

**TAŞINABİLİR RAMAN SPEKTROMETRESİ İLE
PATLAYICI ÖNCÜLÜ OLARAK TOPRAKTA AMONYUM
NİTRAT TAYİNİ; KANTİTATİF ANALİZ İÇİN ZEMİN
DÜZELTME YÖNTEMİ UYGULAMASI**

**DETERMINATION OF AMMONIUM NITRATE IN SOIL
AS EXPLOSIVE PRECURSOR WITH PORTABLE
RAMAN SPECTROMETRE; APPLICATION OF
BASELINE CORRECTION METHOD FOR
QUANTITATIVE ANALYSIS**

ALPER BÜLBÜL

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Adli Bilimler Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Biricik Ođlum Ömer Tuđrul

Ve

Sevgili Eđsim

Pakize BÜLBÜL'e

ÖZET

TAŞINABİLİR RAMAN SPEKTROMETRESİ İLE PATLAYICI ÖNCÜLÜ OLARAK TOPRAKTA AMONYUM NİTRAT TAYİNİ; KANTİTATİF ANALİZ İÇİN ZEMİN DÜZELTME YÖNTEMİ UYGULAMASI

Alper BÜLBÜL

Yükseklisans, Adli Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Nuray ŞATIROĞLU

Haziran 2022, 90 sayfa

Patlayıcıları basitçe ifade edersek, patlama yeteneğine sahip olan ve çok kısa bir süre içinde büyük hacimde genişleyen gaz üreterek hedefte güçlü tahrip etkisi yaratan maddeler olarak tanımlayabiliriz. Küçük gruplar halinde hareket edebilme, toplumda korku ve panik yaratma, minimum riskle kolay sonuçlar alınabilmesi gibi sebeplerden dolayı patlayıcı maddeler yasadışı örgütler için olmazsa olmaz bir saldırı silahı haline gelmiştir. Yasadışı örgütler, temin edilmelerindeki güçlük, fiyatlarının yüksek olması ve kolluk kuvvetleri tarafından tespit edilebilme ve dikkat çekme ihtimaline karşı, ticari veya askeri patlayıcıları kullanmak yolunu nadiren tercih etmektedir. Bunun yerine piyasadan rahatlıkla temin edebildikleri ve maliyetleri düşük olan kimyasal maddeleri birleştirmek suretiyle kendi el yapımı patlayıcılarını (EYP) üretmektedirler. Amonyum nitrat (AN) terör unsurları tarafından EYP'lerde patlayıcı öncülü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. AN

içerikli EYP üretimi sırasında AN'ın toprağa dökülmüş olabileceği değerlendirilerek olay yerinden alınan toprak-kimyasal madde karışım örnekleri kriminal laboratuvarlara gönderilmekte, burada yapılan analiz ve incelemeler sonucunda, olası AN varlığı tespit edilmektedir. Bu süreç güvenlik kuvvetleri açısından zaman kaybına yol açmakta, şüphelilerin tespitini geciktirmekte ve meydana gelmesi muhtemel AN içerikli EYP saldırılarına karşı zamanında tedbir alınmasını engelleyebilmektedir.

Bu çalışmada, AN'ın taşınabilir Raman spektrometresi ile saha da gerçek zamanlı olarak toprak karışımlarındaki miktarının tayin edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, tezin deney aşamasında taşınabilir Raman spektroskopisi ile saf amonyum nitrat, Van ilinde yüzeye ait bölgeden alınan toprak ve bunların çeşitli oranlardaki karışımları kullanılmıştır. Hazırlanan 19 AN-toprak karışımı (%5 ila %95 AN ağırlık/ağırlık) flakonlara konularak her numune için 10 tekrarlı Raman ölçümü alınmıştır. Ölçüm sonucunda elde edilen veriler bilgisayara aktarılmıştır. Numunelerin Raman spektrumlarında yer alan ölçüm gürültülerini gidermek amacıyla öncelikle Raman spektral verilerine gürültü yumuşatma için uyarlama dereceli polinom filtresi (ADPF) uygulanmıştır. ADPF yüksek AN oranlarında bile kayda değer bir iyileştirme sağlamadığından, spektrumlardaki zemin gürültüsünü gidermek amacıyla Asimetrik En Küçük Kareler (ALS) yöntemi uygulanmıştır. Bu aşamada ham Raman verilerine ALS yöntemi uygulanarak her spektrum için tahmini bir zemin çizgisi oluşturulmuş, elde edilen ortalama zemin çizgisi, orijinal spektrumdan çıkarılarak (AN) sinyalleri elde edilmiştir. Son olarak, gürültüden arındırılmış veriler kullanılarak AN-toprak karışımlarında AN yüzdesini tayin etmek için uygun regresyon modeli oluşturulmuştur. Modelin gerçek koşullara uygunluğunu belirlemek amacıyla Van, Hakkari ve Adana illerinde açık arazilerden alınan üst topraklara değişen yüzdelerde AN eklenerek algoritma test edilmiştir. Bu işlem sonucunda %79 ila %117 arasında tahmin başarısı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: El Yapımı Patlayıcı (EYP), Raman Spektroskopisi, Amonyum Nitrat, Miktar Tayini, Patlayıcı Madde, Uyarlama Dereceli Polinom Filtresi (ADPF), Asimetrik En Küçük Kareler (ALS).

ABSTRACT

DETERMINATION OF AMMONIUM NITRATE IN SOIL AS EXPLOSIVE PRECURSOR WITH PORTABLE RAMAN SPECTROMETRE; APPLICATION OF BASELINE CORRECTION METHOD FOR QUANTITATIVE ANALYSIS

Alper BÜLBÜL

Master of Science, Department of Forensic Sciences

Supervisor: Prof.Dr. Nuray ŞATIROĞLU

June 2022, 90 pages

In simple terms, explosives can be defined as substances that are capable of producing an explosion and produce a large volume of expanding gas in a very short period, creating a strong destructive impact on the target. Explosives have become a main instrument for irregular armed groups due to reasons such as being able to act in small groups, creating fear and panic in the society, and obtaining easy results with minimum risk. Military and commercial explosives are rarely preferred by terrorist organizations due to their high prices and the difficulties in their procurement and also to avoid law enforcement attention and detection methods. Instead of using such explosives, they prefer to manufacture their own explosives (Homemade explosives, HMEs) by combining commercially available chemical materials that have low cost and can be easily obtained from the market. Significant amount of Ammonium nitrate (AN) is frequently used by

terrorists as an explosive precursor in HMEs preparation. During the manufacturing of AN-based HME, small amounts of AN is expected to spill on the ground, therefore soil-chemical mixture samples taken from the scene are sent to the laboratories, in order to identify possible AN presence as a result of the analyzes made there. This is a time-consuming process for the security forces, delays early detection of suspects and may prevent timely measures against possible AN-based IED attacks.

In this study, it was aimed to achieve real-time and on site determination of AN in soil mixtures with portable Raman spectrometer. For this purpose, portable Raman spectroscopy, samples of Van top soil, pure AN and mixtures of AN and top soil in various concentrations were used in the experimental phase of the thesis. 19 AN-soil mixtures (5% to 95% AN w/w) were prepared and deposited in vials, then 10 Raman measurements were performed for each sample. The obtained data were transferred to the computer. In order to eliminate noises in measured Raman spectrum, firstly, adaptive-degree polynomial filter (ADPF) was applied to the Raman spectral data for noise smoothing. As ADPF does not provide a significant smoothing even at high AN concentrations, Asymmetric Least Squares (ALS) method has been applied to eliminate background noise in the spectra. At this stage, an estimated baseline was generated for each spectrum by applying the ALS method to the raw Raman data, and the obtained average baseline was subtracted from the original spectrum to gain (AN) signals. Finally, an appropriate regression model was constructed to determine the concentration of AN in AN-soil mixtures using the noise-removed data. In order to verify the compatibility of the proposed model for real field conditions, the effectiveness of algorithm was tested with several concentrations of AN-top soil (taken from Van, Hakkari and Adana provinces) mixtures. As a result of this process, prediction success between 79% to 117% was achieved.

