T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ADLİ KİMYADA ATIŞ ARTIKLARININ SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE ANALİZİ

Gökhan TEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Temmuz - 2021

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Gökhan TEKİN tarafından yapılan "Adli Kimyada Atış Artıklarının Spektrofotometrik Yöntemle Analizi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Selim ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. Fırat AYDIN

Üye : Doç. Dr. Abdulselam ERTAŞ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 01/07/2021

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../… /2021

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ

Enstitü Müdür V.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde öncelikle fikir ve düşüncelerime değer verip, bana kendisiyle çalışma imkânı tanıyan, beni her konuda yönlendiren, engin bilgi ve birikimlerini esirgemeyip her zaman özveriyle yaklaşan Değerli Hocam, Danışmanım Sayın Prof. Dr. Fırat AYDIN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Lisansüstü eğitim sürecimin tamamında her türlü desteği veren Diyarbakır Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü Kimyasal İnceleme Şube Müdür Vekili Komiser Yardımcısı Cihat HİLAL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Diyarbakır Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü Kimyasal İnceleme Şube Müdürlüğünde görevli Kimyager Uzman Murat ERYILMAZ ve Balistik İnceleme Şube Müdürlüğünde görevli Hami SARIOĞLU' na teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı yakın mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın tamamında her türlü desteği veren anneme, babama ve kardeşime, tez çalışmalarımda göstermiş olduğu manevi destek için eşim Tülay'a teşekkürlerimi, çocuklarım Kayra Efehan, Başak ve Çağla'ya en içten sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR…….. I

İÇİNDEKİLER…….. II

ÖZET…….. IV

ABSTRACT……... V

ÇİZELGE LİSTESİ……..... VI

ŞEKİL LİSTESİ…….. VII

KISALTMA VE SİMGELER……..…….... IX

1. GİRİŞ…….. 1

2. KAYNAK ÖZETLERİ…….. 3

2.1. Ateşli Silahlar……..……..... 3

2.1.1. Kısa Namlulu Ateşli Silahlar (Tabancalar)……..……..... 4

2.1.1.1. Tek Atışlı Tabancalar……..……..... 4

2.1.1.2. Toplu Tabancalar ……..……....., 4

2.1.1.3. Otomatik Tabancalar……..……..... 5

2.1.1.4. Makineli Tabancalar……..……..... 6

2.1.1.5. Diğer Tabancalar……..……..... 6

2.1.2. Uzun Namlulu Ateşli Silahlar (Tüfekler) ……..... 7

2.1.2.1. Savaş Tüfekleri……..……..... 8

2.1.2.2. Av Tüfekleri……..……..... 8

2.2. Fişekler……..……..……..... 9

2.2.1. Tabanca Fişekleri……..……..……..... 9

2.2.1.1. Mermi Çekirdeği……..……..……..... 9

2.2.1.2. Barut……..……..……..... 10

2.2.1.3. Kovan……..……..……..……..... 10

2.2.1.4 Kapsül……..……..……..... 10

2.2.2. Av Tüfeği Fişekleri……..……..……..... 10

2.3. Atış Artıkları……..……..……..... 11

2.4. SEM/EDS Cihazı……..……..……..... 14

2.4.1. SEM/EDS Cihazı Parametreleri……..……..... 17

2.4.2. AZTEC Software Parametreleri……..……..... 18

2.5. GFAAS Cihazı……..……..... 18

2.5.1. Işık Kaynağı……..……..……..... 19

2.5.2. Atomlaştırıcı……..……..…….....20
2.5.3. Monokromatör……...……...…….....23
2.5.4. Dedektörler……...…….....23
2.5.5. GFAAS Cihazında Girişimler……...…….....23
2.5.5.1. Kimyasal Girişimler……...……...…….....24
2.5.5.2. İyonlaşma Girişimleri……...…….....24
2.5.5.3. Spektral Girişimler……...……...…….....24
2.5.5.4. Zemin Girişimi……...……...…….....25
2.5.6. Zemin Düzeltme Teknikleri……..…..…….....26
2.5.6.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi…….…….....26
2.5.6.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi……...…….....26
2.5.6.3. Smith – Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi……...….....26
2.5.6.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi……..……...…….....27
2.6. Validasyon……...…….....27
2.6.1. Çalışma Aralığı……...……...…….....27
2.6.2. Gözlenebilme (LOD) ve Tayin Sınrı (LOQ)…….....27
2.6.3. Doğrusal Ölçüm Aralığı……...…….....28
2.6.4. Tekrarlanabilirlik……..…...…….....28
2.6.5. Uyarlık……...……...……..…….....28
2.6.6. Doğruluk……...……...…….....28
2.7. GFAAS Cihazı İle Yapılan Bazı Çalışmalar…..…….29
2.8. SEM/EDS Cihazı İle Yapılan Bazı Çalışmalar……..29
3. MATERYAL VE METOT……...…….....31
3.1. Materyal……...……...……..…….....31
3.2. Metot……...……...……..…….....32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI…….……..……..…….....39
5. TARTIŞMA VE SONUÇ……...…….....53
6. KAYNAKLAR…….……..……..….....57
ÖZGEÇMİŞ …...……....61

ÖZET

ADLİ KİMYADA ATIŞ ARTIKLARININ SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLE ANALİZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKHAN TEKİN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2021

Bu çalışma, adli kimya uygulamalarından atış artıkları analizlerine yönelik olarak yapılmıştır. Verimli sonuçlar elde etme yöntemlerinden olan X Işını Enerji Dağılımlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDS) ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS) cihazları ile analiz sürecinin tamamı değerlendirilmiş, elde edilen verilerin mukayeseleri yapılarak olumlu sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Ateşli silahlar, atış artıkları, atış artıklarını inceleme yöntemlerinden SEM/EDS ve GFAAS cihazları ile analiz parametreleri üzerine verilen teorik bilgilerden sonra, öncelikle numune toplama işlemlerindeki kolaylık ve analize hazır hale getirilene kadarki geçen süreçte yapılan işlemler sıralanmıştır.

Analiz işlemi bitiminde hangi sonuçların daha sağlıklı olduğu ele alınmış, numunelerin özellikle tekrar analiz etmeye uygunluğu üzerinde durulmuştur.

SEM/EDS cihazı ile yapılan analizlerde tüm numuneler üzerinde atış artıklarının varlığı belirlenmiş, ancak aynı numuneler GFAAS cihazı ile analiz edildiğinde sonuçlar, atış artıkları varlığına işaret eden antimon derişimi olan 10 µg/L'lik eşik değerin altında kalmıştır. Elde ettiğimiz değerlerin atış artığı taneciklerinin büyüklük ve ağırlıklarıyla değişkenlik gösterebileceği unutulmamalıdır.

SEM/EDS cihazı ile analiz yöntemi her ne kadar maliyetli bir yöntem olsada numune toplamadaki kolaylık, analiz sürecine ekstra hiçbir işlem yapmadan geçiş ve analizlemede numune üzerindeki atış artıkları haricindeki başka elementleride tespit etme özelliği ile derişimi eşik değer altındaki tanecikleride belirleme durumlarından dolayı daha uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adli kimya, SEM/EDS, GFAAS, Atış artıkları, Taramalı Elektron Mikroskobu

ABSTRACT

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF GUN SHOT RESIDUES IN FORENSIC CHEMISTRY

MSc THESIS

GÖKHAN TEKİN

DICLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2021

This study was conducted for the analysis of residual shot from forensic chemistry applications. The entire analysis process was evaluated with Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS) and Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS) devices, which are among the methods of obtaining efficient results, and positive results were tried to be obtained by comparing the obtained data.

After the theoretical information given on the analysis parameters with SEM/EDS and GFAAS devices, among the methods of examining firearms, shot wastes, shooting residues, first of all, the convenience in the sample collection process and the processes carried out in the process until it is ready for analysis.

At the end of the analysis process, which results are more suitable were discussed, especially the suitability of samples for re-analysis was emphasized.

The presence of shot residues on all samples was determined in the analyzes performed with the SEM/EDS device, but when the same samples were analyzed with the GFAAS device, the results remained below the threshold value of 10 µg/L, which is the antimony concentration indicating the presence of shot residues. It should be noted that the values we obtained may vary with the size and weight of the shot residue particles.

Although the analysis method with the SEM/EDS device is a costly method, it has been evaluated to be more appropriate due to the convenience of sample collection, the ability to detect other elements other than the shot residues on the sample in analysis, and the conditions of determining the particles below the threshold value.

Keywords: Forensic chemistry, SEM/EDS, GFAAS, Gun shot residues, Scanning Electron Microscope

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 2.1.	SEM/EDS cihazı analiz parametrelerinin açıklamaları	17
Çizelge 2.2.	AZTEC software parametrelerinin açıklamaları	18
Çizelge 3.1.	SEM/EDS cihazı ve AZTEC yazılımındaki optimum analiz parametreleri	34
Çizelge 3.2.	GFAAS cihazının antimon tespitine yönelik optimum fırın programı	37
Çizelge 4.1.	Numunelerdeki karakteristik, uyumlu ve ilişkili atış artıklarını içeren tanecik sayısı	39
Çizelge 4.2.	GFAAS cihazında kalibrasyon grafiği için yapılan analiz sonuçları	47
Çizelge 4.3.	2. numunenin GFAAS cihazı ile yapılan 10 tekrarlı analiz sonuçları	48
Çizelge 4.4	GFAAS cihazı ile yapılan bazı analizlerin sonuçları ile yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen veriler	49
Çizelge 4.5.	10 µg/L derişimli Antimon çözeltisinin 10 defa GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları	49
Çizelge 4.6.	100 µg/L derişimli Antimon çözeltisinin 10 defa GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları	50
Çizelge 4.7.	Numunelerin GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları	51
Çizelge 4.8.	Sb ve Pb elementlerinin belli oranlardaki karışımlarının GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları	52
Çizelge 4.9.	Sb ve Ba elementlerinin belli oranlardaki karışımlarının GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları	52

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.	Namlu içerisindeki yiv ve setlerin görünümü	3
Şekil 2.2.	Düşük tetik pozisyonlu tek atış kapsül tabancası (underhammer)	4
Şekil 2.3.	Sarsılmaz SR-38 toplu tabanca görüntüsü	5
Şekil 2.4.	Canik TP9-SFx tabanca görüntüsü	6
Şekil 2.5.	Heckler & Koch MP5 hafif makineli tabanca görüntüsü	6
Şekil 2.6.	COLT Defender Cal. 4,5mm. havalı tabanca görüntüsü	7
Şekil 2.7.	İşaret fişeği tabanca görüntüsü	7
Şekil 2.8.	Umarex gaz tabancası Walther Ppq M2 Gbb görüntüsü	7
Şekil 2.9.	Milli Piyade Tüfeği (MPT-76) görüntüsü	8
Şekil 2.10.	Üzümlü 12 kalibre ahşap avcı tüfeği görüntüsü	9
Şekil 2.11.	Tabanca ve bazı uzun namulu silahlarda kullanılan fişeğin bölümleri	9
Şekil 2.12.	Av tüfeği fişeğinin bölümleri	11
Şekil 2.13.	Tabanca ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları	11
Şekil 2.14.	Yivsiz av tüfeği ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları	12
Şekil 2.15.	Atış artıklarının genellikle ellerde bulaştığı bölgeler	13
Şekil 2.16.	Tipik bir atış artığı taneciğinin SEM/EDS cihazındaki görüntüsü ve spektrumu	13
Şekil 2.17.	SEM/EDS cihazının ana bölümlerinin görüntüsü	14
Şekil 2.18.	SEM/EDS cihazının şematik görüntüsü	15
Şekil 2.19.	Elektron demeti ile numune etkileşimi	17
Şekil 2.20.	GFAAS cihazının görüntüsü	18
Şekil 2.21.	Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü	19
Şekil 2.22.	Oyuk katot lambasının şematik görünüşü	20
Şekil 2.23.	Grafit tüp görüntüsü	21
Şekil 2.24.	Grafit tüp kesiti	22
Şekil 2.25.	GFAAS'de görünen zemin girişimi örneği	25

Şekil 3.1.	Çift tarafı yapışkanlı 12 mm çapında karbon disk ve 0,5 inç alüminyum stubdan oluşan kit görüntüsü	35
Şekil 3.2.	Stub kitiyle numune toplama işlemi görüntüsü	35
Şekil 3.3.	SEM/EDS cihazının numune hücresi (solda) ve numune tutucu kısmı (sağda) görüntüsü	36
Şekil 3.4.	GFAAS cihazının otomatik örnekleyici kısmı görüntüsü	37
Şekil 3.5.	GFAAS cihazının fırın kısmı görüntüsü	38
Şekil 4.1.	1. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	40
Şekil 4.2.	4. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	40
Şekil 4.3.	5. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	41
Şekil 4.4.	6. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	41
Şekil 4.5.	7. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	42
Şekil 4.6.	8. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	42
Şekil 4.7.	9. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	43
Şekil 4.8.	10. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	43
Şekil 4.9.	11. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	44
Şekil 4.10.	12. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	44
Şekil 4.11.	13. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	45
Şekil 4.12.	14. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	45
Şekil 4.13.	15. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	46
Şekil 4.14.	16. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum	46

KISALTMA VE SİMGELER

Sb	: Antimon
Pb	: Kurşun
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
Se	: Selenyum
Cs	: Sezyum
Cd	: Kadmiyum
As	: Arsenik
Al	: Alüminyum
V	: Vanadyum
D_2	: Döteryum
Co-Au-Rh	: Kobalt-Altın-Rodyum
HNO_3	: Nitrik asit
EDTA	: Etilendiamin Tetraasetikasit
APDC	: Amonyum Pirolidinditiyokarbamat
UV	: Ultraviyole
SRM	: Standart Referans Madde
STR	: Sterling
CDX	: Codex
OZK	: Özkursan
YVX	: Yavex
MKE	: Makine ve Kimya Endüstrisi
%RSD	: Relative Standard Deviation
LOD	: Limit of Detection
LOQ	: Limit of Quantification
EHT	: Electron High Tension
OKL	: Oyuk Katot Lambası
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
SEM/EDS	: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

1. GİRİŞ

Silah genel anlamıyla, canlıları öldürebilen, yaralayabilen, etkisiz bırakabilen, cansızları parçalayıp tahrip eden aletlerin bütünü olarak tanımlanmaktadır.

Tarihsel süreç ele alındığında kullanılan ilk silahların taş ve sopa olduğu bilinmektedir. İnsanoğlu silahları en baştan beri saldırı ve savunma amacıyla kullanmaktadır.

Eski çağlardan bugüne kadar çok büyük değişim gösteren silahların günümüzde en yaygın şekilde kullanılanı ateşli silahlar grubundan tabanca ve tüfektir. Özellikle ülkemizde tabanca ve tüfek kullanımı oldukça yüksek seviyelerdedir. Son 50 yıllık süreç incelendiğinde gerek sanayi ve teknoloji alanındaki gelişmeler, gerekse insanların suç işleme eğilimi, bu eğilimde kullandıkları araçlara olan ihtiyaçları sebebiyle ateşli silah talebi ve kullanımı hızla artmıştır. Bu talep ve kullanım birçok adli olayı da beraberinde getirmektedir. Bu olaylardan intihar, cinayet, yaralama, gasp, darp ve yağma gibi bir dizi yasadışı eylem başı çekmektedir.

Ateşli silahlarla meydana gelen adli olayların aydınlatılmasına yönelik elde edilen bulgular üzerinde en çok atış artığı analizi yapılmaktadır. Atış artıkları analizlerinde birçok yöntem ve cihaz kullanılmakta olup, bu analizleri Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlükleri, Jandarma Kriminal Laboratuvarları ve Adli Tıp Kurumu Başkanlığı bünyesindeki Laboratuvarlar tarafından yapılmaktadır. Bu laboratuvarlarda hem Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS), hemde X-Işını Enerji Dağılımlı Taramalı Elektron Mikroskop (SEM/EDS) cihazlarıyla analizler yapılmaktadır. Bu cihazlarla yapılan analizlerde özellikle antimon (Sb) varlığı ve derişimi değerlendirilmektedir. Çünkü atış artıkları içerisindeki antimon, diğer atış artığı elementlerine göre doğada hem daha az bulunmakta, hemde çilingir, elektrikçi ve kaynakçı gibi bazı meslek grupları hariç hayat akışı içerisinde çok fazla yeri olmayan bir elementtir.

Ateşli silahlarda kullanılan fişeklerde birçok marka, ebat ve tipleri bulunmaktadır. Bu farklılıklar kimi adli olayların aydınlatılmasında etkin rol oynayabilmektedir. Çok önemli gibi görünmeyen bu farklılıklar karakteristik özellikler

sergileyebilmekte ve bazı durumlarda bu ince ayrıntılar olayların çözümüne yönelik çok büyük katkı sunabilmektedir.

Değişen ve gelişen dünyada meydana gelen her adli olay daha öncekilere göre daha karmaşık olabilmektedir. Bu gibi durumlarda sonuca en doğru ve en kısa sürede ulaşabilmek adına hem sanayinin, hem teknolojinin, hem de tecrübenin çok büyük önemi vardır. Detayları kaçırmamak ve daha hassas çalışmalarla daha net bilgiler elde edebilmek adına her alanda bir dizi çalışmalar yapılmaktadır. Ateşli silahlar ve atış artıkları bu çalışmaların büyük bir kısmını oluşturmakta olup, bu alanda çok çeşitli incelemeler yapılmaktadır.

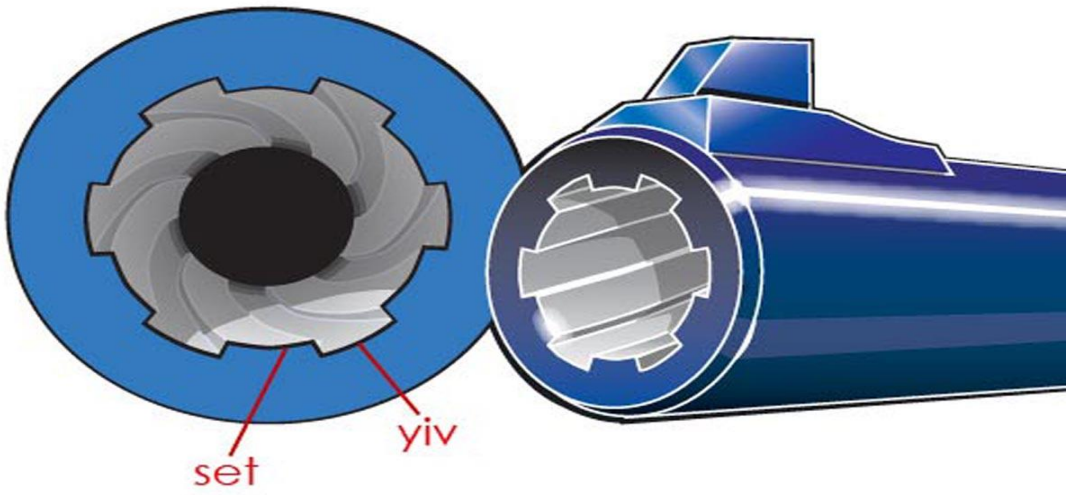
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Ateşli Silahlar

Bu kapsama ateşlemeyle oluşan basınç etkisiyle mermi atan tüm silahlar girmektedir. Tek kişinin taşıyabildiği silahlar olarak akla gelse de, her çeşit ve ebattaki silahlar bu konu içerisinde yer almaktadır (URL-1).

Bu tür silahlar sınıflandırılırken namlu uzunlukları, yivli ve setli olup olmadıkları, çapları, işleyiş sistemleri ve kullanım şekilleri dikkate alınır.

Bir silahın en önemli parçalarından biri namludur. Hedefe gönderilen mermi çekirdeğinin hızına, dönüşüne ve yönüne etki eden içi boş metal bir borudur. Av tüfeklerinin bir kısmı haricinde bütün tabancalar ve tüfeklerin namluları içerisinde yiv ve set vardır. Namlu içerisinde yer alan helezon şeklindeki girintilere yiv, çıkıntılar ise set denilmektedir. Mermi çekirdeğinin namlu içerisinden dönerek çıkmasını sağlayan yiv ve setler, atış yapılan mesafenin uzamasını, ateş edilen yere ilk önce mermi çekirdeğinin ucunun çarpmasını ve hedefe hasar verme oranının artmasını sağlar. Namlu içerisindeki iki set arasındaki uzaklık çap olarak tanımlanmaktadır. Çapın isimlendirilmesi “metrik sistem” (7.65 mm. gibi) veya “Anglo-Sakson sistemi”ne göre (38 kalibre gibi) yapılır (Çetin ve Yorulmaz 1999 , Cin 2006 , Coşkunsu 2015).



