap kutularının kapakları açılarak 48 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, metanolün buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra birinci çalışmamızda olduğu şekilde svaplar kutuları tezgah üzerine tekrar dizilerek, her bir kutu svap kutusu içine tek kullanımlık tahta çubuk konulmuştur. Svap kutusu içindeki svap, tahta çubuk yardımıyla kutunun dibinde kalabilmesi için bastırılarak, üzerine 5 ml % 8 (v/v)'lik HNO₃ ilâve edilmiştir. Svabın çözelti içinde kalması için tekrar tahta çubuk yardımıyla bastırılmıştır. İşlemin sonunda tahta çubuklar atılarak svap kutusunun kapağı kapatılmıştır. Bu işlem diğer svap numuneleri için de aynı şekilde tekrarlanmıştır. Bir tepsiye alınan svap kutuları çalkalayıcıda, oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 200 rpm (*devir/dakika*) hızda çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda svap çözeltileri 2 ml'lik AAS oto örnekleyici viallerine dolmaya yakın olacak miktarda aktarılmıştır. Söz konusu vialler tambur olarak adlandırılan oto örnekleyici bölmesindeki yerine konulmuştur.

3.2.6. Metot Bilgileri

ET-AAS cihazında İnorganik Atış Artıklarından Antimon elementinin analizi için kullanılan metot parametreleri aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Antimon elementinin analizinde kullanılan metot parametreleri 1

Element	Sb
Cihaz Tipi	Zeeman
Derişim Birimleri	µg/L
Cihaz Modu	Absorbans
Ölçüm Modu	Pik Yüksekliği
Standart Okuma Sayısı	3
Numune Okuma Sayısı	1
Dalga Boyu	217,6 nm
Slit Aralığı	0,2 nm
Arka Zemin Düzeltmesi	Var
STANDART 1	10 µg/L
STANDART 2	20 µg/L

Çizelge 3.3.Antimon elementinin analizinde kullanılan metot parametreleri 1(Devam)

STANDART 3	40 µg/L
Kalibrasyon Eğrisi	Lineer
Toplam Hacim	15 µL
Numune Hacmi	10 µL
Standart Derişimi	50,0 µg/L (50 ppb)

Çizelge 3.4. Antimon elementinin analizinde kullanılan metot parametreleri 2

Basamak	Sıcaklık (C°)	Süre (s)	Argon Gazı Akış Hızı (L/dk)	Okuma	Sinyal Kaydı
1	65	2,0	0,3	Hayır	Hayır
2	95	20,0	0,3	Hayır	Hayır
3	120	15,0	0,3	Hayır	Hayır
4	350	10,0	0,3	Hayır	Hayır
5	700	10,0	0,3	Hayır	Hayır
6	700	1,0	0,3	Hayır	Hayır
7	700	2,0	0,0	Hayır	Hayır
8	2700	1,0	0,0	Evet	Evet
9	2700	0,6	0,0	Evet	Evet
10	2700	3,0	0,3	Hayır	Hayır

Metot; kurutma, külleme, atomlaştırma ve temizleme olmak üzere 4 basamaktan oluşmaktadır. Metotta görüldüğü üzere sıcaklık, çok kısa sürede artmakta ve yine çok kısa sürede soğutulmaktadır. Soğutma için ise cihazda entegre su soğutucu bulunmaktadır. Her numune için analiz süresi yaklaşık olarak 65 saniyedir. Yapılan çalışmalar neticesinde, Adli Laboratuvarlarda AAS cihazı kullanılarak yapılan atış artıkları analizlerinde Sb derişiminin 10 µg/L'lik (10ppb) derişim sınırı üzerinde sonuçlar pozitif (atış artığı var) olarak değerlendirilmektedir.

3.2.7. Cihazın Özellikleri, Bakımı, Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması ve LOD-LOQ Değerlerinin Hesaplanması

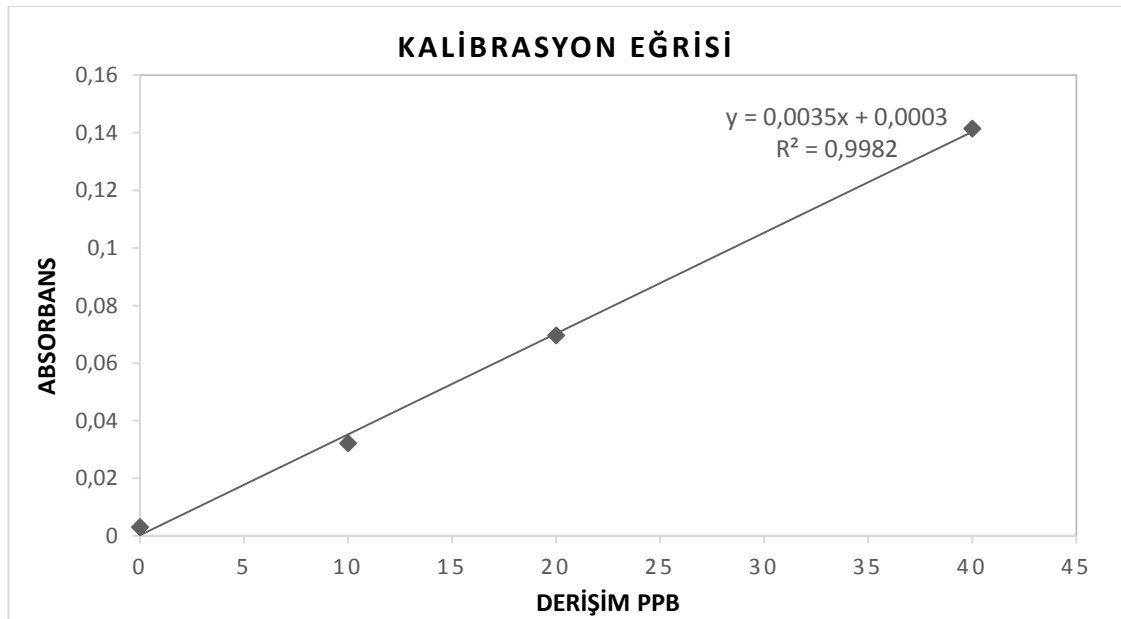
Çalışmamızda kullanılan Varian marka GTA 120 AA - 280ZAAS model cihaz, grafit fırın ve elektrotermal atomlaştırıcılı, 50 numunelik oto örnekleyicisi (autosampler) bulunan bir cihazdır. Oyuk katot lambası olarak Sb lambası kullanılmıştır. Ayrıca cihazda kullanılan Ar (Argon) gazı da grafit küvet içindeki numunenin atomlaşma basamağına kadar hava bileşenlerinden korunmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Sb elementi için dalga boyu 231,2 nm ve slit aralığı ise 0.2 mm dir. Zemin girişimi Zeeman Yöntemi kullanılmıştır. Cihaz bakımı ve kontrolleri, Rothery (1988) kitabında belirtildiği şekilde gerçekleştirilmektedir.