Keywords: Homemade Explosives (HME), Raman Spectroscopy, Ammonium Nitrate, Quantification, Explosives, Adaptive-Degree Polynomial Filter (ADPF), Asymmetric Least Squares (ALS).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin başlangıcında danışmanlığımı üstlenen, çalışmamın her aşamasında yoğun programına rağmen zaman mevhumu gözetmeden ve büyük bir sabırla yardımlarını benden esirgemeyen, yol gösteren, bilimle yaşayan ve bilimin önemini bana aşıl原因an, iyi kalpli ve saygıdeğer hocam sayın Prof.Dr. Nuray ŞATIROĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimime başlamamda büyük yardım ve destekleri bulunan değerli hocam Prof.Dr. Lokman UZUN'a,

Çalışmamı kendi çalışmalarını gibi benimseyerek tez çalışmam boyunca gerçekleştirdiğim test ölçüm sonuçlarının analiz edilmesi ve değerlendirilmesi safhalarında derin bilgi birikimleriyle büyük katkıda bulunan Dr. Melek GÜÇLÜOĐLU ve kıymetli eőli Alpcan GÜÇLÜOĐLU'na,

Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan ve beni destekleyen sevgili eőim, herşeyim Pakize BÜLBÜL ve biricik oğlum Ömer Tuđrul'a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Yanma ve Patlama.....	4
2.1.1. Yanma	4
2.1.2. Patlama	4
2.2. Patlayıcı Maddeler.....	4
2.3. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1 Patlama Hızlarına Göre Sınıflandırma	7
2.3.1.1. Yüksek İnfilaklı Patlayıcılar.....	7
2.3.1.1.1. Birincil patlayıcılar.....	7
2.3.1.1.2. İkincil patlayıcılar	7
2.3.1.1.3. Üçüncül patlayıcılar	7
2.3.1.2. Düşük İnfilaklı Patlayıcılar	8
2.3.2. Kaynaklarına (Üretim Şekline) Göre Sınıflandırma	8
2.3.2.1. Askeri patlayıcılar	8
2.3.2.2. Ticari patlayıcılar	9
2.3.2.3. El yapımı patlayıcılar	9
2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	9
2.3.3.1. Saf Patlayıcılar	10
2.3.3.1.1. Organik Patlayıcılar.....	10

2.3.3.1.2. İnorganik Patlayıcılar.....	10
2.3.3.2. Patlayıcı Karışımlar	10
2.4. Patlayıcı Maddelerin Terör Eylemlerinde Kullanılması.....	10
2.4.1. El Yapımı Patlayıcı Madde Düzenegi	11
2.4.2. EYP'lerde Kullanılan Patlayıcı Maddeler	12
2.5. Patlayıcı Maddelerin Tayin Yöntemleri	14
2.5.1. Raman Spektroskopisi	16
2.5.1.1. Taşınabilir Raman Spektrometreleri.....	18
2.5.2. Sinyal Düzeltme ve Gürültü Giderme (Smoothing and Denoising).....	19
2.5.3. Raman Spektrumlarına Uygulanan İstatistiksel Yaklaşımlar/ Veri İşleme ..	21
2.5.3.1. Deneysel Verilerde Sinyal Yumuşatma/Gürültü Giderme	22
2.5.3.2. Deneysel Verilerde Zemin Düzeltme (Baseline Correction).....	22
2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar.....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	28
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanması.....	30
3.3. AN-Toprak Karışımlarının Raman Ölçümleri.....	31
3.4. Raman Spektrumunun Önışlemleri.....	33
3.4.1. Spektral Verilere Gürültü Yumuşatma Filtresinin Uygulanması (Smoothing).....	33
3.4.2. Spektral Verilere Zemin Düzeltme Algoritmasının Uygulanması (Baseline Correction).....	33
3.5. Programlama ve Yazılım	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Amonyum Nitratın Raman Spektrumu	35
4.2. Raman Spektral Verilerinin İşlenmesi.....	38
4.2.1. Ölçümlerin Birleştirilmesi	38
4.2.2. Sinyal Düzeltme/Yumuşatma (Smoothing).....	39
4.2.3. Zemin Düzeltme (Baseline Correction).....	41
4.3. Regresyon Modeli.....	44
4.4. Modelin Dış Örneklerle Testi	45

4.5. Zemin Çizgisinden Bağımsız Spektrumların Eldesi İçin Uygulanan Basamaklar.....	46
5. YORUM.....	47
6. KAYNAKLAR.....	49
EKLER.....	55
EK 1.....	55
EK 2.....	56
A) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ADPF Modeline Ait Spektrumlar (İnce öğütülmüş)	56
B) Farklı Oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ADPF Modeline Ait Spektrumlar (Kalın öğütülmüş)	58
EK 3.....	60
A) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ALS Modeline Ait Spektrumlar (İnce öğütülmüş)	60
B) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ALS Modeline Ait Spektrumlar (Kalın öğütülmüş)	65
EK 4.....	71
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Patlayıcıların sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2. Raman ve Rayleigh saçılımının mekanizması [48].	17
Şekil 2.3. ALS uygulamasından sonra elde edilen zemin çizgisi.	25
Şekil 3.1. Taşınabilir Raman Cihazı.	28
Şekil 3.2. 60 ve 20 Meş Elekler.	29
Şekil 3.3. Seramik Havan.	29
Şekil 3.4. Kalın ve İnce Elenmiş Toprak Numuneleri.	30
Şekil 3.5. Öğütülmüş AN.....	30
Şekil 3.6. Flakonlara Konulmuş AN-Toprak Karışımları.....	31
Şekil 3.7. Numunelerin Ölçüm İçin Cihaza Yerleştirilmesi.	31
Şekil 4.1. Saf AN ve toprağın ham Raman spektrumları.....	36
Şekil 4.2. AN-toprak karışımlarına ait ham Raman spektrumları.	37
Şekil 4.3. AN-toprak karışımlarının normalize edilmiş ham Raman spektrumları (aşağıdan yukarıya AN miktarı: %90, %70, %50 ve %40).	38
Şekil 4.4. (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş %50 AN-toprak karışımına ait Raman spektrumları; Ham (Siyah) - ADPF (Kırmızı).	40
Şekil 4.5. (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş %50 AN-toprak karışımına ait Raman spektrumlarına ALS uygulanarak elde edilen zemin çizgisi; Ham (Siyah) - ALS (Kırmızı).	42
Şekil 4. 6. %50 AN-toprak karışımından zemin çizgisi çıkartılmış spektrumlar (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş örnekler.....	43
Şekil 4.7. %50 AN-toprak karışımına ait (a) Ham spektrum ve (b) ALS uygulandıktan sonra zemin çizgisinden bağımsız spektrum.	43
Şekil 4.8. Zemin düzeltme işlemi (ALS) uygulanmış AN-toprak karışımlarının regresyon modeli ve spektrumları (a) İnce (b) Kalın öğütülmüş örnekler.	44
Şekil E2.1. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).	56
Şekil E2.2. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).	56
Şekil E2.3. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).	57

Şekil E2.4. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).....	57
Şekil E2.5. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).....	58
Şekil E2.6. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).....	58
Şekil E2.7. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).....	59
Şekil E2.8. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).....	59
Şekil E3.1. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).....	60
Şekil E3.2. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).....	60
Şekil E3.3. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).....	61
Şekil E3.4. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).....	61
Şekil E3.5. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	62
Şekil E3.6. İnce öğütülmüş %30 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	62
Şekil E3.7. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	63
Şekil E3.8. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	63
Şekil E3.9. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	64
Şekil E3.10. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).	65
Şekil E3.11. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).	65
Şekil E3.12. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).	66

Şekil E3.13. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).....	66
Şekil E3.14. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	67
Şekil E3.15. Kalın öğütülmüş %30 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	67
Şekil E3.16. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	68
Şekil E3.17. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	68
Şekil E3.18. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.	69
Şekil E3.19. İnce öğütülmüş örnekler için tahmin-gerçek değer saçılım grafiği.	69
Şekil E3.20. Kalın öğütülmüş örnekler için tahmin-gerçek değer saçılım grafiği.	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Toprak örneklerinin SEM analiz sonuçları.....	32
Çizelge 4.1. İnce öğütülmüş toprak örneklerine ait test sonuçları.....	45
Çizelge 4. 2. Kalın öğütülmüş toprak örneklerine ait test sonuçları.....	46
Çizelge E1.1. AN-toprak karışımı için aritmetik ortalama ve ağırlıklı ortalamanın karşılaştırılması.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	Alüminyum
Ca	Kalsiyum
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
Fe	Demir
HNO ₃	Nitrik Asit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
K	Potasyum NH ₄ NO ₃
Mg	Magnezyum
Na	Sodyum
NH ₃	Amonyak
O	Oksijen
Si	Silisyum
Ti	Titanyum

Kısaltmalar

ADPF	Uyarlama Dereceli Polinom Filtresi
ALS	Asimetrik En Küçük Kareler
AN	Amonyum Nitrat
ANAL	Amonyum Nitrat-Alüminyum
ANFO	Amonyum Nitrat-Fuel Oil
C4	Composition C-4
EGDN	Etilen Glikol Dinitrat

EOD	Explosive Ordnance Disposal
EYP	El Yapımı Patlayıcı
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC/MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
HMTD	Heksametilenetriperoksit Diamin
HMX	Siklotetrametilentetranitramin
HPLC/MS	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometrisi
IMS	İyon Hareketlilik Spektroskopisi
IR	Kızılötesi
LIBS	Lazer İndüklemeli Kırılım Spektrometresi
MIP	Moleküler Baskılı Polimerler
MS	Kütle Spektrometrisi
NC	Nitroselüloz
NG	Nitrogliserin
PETN	Pentaeritrol Tetranitrat
RDX	Siklotrimetilentrinitramin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TATP	Triaseton Triperoksit
THZ	Terahertz
TNT	Trinitrotoluen
UV	Ultraviyole

1. GİRİŞ

Çinliler tarafından bulunduğu kabul edilen ilk patlayıcı madde olan kara barutun keşfedilmesinden (~MÖ 220) sonra günümüze kadar geçen süre zarfında, patlayıcı maddelerin geliştirilmesi konusunda büyük çalışmalar yapılmış ve özellikle 19.yy. dan itibaren bu alanda büyük gelişme kaydedilmiştir [1]. Bu alanda kaydedilen gelişime paralel olarak patlayıcı maddeler, üretilen konvansiyonel silahların temel parçası haline gelmiş, aynı zaman da yasa dışı gruplar için de vazgeçilmez bir eylem aracına dönüşmüşlerdir.