Şekil 2.1. Namlu içerisindeki yiv ve setlerin görünümü (URL-2)

Ateşli silahları ağır ve hafif olarak 2 ana gruba ayırabiliriz.

Ağır ateşli silahlar, birden fazla kişiyle veya çeşitli araçlar yardımıyla kullanılan ağır ve tahribatı fazla olan uzun mesafelere atış yapabilen silahlar olup, bunlara uçaksavarlar, havanlar, toplar ve roketler gibi silahları örnek olarak gösterebiliriz.

Hafif ateşli silahlar ise, bir kişinin kullanabildiği, tahribatı daha düşük olan ateşli silahlar olup, kısa ve uzun namlulu 2 türü bulunmaktadır. (Özdemir ve ark. 2005).

2.1.1. Kısa Namlulu Ateşli Silahlar (Tabancalar)

Tabanca, tüm boyu 50cm'yi, namlu boyu fişek yatağı haricinde 30 cm'yi aşmayan, barut gibi patlayıcı ve itici güç ile mermi çekirdeği, saçma, gaz veya diğer materyalleri atabilen ateşli silahlara denir (Özdemir ve ark. 2005).

2.1.1.1. Tek Atışlı Tabancalar

Bu tabancalar atışın yapılmadan önce elle ya ağız kısmından doldurulan veya bir mermi atacak biçimde üretilmiş eski tip tabancalardır (Özdemir ve ark. 2005).



Şekil 2.2. Düşük tetik pozisyonlu tek atış kapsül tabancası (underhammer) (URL-3)

2.1.1.2. Toplu Tabancalar

Bu tür silahlar top kısmının yan tarafa açılanı, top kısmından dolanı ve namlunun üst kısımdan kırılanı gibi çeşitleri bulunan tabancalardır. Top kısmı dediğimiz silindir şekilli bölümde 5, 6, 7 ya da daha çok fişek alabilecek yuvalar bulunmaktadır (Özdemir ve ark. 2005).

Bu türdeki tabancaların tek ve çift hareketli olanları mevcuttur. Tek hareketli olanlarda ateş etmeden önce horoz elle geri çekilmelidir. Bu hareket top kısmının dönerek merminin namluyla aynı istikamete gelmesini sağlamaktadır. Çift hareketli olanlarda ise doğrudan tetik kullanıldığında horoz kendiliğinden kurularak, silindir dönmekte ve horozun düşmesiyle ateşleme işlemi gerçekleşmiş olmaktadır. (Soysal ve ark. 1999).



Şekil 2.3. Sarsılmaz SR-38 toplu tabanca görüntüsü (URL-4)

2.1.1.3. Otomatik Tabancalar

Bu silahlar, ilk doldurma işlemini kullanıcının yaptığı, tetiğin çekilmesiyle ateşlemenin gerçekleştiği, ani şekilde geri tepmesi bulunan, kendiliğinden fişek yatağına fişeği süren, kovanın dışarıya atılmasını sağlayan, ve ayrıca bu işlemleri otomatik olarak tekrarlayan tabancalardır.

İlk doldurma işlemini kullanıcı yaptıktan sonra tetiğin her çekilişinde tek atış yapan ve ikinci atış için hazır olan tabancalar yarı otomatik tabancalar olup, her ateşleme için tetik tekrar tekrar çekilmelidir.

İlk doldurma işlemini kullanıcı yaptıktan sonra tetiği bir kez çekip tetiği bırakmadan şarjördeki fişekler bitinceye dek ateş eden tabancalar tam otomatik tabancalardır. Bu tür tabancalar kullanıcının tetiği çekip bırakması kaydıyla tek tek atış yapmasına da imkan tanımaktadır (Özdemir ve ark. 2005).



Şekil 2.4. Canik TP9-SFx tabanca görüntüsü (URL-5)

2.1.1.4. Makineli Tabancalar

Atışları yarı otomatik ve tam otomatik şekilde yapabilen, şarjörlerinin kapasitesi başka tabancalara göre daha fazla olan tabancalardır (Özdemir ve ark. 2005).



Şekil 2.5. Heckler & Koch MP5 hafif makineli tabanca görüntüsü (URL-6)

2.1.1.5. Diğer Tabancalar

Bu gruptaki tabancalara havalı tabancalar, işaret tabancaları ve gaz tabancalarını örnek verebiliriz.

Havalı tabancalar spor ve eğitim, işaret tabancaları haberleşme ve aydınlatma, gaz tabancaları ise karşıdakini vazgeçirmek ve gazla tesirsiz hale getirmekte kullanılmaktadır (Özdemir ve ark. 2005).



Şekil 2.6. COLT Defender Cal. 4,5mm. havalı tabanca görüntüsü (URL-7)



Şekil 2.7. İşaret fişeği tabanca görüntüsü (URL-8)



Şekil 2.8. Umarex gaz tabancası Walther Ppq M2 Gbb görüntüsü (URL-9)

2.1.2. Uzun Namlulu Ateşli Silahlar (Tüfekler)

Tüfek, genelde omuzun destek olarak kullanılmasıyla atış yapılan, mekanizması, kundağı, dipçiği ve namlusu bulunan hafif ateşli silahlardır (Özdemir ve ark. 2005).

2.1.2.1. Savaş Tüfekleri

Bu tür tüfeklerin namlularında yiv ve set bulunmakta olup, menzilleri uzundur ve yüksek delici güce sahiptirler. İlk başlarda ağız kısmından doldurmalı ve tek atışlı olarak üretilmişlerdir. Zamanımızda ise otomatik ve makineli tüfek olarak değişik çap ve markalarda üretilmekte ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Özdemir ve ark. 2005).



Şekil 2.9. Milli Piyade Tüfeği (MPT-76) görüntüsü (URL-10)

2.1.2.2. Av Tüfekleri

Av tüfeklerinin genellikle birbirine bitişik vaziyette iki namlusu bulunmaktadır. Çok az bir kısmında tek namlu yer almaktadır. İlk başlarda ağız kısmından doldurmalı av tüfekleri kullanılıyorken ilerleyen süreçte kuyruk kısmından doldurulma av tüfekleri üretilmeye başlanmıştır.

Günümüzde ise son derece modern ve fişek kapasiteleri yüksek olan çeşitli tiplerde av tüfekleri üretilmektedir (Özdemir ve ark. 2005).



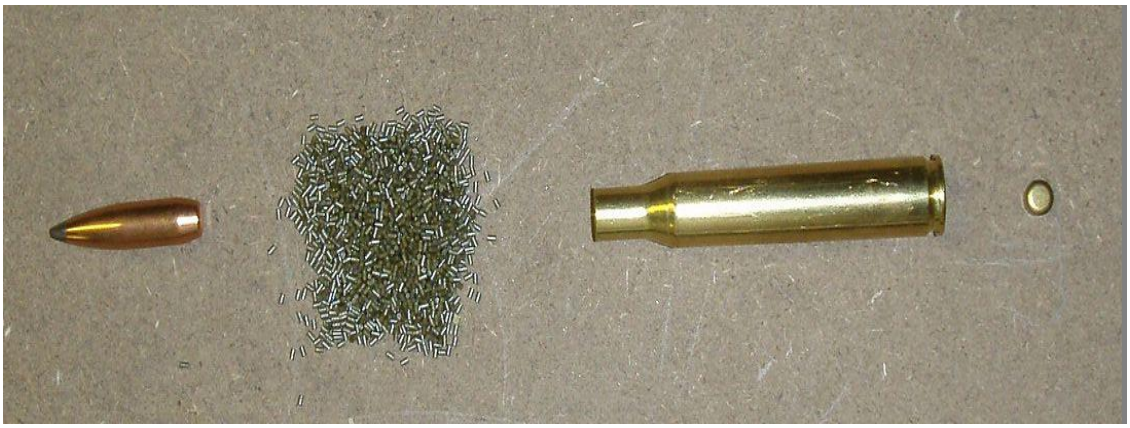
Şekil 2.10. Üzümlü 12 kalibre ahşap avcı tüfeği görüntüsü (URL-11)

2.2. Fişekler

Fişek, ateşli silahlarda canlı ve cansız hedefleri tahrip etmek için kullanılan, çekirdeği, barutu, kapsülü ve kovanı bulunan bir aksamlar bütünüdür (Özdemir ve ark. 2005).

2.2.1. Tabanca Fişekleri

Tabanca fişekleri çekirdek, sevk barutu, kovan ve kapsül olmak üzere 4 bölümden oluşur.



Şekil 2.11. Tabanca ve bazı uzun namlulu silahlarda kullanılan fişeğin bölümleri (URL-12)

2.2.1.1. Mermi Çekirdeği

Ateş edilmesiyle kovan kısmından ayrılarak, namluyu terkettikten sonra hedefte tahribata yol açan, genelde kurşun içerikli bir parçadır.

Çekirdekler gömlekli ve gömleksiz olmak üzere 2 şekilde yapılırlar. Sadece kurşundan (Pb) oluşan gömleksiz çekirdekler namluyu çabuk kirlettiği için pek kullanılmamakta olup, bunun yerine kurşun kütlenin dışının daha sert yapıdaki Bakır/Çinko, Bakır/Nikel veya Bakır içeren çelik alaşımları ile kaplanması ile üretilen gömlekli çekirdekler tercih edilmektedir (Özdemir ve ark. 2005).

2.2.1.2. Barut

Karabarut, %15 kömür, %10 sülfür, %75 potasyum nitrat yapısına sahip olup, günümüzde nadiren kullanılmaktadır. Güncel olarak kullanılan dumansız barut ise nitroselüloz içeren tek bazlı ve nitroselüloz/nitrogliserin içeren çift bazlı olmak üzere iki türde kullanılmaktadır (URL-13).

2.2.1.3. Kovan

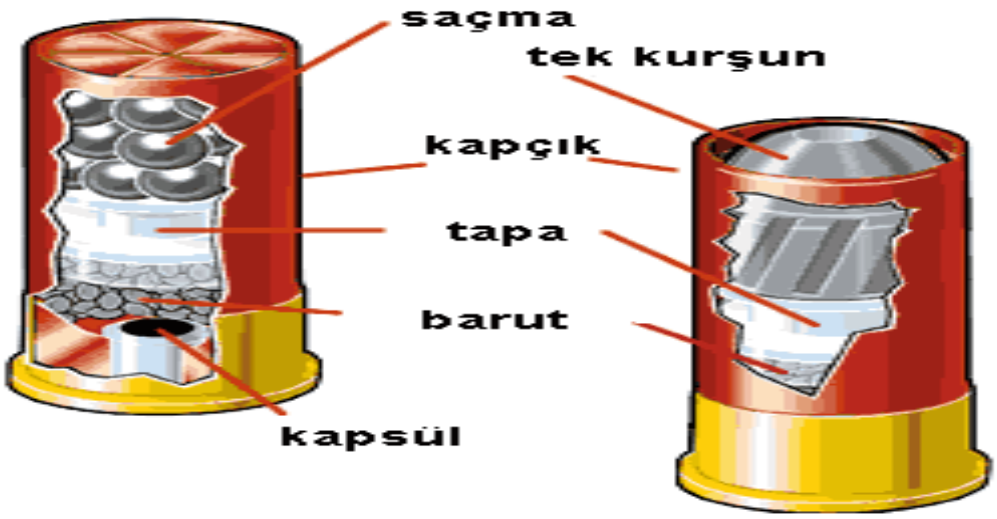
Fişeğin ana gövdesi olup, barut ile kapsülü dış etkilerden koruyan parçadır. Genellikle %70 bakır ve %30 çinko alaşımı ile üretilirler (Söylemez 1977, Forest ve ark. 1983, Açıkel 2020).

2.2.1.4. Kapsül

İçerisinde, başlatıcı, yükseltgen ve yakıt olarak görev yapan Kurşun Stifnat, Baryum Nitrat ve Antimon Sülfür gibi darbeye hassas patlayıcı maddeler bulunmakta olup, ateşleme iğnesinden aldığı darbeyle ilk kıvılcımı oluşturarak barutu tutuşturur ve ortaya çıkan sıcak gaz basıncıyla birlikte mermi çekirdeğinin ileriye doğru itilerek namlu ağzından büyük bir hızla hedefe doğru fırlatılmasını sağlamış olur (Akman 2012, Coşkunsu 2015).

2.2.2. Av Tüfeği Fişekleri

Genel olarak yivsiz av tüfeklerinde kullanılan bu fişeklerin yapısında yine kapsül ve barut bulunurken, tabanca mermilerinde yer alan çekirdek yerine tek parça halinde iri bir kurşun bilye veya küçük çaplarda birçok kurşun bilye bulunmaktadır.



Şekil 2.12. Av tüfeği fişeğinin bölümleri (URL-14)

2.3. Atış Artıkları

Atış artıkları, bir ateşli silah ateşlendiğinde reaksiyona giren kapsül ve sevk barutu bileşenleri ile fişek ve ateşli silahın metalik bileşenlerinden oluşan gaz ve katı maddelerin hızla soğuması sonucu meydana gelen partiküllerdir (Akman 2012, Coşkunsu 2015).



Şekil 2.13. Tabanca ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları (URL-15)



Şekil 2.14. Yivsiz av tüfeği ateşlendikten sonra açığa çıkan atış artıkları (URL-16)

Ateşli silah ateşlendiğinde oluşan gazların büyük bir kısmı küresel şekilde yoğunlaşmasına karşın bir kısmı katı artıklar ile etkileşim gösterdiklerinden karmaşık ve kümelenmiş biçimleri oluşturabilirler. Bazı artıklar çok az veya hiçbir fiziksel-kimyasal değişikliğe uğramadan oluşmasına rağmen, atış artıklarının çoğu çok yüksek sıcaklık ve basınç etkisine maruz kaldıklarından özel morfolojiye sahiptir.

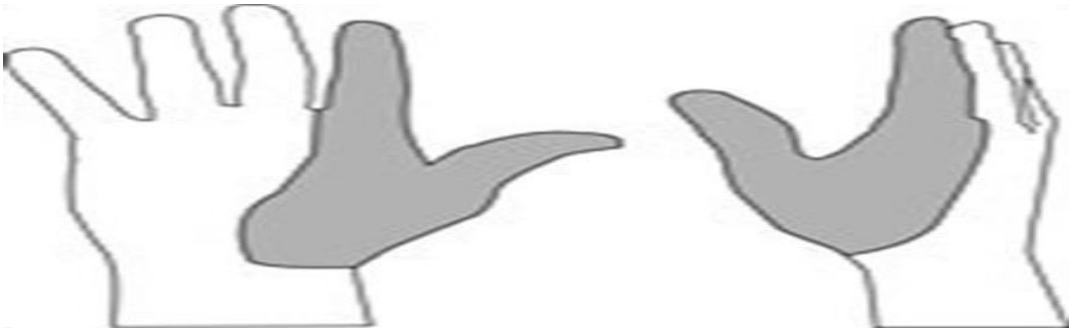
Kapsülün yüksek sıcaklıkta yanması sonrasında buharlaşarak hızla soğuması sonucu oluşan atış artığı partikülleri üç kategoride tanımlanır.

- Büyüklükleri 1-10 mikrometre arasında değişen düzgün kürecikler,

- Küçük ve büyük partiküllerin birleşmesiyle oluşan düzensiz partiküller,

- Baryum (Ba) ve Antimondan (Sb) oluşan çekirdeği çevreleyen bir kurşun (Pb) tabakasının oluşturduğu partiküller.

Atış artıklarının büyük bir kısmı namlu ağzından hedefe doğru atılmak suretiyle, az orandaki kısmı ise silahın mekanizma yapısına bağlı olarak mekanizma hareketi esnasında, silah üzerindeki mevcut aralıklardan ve kovan atma boşluğundan silahın çevresine saçılabilmektedir. Genellikle de silahı tutan el veya ellerin üstüne, yüze, saçlara bulaşır.



Şekil 2.15. Atış artıklarının genellikle ellerde bulaştığı bölgeler (Coşkunsu 2015)

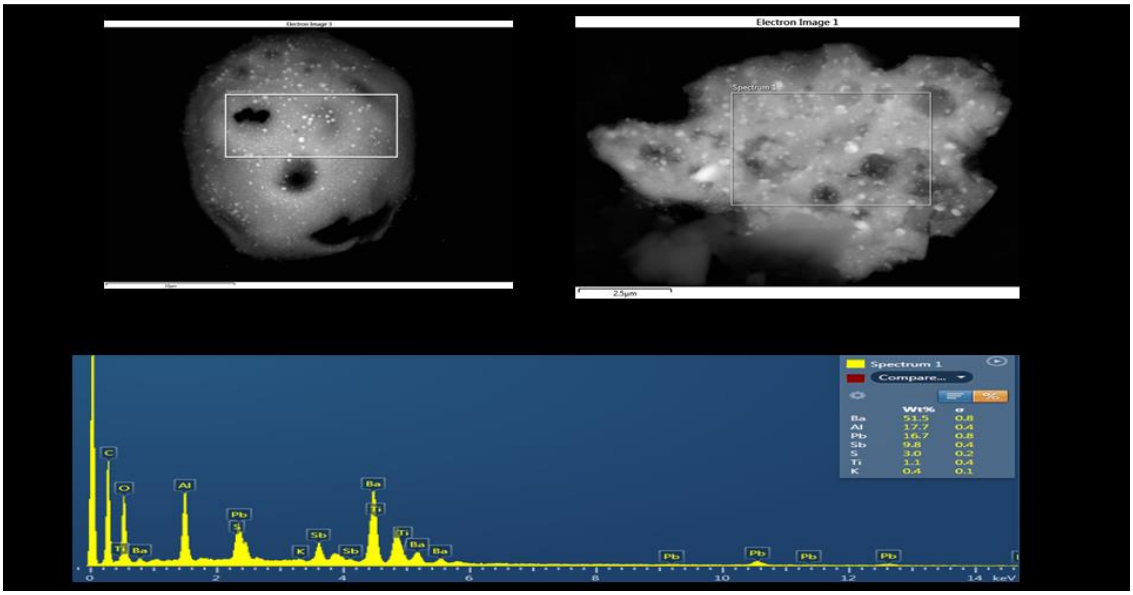
Bu partiküller kimyasal anlamda yanma (patlama) sonrasında Kurşun (Pb), Antimon (Sb) ve Baryum (Ba) elementlerinin kombinasyonlarını oluşturmaktadır. Kombinasyon içinde, atış artıklarını oluşturan bu birincil elementler dışında farklı kaynaklardan gelebilecek başka elementler de bulunabilir. Bunlar;

Kovandan Bakır, Çinko ve Nikel

Gömleksiz mermi çekirdeğinden Kalay ve Bakır,

Gömlekli mermi çekirdeğinden Bakır, Nikel, Çinko ve Krom,

Kara baruttan Kükürt ve Potasyum. (Meng ve Caddy 1997, Coşkunsu 2015).