Cihazımız kapalı durumda iken temizlik işlemleri IPA kullanılarak pamuklu çubuk yardımıyla mercekler ve grafit tüpün yerleştiği (workhead) bölüm temizlenmiştir. Grafit tüp temizlik işlemleri tamamlandıktan sonra yerine takılmıştır. Daha sonra cihaz açılarak Argon gazı basıncı ve soğutucu sıcaklık derecesi kontrolleri yapılarak analiz programı oluşturulmuştur. Yapılacak analizlerin veri listesi oluşturularak kaydedilmiştir. Cihazın, optimizasyon menüsü açılarak, rinse, align ve gain ayarları yapılmıştır.

- Rinse işlemleri, prob (kapiler hortum) kullanılarak yapılmaktadır. Prob programlanabilir örnek dağıtıcısının en önemli parçasıdır. Çünkü, grafit tüpe enjeksiyon bizzat bu hortum ile yapılır. Bu yüzden programlanabilir örnek dağıtıcısının üzerinde en yoğun çalışılan bileşenidir. Probun damlatmayı yapmaması demek; hortum ucundan akacak olan damlanın istenilen miktarda olmaması demektir. Bu durum analiz sonuçlarının yanlış çıkmasına sebep olacaktır.
- Align işlemleri, probun örnek çözeltisinden aldığı numuneyi grafit tüp içerisine tamamen aktarması için önem taşır. Örnek enjeksiyonu esnasında, numuneyi vialin tam merkezinden çekerek, grafit tüpe (Probun, grafit tüpe giriş ve çıkışında tüpün herhangi bir noktasına teması olmadan) aktarmaktadır.
- Gain ayarları, analizlerin sağlıklı olarak yapılabilmesi önem taşımaktadır. Gain değeri bir lamba çalıştırıldığında lambadan uygulanan voltaja karşılık alınan verim olarak değerlendirilmektedir. Bu değer ışık yolu üzerinde bir engelleme varsa

yükselir. Işık yolu temizlendikten sonra gerekli ayarlamalar yapılarak sorun giderilmelidir.

Cihazımızın; Rinse, Align ve Gain ayarları yapıldıktan sonra 50 ppb lik standart Sb çözeltisi ve %1 lük HNO₃ çözeltisi oto örnekleyicide ilgili yerlere yerleştirilerek kalibrasyon işlemlerine başlanmıştır. Kalibrasyon grafiği, farklı derişimlerdeki standart Sb çözeltilerinin absorbansları kullanılarak çizdirilmiştir. Kalibrasyon işlemleri, Calzero (%1 lik HNO₃) ve 10- 20-40 ppb lik Sb standart çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon ve her bir numunenin analizi esnasında viallerden sıvı numuneyi çeken “prob” (örnekleyiciden çözelti çeken ve grafit fırına enjekte eden kısım) uç kısmı, oto örnekleyicinin alt kısımda bulunan asidik saf su (yıkama çözeltisi) ile temizlenmektedir. Kalibrasyon işlemlerinde, Calzero <100 (absorbans değeri) ve korelasyon katsayısı olarak bilinen R değeri > 0,99 parametreleri gözönünde bulundurulmuştur. Kalibrasyon esnasında Calzero (kör numune) ve standartlar 3 defa analiz edilmiştir. Bağlı standart sapma olarak tanımlanan %RSD değerleri, cihaz performansı ve analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin en önemli göstergelerindendir. %RSD değerleri gözönünde bulundurularak analize devam edilmiştir. Derişime (X Eksen) karşılık Absorbans (Y Eksen) değerlerine göre oluşturulan Kalibrasyon grafiği şekil 3.53’de gösterilmiştir.



Şekil 3.53. Kalibrasyon grafiği

Tayin sınırı olarak adlandırılan (LOD) ve Tayin miktarı miktarı olarak adlandırılan (LOQ) değerleri; IUPAC standartlarına göre belirlenmiştir. Söz konusu IUPAC standartlarında; LOD; ölçümün standart sapmasının kalibrasyon eğrisinin eğim değeri bölündükten sonra üç (3) katı alınarak, LOQ ise ölçümün standart sapmasının kalibrasyon eğrisinin eğim değeri bölündükten sonra on (10) katı alınarak hesaplanmaktadır. Çalışmamızdaki analizler, kr (blank) numune kullanılarak yapılmış olup, yapılan hesaplamalar neticesinde LOD: 0,4 ppb ve LOQ: 1,3 ppb olarak belirlenmiştir. Ayrıca, IUPAC 1997 yılında yayınladığı teknik raporunda st limit yaklaşım yöntemlerinden birisini $LOQ=3 \times LOD$ olarak sunmuştur (Mocak, 1997).