Günümüzde patlayıcı maddeler askeri amaçlar dışında; yol yapımı, inşaat, hafriyat, jeolojik çalışmalar, taş ve maden ocakları gibi birçok sektörde güçlü ve ekonomik bir yöntem olarak insanlığın hizmetinde kullanılmaktadır. Bu maddeler aynı zamanda kişisel ve özellikle terör amaçlı birçok olayda bireylere, toplumlara ve devletlere karşı yapılan, halihazırda daha ölümcül ve daha korkunç hale gelen hukuk dışı bir eylem yöntemi olarak da kullanılmaktadır. Patlayıcıların yasa dışı kullanımları toplum emniyetini sürekli olarak tehdit eden bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Her yıl birçok insan, kişisel veya terör maksatlı kullanılan patlayıcılarla hayatlarını kaybetmektedir. Can kayıplarına ek olarak milyonlarca liralık mal ve iş kaybı insanların yaşam şartlarını olumsuz yönde etkilemektedir.

Dünyada teknolojinin gelişmesine paralel olarak yasa dışı grupların eylemlerinde kullandıkları silah türlerinde ve yöntemlerde değişiklikler olmuştur. Bilhassa ikinci dünya savaşı ile birlikte patlayıcı teknolojisindeki hızlı gelişme ve bu teknolojinin can kayıplarına yol açmadaki güçlü etkileri, devlet dışı örgütleri patlayıcı kullanarak saldırıya yöneltmiştir. Özellikle son yıllarda Ülkemizde ve Dünya'daki yasadışı silahlı gruplar tarafından halk üzerinde korku yaratmak ve hükümetleri isteklerini yerine getirmeye zorlamak adına patlayıcı madde esaslı eylemlere ağırlık verilmiştir.

Bahse konu gruplar tarafından patlayıcı maddeler ve basitten karmaşığa doğru uzanan çeşitli elektronik sistemler kullanılarak oluşturulan bu silahlar “El Yapımı Patlayıcı Madde (EYP) Düzenegi” olarak adlandırılmaktadır. EYP düzenekleri, standart bir sistemi, şekli ve patlayıcı özelliği olmayan bir silahtır. İnsanlı/insansız hava araçlarının

etkin kullanımı ve askeri silah sistemlerinin geliştirilmesi, teröristleri bire bir çatışmalara girmek yerine EYP kullanarak mücadele etmeye itmiştir.

EYP düzeneklerinin yaygın kullanımı, yalnızca güvenlik kuvvetleri için değil aynı zamanda siviller için de güçlü bir tehdit oluşturmaya devam etmektedir. EYP, geleneksel yöntemlerin uygulanmadığı savaşların ana aracı ve dünyadaki terör örgütlerinin kullandığı en etkili silahtır. EYP kullanımının yasadışı gruplar arasında giderek daha popüler hale gelmesi, ne yazık ki bu silahın kullanımının yakın zamanda terk edilmeyeceği gerçeğini gözler önüne sermektedir.

EYP düzenekleri, çok yönlü yapısı ve hedef üzerindeki tesirlerinin şiddeti nedeniyle, özellikle terör örgütleri tarafından sıklıkla kullanılan, etkili bir silah haline gelmiştir. Hızla gelişen teknolojinin imkânlarından da yararlanmak suretiyle, yangın çıkarmak amacıyla kullanılan basit düzeneklerden, karmaşık yapıya sahip elektronik düzeneklere kadar değişen yelpazede patlayıcı düzenek imal etmek mümkündür.

EYP düzeneklerinde genel olarak üç farklı kategorideki patlayıcılar kullanılabilir. Bunlar; 1. Askeri Patlayıcılar (C4, TNT, Mühimmat, vb.): Orijinal ambalajında bulunan ya da silah veya mühimmattan çıkarılmış patlayıcılar, 2. Ticari Patlayıcılar (Piroteknikler, Ticari Dinamitler, vb.): Ticari amaçlar için piyasadan satın alınabilir patlayıcılar, 3. El Yapımı Patlayıcılar - EYP (Amonyum Nitrat, Potasyum Nitrat, Potasyum Klorat, vb.): Patlayıcı madde oluşturmak için bir araya getirilen bileşenlerin bir kombinasyonu, olarak sıralanabilirler.

Yasadışı gruplar, temin edilmelerindeki güçlük, fiyatlarının yüksek olması ve kolluk kuvvetleri tarafından tespit edilebilme ihtimaline karşı, ticari veya askeri patlayıcıları kullanmak yolunu nadiren tercih etmektedir. Bu üç kategoriden EYP, terör örgütleri için verimlilik açısından en uygun seçenek olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle yasadışı gruplar, kendi EYP'lerini, yasal uygulamalardan kaçınmak ve dikkat çekmemek amacıyla piyasadan rahatlıkla temin edebildikleri ve maliyetleri düşük olan kimyasal maddeleri birleştirmek suretiyle yapmaktadırlar [2, 3].

Özellikle yakın geçmişten itibaren internetten alışverişin yaygınlaşmasıyla birlikte yasadışı örgüt mensupları, patlayıcıları ve anahtar sistemleri ile kendi silahlarını bir bütün olarak üretmeye ve kullanmaya başlamışlardır. EYP, piyasada yaygın olarak bulunan farklı ticari kimyasalların çeşitli yöntemlerle birleştirilmesiyle hazırlanabilen bir patlayıcı karışımdır. Genellikle patlayıcı karışımlar, amonyum nitrat (NH_4NO_3 , AN) gibi inorganik oksitleyici tuzlar ile yakıt işlevi gören kimyasalların birleşiminden oluşmaktadır.

Amonyum nitrat, nitrik asit (HNO_3) ve amonyak (NH_3) arasındaki ekzotermik reaksiyonla üretilmekte ve mahsul verimini artırmak için bir azot kaynağı olarak tarım endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. AN ayrıca birçok patlayıcının yapımında oksitleyici olarak kullanılmaktadır [4].

EYP'lerde patlayıcı öncülü olarak yaygın kullanım alanına sahip olması nedeniyle, AN'ın yerinde tespiti, iç güvenlik, terörle mücadele, savunma uygulamaları, ilk müdahale ekiplerinin ve kolluk kuvvetlerinin güvenliği için büyük bir endişe kaynağıdır. Spesifik olarak, patlayıcı bileşimlerdeki AN bileşeninin tespitini sağlamak, patlayıcı tabanlı terör saldırılarından muzdarip tüm ülkeler için hayati öneme sahip birincil zorluktur.

Amonyum nitrat (AN) içeren EYP'ler söz konusu olduğunda, EYP'lerin üretimi sırasında AN toprağa dökülmüş olabilir ve bu durum bir patlayıcının varlığının veya üretiminin öncüsü olabilir. Amonyum nitrat miktarı el yapımı patlayıcılar için bir öncül olarak belirtildiğinden, potansiyel bomba üretiminin araştırılması için basit tespit yerine yarı niceliksel analiz gereklidir. Arazi koşullarında bu tür analizler için en uygun cihaz taşınabilir Raman spektrometresidir.

Bu tez çalışmasında, taşınabilir Raman spektroskopisi kullanarak AN-toprak karışımlarındaki AN yüzdelerinin güvenilir ve etkili bir şekilde belirlenmesini amaçlanmıştır. Bunun için Raman spektral verilerine istatistiksel yaklaşımla filtreleme ve zemin düzeltme modelleri uygulanmış ve zemin sinyalinden arındırılmış spektral sinyaller elde edilmiştir. Elde edilen sinyallere bağlı olarak topraktaki AN miktarı tayin edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yanma ve Patlama

Patlama bir çeşit yanma olayı olup, kimyasal bir reaksiyon olarak benzerlikler gösteren bu iki eylem, ortaya çıkardıkları etkiler açısından farklılıklar gösterir.

2.1.1. Yanma

Yanıcı maddelerin/yakıtın, havanın oksijeni ile çevreye ısı ve ışık vererek birleştikleri hızlı oksidasyon olayıdır. Ateş; yanıcı maddeyle oksijen arasında oluşan kimyasal olayın gözle görülebilen bölümüdür. Yanma olayının gerçekleşebilmesi için yeterli ısı (1'nci unsur), hava oksijen/oksitleyici etken (2'nci unsur) ve yanıcı maddenin/indirgeyicinin (katı, sıvı ve gaz) (3'ncü unsur) bir arada bulunmasına bağlıdır.

2.1.2. Patlama

Patlama, katı, sıvı veya gaz halindeki patlayıcı maddelerin, kıvılcım, reaksiyon veya şok etkisiyle ateşlenmesi sonucu yüksek derecede ısı, ışık, ses ve basınç açığa çıkarak anında büyük hacimde gaza dönüşmesi şeklinde tanımlanmaktadır [5,6]. Kısaca tanımlamak gerekirse, basınca neden olan bir enerji salınımıdır [7]. Meydana gelen bu ani kimyasal değişim ortamda yüksek seviyede basınç ve ısı oluşmasına neden olmakta, bunun sonucunda da çevredeki canlılar ve nesnelere üzerinde yıkıcı ve yakıcı etki yaratmaktadır.

Kimyasal anlamda patlama; başlatıcı, şiddetlendirici ve patlayıcı maddenin etkileşimi sonucu oluşan bir dizi kimyasal reaksiyon zinciridir. Bu reaksiyon zincirinin tamamlanması neticesinde ısı, ışık, basınç, gaz, ses ve enerji ortaya çıkmaktadır.