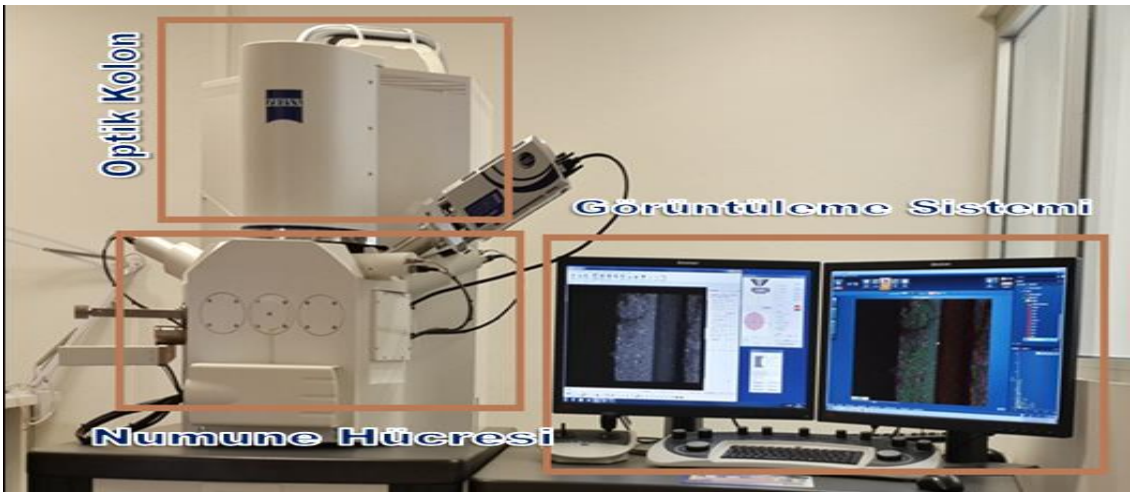
Şekil 2.16. Tipik bir atış artığı taneciğinin SEM/EDS cihazındaki görüntüsü ve spekturumu

Ayrıca daha önceden ateş edilmiş silahta kalan atış artıkları bir sonraki atış esnasında açığa çıkabilir ve buna hafıza etkisi (memory effect) denir (Akman 2012, Coşkunsu 2015).

Atış artıklarının oluşumuna ve çevreye yayılmasına etki eden unsurlardan biri de kullanılan silahın yapısıdır. Buna göre silahın uzun veya kısa namlulu olması, yarı-otomatik veya toplu tabanca olması, kovan atma boşluğunun sağda veya solda olması gibi unsurlar analizlerden elde edilecek sonuçları değiştirmektedir.

Atış artıklarının tespit edilmesinde GFAAS cihazı özellikle numune sayısı fazla olan ülkelerde kullanılmakta ise de, çoğu ülke SEM/EDS cihazı ile inceleme yöntemini tercih etmektedir.

2.4. SEM/EDS Cihazı



Şekil 2.17. SEM/EDS cihazının ana bölümlerinin görüntüsü

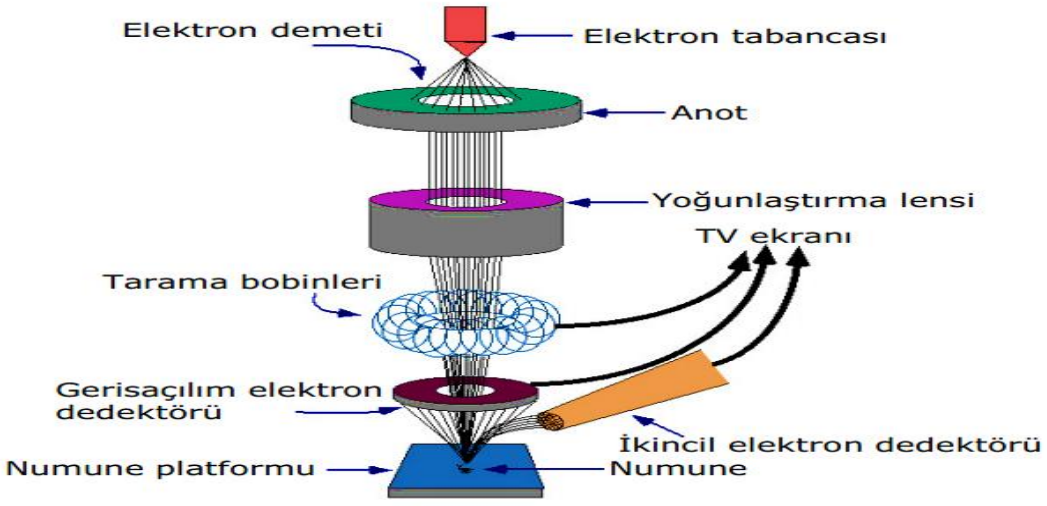
SEM'de, numune yüzeyinde raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle tarama yapılır. Raster, bir katot ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup, bu sistemde bir elektron demetiyle önce yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, sonra demet başlangıç durumuna döner ve son olarak aşağı doğru (y yönünde) belirlenen bir miktar kadar kaydırma yapılır. Bu işlemler numunedeki yüzey alanı tamamen taranıp bitene dek tekrarlanarak devam eder. Bu tarama işlemi yapılırken yüzey üzerinde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır (Skoog ve ark. 1998).

Elektronların kullanılmasıyla numune yüzeyinden yüksek çözünürlükte görüntü elde etmeyi sağlayan bir sistem olan Taramalı Elektron Mikroskobu, numune yüzeyindeki 3 boyutlu görüntülerin alınmasında kullanılır.

Tüm mikroskopların önemli bir unsuru büyütme derecesiyle görüntüdeki netliktir. Bir optik mikroskopta ışık dalgalarının odaklanması için lensler kullanılmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu'nda ise görüntü oluşumunu sağlayan elektron demetinin odaklanmasında elektromıknatısların kullanıldığı görülmektedir. Söz konusu elektromıknatıslar kullanıcıya daha fazla büyütme derecesinde çalışma imkanı sağlamaktadır. Ayrıca elektron demetiyle daha net bir görüntü elde edilir (Chamot 1958).

SEM'e bir X-ışını spektrometresinin ilavesiyle, karakteristik X-ışınlarıyla bir görüntü elde edilebilir ve istenildiği takdirde bir noktanın elementel analizi yapılabilir (Skoog ve ark. 1998).

SEM'in optik kolon kısmında; elektron demeti sağlayıcısı diyebileceğimiz elektron tabancası, elektronların numune üzerinde doğru hızlanmasını sağlayan yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, demetin toplanması ve yönlendirilmesinde kullanılan condenser ve objektif mercekleri, demetin çap sınırlamasında kullanılan apertürler, numunenin yüzey taraması için demetin uygun şekilde saptırılmasını sağlayan tarama bobinleri mevcuttur. Optik kolon alt kısımdan numune ocağına açılmaktadır. Bu bölümde üç boyutta hareket edebilen numune kızağı, demet-numune etkileşimiyle oluşan farklı sinyallere duyarlı algılayıcılar bulunmaktadır. Mikroskobun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarken, algılayıcılardan gelmekte olan sinyallerin işlenerek numunenin farklı özelliklerini yansıtan görüntüleri oluşturmktadır.



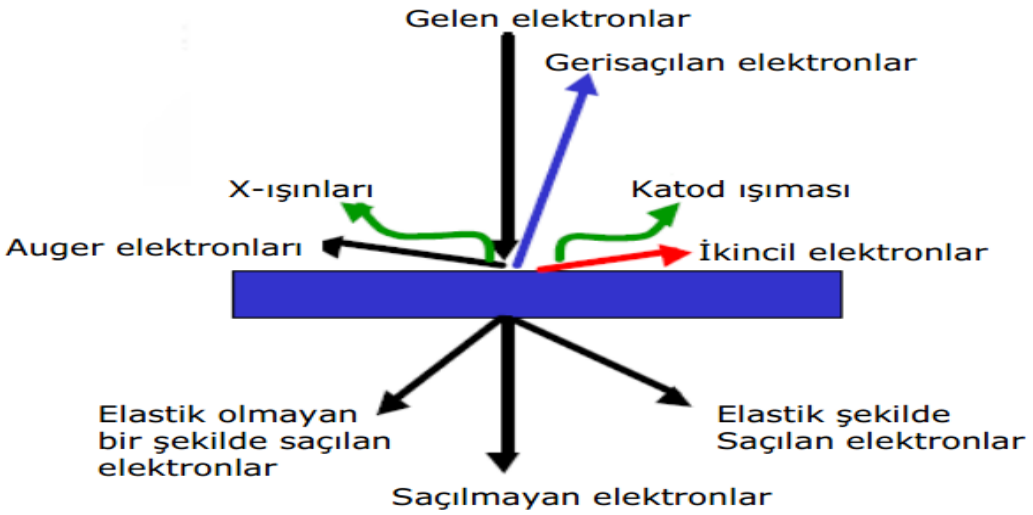
Şekil 2.18. SEM/EDS cihazının şematik görüntüsü (Özkan ve Yörücü 1986)

Elektronlar, numunenin yüzeyi veya numunenin yüzey kısmına yakın yerdeki atomlar ile etkileşerek numune yüzeyinin topografisi, kompozisyonu ve diğer özellikleri hakkında bilgiler içeren sinyaller üretir. Taramalı Elektron Mikroskobu'nca üretilen sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x-ışınlarını, numune akımını ve geçen elektronları içerir.

Demetle gelen elektronlar numunede bulunan atomların elektrostatik alanlarıyla etkileşime girebilir ya da bu atomların yörüngelerinde bulunan elektronlar ile çarpışabilirler. Elektrostatik alanla meydana gelen etkileşim yön değiştirme şeklinde gerçekleşebilir. Bu durumda elektron hızında bir değişim olmadığından elektron enerjisi aynı kalır. Bu tür elektronların bir bölümü numunenin yüzeyinden tekrar geri çıkabilirler. Enerjileri demette bulunan elektronların enerjilerine yakın olan bu elektronlar geri saçılan elektronlar adını alır. Numunede bulunan atomların atom numarası ne kadar büyük olursa o kadar çok geri saçılan elektron elde edilir. Geri saçılan elektronların sinyalleri numunenin atom numarasıyla büyük ölçüde bağlantılı olduğundan, geri saçılan elektronlar numunede bulunan değişik elementlerle ilgili de bilgi verirler.

Demetteki elektronlar atomun yörüngelerinde bulunan elektronlar ile de çarpışabilmektedir. Dış yörüngelerde bulunan elektronların çarpışmayla atomlarından koparılabilmeleri için az bir enerji yeterli olmaktadır. Çarpışmayla atomlarından kopan dış yörünge elektronları ikincil elektronlar adını alır. Bu elektronlar düşük enerjilidirler. Dedektöre 100 ile 300 V arasındaki bir pozitif voltajın uygulanmasıyla kolayca toplanabilmektedirler. İkincil elektronların görüntüsünü verebilen SEM, 1 nm' den daha düşük değerlerde detay verebilen, çok yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüleri üretebilir.

İç yörüngelerde bulunan elektronlar ile demetteki elektronların çarpışmasıyla bu yörüngelerde bulunan elektronlar yerlerinden koparılabilirler. Bu şekilde iç yörüngelerde oluşan boşluklar dış yörüngelerdeki elektronlardan biri tarafından doldurulunca, iki konum arasında bulunan enerji farkı x-ışını şeklinde yayımlanır. Elektron ışını, numunenin iç yörüngesinde bulunan elektronlardan birini kopardığı zaman daha yüksek enerji elektronlarından birinin yörüngeyi doldurmasına yayımlanırlar. Bu karakteristik x-ışınları kompozisyonu belirlemek ve numunedeki elementlerin miktarını ölçmek için kullanılır (Özkan ve Yörücü 1986).



Şekil 2.19. Elektron demeti ile numune etkileşimi (Özkan ve Yörücü 1986)

2.4.1. SEM/EDS Cihazı Parametreleri

SEM/EDS cihazıyla yapılan analizlerde bazı parametreler önem arz etmektedir. Bu parametrelerin açıklamaları aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. SEM/EDS cihazı analiz parametrelerinin açıklamaları (Coşkunsu 2015)

Dedektör Cinsi	Elektron mikroskobunda mevcut olan ve farklı amaçlar için kullanılan dedektörler
Constrast/Brightness	Analiz edilen elementlerin dedektör tarafından algılanabilmesi için gerekli olan numune üzerine düşürülen ışığın kuvveti
Çözünürlük	İki nokta arasında algılanabilir minimum uzaklık olarak tanımlanır ve aydınlatmanın dalga boyuna bağlıdır
EHT	İletken ve iletken olmayan numuneler için uygulunması gereken voltaj
Spot Size	Elektronların dedektörde toplanarak algılanma süresinin ayarlanması için gerekli olan parametre
Magnification	Büyütme katsayısı
Working Distance	Dedektörle numune arasındaki çalışma aralığı mesafesi
Scan Speed	Tarama hızı
Kalibrasyon Standardı	Farklı analizler için kullanılan değişik elementel yapıya sahip standartlar

2.4.2. AZTEC Software Parametreleri

SEM/EDS cihazında kullanılan analiz programına ait bazı parametreler vardır ki, bunlarında uygun bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Bu parametrelerin açıklamaları aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. AZTEC software parametrelerinin açıklamaları (Coşkunsu 2015)

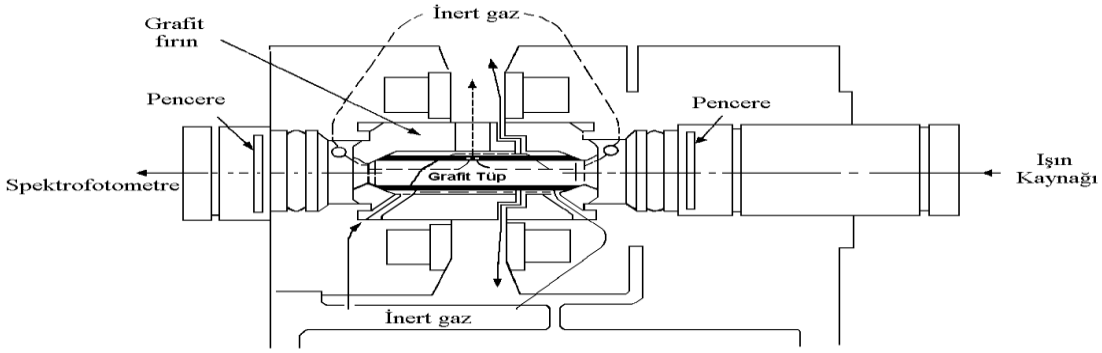
Process Time	Metot uygulama zamanı
First Pass Image	İlk geçiş görüntüsü
Dead Time	Elektronların dedektörde toplanarak algılanması için gerekli asgari süre
Threshold	Eşik değeri

2.5. GFAAS Cihazı



Şekil 2.20. GFAAS cihazının görüntüsü

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, numune üzerine gönderilen belli dalga boyunda ışığın miktarındaki azalmadan yola çıkarak madde miktarını hesaplamaya yarayan bir analiz yöntemidir (Yılmaz 2014).



Şekil 2.21. Grafit fırınlı atomlaştırıcının şematik görünüşü (Krishnan 1974, Kara 2014)

GFAAS yöntemi, elektromanyetik ışımanın gaz fazında bulunan serbest atomlarca absorplaması esasına dayanmaktadır. AAS'lerde, atomlaştırılan tayin elementinin üzerine onun absorbe edeceği ışın gönderilmekte olup, atomlaştırıcı kısmına gelen ve buradan geçen ışının şiddetleri ölçülür (Yılmaz 2014).

Lambert-Beer yasasına göre absorbans derişimle doğru orantılıdır. Tayin edilecek elementin standart çözeltisinden farklı derişimlerde, kalibrasyon için en az beş çözelti hazırlanır ya da GFAAS cihazı tarafından seyreltmeyle elde edilen çözeltiler analiz edilir. Kalibrasyon ile numune çözeltilerinin absorbans miktarları uygun olan dalga boyunda ölçülür. Kalibrasyon çözeltilerinin derişim ile absorbans değerleri grafiğe aktarılır ve bir doğru elde edilir. Bu grafiğe "kalibrasyon eğrisi" denir. Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu bölümden (doğrusal çalışma aralığı) yola çıkılarak, numunelerin absorbanslarına karşılık gelen derişim değerleri bulunur.

GFAAS'nin ışık kaynağı, atomlaştırıcısı, monokromatörü ve dedektörü gibi 4 ana bölümü bulunmaktadır.

2.5.1. Işık Kaynağı

Atomik absorbsiyon çizgilerinin doğal kalınlıkları 10^{-5} nm kadardır. Bazen bu genişlik, doppler ve basınç genişlemesi gibi faktörlerle genişleyebilir.

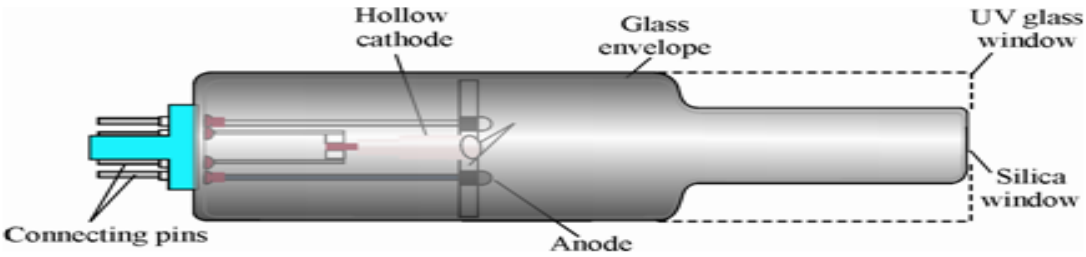
Doppler genişlemesi, dedektöre yaklaşan ve dedektörden uzaklaşan atomların oluşturduğu ışımaların, dedektör tarafından farklı frekanslarda algılanması sonucu

ortaya çıkar.

Basınç genişlemesi (Lorentz) ise, atomların birbirleriyle çarpışmaları sonucunda enerji düzeyleri arasında farklılıkların olması sonucu ortaya çıkar. Her iki olayda sıcaklık arttıkça artar ve hattın genişlemesine neden olur.

GFAAS'de dar hatlı ışın kaynağı kullanılır. Işın kaynakları oyuk katot lambası (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları ve buhar boşalım lambalarıdır. En yaygın kullanılanı oyuk katot lambasıdır.

OKL, düşük basınçta neon ya da argon gibi bir asal gaz ile doldurulan silindirik şekle sahip lambalardır. Katot, oyuk bir silindire benzer ve analizi yapılacak metalden imal edilmiştir. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Lambanın gövdesi pyreks, ön bölümü absorpsiyon yapmaması için kuartzdır. Lamba yaklaşık 30 mA akım (dc) ve 400 V gerilimde çalışmaktadır. Anot ile katot arasına gerilim uygulanınca lamba içinde bulunan asal gaz atomları anotta iyonlaşmaktadır. Oluşan iyonlar katoda çarparak yüzeyde bulunan metal atomlarını söker ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji seviyesine dönerken katot elementine has dalga boyunca ışıma yaparlar. (Yılmaz 2014)



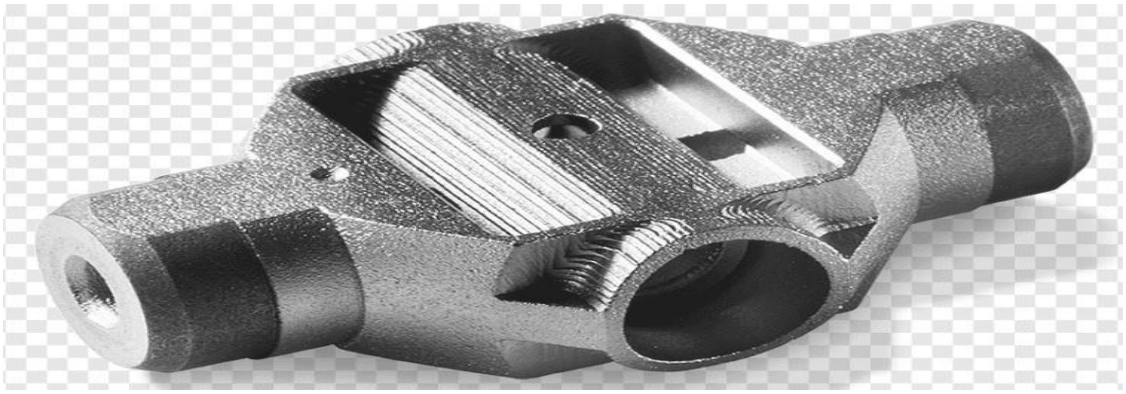
Şekil 2.22. Oyuk katot lambasının şematik görünüşü

2.5.2. Atomlaştırıcı

Atomlaştırıcının en temel görevi numunedeki molekül ya da iyonlardan temel halde bulunan element atomlarını meydana getirmektir. Atomlaşma ne kadar iyiyse analizde o kadar başarılı olmuş demektir. Analizin hassaslığı incelenen elementin atomlaşma derecesiyle doğru orantılıdır.