4. BULGULAR

Bu çalışmada, MKEK yapımı 9 mm Parabellum tipi fişekler, Yavuz 16 Compact Marka/Model tabanca vasıtasıyla atış/ atışlar yapılarak atış yapan kişinin ellerinden flaster bant kullanılarak svaplar alınmıştır. Svaplardan numuneler hazırlanarak ET-AAS cihazı ile IGSR Sb elementinin nicel analizleri yapılmıştır. Söz konusu atışlar yapılmadan önce; atışların yapıldığı yer, atış yapılış şekli, atış sayıları, atışlar arası geçen süre ve atış yapıldıktan sonra svap almak için bekleme süreleri gibi ortak kriterler belirlenmiştir. Söz konusu kriterler çerçevesinde atışlar yapılarak svap alma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamız iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, yapılan atışlar sonrası flaster bant kullanılarak alınan svap numunelerinde IGSR Sb elementinin ET-AAS cihazı kullanılarak analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda, absorbands değerlerine karşılık gelen derişim miktarları belirlenerek kaydedilmiştir. İkinci bölümde ise birinci bölümden farklı olarak tezimizin konusu olan OGSR atış artıkları analizleri için svaplardan metanol kullanılarak alma numune yöntemi kullanılmıştır. OGSR atış artıkları için numune alındıktan sonra metanol uzaklaştırılarak IGSR Sb elementi için ET-AAS cihazı ile analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda absorbands değerlerine karşılık gelen derişim miktarları belirlenerek kaydedilmiştir. Atış sayılarına karşılık gelen her iki yöntemdeki derişim miktarları karşılaştırılarak yöntem verimlilikleri hesaplanmıştır.

Çalışmamızın birinci bölümde 1, 3 ve 5 adet fişek kullanılarak atışlar ayrı ayrı yapılmıştır ve 3 defa tekrarlanmıştır. Birinci çalışmamız için toplam 27 adet fişek kullanılmıştır. Her bir atış sonuçların tekrarlanabilirliği için yukarıda belirtildiği üzere 3 defa yapılmıştır. Her atıştan önce, atıcının ellerinden flaster bant kullanılarak kontrol svabı, atıştan sonra ise 1 adedi boş olmak üzere, sol iç, sol dış, sağ iç ve sağ dış şeklinde 5 adet svap olmak üzere 6 adet svap alınmıştır. Tekralanabilirlik atışları birlikte toplam 54 adet svap alınarak analizleri yapılmıştır. Her atış için, svap numunelerinin analizleri sonucunda tespit edilen derişim miktarlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Çalışmamızın birinci bölümünde, klasik yöntemle hazırlanan svap numunelerinin, ET-AAS cihazı ile IGSR (Sb) analizleri yapılmış olup atış sayısına göre çizelgeler oluşturulmuştur.

1 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların analiz sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. 1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların analiz sonuçları

Svap Adı	1. ATIŞ Derişim ppb	2. ATIŞ Derişim ppb	3.ATIŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	2,18	7,36	2,85	4,13	2,81	4,13±2,81
Sol Dış	1,76	1,70	1,41	1,62	0,18	1,62±0,18
Sağ İç	9,99	3,96	3,92	5,96	3,49	5,96±3,49
Sağ Dış	5,6	6,23	4,32	5,38	0,97	5,38±0,97
LOQ=1,3 ppb						

3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların analiz sonuçları Çizelge 4.2.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. 3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların analiz sonuçları.

Svap Adı	1. ATIŞ Derişim ppb	2. ATIŞ Derişim ppb	3.ATIŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	3,68	9,36	9,77	7,60	3,40	7,60±3,40
Sol Dış	2,63	3,24	2,48	2,78	0,40	2,78±0,40
Sağ İç	2,60	11,33	7,33	7,09	4,37	7,09±4,37
Sağ Dış	11,92	2,17	6,14	7,01	4,76	7,01±4,76
LOQ=1,3 ppb						

5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların analiz sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. 5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu alınan svapların analiz sonuçları

Svap Adı	1. ATIŞ Derişim ppb	2. ATIŞ Derişim ppb	3.ATIŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	21,21	8,76	9,69	13,22	6,93	13,22±6,93
Sol Dış	7,65	3,38	4,31	5,11	2,25	5,11±2,25
Sağ İç	13,40	8,13	8,57	10,03	2,92	10,03±2,92
Sağ Dış	9,30	5,42	13,35	9,36	3,97	9,36±3,97
LOQ=1,3 ppb						

Çalışmamızın ikinci bölümde 1, 3 ve 5 adet fişek kullanılarak atışlar ayrı ayrı yapılmıştır ve 3 defa tekrarlanmıştır. İkinci çalışmamız için toplam 27 adet fişek kullanılmıştır. Her bir atış sonuçların tekrarlanabilirliği için yukarıda belirtildiği üzere 3 defa yapılmıştır. Her atıştan önce atıcının ellerinden flaster bant kullanılarak kontrol svabı, atıştan sonra ise 1 adedi boş olmak üzere, sol iç, sol dış, sağ iç ve sağ dış şeklinde 5 adet svap olmak üzere 6 adet svap alınmıştır. Tekralanabilirlik atışları birlikte toplam 54 adet svap alınmıştır. İkinci bölümde birinci bölümden farklı olarak tezimizin konusu olan yukarıda belirtildiği üzere alınan svapların OGSR analizleri için metanol kullanılarak numune alınmıştır. Daha sonra kalan metanol svaplardan uzaklaştırıldıktan sonra çalışmamızın birinci bölümünde olduğu gibi işlemlere devam edilerek Sb elementi için ET-AAS cihazı ile analizleri yapılmıştır. Her atış için, svap numunelerinin analizleri sonucunda tespit edilen derişim miktarlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, geliştirdiğimiz yöntemle hazırlanan svap numunelerinin, ET-AAS cihazı ile IGSR (Sb) analizleri yapılmış olup atış sayısına göre çizelgeler oluşturulmuştur.