2.2. Patlayıcı Maddeler

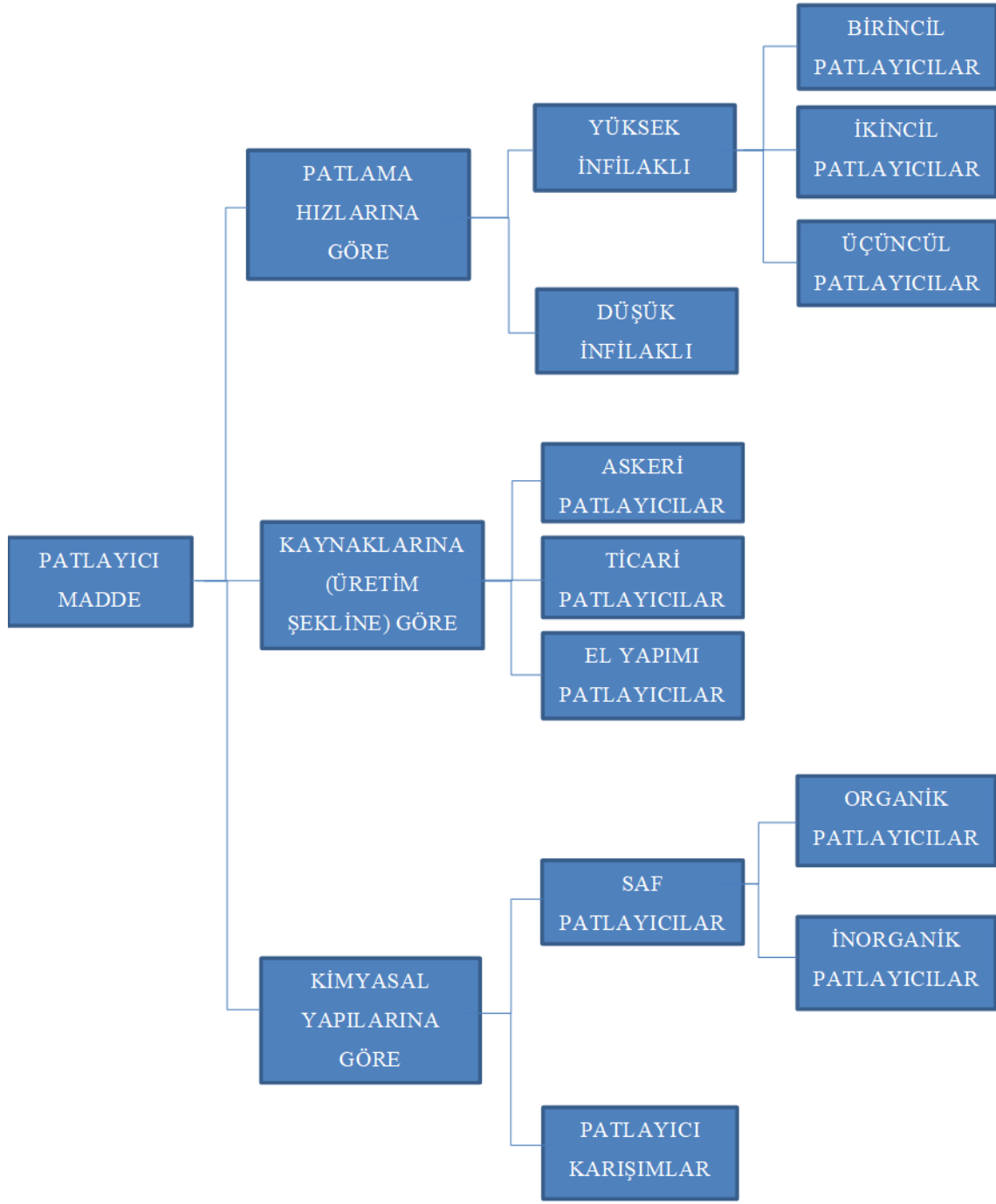
Patlayıcı maddeler sürtünme, çarpma, şok, kıvılcım, alev, ısı veya herhangi bir basit enerji darbesi sonucunda başlatıldığında, çevresinde büyük miktarda ısı ve basınç etkisi yaratan kimyasal maddelerdir [8,9]. Temel olarak çeşitli oranlarda karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve oksijenden (O) oluşan organik bileşiklerdir. Kimyasal özellikleri nedeniyle hızla yanarak yüksek miktarda gaz haline dönüşürler ve beraberlerinde yüksek derecede ısı

meydana getirirler. Bir başka ifade ile; çeşitli özellikleri dikkate alındığında termal (ısı) ve mekanik darbe sistemiyle reaksiyonları başlatılabilen, yanma hızları çok yüksek ve yanma ürünü olarak gaz haline dönüşen her çeşit kimyasal madde patlayıcı madde olarak nitelendirilebilir.

2.3. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcıları sınıflandırırken farklı kriterler göz önünde bulundurulduğundan literatürde birden fazla sınıflandırma şekli mevcuttur [10]. Belki de literatürde en çok karşılaşılan sınıflandırma, geleneksel olarak askeri alanda kullanılan patlama hızına dayalı olanıdır [5,6,8,9,11-13]. Ayrıca tüm patlayıcılar düşük güçlü veya yüksek güçlü patlayıcı olarak sınıflandırılabilir. Bir patlayıcıyı sınıflandırmanın başka bir yolu ise mekanik veya termal uyaranlara karşı ne kadar hassas olduğudur [14]. Bunun yanı sıra kriminal incelemeler alanında patlayıcıların kaynağına veya kullanımına göre sınıflandırılması gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır [5,6,8,9,11-13].

Yukarıda ifade edildiği gibi patlayıcıların sınıflandırılmasında farklı standartlar veya yöntemler mevcuttur. Bu nedenle patlayıcı maddeler kimyasal yapılarına, kaynaklarına/üretim şekillerine ve güçlerine/patlama hızlarına göre değişik başlıklar altında sınıflandırılmıştır. Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Patlayıcıların sınıflandırılması.

2.3.1 Patlama Hızlarına Göre Sınıflandırma

Patlamanın hızı, patlayıcının tahrip/yıkıcı gücünü etkiler [7]. Patlayıcıların patlama hızına dayanan bu sınıflandırma, askeri, madencilik endüstrisi veya infilak hızlarıyla ilişkili patlayıcıların yıkıcı gücünü bilmenin zorunlu olduğu bina yıkımı gibi belirli alanlarda oldukça önemlidir [13].

2.3.1.1. Yüksek İnfilaklı Patlayıcılar

Yüksek İnfilaklı patlayıcılar, genellikle 4000 m/s'yi aşan bir süpersonik şok dalgası yaratarak patlar. Patlama hassasiyetlerine göre yüksek patlayıcılar için tipik olarak üç sınıfa ayrılır: birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcılar [5,6,8,9,10,12,13,15].

2.3.1.1.1. Birincil patlayıcılar

Birincil patlayıcılar, darbe, ısı, statik elektrik, kıvılcım veya sürtünme gibi farklı zayıf uyaranlara karşı son derece duyarlıdır. Bu özelliklerinden dolayı, genellikle ikincil yüksek patlayıcıların patlatıcıları olarak az miktarda kullanılırlar. Bazı tipik birincil patlayıcılara örnek olarak; civa fulminat, gümüş fulminat, kurşun azit, nitrogliserin (NG), triaseton triperoksit (TATP) ve heksametilen triperoksit diamin (HMTD) verilebilir [5,8-10,13].

2.3.1.1.2. İkincil patlayıcılar

İkincil patlayıcılar, pratikte zayıf uyaranlara karşı duyarsızdır ve patlamak için genellikle güçlü bir şok girdisine ihtiyaç duyarlar. Daha az hassas oldukları için, çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler ve kullanım ve depolama açısından daha güvenlidirler. İkincil patlayıcılar, patlama zincirinde daha büyük miktarlarda kullanılırlar ve genellikle daha az miktarda bir birincil patlayıcı tarafından başlatılırlar. İkincil patlayıcılar, RDX, PETN, HMX, TNT gibi askeri alanda kullanılan en yaygın patlayıcıları içermektedir [5,6,8-13,15].

2.3.1.1.3. Üçüncül patlayıcılar

Üçüncül patlayıcılar, şoka karşı çok duyarsızdır. Uygulamada normal miktarlarda birincil patlayıcıyla güvenilir bir şekilde patlatılamazlar, bu nedenle başlatılmaları için

yeterli miktarda ikincil patlayıcıya ihtiyaç duyarlar. Madencilik ve yıkım amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Büyük miktarlarda öncüllerin (örneğin nitratlı gübreler) kolayca bulunması nedeniyle terörist saldırılarda da kullanılmışlardır. Amonyum nitrat-fuel oil karışımı olan ANFO, amonyum nitrat-alüminyum tozu karışımı olan ANAL ve dinamit bileşimleri üçüncül patlayıcıların yaygın örnekleridir [5, 8,10,13,15].

2.3.1.2. Düşük İnfilaklı Patlayıcılar

Yüksek infilaklı patlayıcıların aksine, düşük infilaklı patlayıcılar ses hızına ulaşmayan bir ses altı dalga cephesi oluştururlar. Yani patlama hızları ses hızından daha düşük olan bileşiklerdir. Normal koşullar altında, düşük patlayıcılar saniyede birkaç santimetreden saniyede yaklaşık 400 metreye kadar değişen oranlarda parlamaya maruz kalır. Düşük infilaklı patlayıcılar çoğunlukla piroteknikte, uzay roketlerinde veya ateşli silahlar için mühimmatlarda itici gaz olarak kullanılırlar. Dumansız barut ve kara barut düşük infilaklı patlayıcıların tipik örnekleridir [5,6,8-13,15].