Elektrotermal atomlaştırıcılardan en gözde olanı grafit fırınıdır. Grafit yüksek saflıktadır. Numune 10– 50 µl arasında mikropipetle veya otomatik örnekleyici ile enjekte edilir. Sonrasında geçirilen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit tüpte bulunan platformun yapısı grafittendir. Örneğin girişinin yapıldığı deliğin

alt kısmına yerleştirilir. Numunede bu platformun üstüne konulur. Numunenin buharlaştırılmasında tüpün sıcaklık değeri hızlıca yükselince, atomlaşma doğrudan tüpün duvar kısmında değil, platformun üstünde olacağından atomlaşma gecikir. Sonuçta atomlaşma sıcaklığın hızlıca değişmediği bir çevrede olur ve tekrarlanabilir pikler elde edilir.

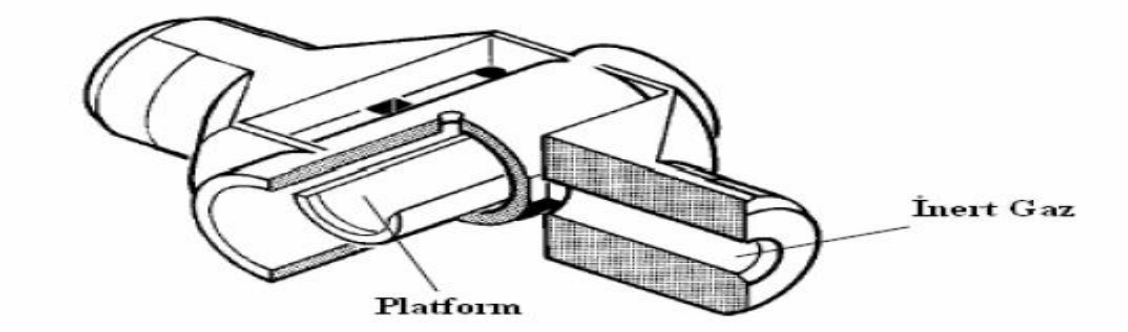


Şekil 2.23. Grafit tüp görüntüsü (URL-17)

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk defa 1970'de piyasaya çıkmıştır. Massman tipi şeklinde bilinmekte olan grafit fırın çeşitlerinde örnek elektriksel şekilde ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüp içinde atomlaştırılmaktadır. Massman fırınlarında atomlaşma tam anlamıyla uygun şartlarda gerçekleşmemektedir. Numune ilk önce tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda bulunmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları oluşmaktadır. Bu tip fırınlarda oluşan atomların %60' nın tüpün daha soğuk haldeki uç kısımlarına difüze olduğu ve bu kısımlarda yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 800 °C ile 2500 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür. Bu sorunları ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları numunenin doğrudan grafit tüpün duvarlarına değilde, tüpün iç kısmına yerleştirilmiş bir platform üzerine verilmesini önermişlerdir.

Grafit tüp atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ısıtılınca önce tüpün yüzey kısmı ohmik dirençle daha sonra yüzeyle temas halinde olan gaz fazı iletim ve konveksiyonla ve en son olarak platform, yüksek sıcaklıkta ışıma yapan fırın duvarından yayılan radyasyonla ısınır. Bu durumda çok daha yavaş ısınan platformun

sıcaklığı tüpün yüzeyi ve gaz fazı sıcaklıklarının gerisinde kalır. Sonuçta numunenin platform üzerinden atomlaşması, tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklığını analit atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Numune daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür (Yılmaz 2014).



Şekil 2.24. Grafit tüp kesiti (Yılmaz 2014)

Analizlerde kullanılan fırın programının basamakları kurutma, küllendirme, atomizasyon ve kurutma işlemleridir.

Kurutma işlemi çözücünün kaynama noktası değerinin altındaki bir sıcaklık değerine kadar fırın yavaş bir şekilde ısıtılır ve dolayısıyla çözücü ortamdan uzaklaştırılmış olur. 100-130 °C'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaların önlenmesi için kurutma işleminde sıcaklık olabildiğince düşük tutulmalıdır.

Küllendirme işlemi analizi yapılan maddenin buharlaştırılma işleminden önce uçucu matrikslerin ortamdan uzaklaştırılması işleminin yapıldığı basamak olup, numunedeki tüm uçucu bileşenlerin uzaklaşmasını sağlayacak derecede uzun olmalıdır. Genelde bu basamakta sıcaklık 350-1500 °C arasında değişmektedir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşiklerin uzaklaşması sağlanır ve numunede bulunan matriks bileşenler parçalanır.

Atomlaşma işleminde sıcaklık, analiz elementinin gaz atomlarının oluştuğu dereceye dek artırılır. Genelde bu derece 1800-3000 °C arasında olmaktadır. Analiz elementine ait absorpsiyon değeri atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genelde atomlaştırıcıdan geçen gaz akışı kesilir ya da bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ışın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal genellikle sivri bir pik olarak gözlenir. Çalışma eğrisini

hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

Temizleme işleminde ise tüpün yüksek sıcaklık değerlerine kadar ısıtılması, kalıcı ya da az uçucu matrikslerin ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Fırın ikinci kullanım için temizlenmiş olur. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 50-100 °C daha fazladır (Yılmaz 2014).

2.5.3. Monokromatör

Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir.

Spektoskopik metotların genelinde kullanılmakta olan aletin üstünlüğü, doğrudan monokromatörün ayırma gücüne bağlı olmasına rağmen, atomik absorbsiyon spektroskopisinde bu o kadar önemli değildir. Çünkü atomik absorbsiyon spektroskopisinde, her elementin analizi için, o elemente has ışık yayan OKL kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün görevi, OKL'nin yaydığı, analiz edilen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır (Yılmaz 2014).

2.5.4. Dedektörler

GFAAS'de ışık sinyallerinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesini dedektörler sağlamaktadır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, art arda dizilmiş bir seri dinot ve en son kısımda yer alan bir anottan oluşan foto çoğaltıcılar kullanılır. Foto çoğaltıcılar UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Sezyum (Cs) - Antimon (Sb), görünür bölge için ise Selenyum (Se) katot olarak kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarpınca elektron söker ve bu elektron birinci dinoda çarpıp buradan elektron söker. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için ~$1{,}7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur (Yılmaz 2014).

2.5.5. GFAAS Cihazında Girişimler

Girişimler kaynakları temel alındığında kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak gruplandırılır. Fiziksel ve kimyasal olanlar temel halde bulunan atom sayısına etki ederken, zemin ve spektral olanlar doğrudan sinyali etkiler (Yılmaz 2014).

2.5.5.1. Kimyasal Girişimler

Matrikste bulunan anyonların, analizi yapılacak metal iyonu ile etkileşerek metalin atomlaşmasını önlemesinden kaynaklanır. Örneğin kalsiyum (Ca) tayini yaparken ortamda bulunan fosfat anyonları kimyasal girişim yapar. Çünkü oluşan kalsiyum fosfat kararlıdır ve kalsiyum atomları kolaylıkla atomlaşamaz. Ortamda ne kadar fazla fosfat anyonu varsa o kadar fazla kalsiyum tüketecektir. Numunede bulunan fosfat miktarına bağlı olarak da kalsiyumun absorbsiyonu azalacaktır. Bu girişimin önlenmesi için örnek ve standart birbirine benzetilmeli, girişim yapan anyon başka bir katyon ile etkileştirilerek ortamdan uzaklaştırılmalı ya da analiz edilecek katyon bir kompleksleştirici ile etkileştirilerek kompleks içinde tutulmalıdır. GFAAS ile Ca tayini yapıldığında ortama Lantan ve Stronsiyum çözeltisi ilave edilirse fosfattan kaynaklanan girişim önlenmiş olur. Lantan ve Stronsiyum fosfata bağlanır ve Ca serbest kalarak atomlaşır. Zor buharlaşabilen tiplerin oluşumundan kaynaklanan girişimler genellikle yüksek sıcaklıklar kullanılarak giderilebilmektedir. Ya da analit ile kararlı ve kolaylıkla buharlaşabilen reaktifler etkileştirilerek bu girişimler önlenebilir. Bunun için Etilendiamin Tetraasetikasit (EDTA), 8-hidroksikinolin ve Amonyum Pirolidinditiyokarbamat (APDC) gibi reaktifler kullanılmaktadır. Numunenin kalsiyum tayininde fosfatın bozucu etkisi, ortama EDTA eklenerek önlenebilir (Yılmaz 2014).

2.5.5.2. İyonlaşma Girişimleri

Elementlerin bazıları kolay bir şekilde iyonlaşmakta olup, bu durum temel halde bulunan atom sayısının azalmasına sebep olur. Atomların uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması analizlerde istenmeyen bir durumdur. Analitin iyonlaşması, sonuçların gerçek sinyallerden daha da düşük çıkmasına yol açar. Atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi ya da örnek ve standartlara daha kolay iyonlaşabilen farklı bir elementin ilave edilmesiyle iyonlaşma girişimleri engellenebilir. Ortama ilave edilen metalin iyonlaşması neticesinde ortaya çıkan elektronlar, tayini yapılacak metalin iyonlaşmasını önler (Yılmaz 2014).

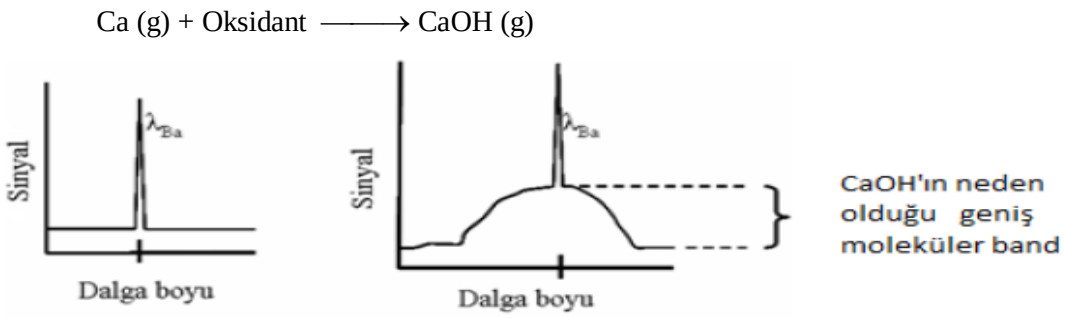
2.5.5.3. Spektral Girişimler

Bu tür girişimler, atomlaştırıcıda bulunan iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorbe etmesi ya da yayması neticesinde

meydana gelir. Numunedeki farklı bir elementin absorbsiyon hattı ile tayini yapılacak analitin absorbsiyon hatlarının çakışması neticesinde görülen girişimlerdir. Örneğin Kadmiyum (Cd) 228,802 nm ve Arsenik (As) 228,812 ile Alüminyum (Al) 308,215 nm ve Vanadyum (V) 308,211 hatları birbirine yakındır ve birbirleriyle çakışabilir. Bunu engellemek için ya analitin ikinci bir hattı varsa o hatta ölçüm yapılır, ya da zeeman etkisi ile zemin düzeltmesi yapılır (Yılmaz 2014).

2.5.5.4. Zemin Girişimi

Numune çözeltisindeki çok atomlu türlerin ışığı absorbe etmesi sonucudur. Tayin elementinin ölçümünün yapıldığı dalga boyunda atomlaştırıcı kısmında var olabilecek molekül ve radikaller, oyuk katot lambasından yayılan ışığın bir kısmını absorbe etmesi neticesinde ortaya çıkar. Bunun sonucunda absorbans okuma değerlerinde artışlar görülür ve analiz sonuçlarında yanlışlıklar meydana gelir. Matrikstei element, etkileşime girerek oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri meydana getirebilir. Analiz edilen element ile molekülün aynı dalga boyunda absorbsiyon yapması neticesinde moleküler absorbsiyon girişimi görülür. Örneğin baryumun rezonans hattı ile kalsiyum hidroksit moleküler bandı çakışır (Şekil 1.9.). Hem kalsiyumun ve baryumun aynı anda atomlaştığı görülür, hem de kalsiyumun oksidant ile etkileşerek kalsiyum hidroksit oluşturduğu ve oluşan kalsiyum hidroksitin geniş absorpsiyon bandı oluşturarak, baryumun rezonans hattını örttüğü gözlenir. Bu durum spektral girişim neticesinde meydana gelen bir etkileşimdir. Bu olay zemin sinyalinde önemli bir artışa sebep olur ve ölçülen sinyal artar. Yüksek tuz derişimli numuneler kullanılınca parçacıkların difüzyonu görülür. Bu duruma GFAAS' de sık rastlanılır. Moleküler bandlar, matriks içinde bulunan ya da atomlaşma esnasında oluşan radikaller ve moleküllerden kaynaklanır (Yılmaz 2014).



Şekil 2.25. AAS'de görünen zemin girişimi örneği (Yılmaz 2014)

Zemin girişimleri GFAAS'de daha fazladır. Bu nedenle Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle yapılan analizlerde zemin düzeltme daha çok gereklidir. Bu girişimi engellemek için dalga boyu seçimi ve gaz oranlarına dikkat edilmeli ayrıca zemin düzeltmesi yapılmalıdır (Yılmaz 2014).

2.5.6. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerini gidermek için sürekli ışık kaynağının kullanımı yöntemi, çift-hat yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemleri geliştirilmiştir (Yılmaz 2014).

2.5.6.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi

GFAAS'de zemin düzeltme yöntemlerinden en sık kullanılanı, OKL ile birlikte bir referans ışık kullanımı yöntemidir. Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum lambası (D_2) kullanılır. D_2 ve OKL'den yayılan ışın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcı kısmına art arda ulaştırılır. OKL'den yayılan ışın analit atomları ve zemin girişimine sebep olan türler tarafından absorbe edilirken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine sebep olan moleküller ve diğer türler tarafından absorbe edilir. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur (Yılmaz 2014).

2.5.6.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu yöntem, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki defa ölçülmesine dayanır. İlk ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkincisi ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm neticesinde elde edilen absorbans, analit atomlarının absorbansı ile zemin girişimine sebep olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbans, zemin engellemesine sebep olan türlerin sebep olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir (Yılmaz 2014).

2.5.6.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Bu yöntemde ışık kaynağı tektir. İlk başta normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbans ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbans ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbansları toplamı, sonra

da sadece zemin absorbansı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansı verir (Yılmaz 2014).

2.5.6.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Manyetik alan uygulanınca spektral hatların 3'e ayrıldığı gözlenir. Bu duruma Zeeman etkisi denir. Manyetik alanın etkisiyle hatlar π, σ+ ve σ $^{-}$ bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılmada, merkez π bileşeni manyetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, σ bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, manyetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırıcı kısmından geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine sebep olan türler tarafından absorbe edilir. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine sebep olan türler tarafından absorbe edilir. π ve σ bileşenlerinin sebep olduğu absorbansların farkı ölçülerek analite ait absorbans değeri hesaplanır (Yılmaz 2014).

2.6. Validasyon

Metodun ilgili performans kriterlerine uygunluğunun tespiti için metot parametrelerinin belirlenerek incelendiği bir geçerlilik çalışmasıdır (Coşkunsu 2015).

Çalışma başlangıcında kalibrasyon hesaplamaları yapılmalı ve diğer parametrelere bundan sonraki aşamalarda devam edilmesinde fayda bulunmaktadır.

2.6.1. Çalışma Aralığı

Kalibrasyon grafiği çizilmesi yada kalibrasyon hesaplamaları için belirlenen çalışma değerlerinin oluşturduğu aralıktır.

2.6.2. Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırı (LOQ)

Kontrol numunesi/numuneleri ile belli sayıda yapılan analizler sonucu elde edilen verilerin ilgili formüllerde yerine konularak hesaplamaların yapılması işlemleridir.

$\overline{X}_{ort}$ = (X_1+X_2+…X_N) / N $\qquad$ i = 1,2,3,…..,N

(X= Kontrol numunesinin analiz sonucu), (N= Ölçüm Sayısı)

($\overline{X}_{ort}$ = Kontrol numunelerinin aritmetik ortaması)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \qquad (\sigma = \text{Standart Sapma}) \ ,$$

% RSD = ($\sigma / \overline{X}_{ort}$) x 100 (% RSD : Bağıl standart sapma)

$$y = mx+n, \quad C_{(LoD)} = \frac{\bar{x}_{ort} + 3(\sigma - n)}{m}$$

m = kalibrasyon grafiğinin eğimi

$C_{(LoQ)} = 3 \times C_{(LoD)}$ n = kalibrasyon grafiğinin kayması

2.6.3. Doğrusal Ölçüm Aralığı

Değerleri bilinen farklı miktardaki numunelerin yapılan analizleri sonucu elde edilen karşılık değerleriyle grafiğe yansıyan eğrinin sapma gösterdiği kısım doğrusal çalışma aralığının üst sınırı, LOQ ise alt sınırı olarak alınabilmektedir.

2.6.4. Tekrarlanabilirlik

Miktarı bilinen numunenin belli sayıda analizlenmesi sonucunda elde edilen verilerin birbirine olabildiğince yakın ve tutarlı olmasıdır.

2.6.5. Uyarlık

Ortaya çıkabilecek belirsizliğin hesaplanabilmesi için laboratuvarlar arası uyarlık çalışması yapılması gerekir. Numunelerin birden fazla laboratuvarda analizlenerek sonuçların karşılaştırılması ve varsa belirsizliklerin hesaplanması işlemidir.

Laboratuvarlar arası çalışma yapılamadığı durumlarda kişi ve/veya analiz cihazının değiştirilerek analizlerin tekrarlanması ve sonuçların karşılaştırılarak uyarlık değerlendirilmesinin yapılması da uygulanan yöntemlerdendir.

2.6.6. Doğruluk

Uluslararası bağımsız laboratuvarlarca belirlenmiş değerleri doğru değer olarak kabul edilen Standart Referans Maddelerin analizinden elde edilen sonuç ile aynı maddenin kullanılan metotla elde edilen sonuçları karşılaştırılır. Ölçülen değerin, doğru

ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir.

2.7. GFAAS Cihazı İle Yapılan Bazı Çalışmalar

Aksoy ve arkadaşları (2015) yapmış olduğu bir çalışmada polyester gibi bazı materyallerin yapısında bulunan antimon elementi, bu materyallere temas edilerek alınan numunelerin GFAAS cihazı ile analizleri neticesinde yanlış pozitif sonuçlara sebep olabileceğini bildirmişlerdir.

Sarıbey (2008) atış mesafesi tespitine yönelik olarak atış sonrası kumaş yüzeyinde oluşan atış artıklarının GFAAS cihazı ile analiz edilerek yorumlanması üzerine çalışmalar yapmıştır.

Fidan (2009) antimon tayininde karşılaşılan analitik problemler üzerine çalışmalar yapmış, antimonun değişik oranlarda başka elementlerle karışımlarını analiz ederek girişime uğrayıp uğramadığı ve geri kazanım oranlarını incelemiştir.

2.8. SEM/EDS Cihazı İle Yapılan Bazı Çalışmalar

Andrasko ve Maehyl (1977) yaptıkları çalışmalarda atıştan sonra el üzerindeki atış artıklarının yıkama sonucu tespit edilip edilemeyeceğini SEM/EDS cihazı ile incelemişlerdir.

Silahla ateş edildikten sonra iki tip yıkama yapılmıştır. Biri düşük basınçlı suyla yıkama, diğeri ise sabun ve suyla yıkamadır.

Birinci tip yıkamadan sonra havlu ile kurulanan elde 2 adet Pb, Ba ve Sb içeren karakteristik atış artığı tespit edilirken, ikinci tip yıkama sonucu havlu ile kurulanan elde karakteristik atış artığına rastlanılmamıştır.

Basu (1982) tarafından atış artıklarının morfolojik yapısının belirlenmesinde SEM/EDS cihazı ile yapılan bir çalışmada atış artıklarının yüksek sıcaklık ve basınçtan sonra hızlıca soğuyarak oluşturdukları karakteristik şekilleri belirlemiştir.