1 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların OGSR analizi için metanol kullanılarak numune alındıktan sonra analiz sonuçları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. 1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan sonra analiz sonuçları

Svap Adı	1. ATIŞ Derişim ppb	2. ATIŞ Derişim ppb	3.ATIŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	<LOQ	<LOQ	3,56	---	---	3,56 Abs.(0,012)
Sol Dış	<LOQ	2,45	<LOQ	---	--	2,45 Abs (0,082)
Sağ İç	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sağ Dış	<LOQ	1,98	3,47	2,72	1,05	2,72±1,05
LOQ=1,3 ppb						

3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların OGSR analizi için metanol kullanılarak numune alındıktan sonra analiz sonuçları Çizelge 4.5.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. 3 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan sonra analiz sonuçları

Svap Adı	1. ATIŞ Derişim ppb	2. ATIŞ Derişim ppb	3.ATIŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	1,65	<LOQ	6,11	3,88	3,15	3,88±3,15
Sol Dış	<LOQ	3,94	3,68	3,81	0,18	3,81±0,18
Sağ İç	5,59	6,42	7,31	6,44	0,86	6,44±0,86
Sağ Dış	10,19	7,42	3,44	7,02	3,39	7,02±3,39
LOQ=1,3 ppb						

5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonucu ellerden flaster bant kullanılarak alınan svapların OGSR analizi için metanol kullanılarak numune alındıktan sonra analiz sonuçları Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

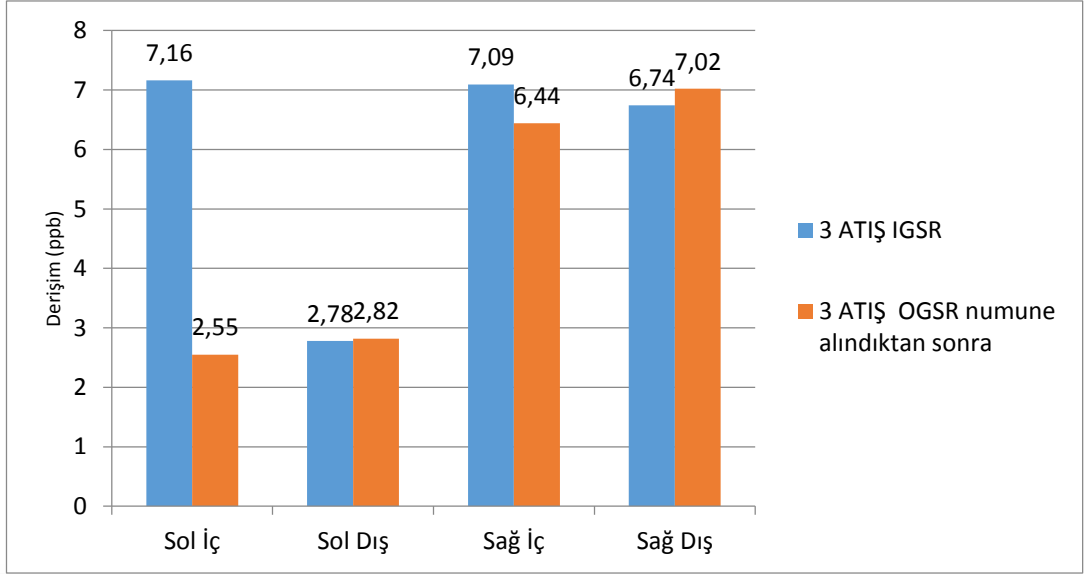
Çizelge 4.6. 5 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonucu alınan svapların OGSR için numune alındıktan sonra analiz sonuçları

Svap Adı	1. ATİŞ Derişim ppb	2. ATİŞ Derişim ppb	3. ATİŞ Derişim ppb	Ortalama Derişim ppb	Std Sapma ppb	Sonuç ppb
Atış Öncesi Kontrol	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Boş	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	---	<LOQ
Sol İç	7,66	1,42	6,60	5,23	3,34	5,23±3,34
Sol Dış	3,76	1,36	4,64	4,20	0,62	4,20±0,62
Sağ İç	9,67	5,69	10,68	8,68	2,64	8,68±2,64
Sağ Dış	5,51	3,82	15,26	8,20	6,18	8,20±6,18
LOQ=1,3 ppb						

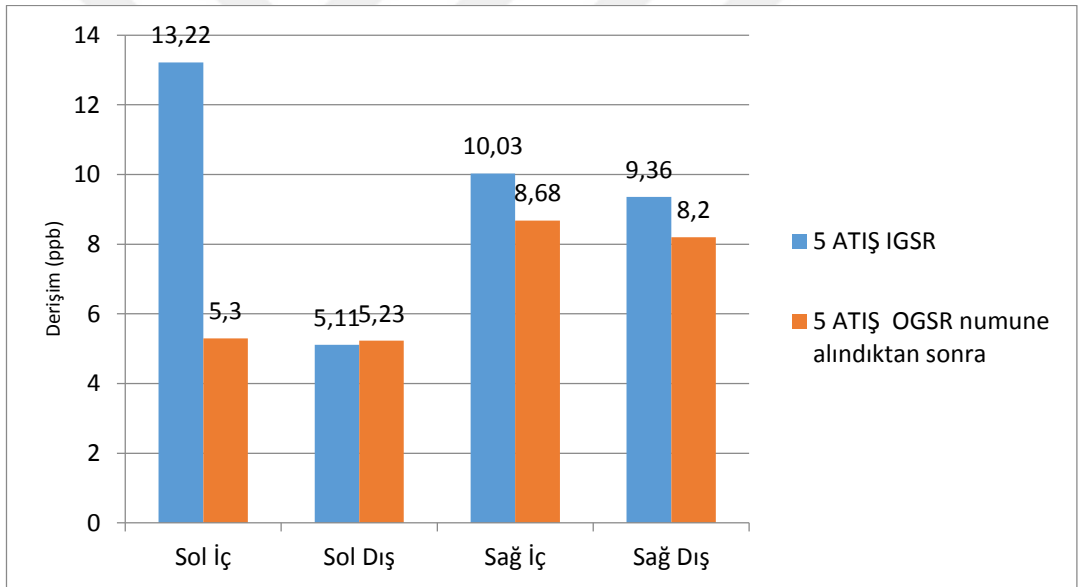
1, 3 ve 5 adet fişek kullanılarak yapılan atış ya da atışlar sonrasında, birinci çalışmamızdaki ve ikinci çalışmamızdaki numune hazırlama yöntemlerine göre svap numuneleri hazırlanarak ET-AAS cihazı kullanılarak analizler yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu tespit edilen derişim miktarlarının (ppb) atış sayısı, svabın alındığı yere ve yöntemine göre grafikler oluşturulmuştur.