2.3.2. Kaynaklarına (Üretim Şekline) Göre Sınıflandırma

Patlayıcıların kaynağına göre sınıflandırılması, her bir patlayıcının kolay/karmaşık, yasal/yasadışı elde edilmesine göre patlayıcıların sınıflandırılmasına dayanmaktadır. Bu nedenle, patlayıcıların nasıl elde edildiğine ve kullanım amacına bağlı olarak, patlayıcılar askeri, ticari ve el yapımı patlayıcılar olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılabilir [5,6,8,9,12,13].

2.3.2.1. Askeri patlayıcılar

Askeri patlayıcılar, performans, işlevsellik ve güvenli kullanım, depolama ve nakliye açısından katı gereksinimleri karşılayan yüksek infilaklı patlayıcılardır. Askeri patlayıcılar kararlı olmak zorundadırlar. Zayıf/orta yoğunluklu uyaranlara karşı duyarsız olmalarının yanı sıra güçlü olmaları ve patlatmak için fünye kullanımını gerektirmelidirler [5,8,9,13]. Nem çekiciliği düşük, fiziksel ve kimyasal olarak geniş sıcaklık aralığında kararlılığı bozulmayan güçlü patlayıcılardır. Yaygın askeri patlayıcılara örnek olarak RDX, PETN, HMX ve TNT gösterilebilir.

2.3.2.2. Ticari patlayıcılar

Ticari patlayıcılar, özellikle inşaat ve madencilik sektöründe; işgücünden tasarruf sağlayan ekonomik bir yöntem olarak delme, kesme, yıkma gibi amaçlarla üretilmekte ve yasal olarak askeri olmayan amaçlar için kullanılan patlayıcıları içermektedirler [5,6,8,10,12,13]. Askeri patlayıcı maddelere oranla infilak hızları düşük, dökülebilir veya enjekte edilebilir özelliklerde, su altı, yer üstü veya yer altı kullanım gibi farklı kullanım yer ve amaçlarına göre tasarlanarak imal edilmektedirler. Sıvı veya granül formlarda olmaları EYP yapımında kullanılma imkanı vermektedir. Dinamit ve ANFO bileşimleri, günümüzde madencilik ve yıkım amacıyla kullanılan en yaygın ticari patlayıcılardır [10,13].

2.3.2.3. El yapımı patlayıcılar

El yapımı patlayıcılar, tüm "kendin yap" patlayıcıları içermektedirler. Fabrikasyon olarak üretilen patlayıcı maddelerin dışında temin edilebilen ticari, sanayi ve tıbbi amaçlarla imal edilmiş kimyasal maddelerin el ile bir araya getirilmesi, kimyasal veya fiziksel olarak karıştırılması sureti ile yapılan patlayıcılardır [16]. Geçen yüzyılın sonlarından itibaren internetin ortaya çıkışıyla beraber, patlayıcı üretmek veya sentezlemek çok kolay hale gelmiştir. Farklı patlayıcıların nasıl elde edileceği, üretileceği ve sentezleneceği konusunda adım adım rehberlik eden serbestçe erişilebilir tarifler çevrimiçi olarak mevcuttur. Bu tarifler tipik olarak ANFO gibi oksitleyici yakıt ve patlayıcı karışımları içermektedir [13]. HMTD ve TATP yapımı kolay olan ve terörist unsurlarca sıklıkla kullanılan patlayıcılardandır.

2.3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Patlayıcıların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasında literatürde birçok farklı görüş bulunmaktadır. Bu nedenle literatürde yer alan bilgiler derlendiğinde patlayıcıları kimyasal yapılarına göre patlayıcı karışımları ve saf patlayıcılar olarak iki ana sınıfa ayırabiliriz [8,13,15]. Buna ek olarak saf patlayıcıları da organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayırabiliriz [11,13].

2.3.3.1. Saf Patlayıcılar

"Moleküler patlayıcılar" olarak da adlandırılan saf patlayıcılar, tek moleküllü ayrışma reaksiyonu bir patlama oluşturabilen her patlayıcı bileşimini içermektedir. Bu, maddelerin bir karışım değil, saf bir bileşik oldukları anlamına gelmektedir [13]. Molekülü oluşturan atomların (yani elementlerin) doğasına bağlı olarak, inorganik veya organik olarak iki sınıfa ayrılabilir [11].

2.3.3.1.1. Organik Patlayıcılar

Yapılarında en az bir karbon atomu içeren ve C, H, O, N veya halojenlerden farklı bir elementin atomunu içermeyen patlayıcı molekülleridir [13]. TNT organik patlayıcılara örnek olarak verilebilir.

2.3.3.1.2. İnorganik Patlayıcılar

Yapılarında karbon atomu içermeyen veya yapılarında C, H, O, N veya halojenlerden farklı en az bir atom içeren patlayıcı bileşiklerdir [13]. Amonyum Nitrat inorganik patlayıcılara örnek olarak verilebilir.

2.3.3.2. Patlayıcı Karışımlar

İki veya daha fazla farklı saf patlayıcının birleşiminden oluşan patlayıcılardır. Bu tarz patlayıcılara örnek olarak SEMTEX H (%50 PETN ve %50 RDX karışımı) verilebilir [8].

2.4. Patlayıcı Maddelerin Terör Eylemlerinde Kullanılması

Patlayıcıların kanun dışı kullanımları toplum emniyetini sürekli olarak tehdit eden bir unsurdur. Can kayıplarına ek olarak mal kayıplarına ve insanların yaşam şartlarında da olumsuz yönde ciddi değişikliklere neden olmaktadır. Patlayıcı maddeler ile düzenlenen saldırıların, gözle görülen etkilerinin yanında, sosyal ve psikolojik etkileri de bulunmaktadır. Dünyanın birçok yerinde bombalama eylemlerine karşı alınan tedbirler, toplum güvenliğinin ve toplum psikolojisinin bozulmasını önlemeye yöneliktir. Birçok devlette, bombalama eylemlerine karşı alınan tedbirler iç güvenliğin sağlanmasında birinci sırayı almaktadır.

Patlayıcı madde kullanılarak işlenen suçlarda, organik ve inorganik yapılu patlayıcı maddeler kimyasal reaksiyon zincirinin önemli bir halkasını oluştururlar. Ana imla hakkı ve şiddetlendirici olarak kullanılan bu patlayıcı maddeler, patlama hızı ve etkisini artırmak amacıyla tek başına ya da diğer kimyasal bileşiklerle karıştırılmak suretiyle kullanılmaktadırlar.

Karışımı oluşturan maddelerin, karışım içerisindeki oranları patlama reaksiyonuna etki eden sebeplerdendir. Bu oranların belirlenmesi ve kimyasal maddelerin çeşitlendirilmesi, patlayıcı madde kullanılarak işlenen suçlarda, patlama reaksiyonunun ısı ve basıncını dolayısıyla yanma hızına etki etmektedir.

2.4.1. El Yapımı Patlayıcı Madde Düzenegi

El yapımı patlayıcı madde (EYP) düzenekleri, öldürmek, tahrip etmek, zarar vermek, şeklini bozmak, ilgiliyi başka yere çekmek, taciz etmek maksatlarıyla standart veya standart dışı tasarlanmış; elde mevcut veya temin edilebilen askeri, ticari, sanayi, zirai veya tıbbi amaçlı imal edilmiş parçalayıcı, yıkıcı, öldürücü, zehirleyici, piroteknik ya da yakıcı kimyasal maddeler ile yine aynı maksatlar için üretilmiş elektronik, elektrik ve mekanik birtakım parçaların asıl amaçları dışında el ile veya başka usullerle bir araya getirilmesi ve yerleştirilmesi suretiyle oluşturulmuş patlayıcı düzenekler ile henüz düzenek haline getirilmemiş patlayıcıları kapsamaktadır [17].

EYP düzenekleri terör örgütlerince kullanımının yanı sıra münferit olaylarda da kullanılmaktadır. Avcılık, kaçak kazı ve husumet gibi olaylara konu olan EYP'ler çoğunlukla basit bir şekilde el yordamıyla bir araya getirilerek hazırlanmaktadır. Terör olaylarına konu olanların ise daha karmaşık EYP düzenekleri ile patlayıcı madde karışımları konusunda uzmanlaşmış kişiler tarafından belli bir sistematik içerisinde bir araya getirilerek oluşturulduğu görülmektedir. Dünya genelinde terör örgütlerince EYP'lerde ana imla hakkı olarak kullanılan kimyasal madde çeşitleri, örgütlerin bu maddelere erişim imkânlarına ve el yapımı patlayıcı maddelerdeki bilgi birikimlerine göre farklılık göstermektedir.

EYP, güvenlik güçlerince sıklıkla karşılaşılan tehdit türleri içerisinde birincil tehdit olmaya devam etmektedir.

2.4.2. EYP'lerde Kullanılan Patlayıcı Maddeler

Tehdit ortamı ilerledikçe, daha kolay bulunabilen maddelerden üretilen EYP'lerin kullanımını artmıştır. Bunlar, kararsız birincil patlayıcılardan (HMTD, TATP gibi peroksitler, azitler; kurşun azit ve fulminatlar; civa fulminat) kararlı üçüncül patlayıcılara veya yakıt-oksitleyici karışımlarına (amonyum nitrat-fuel oil; ANFO) kadar değişen yelpazede, sevk barutları (siyah ve dumansız tozlar) ve piroteknikleri (flaş tozlar) kapsamaktadır [18].