Bhattacharyya (1990) tarafından SEM/EDS cihazı kullanılarak yapılan çalışmada atış artıklarının bileşimleri ve yapısal özellikleri hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebileceğini belirtmiş, atış artıklarının kaynağı üzerine çalışmalar yapmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Zeiss marka EVO LS-15 Model Taramalı Elektron Mikroskobu ve Oxford Instruments marka X-max 50 model X-Işınıdedektörü (SEM/EDS),

Atış Artıkları Kalibrasyonu Test Kiti (Planotec GSR andParticle Analysis Calibration Kit 2015),

Kobalt-Altın-Rodyum (Co-Au-Rh)kalibrasyon standardı,

TAAB marka ekstra pürüzsüz kendinden yapışkanlı 12 mm çapında karbon disk ve 0,5 inç alüminyum stubdan oluşan kitler,

Perkin Elmer marka AAnalyst 600 model Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Perkin Elmer marka AS-800 model otomatik örnekleyici,

Perkin Elmer marka THGA (Transversely-HeatedGraphiteAtomizer - Enine Isıtmalı Grafit Atomizer) grafit tüp,

Perkin Elmer marka Lumina Sb oyuk katot lambası,

New Human Power I Scholar-UV marka ultra saf su arıtma cihazı,

GFL 3017 marka çalkalayıcı,

Merck marka %65'lik Nitrik asit cözeltisi (HNO_3),

CPAchem marka; Konsantrasyon: 1000 mg/L,

Matrix : %5 HNO_3 + %1 HF

% 99.999 Sb,

CPAchem marka; Konsantrasyon: 1000 mg/L,

Matrix : %2 HNO_3

% 99.999 $Pb(NO_3)_2$,

CPAchem marka; Konsantrasyon: 1000 mg/L,

Matrix : %2 HNO_3

% 99.999 $Ba(NO_3)_2$,

Analitik saflıkta argon gazı,

Brandtransferpette marka mikro pipetler,

Silindir şeklinde kapaklı plastik numune kutuları,

Plusmed marka 22 numara bistüri ucu ve bistüri,

Perkin Elmer marka plastik numune kapları (1.2 ml),

Perkin Elmer marka plastik numune kapları (2.5 ml),

Pamuklu temizleme çubukları (CultiplastTamponeSwab),

Çeşitli hacimlerde cam balonlar,

SocorexCalibrex 525 organodispenser,

Sarsılmaz marka 9mm çapında fişek kullanan tabanca,

9x19 mm çapında 5 farklı marka fişek,

Browning marka 7,65 mm çapında fişek kullanan tabanca,

7,65 mm çapında 3 farklı marka fişek,

G 3 marka A 3 model otomatik piyade tüfeği,

7,62x51 mm ebatında tek marka fişek,

AK-47 (Kalashnikov) piyade tüfeği,

7,62x39 mm ebatında tek marka fişek,

Heckler&Koch HK33 piyade tüfeği,

5,56x45 mm ebatında tek marka fişek

Fumsan marka 12 kalibre fişek kullanan yarı otomatik tek namlulu av tüfeği,

12 kalibre tek marka av fişeği,

12 kalibre tek marka ses fişeği,

3.2. Metot

Öncelikle numunelerimizin SEM/EDS ve GFAAS cihazı için sıralamaları belirlenmiştir.

1. numune : Atış Artıkları Kalibrasyonu Test Kiti,

2. numune : Kontrol amaçlı temiz-1 (Kullanılmamış temiz numune)

3. numune : Kontrol amaçlı temiz-2 (Ateş edecek kişinin kullanacağı elinden alınan temiz numune)

9x19 mm fişeklerin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numuneler;

4. numune : Sterling (STR) marka tabanca fişeği,

5. numune : Codex (CDX) marka tabanca fişeği,

6. numune : Özkursan (OZK) marka tabanca fişeği,

7. numune : Yavex (YVX) marka tabanca fişeği,

8. numune : MakineveKimyaEndüstrisi(MKE) marka tabanca fişeği,

7,65x17 mm fişeklerin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numuneler;

9. numune : GECO marka tabanca fişeği,

10. numune : MKE marka tabanca fişeği,

11. numune : OZK marka tabanca fişeği,

7,62x51 mm fişeğin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numune;

12. numune : MKE marka tüfek fişeği,

7,62x39 mm fişeğin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numune;

13. numune : Sterling marka tüfek fişeği,

5,56x45 mm fişeğin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numune;

14. numune : MKE marka tüfek fişeği,

12 kalibrelik av tüfeği fişeğinin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numune;

15. numune : Sterling marka av tüfeği fişeği,

12 kalibrelik av tüfeği ses fişeğinin ateşlenmesi neticesinde ateş eden el üzerinden 1 defa temas ettirilerek alınan numune;

16. numune : Yeni-Tür marka av tüfeği ses fişeği.

Bu aşamadan sonra Co-Au-Rhkalibrasyon standardı ve Atış Artıkları Kalibrasyonu Test Kitinin içeriğindeki taneciklerle ilgili verileri tam anlamıyla elde edebilmek için kullandığımız SEM/EDS cihazı ve AZTEC yazılımındaki optimum analiz parametreleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.1. SEM/EDS cihazı ve AZTEC yazılımındaki optimum analiz parametreleri

SEM/EDS Cihaz Parametreleri	**AZTEC Software Parametreleri**
Dedektörcinsi : BSD (BackScatteredDetector) High	Processtime : 3
Constrast/Brightness : 30-50/40-60	Energyrange (keV) : 20
Çözünürlük : 2048x1536	Number of channels : 2048
Filament : Tungsten	Acquisition time (s) : 0,2
Aperturesasize : 30µm	Acquisitionmode : livetime
Elektron High Tension (EHT) : 20 kV	First EDS acquisition time (s) : 0,2
Spot size : 450	Additional time (Secs) : 0,5
Magnification : 327x	Magnification : 327x
WorkingDistance : 8,5 mm	First passimage : Dwelltime 2(µs)
Scanspeed : 4	Second passimage : Dwelltime 10(µs)
Dead time : %40	Dead time : %40

SEM/EDS cihazında analiz için numune elde etme işleminde kullanılan malzemeler ve numune elde etme işlemi aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.

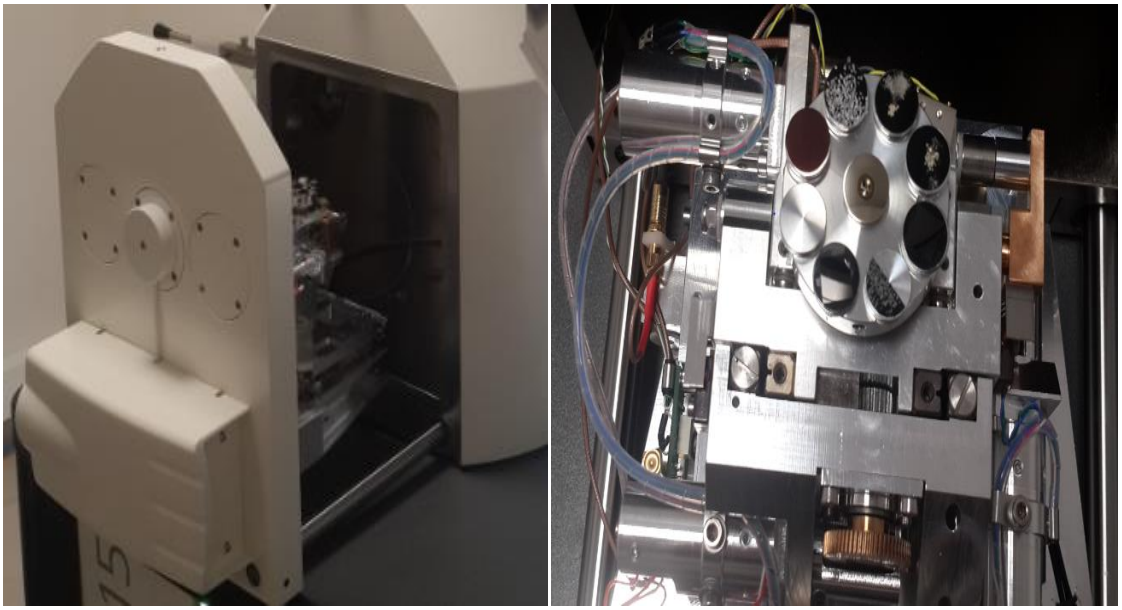


Şekil 3.1.Çift tarafı yapışkanlı 12 mm çapında karbon disk ve 0,5 inç alüminyum stubdan oluşan kit görüntüsü



Şekil 3.2. Stub kitiyle numune toplama işlemi görüntüsü(Coşkunsu 2015)

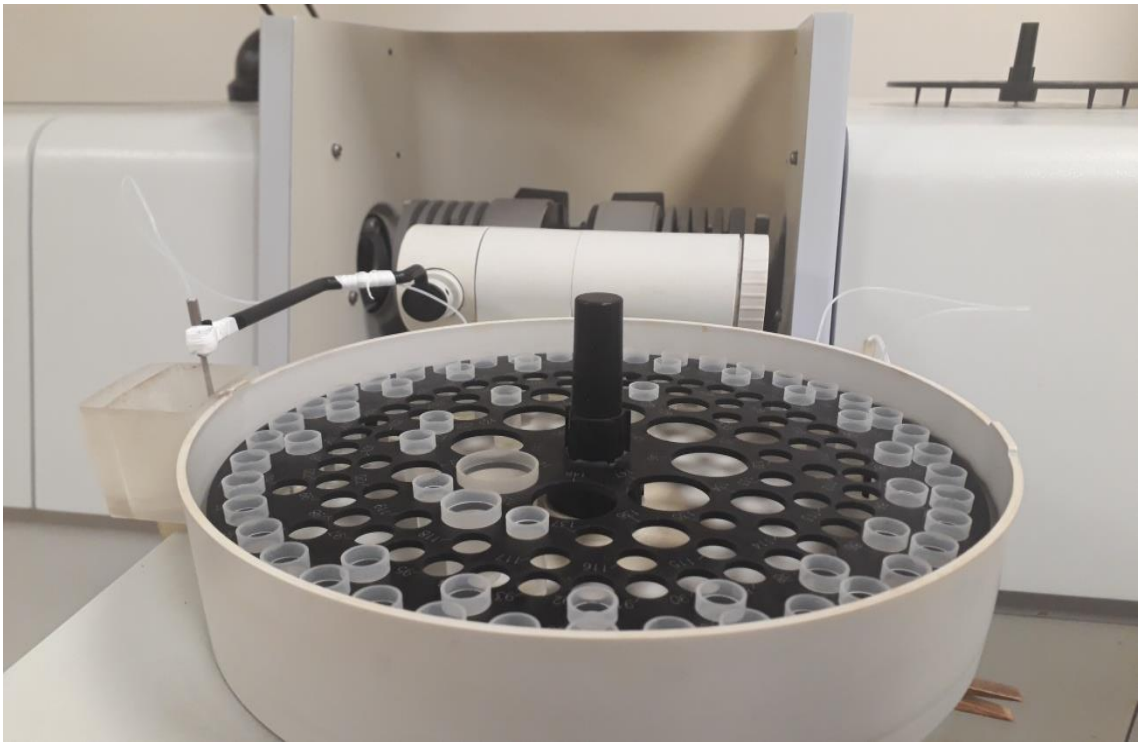
Sıralamaları yapılan, kontrol amaçlı çift tarafı yapışkan bantlı stub kitimizin temiz-1 numunesi ve ateş edecek kişinin kullanacağı elinin Şekil 2.15.'de belirtilen bölgesinden 1 defa temas ettirilerek alınan temiz-2 numunesi ile çeşitli çap ve markalardaki fişeklerin tabanca ve tüfeklerle yapılan atışlarını müteakip, ateş eden elin Şekil 2.15.'de belirtilen bölgesinden Şekil 3.1.'deki stub kitleriyle Şekil 3.2.'deki gibi 1 defa temas ettirilerek alınan numuneler Şekil 3.3.'deki SEM/EDS cihazının numune hücresi kısmında yeralan numune tutucu bölümüne konulmuş olup, belirlediğimiz optimum parametreler kullanılarak analizleri yapılmıştır. Numuneler hergün temizlenen ve ilk yapılan atış sonucu ateş eden el üzerinden alınmıştır. 2. , 3. ve 4. numuneler ilk gün, 5.'den başlayarak 16. numuneye kadar olanların ise hergün 1 adedi elde edilmiştir.



Şekil 3.3.SEM/EDS cihazınınnumunehücresi (solda) venumunetutucukısmı (sağda)görüntüsü

Analiz sonuçlarında antimon, kurşun ve baryumun birarada bulunduğu tanecikler karakteristik atış artığı olarak tanımlanmıştır. Bunların yanısıra uyumlu atış artıkları denilen antimon, kurşun ve baryum elementlerinin ikisinin veyanlarında başka elementlerinde bulunabildiği taneciklerde yer almaktadır. Ayrıca antimon, kurşun ve baryumun genellikle tek halde bulunduğu ya da sadece birinin başka elementlerle oluşturduğu ve atış artıkları ile ilişkili adını alan taneciklerde tespit edilmiştir.

SEM/EDS cihazı ile analizleri tamamlanan stub kitlerimizdeki çift taraflı yapışkan bantlarımız mevcut yerinden dikkatlice bistüri yardımıyla çıkartılmış ve ayrı ayrı silindir şeklindeki kapaklı plastik numune kutularına konularak üzerlerine %65'lik HNO_3 çözeltisinden seyrelttiğimiz ve daha önceden kirlilik bulunmadığını analizlerle teyit ettiğimiz %5'lik HNO_3 çözeltisinden 5'er mililitre ilave edilmiştir. Ağızları kapatılan plastik numune kutuları çalkalayıcıda 30 dakika süreyle 200 rpm hızda çalkalanmıştır. Bu işlem sonunda sıvı numunelerimiz plastik numune kaplarına alınarak GFAAS cihazında analize hazır hale gelmiştir. %5'lik HNO_3 çözeltisi, 10 µg/L'lik antimon, 100 µg/L'lik antimon ve sıvı numuneler Şekil 2.29.'daki cihazın otomatik örnekleyici kısmına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.4. GFAAS cihazının otomatik örnekleyici kısmıgörüntüsü

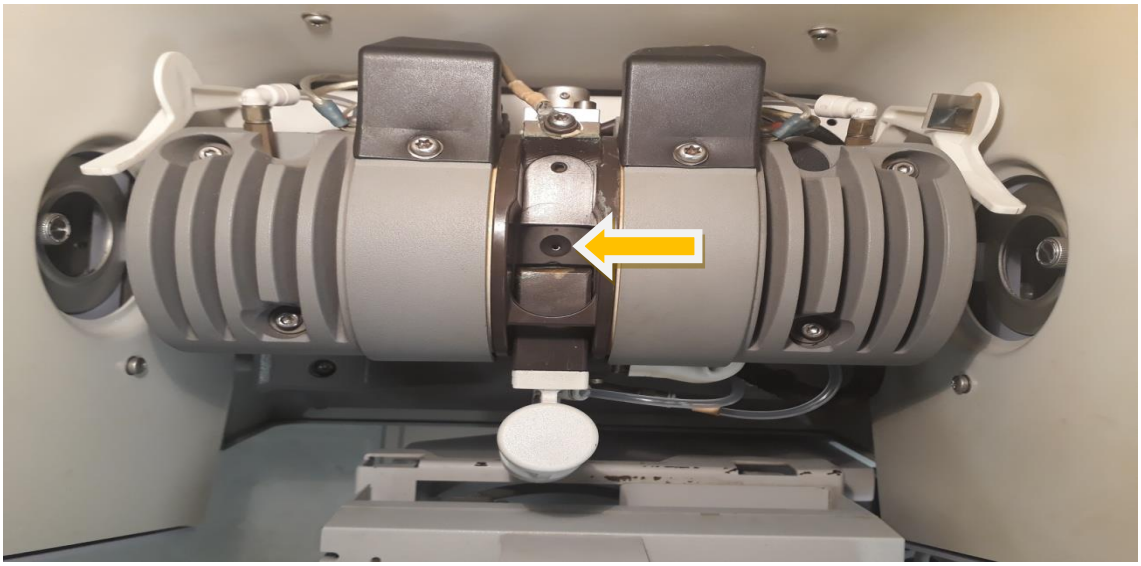
Tüm bu numuneler için optimum fırın programı Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.GFAAS cihazının antimon tespitine yönelik optimum fırın programı

Basamak	Sıcaklık (^{o}C)	Artış süresi (sn)	Bekleme süresi (sn)	Argon gazı akış hızı (L/dk)
1	110	1	20	0,25
2	130	15	20	0,25
3	700	10	15	0,25
4	2300	0	5	0
5	2450	1	3	0,25

Fırın programına ilave olarak dalga boyu 217,6 nm ve Slit değeri 0,7 nm olarak ayarlanmıştır.

Numuneler Şekil 2.30.'daki işaretli kısımdaki grafit tüp içine otomatik örnekleyici kısımdan alınarak aktarılır ve analiz işlemi bu haznede gerçekleşir.



Şekil 3.5. GFAAS cihazının fırın kısmıgörüntüsü

Analiz işlemi 100 µg/L'lik antimon numunesinin cihaz tarafından seyreltilerek 4 ayrı derişimdeki numuneleri okuması ve elde edilen verilerle oluşturulan kalibrasyon eğrisiyle başlamış oldu.

Öncelikle LOD ve LOQ değerleri için blank-1 numunesi 10 defa, antimon standart referans maddesinden de 10 ayrı derişimde numune okutularak elde edilen verilerle hesaplamalar yapılmıştır.

Bu aşamadan sonra analizi yapılacak her 3 numuneden sonra kontrol amaçlı 10 µg/L'lik antimon numunesi analiz edilmiştir.

İnterfer çalışması olarak analiz numunelerinin devamına kimyasal girişim meydana gelip gelmediğini kontrol etmek adına atış artıklarının büyük bölümünü oluşturan Sb, Pb ve Ba elementlerinin standart referans maddelerinden oluşan karışımlar ilave edilmiştir.

Karışımların bileşim oranları ;

[Sb ve Pb] için 1:1, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100

[Sb ve Ba] için 1:1, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100 şeklindedir.

Burada antimon miktarı sabit tutularak, önce kurşun ile antimon miktarı aynı, 5 katı, 10 katı, 20 katı, 50 katı ve 100 katı oranda olacak şekilde karışımlar hazırlanıp GFAAS cihazında analizleri yapılmıştır. Aynı oran ve analizler kurşun yerine baryum kullanılarak da gerçekleştirilmiştir.

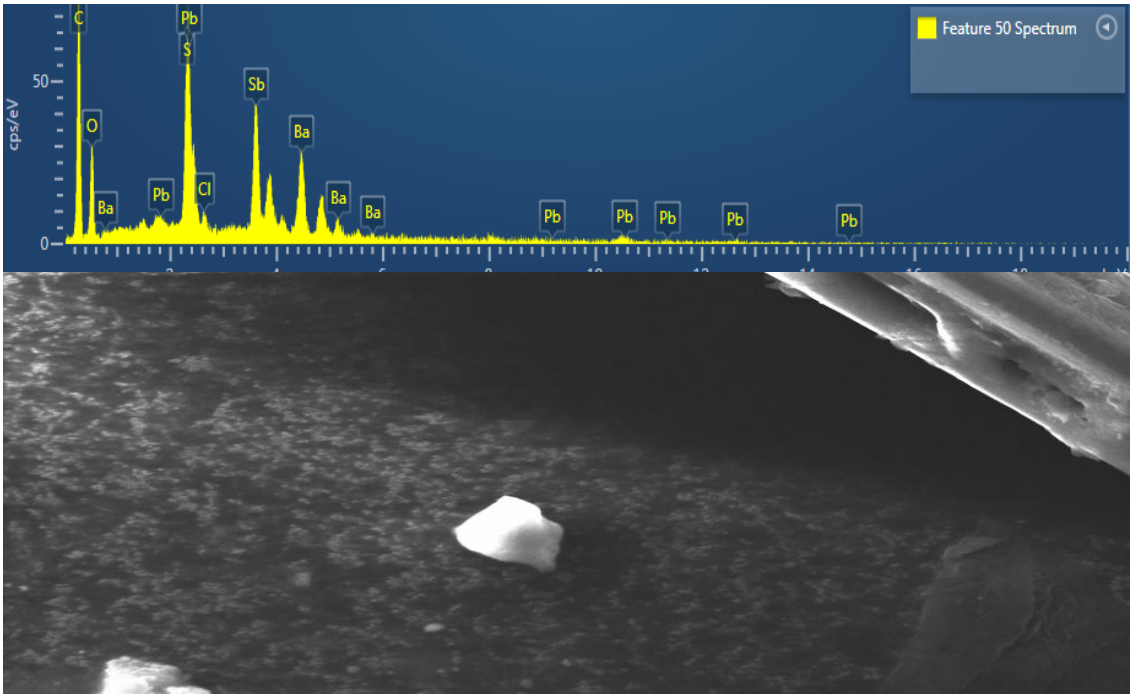
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Numunelerin SEM/EDS cihazı ile yapılan analizlerinde Sb, Pb ve Ba'u aynı tanecik içerisinde bulunduran karakteristik atış artıkları, bu üç karakteristik atış artıklarından ikisini ve yanında başkaca elementlerinde bulunabileceği uyumlu atış artıkları ile karakteristik atış artıklarından birini ve yanında başka elementlerinde bulunabileceği ilişkili atış artıkları verileri Çizelge 4.1' de belirtilmiştir.