1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrasında alınan svaplardan, her 2 yöntem kullanılarak numune alındıktan sonra yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir. Geliştirdiğimiz yöntemde (ikinci çalışmada) derişim miktarlarının önemli bir kısmı LOQ değerinden küçük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle 1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrası alınan svapların analiz sonuçları karşılaştıran grafik oluşturulamamıştır.

3 ve 5 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrasında alınan svaplardan, her 2 yöntem kullanılarak numune alındıktan sonra yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir. Söz konusu analiz sonuçlarına göre, ayrı ayrı oluşturulan grafikler aşağıda sunulmuştur.



Grafik 4.1. 3 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için oluşturulan grafik

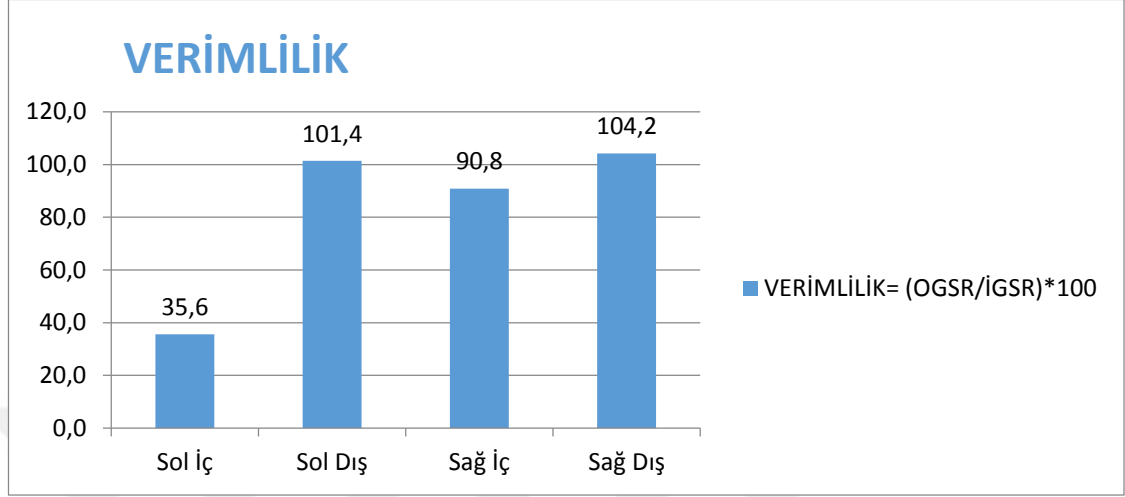


Grafik 4.2. 5 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için oluşturulan grafik

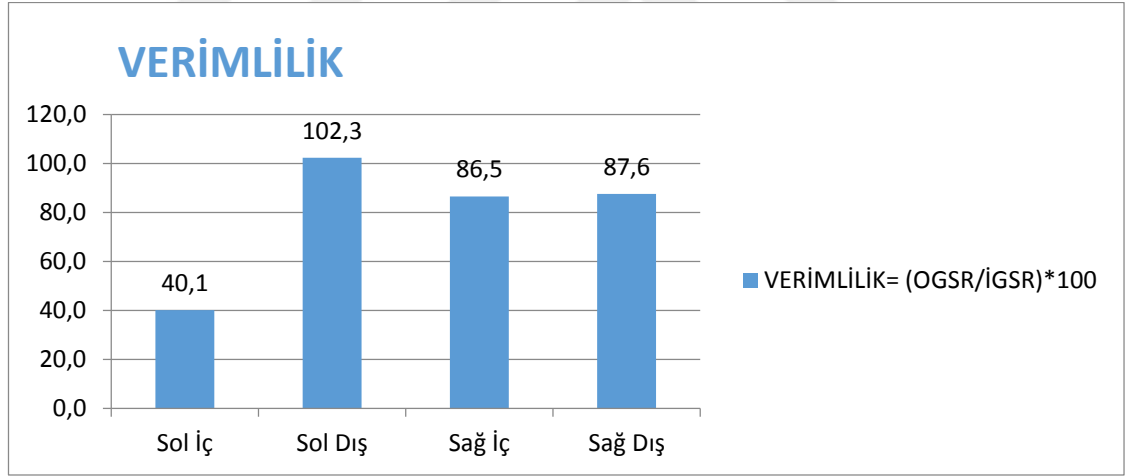
1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrasında alınan svaplardan, her 2 yöntem kullanılarak numune alındıktan sonra yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir. Geliştirdiğimiz yöntemde (ikinci çalışmada) derişim miktarlarının önemli bir kısmı LOQ değerinden küçük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle her iki yöntemin analiz sonuçları ile ilgili olarak yöntem verimliliği hesaplanamamıştır.

3 ve 5 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrasında alınan svaplardan, her 2 yöntem kullanılarak numune alındıktan sonra yapılan analizlerin sonuçları değerlendirilmiştir.

Söz konusu analiz sonuçlarına göre yöntem verimlilikleri ayrı ayrı hesaplanarak oluşturulan grafikler aşağıda sunulmuştur.



Grafik 4.3. 3 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için yöntem verimliliği



Grafik 4.4. 5 Adet fişek kullanılarak yapılan atışlar için yöntem verimliliği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Ateşli silahların yaygınlaşması, ateşli silah kullanılarak işlenen suçların artmasına sebep olmuştur. Atış artıkları; intihar, ateşli silahla öldürme ve yaralama, meskûn mahalde ateş etme gibi olaylarda fail ya da faillerinin belirlenmesinde delillerden sanığa ulaşmayı sağlayan önemli bir araçtır. Atış artıkları, kullanılan silahın cinsi ve yapısına göre değişmekle beraber, özellikle kovan atma boşluğundan ve namludan dışarıya çıkmaktadır. Atış artıklarına dayanılarak; atış yapan kişi ya da kişilerin bulunması için svap analizleri ve giysi, ayakkabı vb. üzerinde atış mesafesi analizleri (atış sonrasında delik / deliklerin etrafında oluşan fiziksel özellikler ve atış artıklarının dağılım yoğunluğuna göre renk testleri) Adli Laboratuvarlarda yapılabilmektedir. Atış artıkları denince yakın zamana kadar akla ilk olarak Baryum, Kurşun ve Antimondan oluşan İnorganik Atış Artıkları (IGSR) gelmekteydi. Uzun yıllar boyunca, kullanım alanlarının sınırlı oluşu (Antimon), maliyetinin az olması ve atış artıklarında belirleyici özelliği sebebiyle sıkça tercih edilmiştir. Adli Laboratuvarlarda ilk olarak atış artıklarının nicel analizleri, genellikle AAS cihazı kullanılarak (Antimon elemanı için) yapılmıştır.