Özellikle askeri ve ticari patlayıcıların fiyatlarının yüksek olması ve temin edilmelerinde yaşanan zorluklar terör örgütlerini piyasadan elde ettikleri kimyasal maddelerden (zirai, sınai, tıbbi ve ticari amaçlarla üretilen maddeler) el yapımı patlayıcı madde imal etmeye sürüklemiştir. Bu maddelerin çoğunluğunun satışının piyasada serbest olması ve kontrol altında olan belirli bölümünün ise yasal olarak takibinin güç olması, söz konusu kimyasal maddeleri terör örgütleri için cazip hale getirmektedir. Terör örgütlerinin el yapımı patlayıcı maddeleri tercih etmelerindeki en büyük neden, piyasada kolayca bulunabilen düşük maliyetli malzemelerden yapılabilmeleridir. Bunun yanı sıra, kimyasal maddelerin fiziki veya kimyasal olarak karıştırılması suretiyle kolayca hazır hale gelebilmesi, hazırlanması ve kullanımı için fazla personel gerekmemesi, kısıtlı ekipman ile üretme kolaylığı, riskinin az olması, sansasyonel etki yaratması ve istenilen seviyede tahrip gücüne sahip olmaları diğer önemli tercih nedenlerindedir.

EYP üretmek için AN dahil olmak üzere çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Zirai amaçlarla üretilen ve suni gübre olarak yaygın bir kullanım alanına sahip olan AN, bu kategoride sıklıkla kullanılan kimyasal maddelerden biridir. AN genellikle gübre veya patlayıcı madde olarak kullanılmaktadır [19]. Saf AN kendi başına patlayıcı olarak sınıflandırılmasa da laboratuvar ortamında veya saha koşullarında basit elle karıştırma (fiziksel) yöntemleriyle küçük miktarlarda çeşitli yakıt türü kimyasallarla (alüminyum tozu, mazot, şeker, vb.) karıştırıldığında güçlü bir ikincil patlayıcı haline gelmektedir [11,20-22]. Çok geniş bir patlayıcı karışım grubu olan AN bazlı patlayıcılarda, karışımdaki ana bileşen olan AN oranı %40-95 seviyeleri arasındadır [13]. Diğer bileşenler genellikle yakıtlar, bağlayıcılar, plastikleştiriciler ve diğer patlayıcılardır. AN bazlı tipik patlayıcı karışımlara örnek olarak; ANFO (%10 akaryakıt ile karıştırılmış %90 AN), ANAL (%15–20 alüminyum tozu ile karıştırılmış %80–85 AN), ammonal (%15–

20 alüminyum tozu ve %10–20 TNT ile karıştırılmış %50–70 AN) ve dinamitler (%66 AN, %29 EGDN, %1,2 talaş ve %2,5 plastikleştirici, %1 NC, %0,3 CaCO₃) verilebilir [8,23].

Amonyum nitrat, dünya çapında yaygın ve tehlikeli bir patlayıcı öncülüdür ve kombinasyonları terör örgütleri tarafından EYP'lerde sıklıkla kullanılmaktadır. EYP üretiminde kullanılan en yaygın patlayıcılardan biri, güçlü bir ikincil patlayıcı olarak da kabul edilen ve ANFO olarak adlandırılan AN- fuel-oil (FO) karışımıdır [5,24]. Birçok terörist faaliyette kullanılan AN ve akaryakıt (ANFO) karışımları [25] yüksek patlama hızına sahip değildir, ancak tatmin edici bir şekilde patlamaktadırlar [26].

Genellikle kararlı bir oksitleyici olarak sınıflandırılan AN, ilk olarak 1867'de bir patlatma maddesi olarak kullanılmıştır [15]. Yıllar içinde, özellikle madencilik alanında ticari bir patlayıcı bileşik olarak AN kullanımında büyük bir artış meydana gelmiştir [27]. Ayrıca, uzun raf ömrü, kolay erişilebilirliği, düşük maliyeti ve toplu miktarlarda satın alınabilirliği nedeniyle son yıllarda teröristler için çekici bir inorganik bazlı EYP bileşeni haline gelmiş [28] ve yurt güvenliği için büyük bir tehdit olarak karşımıza çıkmıştır.

Kimyasal stabilitesinin yanında şok ve sürtünmeye karşı hassasiyetinin düşük olması [29,30], AN'ı büyük miktarlarda üretme ve kullanma açısından nispeten daha güvenli hale getirmektedir. AN'ın bahse konu özellikleri düşük maliyeti ile birleştiğinde, el yapımı patlayıcılar için cazip bir bileşen haline gelmektedir. Suça yönelik kötüye kullanımı nedeniyle patlayıcı sınıfı AN elde etmek, kapsamlı yasal düzenlemeler nedeniyle zordur, ancak tarımda kullanılmak üzere üretilen gübre prilleri veya granülleri şeklindeki AN piyasa da mevcuttur [29,30]. Avrupa Komisyonu, %16'dan fazla azot içeren amonyum nitrat gübrelerin çiftçiler ve profesyonel kullanıcılar dışında özel şahıslara dağıtılmasını yasaklamıştır [31]. Türkiye'de ise Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından, 2016 yılından itibaren %33 azot içeren AN gübrelerinin satış ve sevkiyatı tamamen yasaklanmış, %21 ve %26 oranlarında azot içeren Kalsiyum Amonyum Nitrat (CAN) gübrelerin satışı ise kontrol altına alınmıştır.

AN bazlı patlayıcıların endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, AN'ın el yapımı patlayıcı olarak kullanımını içeren terörist saldırılar yıllar boyunca güçlü bir tehdit kaynağı oluşturmuştur ve oluşturmaya devam etmektedir. Afganistan ve Irak, düşük maliyetleri

ve uygulama kolaylığı nedeniyle AN bazlı EYP'lerle çok sayıda saldırının gerçekleştiği ülkelerdendir. Bunun yanı sıra AN, Avrupa ve Amerika dahil olmak üzere Dünyanın birçok ülkesinde ve ülkemizde yasadışı gruplarca patlayıcı kullanılarak gerçekleştirilen eylemlerde yaygın şekilde kullanılmıştır.

2.5. Patlayıcı Maddelerin Tayin Yöntemleri

Günümüzde terörle mücadelede patlayıcıların tespiti son derece önemli bir konu haline gelmiştir [32]. Bu maddelerin tespiti, saldırıların önlenmesinin en etkili yollarından biridir. Terör amaçlı yapılan saldırılarda EYP'lerin sıklıkla kullanılması, patlayıcıları tespit etmek amacıyla çeşitli teknik ve enstrümantasyon metotlarının geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Bundan dolayı, patlayıcı madde tespitinde kullanılmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir.

Patlayıcı tespit sistemleri iz veya yığın tespit teknolojileri olarak iki grupta sınıflandırılabilir. İz tespit teknolojisinde havadaki patlayıcı buharlarından veya çevredeki nesnelere (araç, valiz, elbise, vb.) üzerinde bulunan patlayıcı partikül kalıntılarından tespit yapılabilmekte, yığın tespit teknolojileri ise, makro miktardaki patlayıcının fiziksel veya kimyasal özelliklerinden bazılarını kullanarak çekirdek ve görüntü tabanlı algılama teknolojilerini içermektedir [17,33].

Genel olarak, patlayıcı veya patlayıcı öncüllerinin tespiti, numunenin belirli bir fiziksel veya kimyasal özelliğini sürekli genişleyen bir tehdit kitaplığıyla eşleştirmeye dayanmaktadır [34]. Patlayıcıların, öncüllerinin ve kalıntılarının tespitinde kullanılan HPLC/MS, GC/MS, THZ (Terahertz), IMS (iyon hareketlilik spektroskopisi), moleküler baskılı polimerler (MIP), lazer indüklemeli kırılım spektrometresi (LIBS), yüzey akustik dalgalar, fiber optik algılama sistemleri ve hayvanlar [17,32,35,36] gibi çok sayıda teknik mevcut olmakla birlikte, saha koşullarında patlayıcıların ve bunların öncüllerinin gerçek zamanlı ve fiziki müdahale olmadan tespiti ve tanımlanması imkanı, henüz tam olarak çözülmemiş büyük bir teknolojik problem oluşturmaya devam etmektedir.

Patlayıcı maddelerin ve ilgili bileşiklerin, sahada görevli personelin hayatını riske atmadan ve gerçek zamanlı olarak tespit edilebilme yeteneği, son yıllarda yurt güvenliği ve terörle mücadele alanlarında başta ülkemiz olmak üzere tüm devletler için önemi

giderek artan bir güvenlik zorunluluğu haline gelmiştir. Bu zorunluluk, bilim insanlarını bu konu üzerine daha fazla ilgi gösterme mecburiyetinde bırakmıştır.

Fabrikasyon patlayıcılar, gübre bileşenli el yapımı patlayıcılar, kimyasal ve biyolojik ajanlar giderek daha fazla savaş ve terörizm silahı haline geldikçe ve sistematik bir tehdit olarak geliştikçe, bu tehditlerin hızlı tespiti ve tanımlanması için etkili araç ve tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Patlayıcıların, patlama olayı meydana gelmeden önce doğru tespiti ve kimyasal analizi, terörle mücadele alanında kritik bir öneme sahiptir. Yurtiçi güvenliğine ilişkin büyük bir artış gösteren terörist faaliyetler dikkatleri patlayıcı tespiti konusunda araştırmaların artmasına ve patlayıcıların tespit ve tanımlanmasını kolaylaştıracak daha hızlı, daha hassas, daha ucuz ve daha basit metotlar geliştirilmesine odaklanmıştır.