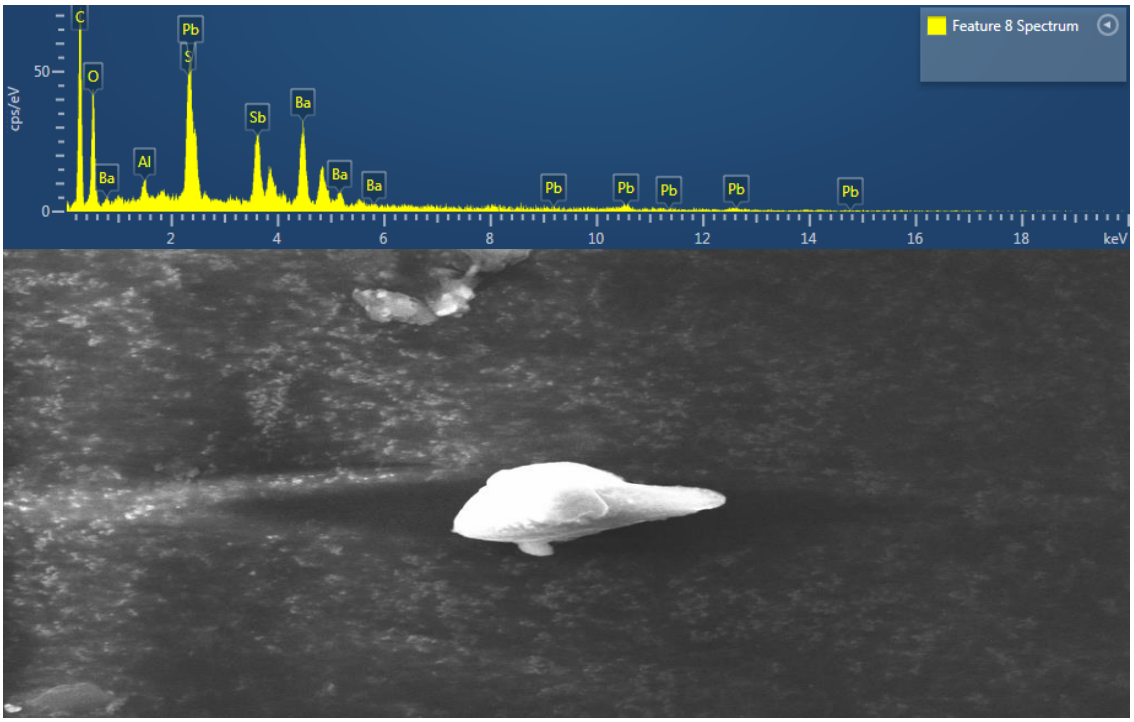
Çizelge 4.1. Numunelerdeki karakteristik, uyumlu ve ilişkili atış artıklarını içeren tanecik sayısı

Numune	Karakteristik atış artığı içeren tanecik sayısı (Adet)	Uyumlu atış artığı içeren tanecik sayısı (Adet)	İlişkili atış artığı içeren tanecik sayısı (Adet)
1.	126	-	-
2.	-	-	-
3.	-	-	-
4.	117	108	398
5.	12	7	66
6.	74	43	283
7.	135	219	1940
8.	71	28	264
9.	38	15	142
10.	218	154	649
11.	41	33	112
12.	1	1	24
13.	3	5	27
14.	2	1	18
15.	6	4	35
16.	1	1	2

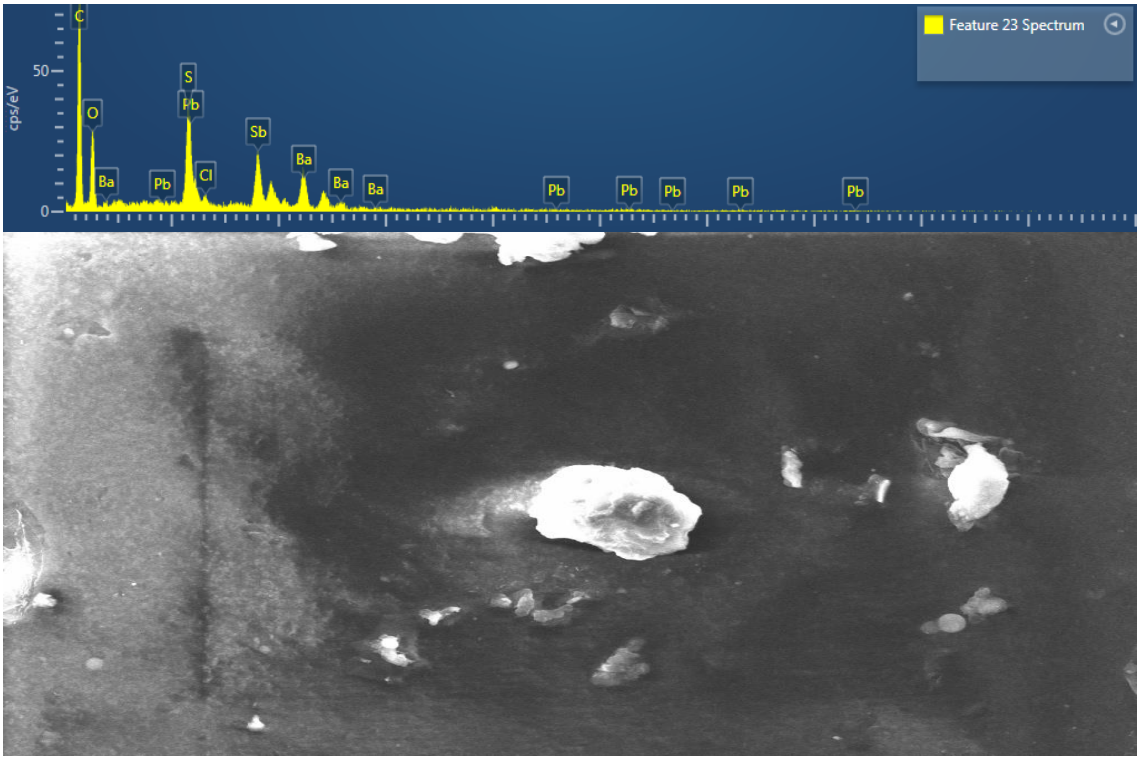
Çizelge 4.1'de belirtilen ve karakteristik atış artığı içeren taneciklere sahip numunelere ait örnek görüntü ve spektrumlar aşağıdaki şekillerde belirtilmiştir.



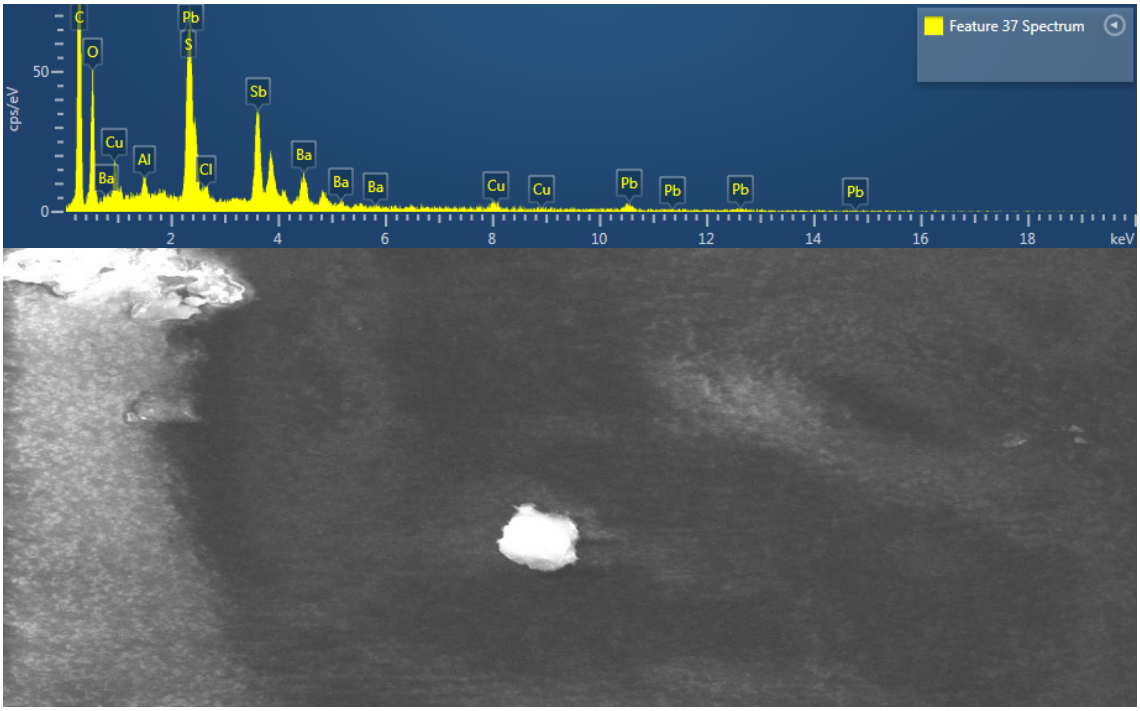
Şekil 4.1. 1. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



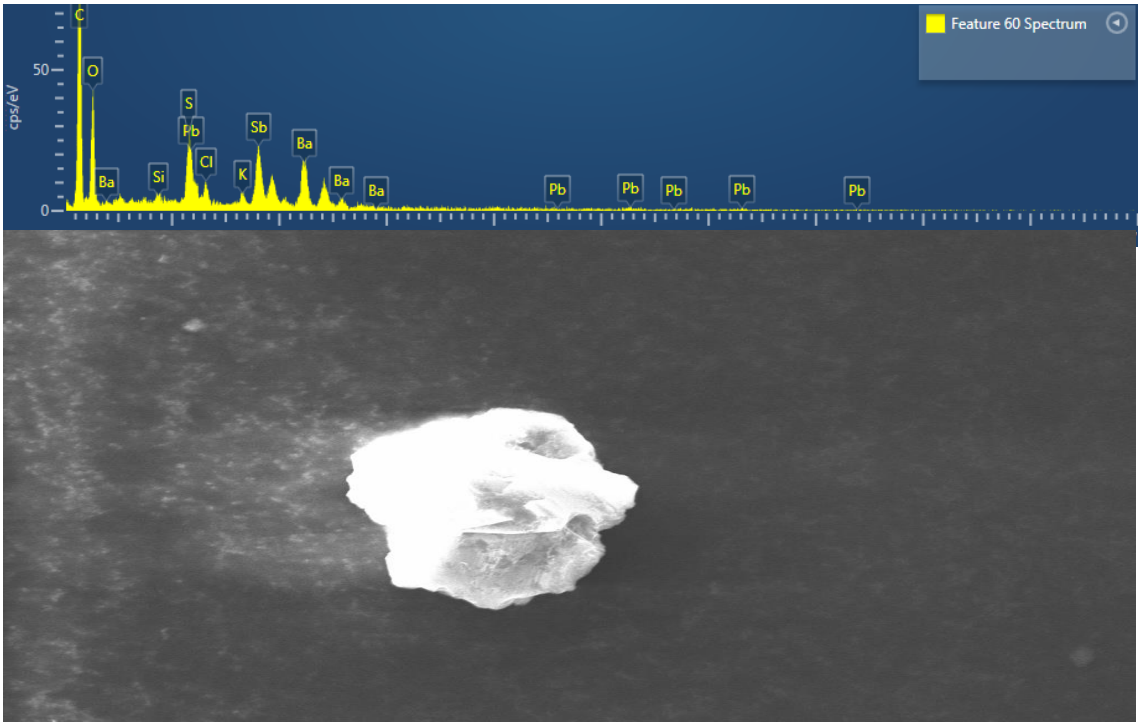
Şekil 4.2. 4. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



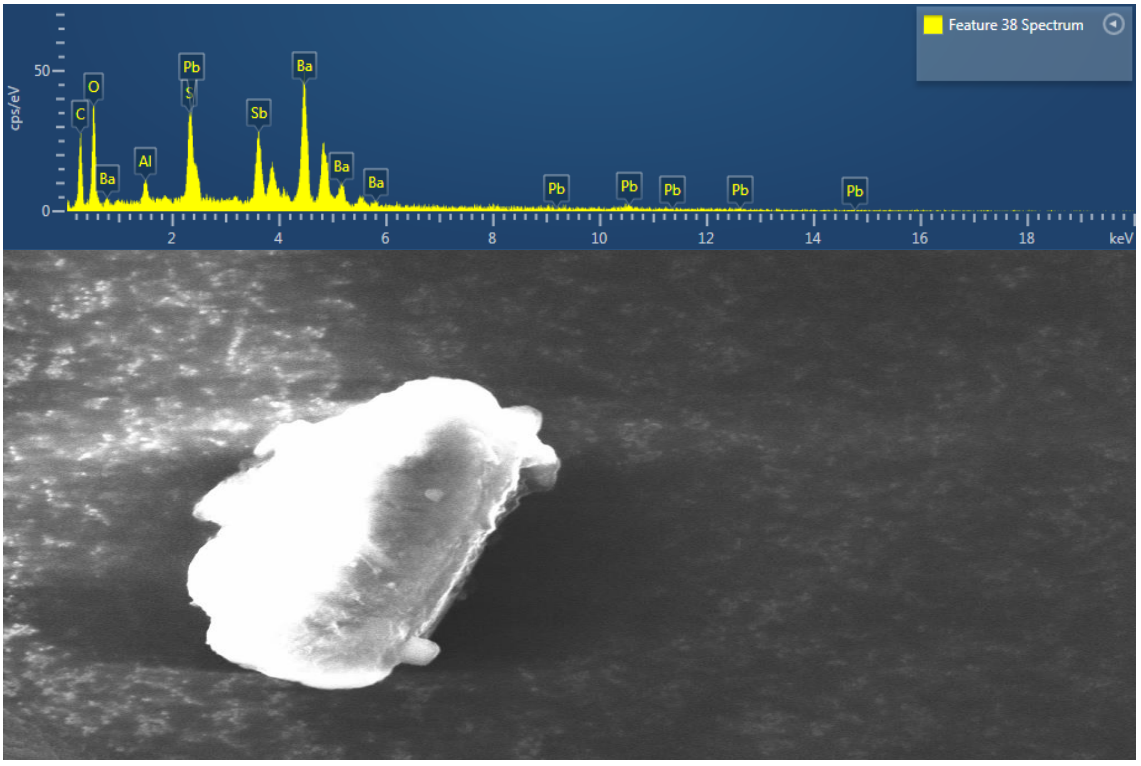
Şekil 4.3. 5. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



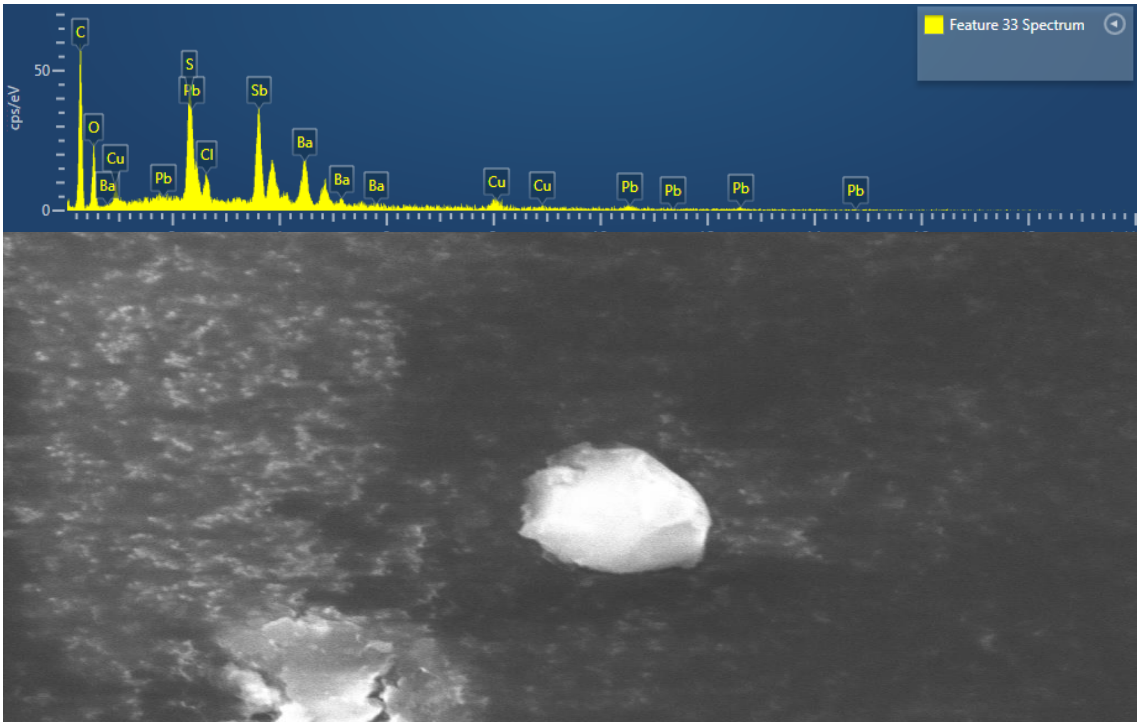
Şekil 4.4. 6. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



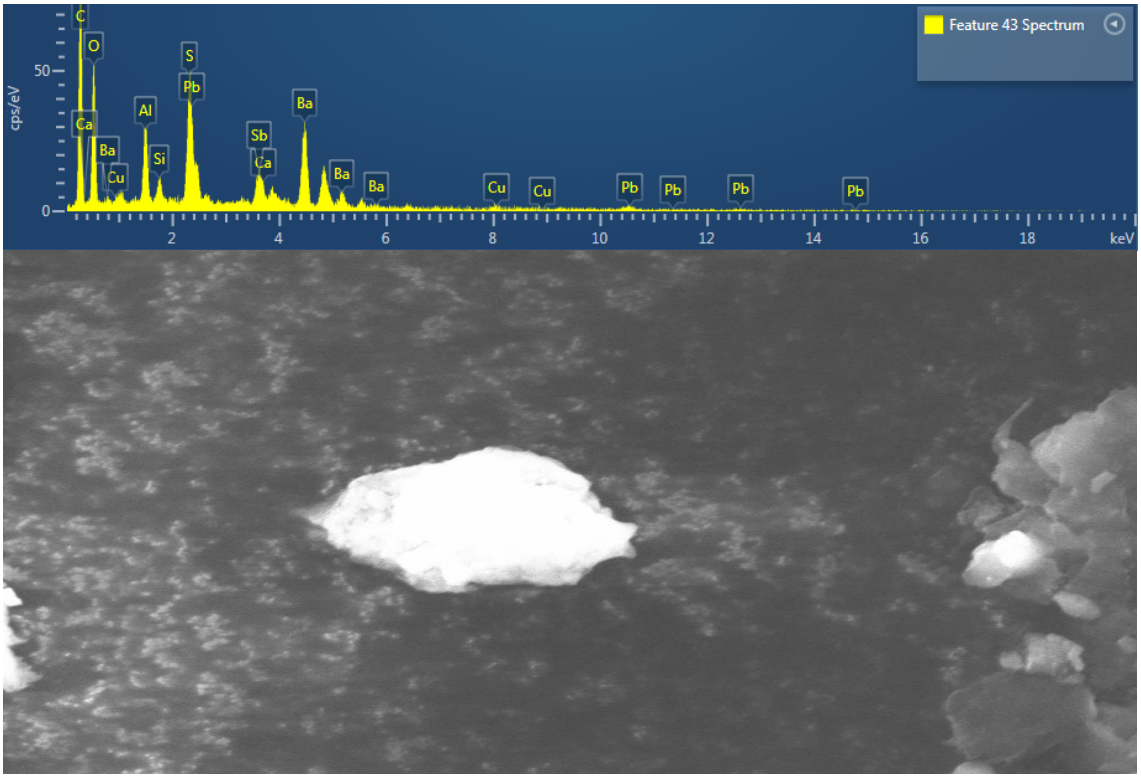
Şekil 4.5. 7. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