Dünyamızda küresel ısınma ve çevre kirliliği giderek artmaktadır. Bu sebeple ağır metal içeren fişeklerin kullanımı ve imalatı azaltılmıştır. Çevreye asgari düzeyde zarar vermeleri, katı malzemelere daha fazla nüfuz etme potansiyeli ve insan vücudunun daha iyi durdurma etkisi göstermesi gibi unsurlar modern yapısı olan Kurşun, Baryum, Antimon içermemiş olan (Gadolinyum, Sintoks, Lead Free and Heavy metal free, Galyum vb. maddeleri içeren) yeni nesil fişek üretimlerinin artmasına neden olmuştur. Bu durum, suçluların bulunması ve suçların aydınlatılması için gelişmeleri takip edip kendilerini yenileyen Adli Laboratuvarlarda analiz metotlarının değiştirilmesi veya yeni analiz metotlarının araştırılmasına sebep olmuştur. Özellikle Antimon elementinin AAS cihazı kullanılarak nicel analizi yöntemi yerine, yeni nesil fişeklere ait inorganik elementlerin de saptanabildiği elektron mikroskobu kullanılmak suretiyle yapılan nitel analiz yöntemleri tercih edilmesine sebep olmuştur. Günümüzde yaygın olarak SEM/ SEM-EDX cihazları kullanılarak atış artıkları analizleri yapılmaktadır. Son zamanlarda yeni nesil fişeklerin artmasıyla beraber bazı atış artıklarının transferi, miktarıyla alakalı ayırt edilemezlik ve neticelerin ele alınmasında atış artıkları

kombinasyonlarıyla alakalı sıkıntılar ortaya çıkmıştır. Elektron mikroskobu kullanılarak yapılan analizlerin; süresi, hassasiyet ve analiz maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu durum, IGSR analiz neticelerinin olumsuz seyretmesi ve adaletin yerini bulmaması gibi önemli riskleri içermektedir.

Bu süreçte, ateşli silahlarla işlenmiş olan adli olayların çözümünde, atış artıkları ve atış mesafesi analizlerini kapsayacak şekilde yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Söz konusu durum OGSR analizlerini ön plana çıkarmıştır. IGSR analizinin aksine, OGSR'yi saptamak için uyumlaştırılan bir metodoloji için henüz standart bir uygulama tavsiye edilmemiştir. Yapılan tüm bu çalışmalar neticesinde yeni bir yaklaşım olarak IGSR analizi ile birlikte OGSR analizinin de yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur.

Çalışmamız iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde yaptığımız çalışmamızda, yapılan atış ya da atışlar sonrasında flaster bant ile alınan svap numunelerinde klasik yöntem kullanılarak, ET-AAS cihazı ile IGSR Sb elementinin nicel analizleri ppb seviyesindeki miktarlarda ve yüksek hassasiyette yapılmıştır. İkinci bölümde yaptığımız çalışmamızda ise, yapılan atış ya da atışlar sonrasında flaster bant ile alınan svap numunelerinden ilk olarak metanol kullanılarak OGSR için numune alınmıştır ve metanol uzaklaştırılmıştır. Daha sonra birinci bölümdeki yapılan çalışmadaki işlemler uygulanarak ET-AAS cihazı ile IGSR Sb elementinin nicel analizleri ppb seviyesindeki miktarlarda ve yüksek hassasiyette yapılmıştır. Adli Laboratuvarlarda atış artıkları miktarı 10 ppb ve üzeri sonuçlar için pozitif olarak kabul edilebilmektedir. Bu bilgiler ışığında her iki bölümdeki çalışmamızla ilgili genel bir değerlendirme yapıldığında;

- Boş flaster numunelerinde ve her atıştan önce atıcının ellerinden alınan kontrol svap numunelerinde atış artıklarına rastlanılmamış olup, kontaminasyonun olmadığı belirlenmiştir.
- Atış artıkları miktarının atışın yapıldığı ellerde daha fazla çıktığı bilinmektedir. Yapmış olduğumuz çalışmamızda; atış / atışlar sağ el kullanılarak yapılmıştır. Atış artıkları miktarının daha önceki yapılan çalışmalarla uyumlu olarak, atış / atışların yapıldığı sağ el iç ve sağ el dış svaplarında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

- Her atışın kendine özgü dinamikleri bulunmaktadır. Atış sayısı arttıkça, atış artıkları miktarının genellikle arttığı bilinmektedir. Yapmış olduğumuz her iki bölümdeki çalışmamızda da atış sayısı arttıkça, atış artıkları miktarının genellikle arttığı tespit edilmiştir.
- İkinci çalışmamızdaki yöntemde, birinci çalışmamızdan farklı olarak swap numunesinden öncelikle OGSR transfer etmek için metanol kullanılmaktadır. Metanol kullanılarak numune alınması nedeniyle hacimsel olarak %25 lik kayıp meydana gelmektedir. Bilindiği üzere, metallerin metanolde çözünürlüğü asidik ortamdaki çözünürlüğünden daha azdır. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde; hacimsel kayıp miktarı ile atış artıklarının ölçülen miktarları arasında orantısal bir ilişki tespit edilememiştir.