Patlayıcı maddelerin sahada doğru tanımlanması ve zamanında tespiti konusunda yapılan çalışmalar sadece kütle görüntüleme tabanlı alan tarama uygulamalarıyla sınırlı değildir. Aynı zamanda bilinmeyen maddelerin olay yerinde kimyasal analizlerinin yapılarak tanımlanmasına yönelik yöntemler geliştirilmiştir. Böylece, kimyasal analiz için laboratuvara numune gönderme gerekliliğinin ortaya çıkardığı zaman alıcı gecikmelerin önüne geçilmiş, toplanan bilgi ve istihbarat üzerinde anında eyleme geçilmesi sağlanmıştır. Buna ek olarak ilk müdahale ekiplerinin karşılaştığı ve potansiyel olarak tehlikeli değerlendirilen kimyasalların emniyetli bir şekilde zararsız hale getirilmesine olanak sağlanmıştır. Her ne kadar bu alanda yapılan teknoloji geliştirme çabaları sonucunda elde edilen tekniklerde bazı hususlarda ilerleme kaydedilmişse de henüz bu alandaki ihtiyacı tam anlamıyla karşılayabilecek bir yöntem ortaya konulamamıştır. Bu nedenle patlayıcıların olay yerinde tespiti konusundaki ihtiyaç aciliyetini sürdürmektedir.

Patlayıcı kontrol noktaları ile saha koşullarında kullanıma uygun olan taşınabilir analiz ve tespit sistemleri, ergonomik boyutları, ağırlıkları, güçleri, düşük maliyetleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle patlayıcıyla mücadele birimleri tarafından öncelikle tercih edilmektedirler [18]. Genel olarak taşınabilir veya el tipi olan bu sistemler, Raman veya Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi (FTIR) [37], iyon hareketliliği spektrometresi (IMS), kütle spektrometrisi (MS) [38] ve kolorimetrik sensörler [39] gibi analitik teknikleri içermektedir.

Yasadışı örgüt mensuplarının sayısı ve gerçekleştirdikleri eylemlerin karmaşıklığı arttıkça, güvenlik kuvvetlerinin de imkan ve kabiliyetlerinin sürekli olarak iyileştirilmesi gerekmektedir. Patlayıcıların gerçek zamanlı tespiti ve tanımlanması en çok aranan yeteneklerden biridir, ancak aynı zamanda EYP düzeneklerine karşı savunma geliştirme çabalarında önemli bir zorluk teşkil etmektedir [40,41]. Bu kapsamda patlayıcı maddelerin tespitinde spektroskopik yöntemler yoğunlukla kullanılmaya başlanmıştır. Spektroskopi tabanlı teknikler, hızlı, otomatik ve temassız olma avantajlarından dolayı enerjik maddelerin tespitinde yeri doldurulamaz bir rol oynamaktadır [42]. Bu bağlamda Raman spektroskopisi, duyarlılık, özgüllük ve gerçek zamanlı tespit gereksinimlerini karşılayabilmesi bakımından en çok ilgi çeken tekniklerden biri [43] olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.5.1. Raman Spektroskopisi

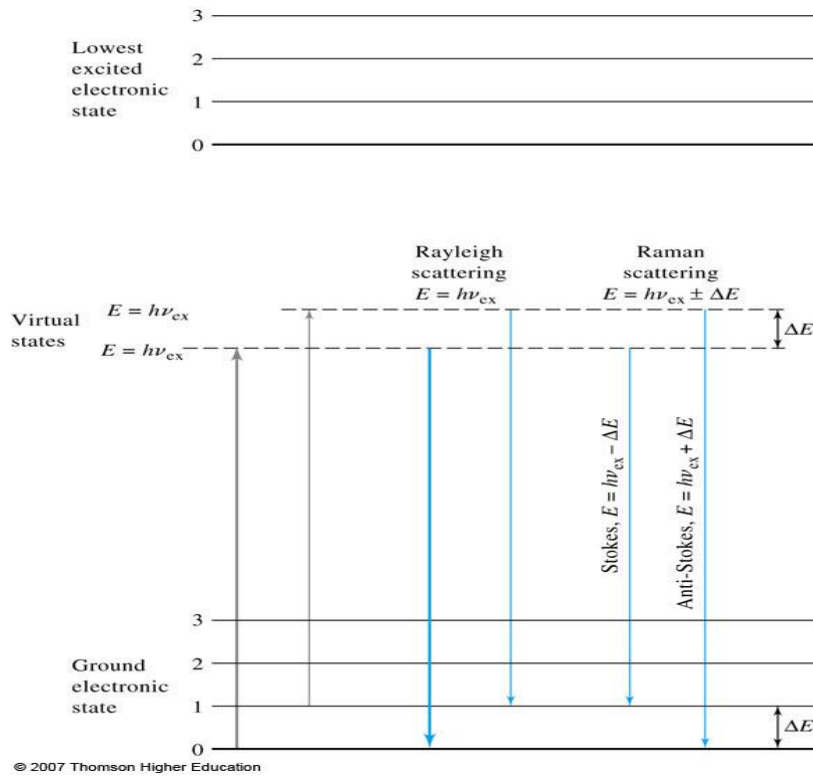
Patlayıcıların temassız, gerçek zamanlı, hızlı, hassas ve seçici olarak tanımlanması, beklenmedik patlama veya zararlı maruziyet risklerini en aza indirmek için ilk müdahale ekipleri, güvenlik ve kolluk kuvvetleri için acil bir zorunluluktur. Raman, üstün algılama özellikleriyle, nitro bileşikleri, nitraminler ve nitrik esterlerin anlık tespitinde ve sızdırmaz yarı saydam kaplar içerisindeki patlayıcı maddeleri güvenle analiz etmede önemli teknolojilerden biridir. Bir titreşim spektroskopisi olarak, Raman spektrumları, molekülü oluşturan atomların belirli düzenleri ve etkileşimi hakkında bilgi içerir [44]. Bu bilgi, moleküle özgüdür ve patlayıcı türleri arasında ayırım yapılmasına izin verir.

Raman spektroskopisi moleküler bileşimler için oldukça spesifik, temas gerektirmeyen güvenli bir ölçüm sunar [45]. Hem organik hem de inorganik maddeleri tanımlayabilmesinin yanı sıra, gündüz ve gece koşullarında, katı, sıvı ve gaz halindeki numunelerin tespit edilmesini de sağlayabilmektedir [35].

Yüksek seçicilik ve duyarlılık kapasitesi nedeniyle son zamanlarda Raman spektrometresinin kullanımında çarpıcı bir artış görülmektedir [37]. Raman spektroskopisi, patlayıcıların tespitinde geniş çapta test edilmekle birlikte AN bazlı patlayıcıların analizi için de sıklıkla kullanılmıştır [46].

Raman spektroskopisi tekniğinde, yakın IR (NIR), görünür veya UV bölgede ışın yapan monokromatik bir ışık kaynağı kullanılır [47]. Bir numune üzerine monokromatik ışın gönderildiğinde, moleküller tarafından saçılan ışının küçük bir kesri, gönderilen ışının dalga boyundan farklıdır. Işığın dalga boyundaki kaymalar saçılmadan sorumlu moleküllerin kimyasal yapısına bağlıdır. GB de gelen ve saçılan ışığın dalga boyları arasındaki fark, orta IR bölgedeki dalga boylarına karşılık gelmektedir. Bu açıdan Raman saçılma spektrumu ile IR absorpsiyon spektrumu birbirine yakın benzerlik gösterir.

GB veya yakın-IR bölgede monokromatik ışın sağlayan güçlü bir lazer kaynağı ile numune ışınlanır. Işınlama süresince saçılan ışının spektrumu uygun bir spektrometre ile ölçülür. Spektral uyarma, analitin absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyunda yapılmalıdır. Raman saçılmasına ait şematik gösterim Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Raman ve Rayleigh saçılımının mekanizması [48].

Rayleigh saçılmasında enerji kaybı yoktur yani foton ile molekül arasındaki çarpışma esnek çarpışmadır. Daha uzun dalga boylarına olan Raman kaymaları *Stokes*, daha kısa dalga boylarına olan kaymalar *Anti-Stokes* kaymaları olarak adlandırılır.

Raman tekniğinin en önemli üstünlüğü, Raman spektrumlarına suyun girişim etkisinin olmamasıdır. Dolayısıyla sulu çözeltiler ile çalışılabilir ayrıca cam veya kuvars hücreler kullanılabilir. Numune içinde floresans yapan safsızlıkların bulunması girişime neden olur. Yakın IR lazer kaynaklarının kullanımı bu problemi büyük ölçüde önleyebilir [48].

Raman spektrumlarından elde edilebilen moleküler parmak izi, tüm kimyasallar için benzersizdir. Spektrumlar üzerinde çalışarak nitel analiz yapmak mümkündür. Ayrıca, belirli Raman çizgilerine ait şiddetin değerlendirilmesi, nicel analiz yapılmasına izin verir. Bu kapsamda Raman spektroskopisi bir numune üzerinde nitel ve nicel analiz yapılmasına olanak sağlamaktadır.