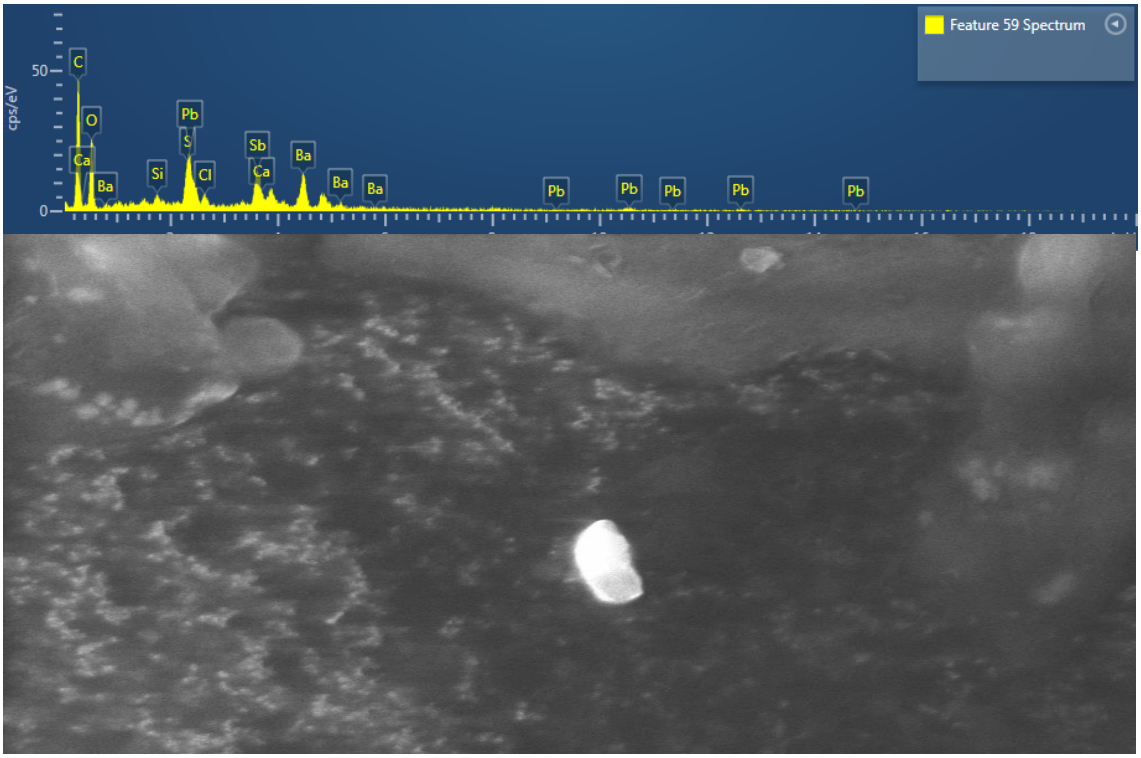
Şekil 4.6. 8. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



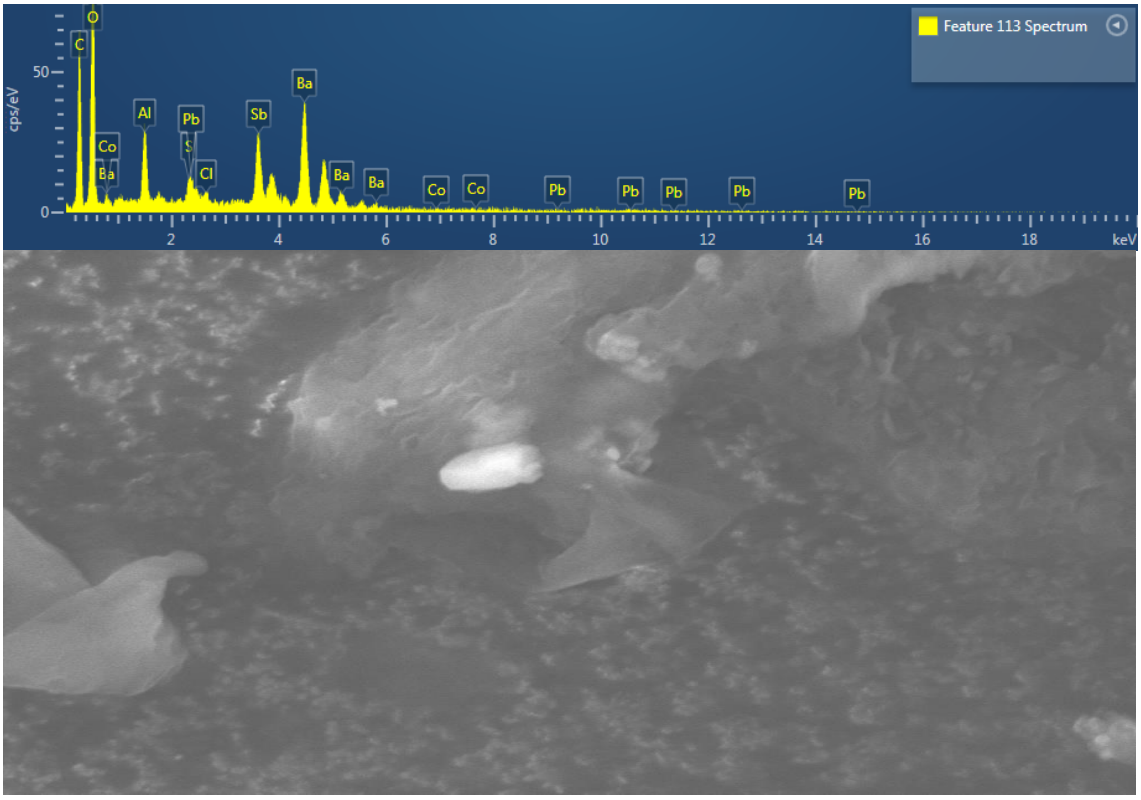
Şekil 4.7. 9. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



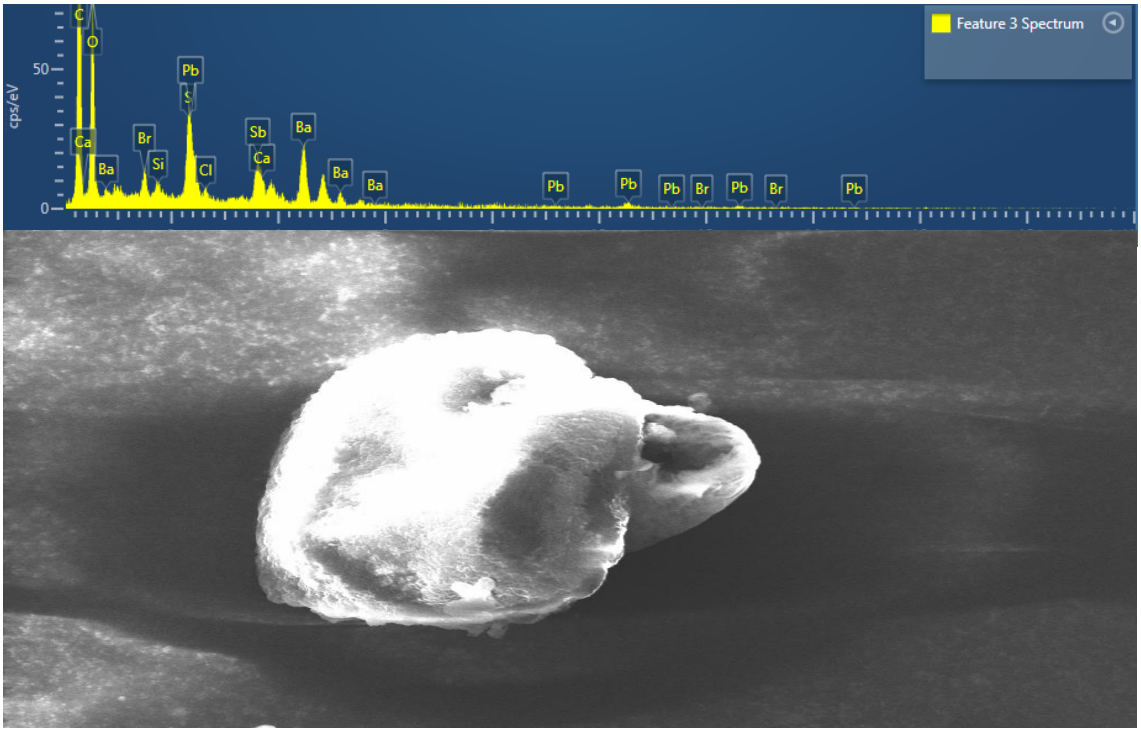
Şekil 4.8. 10. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



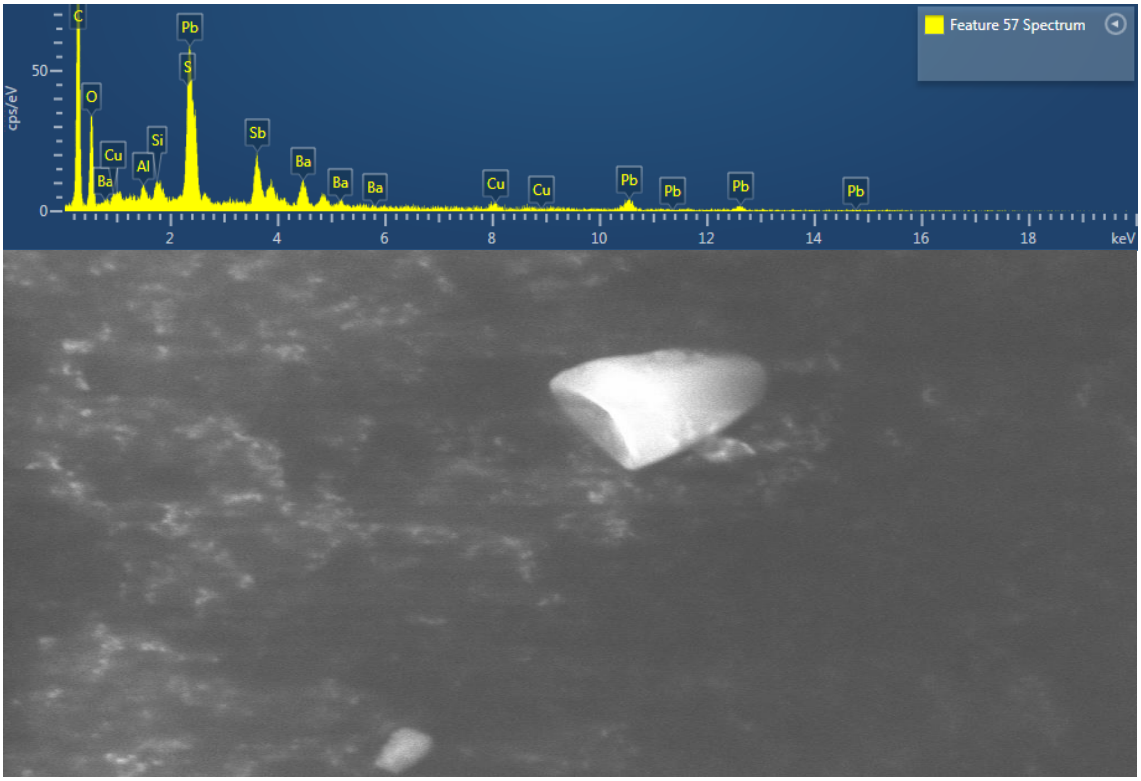
Şekil 4.9. 11. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



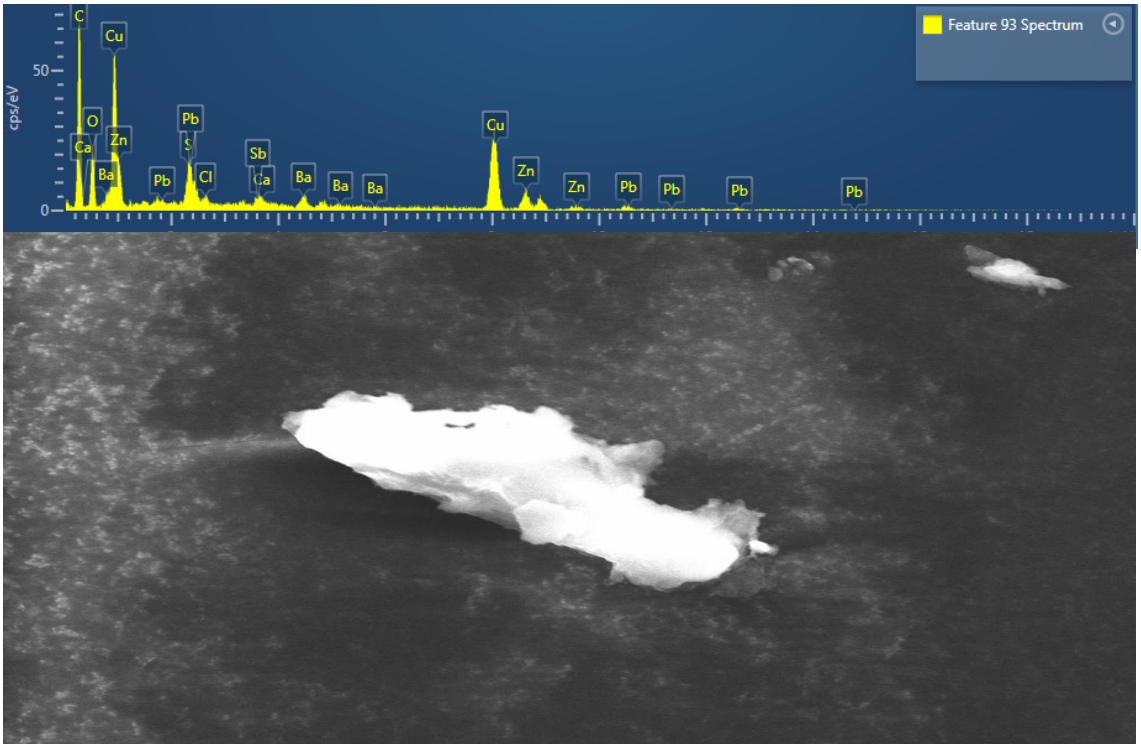
Şekil 4.10. 12. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



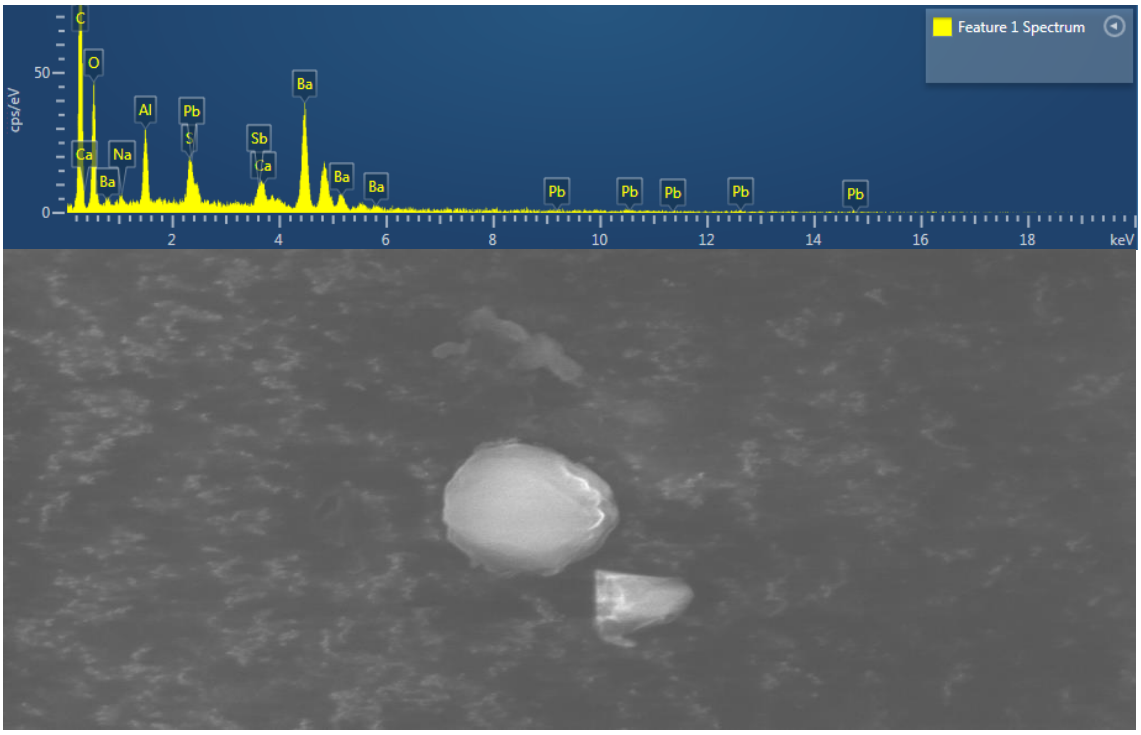
Şekil 4.11. 13. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



Şekil 4.12. 14. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



Şekil 4.13. 15. numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum



Şekil 4.14. 16. Numunedeki karakteristik atış artığı içeren örnek taneciğe ait görüntü ve spektrum

Numunelerin SEM/EDS cihazı ile analizi sonucunda elde edilen görüntü ve spektrumlar herbir numunedeki rasgele seçilen karakteristik atış artığı taneciğine aittir. Numunelerin spektrumları incelendiğinde Sb, Pb ve Ba'un yanı sıra farklı elementlerinde bulunduğu görülmektedir. Bunlar fişeğin genel yapısından veya silahın yapısından kaynaklanıyor olabilir.

Numunelerin SEM/EDS cihazı ile analiz sonuçlarına bakıldığında, en az 1 adet karakteristik atış artığı (Sb, Pb ve Ba) elementi içerdiği bilinen ilişkili atış artığı taneciklerinin ortalama %5'inin Ba içerikli olup, geriye kalan kısmının Pb içerikli olduğu görülmektedir. Bunun en büyük sebebi kapsül içerisinde Pb bileşiğinin bulunmasının yanısıra mermi çekirdeğinin yapısında da büyük oranda Pb bulunmasındandır.

Numunelerin SEM/EDS cihazı ile analizlerini müteakip GFAAS cihazındaki analizlerinden önce validasyon parametreleri ile ilgili yapılan analizler ve hesaplamalar aşağıda yer almaktadır.

Analiz kısmının ilk basamağı olan kalibrasyon grafiği için çalışma aralığı 0-40 µg/L olarak belirlenmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. GFAAS cihazında kalibrasyon grafiği için ile yapılan analiz sonuçları

Antimon (µg/L)	Analiz değeri (µg/L)	Absorbans
10	10,2	0,051
20	20,9	0,099
30	29,6	0,138
40	40,5	0,187

Antimon çözeltisinden otomatik olarak seyreltilen numuneler optimum parametreler kullanılarak analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar neticesinde korelasyon katsayısı (R^2) 0,9991 olarak belirlenmiştir.

LOD ve LOQ değerleri için yapılan analiz ve hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.3. 2. numunenin GFAAS cihazı ile yapılan 10 tekrarlı analiz sonuçları

Numune	Absorbans	Antimon derişimi (µg/L)
2. numune	0,0065	0,42
	0,0047	0,02
	0,0063	0,39
	0,0052	0,12
	0,009	0,98
	0,0069	0,5
	0,0126	1,79
	0,015	2,32
	0,0055	0,2
	0,0059	0,28
Ortalama (X_{ort})	0,00776	0,702
Standart sapma (σ)	0,003437	0,7696

$\bar{X}_{ort}$ = (X_1+X_2+…X_N) / N i = 1,2,3,…..,N (N= Ölçüm Sayısı)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (\sigma = \text{Standart Sapma}) \ ,$$

% RSD = (σ / $\bar{X}_{ort}$) x 100 (% RSD : Bağıl standart sapma)

Çizelge 4.3. değerleri grafiğe geçirildiğinde;

y = mx+n, y = 0,0045x + 0,0046 m = 0,0045, n = 0,0046 olmaktadır.