Birinci bölümde ve ikinci bölümde yapılan çalışmamızda, daha önce de belirtildiği üzere atışlar sağ el vasıtasıyla 1, 3 ve 5 adet fişek kullanılarak 3 kez tekrarlanabilirlik olacak şekilde yapılmıştır. Atış sonrasında alınan swap numunelerinin analizleri neticesinde tespit edilen Sb miktarlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanarak sonuçlar belirlenmiştir. Her iki çalışmanın analiz sonuçları karşılaştırıldığında;

- 1 adet fişek kullanılarak yapılan atış sonrasında analiz sonuçları değerlendirildiğinde; absorbans değerlerinin düşük miktarlarda ya da <LOQ olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle her iki çalışmanın karşılaştırılması yapılamamış olup, verimlik hesaplanamamıştır.
- 3 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonrasında analiz sonuçları değerlendirildiğinde; atış artıkları miktarlarında artış meydana geldiği tespit edilmiş olup, verimlilik değerlerinin, svabın alındığı ele göre değişiklik göstermekle beraber %35,6 ile %104,2 arasında olduğu belirlenmiştir.
- 5 adet fişek kullanılarak yapılan atışlar sonrasında analiz sonuçları değerlendirildiğinde; atış artıkları miktarlarında artış meydana geldiği tespit edilmiş olup, verimlilik değerlerinin svabın alındığı ele göre değişiklik göstermekle beraber %40,1 ile %102,3 arasında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 5 adet fişek kullanılarak ikinci bölümde yapılan çalışmaya ait sonuçlar; sol el iç, sol el dış, sağ el iç ve sağ el dış olarak, sırasıyla (Aritmetik ortalama $\pm$ standartma sapma) $5,23 \pm 3,34$, $4,20 \pm 0,62$,

8,68±2,64, 8,20±6,18 olarak hesaplanmıştır. Atışın yapıldığı sağ ele ait svapların analiz sonuçların her iki yöntemde de Adli Laboratuvarlarca pozitif olarak kabul edilen 10 ppb değerini geçebildiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; fişek çeşitlerinin, numune alma yöntemleri ve analiz çalışmalarının giderek arttığı GSR dünyasında, OGSR analiz sonuçları önemli rol oynayacaktır. Aynı zamanda Sb içeren fişeklerin piyasadan tamamen kaybolması ticari, kaçakçılık ve terör gibi sebeplerden dolayı uzun zaman alacağı bilinmektedir. Bu nedenle söz konusu dönüşüm süreci tamamlanana kadar hem yeni nesil fişeklerin hem de eski nesil olarak adlandırabileceğimiz ağır metal içeren fişeklerin birlikte ya da ayrı ayrı ateşli silah vasıtasıyla kullanılması sonucu işlenen suçların aydınlatılmasında GSR ve OGSR analizlerinin yapılmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır. OGSR analiz sonuçları birincil delil olarak kabul edilse bile, Sb içeren fişekler piyasadan tamamen kaybolup dönüşüm tamamlanıncaya kadar geliştirdiğimiz bu yöntemle IGSR Sb elementi delil özelliğini taşımaya devam edecektir. Yeni nesil fişeklerin kompozisyonu değiştirildiği için, IGSR analiziyle tespit edilememesi durumunda, OGSR analiziyle aynı svap numunesi kullanılarak ateşli silahla işlenen suçların aydınlatılmasının mümkün olabileceği bu çalışmada gösterilmiştir. Çalışmamız; atış artıklarını tespit etmek için yapılacak olan IGSR ve OGSR analizleri için, svap alma ve sıralı analiz gibi yeni yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Acar, O. (2001). Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers, *Talanta*, (55) 613-622.
- Abrego, Z., Grijalba, N., Unceta, N., Maguregui, M., Sanchez, A., Fernandez- Isla A, (2014). A novel method for the identification of inorganic and organic gunshot residue particles of lead-free ammunitions from the hands of shooters using scanning laser ablation-ICPMS and Raman micro-spectroscopy. *Analys*, 139(23), 6232-41.
- Akbaş, O. (1994). *Genel Bilgiler ve Kriminal Laboratuvar Kimya Bölümü Pratik Uygulamaları*, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Anonim-1. Varian/Terra Analiz, Temel Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Kullanıcı Eğitimi Kursu.
- Bell, S. ve Feeney W. (2019). Single shot, single sample, single instrument detection of IGSR and OGSR using LC/MS/MS. *Forensic Sci Int*, 299, 215–22.
- Benito, S., Abrego, Z., Sanchez, A., Unceta, N., Goicolea, M.A., Barrio, R.J. (2015). Characterization of organic gunshot residues in lead-free ammunition using a new sample collection device for liquid chromatographyquadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Sci Int*, 246, 79–85.
- Chang, K. H., YEW, C. H.,, Abdullah, A. F. L. (2015). Study of the Behaviors of Gunshot Residues from Spent Cartridges by Headspace Solid- Phase Microextraction–Gas Chromatographic Techniques. *Journal of forensic sciences*, 60(4), 869-877.
- Collins, P., ve ark. (2003). Glass-containing gunshot residue particles: a new type of highly characteristic particle, *Journal of forensic sciences*, (48)3, 538-553.
- Dalby, O., Butler, D., Birkett, J. W. (2010). Analysis of gunshot residue and associated materials, a review. *Journal of forensic sciences*, 55(4), 924-943.
- Di Maio, V.J.M. (1985). *Gunshot Wounds: Practical Aspects of Firearms, Ballistics and Forensic Techniques*, New York, Amsterdam, Oxford.
- Dobrowolski R., Adamczyk A., Otto M., (2010). Comparison of action of mixed permanent chemical modifiers for cadmium and lead determination in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 82, 1325–1331.
- Ercan, Ö. (2008). *Bakır II İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu- AAS Kombinasyonu İle Tayini*, Erciyes Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri

Erol, Ö. Ö. (2017). *Atış artıklarında iyon belirleme çalışması*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.

Fatfeh, A. (1976). *Medicolegal Investigation of Gunshot Wounds*, J.B. Lippincott Company, Philadelphia, Toronto.

Fidan, N. (2009). *Atış artıklarında ET-AAS ile antimon analizi ve gözlenen analitik problemler*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

Fojta'shek L. And Kmjec, T. (2005). Time periods of GSR particles deposition after discharge-final results, *Forensic Science International* 153, 132–135

Gandy L, Najjar K, Terry M, Bridge C. (2018). A novel protocol for the combined detection of organic, inorganic gunshot residue. *Forensic Chem*, (8), 1–10.