$C_{(LoD)} = \frac{\bar{x}_{ort} + 3(\sigma - n)}{m}$ m = kalibrasyon grafiğinin eğimi

n = kalibrasyon grafiğinin kayması

$C_{(LoD)}$ = [0,00776 + 3 (0,003437-0,0046)] / 0,0045 = 0,95 µg/L

$C_{(LoQ)}$ = 3 x $C_{(LoD)}$ $C_{(LoQ)}$ = 3 x 0,95 = 2,85 µg/L

Çizelge.4.4. GFAAS cihazı ile yapılan bazı analizlerin sonuçları ile yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen veriler

y = mx+n denkleminde	m	0,0045
	n	0,0046
LOD (µg/L)		0,95
LOQ (µg/L)		2,85
R^2		0,9991

Doğrusal ölçüm aralığımız LOQ değeri olan 2,85 µg/L ile Antimon çözeltisinin derişimi olan 100 µg/L olarak belirlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik parametresi için 10 µg/L derişimli Antimon çözeltisi 10 defa analiz edilmiş olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. 10 µg/L derişimli Antimon çözeltisinin 10 defa GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları

10 µg/L'lik Sb çözeltisi	Analiz değeri (µg/L)	Absorbans
1.	10,71	0,0526
2.	11,23	0,0547
3.	9,85	0,0491
4.	9,74	0,0488
5.	10,42	0,0512
6.	9,93	0,0498
7.	10,25	0,0502
8.	10,13	0,0501
9.	10,66	0,0521
10.	11,04	0,0539
Ortalama	10,396	0,0513
Standart Sapma	0,507372	0,002017
% RSD	4,88	3,93

Doğruluk parametresi için 100 µg/L derişimli Antimon çözeltisi kullanılarak 10 tekrarlı analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. 100 µg/L derişimli Antimon çözeltisinin 10 defa GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları

100 µg/L'lik Antimon çözeltisi	Analiz değeri (µg/L)	Absorbans
1.	96,72	0,4398
2.	104,69	0,4752
3.	102,99	0,468
4.	107,56	0,4881
5.	105,64	0,4795
6.	112,23	0,5092
7.	108,71	0,4935
8.	102,87	0,4675
9.	110,04	0,4995
10.	103,75	0,4712
Ortalama	105,52	0,4792
Standart Sapma	4,403	0,019694
% RSD	4,17	4,11

Numunelerin GFAAS cihazı ile analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.7. Numunelerin GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları

Numuneler	Absorbans	Antimon derişimi (µg/L)
2.	0,0072	0,58
3.	0,0081	0,78
4.	0,021	3,62
10 µg/L Sb	0,067	10,98
5.	0,014	2,83
6.	0,027	4,68
7	0,025	5,07
10 µg/L Sb	0,051	9,25
8	0,021	4,14
9	0,02	3,57
10	0,03	4,98
10 µg/L Sb	0,061	11,26
11	0,024	3,34
12	0,009	1,34
13	0,014	2,37
10 µg/L Sb	0,053	10,74
14	0,008	1,15
15	0,011	2,18
16	0,01	1,23
10 µg/L Sb	0,057	10,92

Çizelge 4.8. Sb ve Pb elementlerinin belli oranlardaki karışımlarının GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları

Karışım Oranları	Karışımdaki Sb absorbansı	10 µg/L Sb standardının absorbansı	Geri Kazanım (%)
1:1 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 10 µg/L Pb)	0,0498	0,0526	94,68
1:5 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 50 µg/L Pb)	0,0525	0,0547	95,96
1:10 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 100 µg/L Pb)	0,0478	0,0491	97,35
1:20 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 200 µg/L Pb)	0,0451	0,0488	92,42
1:50 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 500 µg/L Pb)	0,0474	0,0512	92,58
1:100 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 1000 µg/L Pb)	0,0468	0,0498	93,98

Çizelge 4.9. Sb ve Ba elementlerinin belli oranlardaki karışımlarının GFAAS cihazı ile yapılan analiz sonuçları

Karışım Oranları	Karışımdaki Sb absorbansı	10 µg/L Sb standardının absorbansı	Geri Kazanım (%)
1:1 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 10 µg/L Ba)	0,4644	0,4935	94,1
1:5 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 50 µg/L Ba)	0,4554	0,4675	97,41
1:10 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 100 µg/L Ba)	0,4736	0,4995	94,81
1:20 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 200 µg/L Ba)	0,4364	0,4712	92,61
1:50 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 500 µg/L Ba)	0,4832	0,4974	97,15
1:100 (1 ml 10 µg/L Sb - 1 ml 1000 µg/L Ba)	0,4771	0,4875	97,87

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ateş eden el üzerindeki atış artıklarının tespitinde SEM/EDS ve GFAAS cihazları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çalışmamızda her iki cihazın avantaj ve dezavantajlı yönlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Kriminal çalışmalarda yapılan analizlerin doğruluğu aşikârdır.

Analizlerimiz neticesinde elde ettiğimiz veriler incelendiğinde, öncelikle cihazların optimum çalışma parametrelerinin iç analizlerde de ne kadar tutarlı olduğu görülmektedir.

Toplamda 13 farklı fişekle yapılan atışlar neticesinde ateş eden el üzerinden tek bir temasla toplanan numunelerin hepsinde SEM/EDS cihazıyla yapılan analizlerde atış artıklarının bulunduğu tespit edilmiştir. Bu numuneler GFAAS cihazında analiz edildiğinde ise, atış artıklarının varolduğunun göstergesi olarak kabul edilen 10 µg/L'lik eşik değerin altında derişimler elde edilmiştir.

Farklı numunelerin SEM/EDS cihazıyla yapılan analizleri sonucunda tespit edilen tanecik sayısı aynı bile olsa taneciklerin büyüklükleri ve ağırlıklarındaki farklılıktan dolayı GFAAS cihazında aynı değerler elde edilemeyebilir.

Özellikle uzun namlulu silahların ateşlenmesi neticesinde elde edilen numunelerdeki atış artığı taneciklerinin sayısının azlığı, namlu uzunluğu ile kartuş ve kovanların dışarı atıldığı kısmın ateş eden ele olan uzaklığının tabancalardakine göre daha fazla olmasındandır.

SEM/EDS cihazıyla taneciklerin morfolojik yapılarıda belirlenebiliyor iken, GFAAS cihazı ile bu mümkün değildir. Genellikle küresel yapıda, doku ile hiçbir kimyasal etkileşmeye girmeyen, parçacık halindeki bu özel morfolojik yapının literatürde belirleyici özellik taşıdığı ve yalnız atış artıklarına ait olduğu belirtilmektedir (Gialamas ve ark. 1995, Zeichner ve Levin 1997, Garofano ve ark. 1999, Rijnders ve ark. 2010, Kara 2017, 2018).

Polyester gibi bazı materyallerin yapısında bulunan antimon elementi bu materyallere temas edilerek alınan numunelerin GFAAS cihazı ile analizleri neticesinde yanlış pozitif sonuçlara sebep olabilecekken, bu durum SEM/EDS cihazında söz konusu olmamaktadır (Aksoy ve ark. 2015).

Atış artıklarının deri üzerindeki miktarının çeşitli çevresel koşullarla yarıya düşme zamanının yaklaşık 1 saat olduğu ve her geçen süre azalarak 4 saate kadar tanecik belirlenebildiği göz önünde bulundurulmalıdır (Jalanti ve ark. 1999, Brozek-Mucha 2011, Yüksel ve ark. 2015).

Tüm süreç ele alındığında numune elde etmedeki kolaylık ve analiz işlemlerinde elde

edilen sonuçların hassasiyeti SEM/EDS cihazını oldukça öne çıkarmaktadır. SEM/EDS cihazı her ne kadar maliyetlide olsa, sadece antimon değil tüm elementleri bir analizde tespit etmesi oldukça önemli bir faktördür. Tespit etmeye çalışılan elementin yanında bulunacak başka elementler kimyasal girişime sebebiyet verebilmektedir. Bunun sonucunda GFAAS cihazı ile analizlerde tespit edilmeye çalışılan elementin konsantrasyonları düşük görülebildiği gibi daha yüksek değerlerde de görülebilmektedir. Bu da yanlış veri ve yorumlamalara sebebiyet verecektir.

Buradan hareketle yaptığımız girişim çalışmalarında atış artıklarının büyük bölümünü oluşturan Sb, Pb ve Ba elementleri seçilmiştir. Elde ettiğimiz verilere bakıldığında Pb ve Ba oranı arttıkça absorbansda düşüşler gözlenmektedir. Bu yüzden Sb analizlerinde ortamda Pb ve Ba varsa girişim özellikleri de dikkate alınmalıdır. Özellikle yapılan bazı çalışmalarda 1:1000 ve daha üzerindeki oranları içeren karışımlarda %10 ve daha üzeri oranlarda geri kazanımlarda değişiklik görülebildiği belirtilmektedir.

Çalışmamızda elde edilen numuneler tek temasla ve 12 mm çapındaki (yaklaşık alanı 4,5 cm^2) çift taraflı yapışkan disklerle değil de, 5x5 cm ebatlı (alanı 25 cm^2) flaster bantlarla defalarca temas ettirilerek toplansaydı, sadece yüzey alanından dolayı 5 kattan fazla tanecik elde edilmiş olunurdu. Bir de buna temas sayısı artışını ilave edersek, belki de kimyasal girişime neden olacak miktarda başka elementler, tespit etmek istediğimiz elementle beraber gelecekti. SEM/EDS cihazıyla her elementin tespiti kolayca yapılmaktadır. GFAAS cihazında ise, her element için ayrı ayrı hazırlıklar gerekmektedir. Elemente uygun lamba, standart referans madde ve fırın programı gibi birçok düzenleme yapılmalıdır. Bu da çok büyük bir zaman ve maliyete sebep olmaktadır.

Numune elde etme kısmına geri dönecek olursak, GFAAS için numuneler 5x5 cm ebatlarındaki flaster bantlarla toplanmakta olup, inceleme kısımlarına intikal edildiği süre içinde bandın yapışkan kısmının içine konulduğu kabın çeperlerine ya da dolanarak kendi kendine yapışması gibi olumsuz durumlar yaşanabilmektedir. Bu da analiz sonuçlarına yansıyabilmektedir.

SEM/EDS cihazı içinse, bu çalışmamızdan da anlaşılacağı üzere oldukça basit ve pratik bir şekilde numuneler toplanabilmekte, intikal esnasında da GFAAS cihazı için toplanan numunelerdeki gibi olumsuz bir durum yaşanması ihtimali oldukça düşüktür.

Ayrıca SEM/EDS cihazı ile yapılan analizlerden sonra numuneler tekrar analiz edilmeye uygun bir şekilde kalmaktadır. GFAAS cihazında yapılan analizlerden sonra numuneler bir daha analiz edilmeye uygun değildir. Bu kısım oldukça önemlidir. Cihazlarda meydana gelecek ani sorunlarda GFAAS cihazı için hazırlanan numuneler bekledikçe sonuçlar

olumsuz etkilenebilecekken, SEM/EDS cihazı için toplanmış numuneler hiçbir işleme tabi tutulmadan analiz yapıldığı için tekrar tekrar aynı numune analiz edilebilmektedir.

Sonuç olarak, analizlerdeki doğruluk ve kolaylık gibi unsurlar göz önüne alındığında SEM/EDS cihazının GFAAS cihazından daha üstün yanlarının bulunduğu çalışmamız sonucu anlaşılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Açıkel, Ö. 2020. Savunma Sanayisi İçin Transfer Presi Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, 32.

Akman, M. (2012) Farklı Ülke İmali Av Tüfeği Fişekleri İle Yapılan Atışlar Sonucunda Elde Edilen Kartuşlar Ve El-Yüz Svapları Üzerinde Atış Artıklarının SEM/EDS İle Analizi Ve Sonuçların Birbiriyle Karşılaştırılması.

Aksoy, Ç. , Bora, T. , Şenocak, N. , Aydın F. 2015. A New Method To Reduce False Positives Due to Antimony in Detection of Gunshot Residues. ***Forensic Science International***, (250). 87-90.

Andrasko, J. , Maehyl, A. C. 1977. Detection of gun shot residue on hands by scanning electron microscopy. ***Journal of Forensic Science***, 22 (2) : 279-287

Basu, S. 1982. Formation Of Gunshot Residues. ***Journal of Forensic Science,*** 27 (1) : 72-91

Bhattacharyya, C. 1990. Dispersion of Firig Discharge Residues Using a Modified Maxwellian Model. ***Forensic Science International***, 47 (1) : 31-37

Brozek-Mucha, Z. 2011. Chemical and Morphological Study of Gunshot Residue Persisting on the Shooter by Means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. ***Microscopy and Microanalysis***, 17 (6) : 972-982

Chamot, E.M. , Mason, C.W. 1958. Handbook of Chemical Microscopy, Wiley & Sons Inc. , 258-269. USA.

Cin, Ö. 2006. Feth-i Kabir Yapılan Olgularda Ateşli Silah Yaralarının Değerlendirilmesi. Uzmanlık Tezi, Adli Tıp Kurumu, İstanbul.

Coşkunsu, E. 2015. X-ray Analizörlü Enerji Dağılımlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDS) ile ENFSI-GSR (Europen Network Forensic Science Institue Gunshot Residue) Numunesinde Atış Artıklarının Analizi ve Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, 2, 3, 12, 13, 14, 32, 33.

Çetin, G. , Yorulmaz, C. 1999. Ateşli Silah Yaraları Adli Tıp Ders Kitabı. İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Yayınları, 561-585, İstanbul.

Fidan, N. 2009. Atış Artıklarında ET-AAS ile Antimon Analizi ve Gözlenen Analitik Problemler. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi.

Forest, P. R. D. , Gaensslen, R. E. , Lee, H. C. 1983. ***Forensic Science***. An İntroduction to Criminalistics. McGraw-Hill Companies, New York, USA.

Garofano, L. , Capra, M. , Ferrari, F. , Bizzaro, G.P. , DiTullio, D. , Dell'Olio, M. , Ghitti A. 1999. Gunshot Residue Further Studies On Particles Of Environmental And Occupation Origin. ***Forensic Science Internetional***, 103 (1) :1-21

Gialamas, D.M. , Rhodes, E. , Sugarman, F. 1995. LA Officers, Their Weapons And Their Hands: An Empirical Study Of Gsr On The Hands Of Non-Shooting Police Officers. ***Journal of Forensic Science***. 40 (6).

Jalanti, T. , Henchoz, P. , Gallusser, A. , Bonfanti MS. 1999. The Persistence Of Gunshot Residue On Shooters' Hands. ***Science & Justice***, 39 (1) : 48-52

Kara, İ. 2014. Adli Bilimler Açısından Atış Artıkları Analiz Teknikleri ve Kriminal Uygulamaları. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, 25.

Kara, İ. 2017. The İnfluence Of Different Skin Types On Gsr Sampling By Tape Lifting For Sem Analysis. ***Microscopy research and technique***, 80 (12): 1310-1314.

Kara, İ. 2018. Atış Sayısına Bağlı Olarak Namluda Biriken Atış Artığının Atomik Absorpsiyon Spektrometre Yöntemi İle Kantitatif Analizi. ***Karadeniz Chemical Science and Technology***, (3): 7-11.

Krishnan, S.S. 1974. Firing Distance Determination By Atomic Absorption Spectroscopy. ***Journal of Forensinc Science***. 19 (2) : 351-356.

Meng, HH. , Caddy, B. 1997. Gunshot Residue Analysis A Review. ***Journal of Forensic Science***, 42 (4) : 553-570.

Özdemir, A. , Yavuz, M. , Göktepe, F. , Candemir, E. 2005. Silah & Atış. Başkent Klişe Matbaacılık, 47, 41, 42, 43, 39, 40, 79, 81, Ankara.

Özkan, T.O. , Yörücü, H. 1986. Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvar Çalışmaları, TÜBİTAK-MAM, Gebze.

Rijnders, M.R. , Stamouli, A. , Bolck, A. 2010. Comparison Of Gsr Composition Occurring At Different Locations Around The Firing Position. ***Journal of Forensic Science***. 55 (3) : 616-623.

Sarıbey, A. Y. 2008. Ateşli Silahlar İle Yapılan Atışlar Sonrası Hedef Yüzeyler Üzerinde Oluşan Atış Artıklarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.

Skoog, D.A. , Holler, F.J. , Nieman, T.A. 1998. Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole, 272-296. California.

Soysal, Z. , Çakalır, C. 1999. İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Yayınları, 561-586, İstanbul.

Söylemez, A. 1977. Kriminalistik. Haşmet Matbaası, İstanbul.

URL-1:https://tr.wikipedia.org/wiki/Ateşli_silah Erişim Tarihi: 18.05.2021.

URL-2:https://www.tech-worm.com/yiv-ve-set-nedir-ne-ise-yarar Erişim Tarihi: 18.05.2021.

URL-3:https://tr.topwar.ru/75120-odnozaryadnyy-kapsyulnyy-pistolet-c-nizhnim-raspolozheniem-kurka-underhammer.html Erişim Tarihi**:** 18.05.2021.

URL-4:https://www.sarsilmaz.com/tr/katalog/urun/SR-38/5/21 Erişim Tarihi**:** 17.05.2021.

URL-5: https://www.canikarms.com/tr/series/tp-serisi/tp9-sfx Erişim Tarihi**:** 17.05.2021.

URL-6:https://tr.wikipedia.org/wiki/ Heckler_%26_Koch_MP5 Erişim Tarihi**:** 17.05.2021.

URL-7:https://www.kampseti.com/urun/colt-defender-cal-4-5-mm-siyah Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-8:https://tr.depositphotos.com/102064914/stock-photo-cartridge-is-inserted-into-the.html Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-9:https://www.naveksport.com.tr/umarex-gas-pistol-walther-ppq-m2-gbb, Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-10:https://www.ssb.gov.tr/Website/ContentList.aspx?PageID=379 Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-11:http://www.uzumluavtufegi.com/av-tufegi/uzumlu-normal-av-tufegi-2/uzumlu-ahsap-avci-av-tufegi-12-kalibre-yari-otomatik-7/ Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-12:https://tr.wikipedia.org/wiki/Mermi 2021 Erişim Tarihi: 17.05.2021.

URL-13:https://www.britannica.com/technology/gunpowder Erişim Tarihi: 20.05.2021.

URL-14:http://turksilahtar.blogspot.com/2016/09/mermi-ve-fisek-nedir-aralarindaki.html Erişim Tarihi: 20.05.2021.

URL-15:https://konsulhukuk.com/kast-bilincli-taksir-ayrimi Erişim Tarihi: 20.05.2021.

URL-16**:**http://d-doxcarms.blogspot.com Erişim Tarihi**:** 20.05.2021.

URL-17:https://www.pngegg.com/tr/png-otvxw Erişim Tarihi: 20.05.2021.

Yılmaz, Y. 2014. Vanadyumun Çay Örneklerinde Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri (GFAAS) Yöntemi İle Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, 5, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22.

Yüksel, B. , Yiğiter, AÖ. , Bora, T. , Bozkurt, A. , Çavuş, M. 2016. Determination of Antimony Element in Gunshot Residue Hand Swabs by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. ***Journal Of Forensic Medicine***, 30 (2) : 114

Zeichner, A. , Levin, N. (1997). More On Uniqueness Of Gunshot Residue (GSR) Particles, ***Journal of Forensic Science***. 42 (6) : 102.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Gökhan TEKİN

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Bilgileri

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2003)

Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi İşletme Bölümü (2009)

Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezsiz Yüksek Lisans (2008)

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans (2021)

İş Deneyimi

Antalya / Alanya İlçe Emniyet Müdürlüğü (Aralık 2005 – Mayıs 2006)

Antalya Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Md. (Mayıs 2006 – Temmuz 2016)

Diyarbakır Bölge Kriminal Polis Laboratuvarı Md. (Temmuz 2016 – Halen)