Goudsmits E, Blakey LS, Chana K, Sharples GP, Birkett JW. (2019). The analysis of organic and inorganic gunshot residue from a single sample. *Forensic Sci Int*, 299, 168–73.

http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Atomik%20Absorpsiyon%20Spektrofotometresi.pdf

https://tr.wikipedia.org/wiki/Edmond_Locard

https://tr.wikipedia.org/wiki/Habil_ve_Kabil

<http://www.wikiwand.com./> Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Ju'lia Polovkova' a, *, Miroslav Šimonc' b, Igor Szege'nyi b (2015). Study of gunshot residues from Sintox ammunition containing marking substances, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 5, 174-179

Kamalak, F. (2006). *Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu Ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum Ve Bakırın Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme Ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.

Kolusayın, Ö. (1982) *Ateşli Silahların Kafatasında Oluşturduğu Lezyonların Adli Tiptaki Yeri ve Önemi*, Doçentlik Tezi, İstanbul.

Koons, R.D. (1993). Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Antimony and Barium in Gunshot Residue Collection Svabs: A Collaborative Study. *Crime Laboratory Digest Department of Justice, Federal Bureau of Investigation*, 19-23.

Martiny, A., ve ark. (2008). SEM/EDS analysis and characterization of gunshot residues from Brazilian lead-free ammunition. *Forensic science international*, 177.

Meng, H. H., Caddy, B. (1997). Gunshot residue analysis—a review. *Journal of Forensic Science*, (42)4, 553-570.

Mocak, J., Bond, A.M., Mitchell, S. & Scollary, G. A. (1997). *Statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques*. *Chem.* 69, 297-328

Morales EB, Vazquez ALR. (2004). Simultaneous determination of inorganic and organic gunshot residues by capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 1061(2), 225–33.

Morelato M, Beavis A, Ogle A, Doble P, Kirkbride P, Roux C. (2012). Screening of gunshot residues using desorption electrospray ionisation-mass spectrometry (DESI-MS), *Forensic Sci Int*, 217(1–3), 101–6.

Newton, J.T. (1981). Rapid Determination of Antimony, Barium, and Lead in Gunshot Residue Via Atomic Absorption Spectrophotometry, *Journal of Forensic Sciences*, 26(2), 302-312.

Ommen, Z., Pierce, S. M. (2006). Lead- Free Primer Residues: A Qualitative Characterization of Winchester WinClean, Remington/UMC LeadLess, Federal BallistiClean and Speer Lawman CleanFire Handgun Ammunition, *Journal of forensic sciences*, 509-519.

OSAC (2017). ASTM, Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-ray Spectrometry, Pennsylvania, USA, ASTM International, 1-4.

Özdemir, A., Yavuz, M., Candemir, E., Göktepe, F. (2005). *Silah & Atış kitabı*. Ankara, S.16

Polovkova, J., Simonic, M. and Szege'nyi, I. (2014). Study of gunshot residues from Sintox ammunition containing marking substances, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 174-179

Rothery, E(1988). *Analytical Methods For Graphite Tube Atomizers*. Australia:Varian

Sarıbey, E. (2002). *Türkiye’ de üretilen ve seri numaraları ardışık olan silahlarda balistik izlerin karşılaştırılması*, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Disiplinlerarası Adli Tıp Anabilim Dalı, Fiziksel İncelemeler ve Kriminalistik Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Sarıbey, Y. A. 2008. *Ateşli silahlar ile yapılan atışlar sonrası hedef yüzeyler üzerinde oluşan atış artıklarının incelenmesi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara

Şener, H. (2018). *Organik Ateşli Silah Atış Artıklarının Ve Organik Patlayıcı Maddelerin Lc-Apcı-Ms/Ms İle Tayini*, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İstanbul.

Tarifa A, Almirall JR. (2015). Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS. *Sci Justice*, 55(3),168–75.

Taudte RV, Roux C, Blanes L, Horder M, Kirkbride KP, Beavis A. (2016). The development and comparison of collection techniques for inorganic and organic gunshot residues. *Anal Bioanal Chem*, 408(10), 2567–76.

Teke, G. (2015). *Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Yöntemiyle Kalay Analizinde Uygun Analiz Koşullarının Belirlenmesi*, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kırşehir.

Tokman, N. (2007). *Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Tong, Y., ve ark. 2001. Determination of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives in smokeless gunpowder using a tandem MS method. *Analyst*. 126(4): p. 480-484.

Türkdoğan, N. (2018). *Ateş Eden Kişi İle Yanında Duran Veya Silahla Temas Eden Kişiler Üzerindeki Atış Artıklarının Tespiti*, Atatürk Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

Üner, H. B. (1993). Ateşli Silah Artıkları, *Adli tıp Dergisi*, (9), (83-89).

Üner H.B. Çakır İ. (2007). *Adli Balistik*, Arıkan Basımevi, İstanbul.

Virginie Redouté Minzière M.Sc. vd. (2020). Combined Collection and Analysis of Inorganic and Organic Gunshot Residues. *J Forensic Sci, J.*, Vol. 65,1102-1112. doi: 10.1111/1556-4029.14314

Warlow, T. (2005). *Firearms, the Law and Forensic Ballistics*, Second Edition, International Forensic Science and Investigation, CRC Press.

Yüksel, B., Yiğitler, A. Ö., Bora, T., Bozkurt, A. & Çavuş, M. (2016). GFAAS Determination of Antimony, Barium, and Lead Levels in Gunshot Residue Swabs: An Application in Forensic Chemistry, *Atomic Spectroscopy*, Vol. 37(4), 164-168

Zeichner, A., Levin, N. (1997). More on uniqueness of GSR particles, *J Forensic Sci*. 42, 1027.

Zeichner A, Eldar B. (2004). A novel method for extraction and analysis of gunpowder residues on double-side adhesive coated stubs. *J Forensic Sci*, 49(6), 1194–206.