Raman spektrumları, IR spektrumlarından daha az banda sahiptir. Bu nedenle karışımlarda bantların üst üste gelme olasılığı daha düşüktür ve Raman sinyallerine suyun girişim etkisinin olmaması nitel analiz için önemli avantajlardır. Bu avantajlarına rağmen, nicel analiz için Raman spektroskopisinin kullanımı yaygın değildir [48]. Çünkü, Raman spektrometresi ile kompleks numunelerde kantitatif analizler, geleneksel yaş kimyasal yöntemlere veya diğer enstrümantal yöntemlere göre daha yüksek hassasiyetle yapılamaz. Raman spektrometresi ile yapılan nicel analizin doğruluğu, ancak numune bileşimine çok yakın kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip kalibrasyon standartlarının hazırlanması ile mümkündür. Fakat pek çok durumda standartların numuneye benzer şekilde hazırlanması güçlüğü nedeniyle veya numune bileşiminin tam olarak bilinmemesi nedeniyle nicel analiz için bazı istatistiksel yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

2.5.1.1. Taşınabilir Raman Spektrometreleri

Raman spektroskopisi ile laboratuvar koşullarında AN, FO, sulu AN çözeltileri analiz edilebilmektedir. Ayrıca cam, sentetik kumaş, karton ve elektrik bandı gibi malzemeler üzerinde biriken AN ve FO toprak karışımlarının tespitinde kullanılabilir [22].

İnorganik ve organik maddelerin hızlı ve yerinde analizi, ayrıca patlayıcıların tanımlanması ihtiyacı, Raman sisteminin karasal amaçlar için minyatürleştirilmesi gerekliliğini doğurmuştur. Taşınabilir analiz ve tespit sistemleri, saha koşulları ve patlayıcı kontrol noktalarında kullanıma uygun olmakla beraber, ergonomik boyutları, hafif olmaları, mukavemetleri, düşük maliyetleri ve kullanım kolayları gibi nedenlerle patlayıcı madde imha (EOD) birimleri tarafından öncelikli olarak tercih edilmektedirler [18]. Taşınabilir Raman sistemi ile kimyasal maddelerin tespitinde elde edilen başarı, Raman tekniğinin bu alanda kullanımı konusunda kapsamlı araştırmaların yapılmasına neden olmuştur [49]. Ayrıca, Raman tekniğinin taşınabilirliği konusunda önemli gelişmeler olmuştur ve bu, Raman tekniğinin taşınabilir veya el tipi sistemlerde yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır [37].

2.5.2. Sinyal Düzeltme ve Gürültü Giderme (Smoothing and Denoising)

Sinyal düzeltme ve gürültü giderme yöntemleri, dönüştürülen veri kümesini (sayısal veri kümesi), sinyal alanına geri dönüştürmeden önce uygulanan filtreleme teknikleridir. Gürültü frekans alanı boyunca dağılırken, sinyal, frekans alanının belli bölümlerine lokalize olmuştur. Sinyal düzeltme, dalgalanmaları en aza indirmek için gözlenen sinyal üzerinde çalışma olarak tanımlanır ve sinyaldeki dalgalanmayı azaltarak gerçek sinyale yaklaştırmaya çalışır ve genlikten bağımsız olarak dönüştürülmüş sinyalin yüksek frekanslı bileşenlerini kaldırır. Gürültü giderme, frekanstan bağımsız olarak dönüştürülmüş sinyalin küçük genlikli bileşenlerini kaldırır. Bu işlem tüm frekansları içerdiğinden gürültü gidermenin tam tanımı budur. Ancak gürültü giderme olarak adlandırılan çalışmaların çoğunda yalnızca belirli bir frekans bölgesinden gürültü kaldırılmaktadır yani gerçekte kısmi gürültü giderme yapılmaktadır.

Sinyal düzeltme (smoothing) veya gürültü giderme (denoising) kapsamını belirlemeye yönelik ampirik yaklaşımlar en yaygın olanıdır. Ancak bu yaklaşımların başarısı analistin deneyimi ve bilgisine bağlıdır, çünkü veri setindeki temsili piklerin dikkatli bir şekilde görsel incelemesini gerektirir ve ölçülebilir değildir.

Diğer bir yaklaşım ise veri setindeki gürültü hakkında belirli varsayımlara dayanır. Bazı durumlarda, gürültünün yaklaşık miktarını veya aslında bunun bir gürültü dağılımı olup olmadığını belirlemek için birden fazla görüntüye veya tekrarlanan deneylere istatistiksel

yaklaşımlar uygulanabilir. İstatistiksel yaklaşımlar olası bir sinyal için, tamamen gürültüsüz olmasa da ideal sinyalin nasıl görünmesi gerektiğine dair bir fikir verir. Bu yaklaşımlar ekstra hesaplama gerektirir, en titiz ve en ölçülebilir olanıdır ve bir kez belirli bir veri seti için limitler belirlenerek uygulanırsa aynı işlemleri tekrarlamaya gerek yoktur.

Sinyal düzeltme veya gürültü giderme seçimi, beklenen pik genişliklerinin gerçek ince yapı içerip içermediğine bağlıdır, bu da örnekleme aralığının görelî boyutuyla ilgilidir. Aslında hem sinyal düzeltme hem de gürültü gidermenin en iyi çalıştığı durum tek bir gürültü içeren Gauss tipi eğrilerdir.

Sinyal düzeltme ve gürültü giderme için yapılan çalışmaların çoğu dijital filtrelerin tasarımına odaklanmış olsa da sinyal düzeltme ve gürültü giderme arasında net bir ayırım nadiren yapılmaktadır.

Basitçe, sinyal alanı (domain) ve dönüştürülmüş alan (transformed domain), zaman/frekans tabanında tanımlanır. Basitleştirmek açısından zaman adımı Δt 'nin sabit tutulduğu varsayılmaktadır.

$s(t)$: gerçek sinyal

$n(t)$: gürültü

$I(t)$: sinyal şiddeti (intensity)

$I(t) = s(t) + n(t)$ (gözlenen sinyal)

$\Delta s(t) / \Delta t$: gerçek sinyalin zamanla değişimi

$\Delta n(t) / \Delta t$: gürültünün zamanla değişimi

$\Sigma | \Delta s(t) / \Delta t |$: sinyalin toplam değişimi

$\Sigma | \Delta I(t) / \Delta t |$: gözlenen sinyalin toplam şiddeti'ni ifade ettiğini kabul edersek bu değişkenler doğrultusunda aşağıda verilen açıklamalar yapılabilir;

Zaman alanında tanımlanmış sinyal şiddeti (intensity) $I(t)$, gerçek sinyal $s(t)$ ve gürültünün $n(t)$ toplamıdır. Aslında gerçek sinyal zamanla değişir ($\Delta s(t) / \Delta t$) ve her bir zaman diliminde gürültü rastgele dalgalanmaya ($\Delta n(t) / \Delta t$) neden olur. Sonuçta gürültü ortalama bir değerde gözlenen sinyalin, gerçek sinyalden daha fazla dalgalanmasına neden olur ve gözlenen sinyal şiddetinin toplam büyüklüğü $\Sigma | \Delta I(t) / \Delta t |$ tek başına gerçek sinyal $s(t)$ 'den daha büyük olur.

Sinyal düzeltme işlemi, dalgalanmaları $\Sigma | \Delta I(t) / \Delta t |$ en aza indirmek için gözlenen sinyale $[s(t) + n(t)]$ uygulanan bir işlem olarak tanımlanır. Burada, gerçek sinyal $s(t)$ 'nin büyüklüğünün bilinmediği, ancak zamanla toplam değişiminin $\Sigma | \Delta s(t) / \Delta t |$ gürültüden kaynaklanan dalgalanmalardan daha küçük olduğu varsayılır ve gözlenen sinyaldeki dalgalanmayı azaltarak gerçek sinyale yaklaştırmaya çalışılır.

Sinyal düzeltmenin aksine, gürültü gidermenin hedefi ne olursa olsun gürültü sinyali $n(t)$ 'nin kaldırılmasını sağlayan ve sinyalin toplam şiddetine $| \Delta I(t) / \Delta t |$ etki eden bir işlemdir. Aslında, gürültü sinyali $n(t)$ 'nin çıkarılması, gerçek sinyalin $s(t)$, noktasal sıçrayışlarında bir artışa ve dolayısıyla t 'nin bazı değerleri için sinyal şiddetinin ($| \Delta I(t) / \Delta t |$) artmasına neden olur. Bu durumda, genel olarak şiddetin toplam büyüklüğü $\Sigma | \Delta I(t) / \Delta t |$ gerçek sinyal değerine $\Sigma | \Delta s(t) / \Delta t |$ yaklaştıkça azalır [50].

2.5.3. Raman Spektrumlarına Uygulanan İstatistiksel Yaklaşımlar/ Veri İşleme

Gürültü, ölçülen herhangi bir sinyalin doğal bir bileşenidir. Sinyallerin gürültüden arındırılması ve yumuşatılması, çeşitli gürültü türlerini işlemek için yaygın olarak uygulanır. Yumuşatma işlemi, sinyaldeki yüksek frekanslı bileşenleri çıkarmak için kullanılırken, gürültü giderme yalnızca sınırlı genliğe sahip sinyal bileşenlerini ortadan kaldırır. Her ikisinin de amacı, sinyalleri görsel olarak daha okunaklı hale getirmektir.

Raman spektroskopisi, tehlikeli maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri için etkili bir araç olmasına rağmen, çevresel faktörlerden, Rayleigh saçılmasından, cihazdan kaynaklanan gürültüden, arka plan floresansından kaynaklanan çeşitli spektral girişimlerden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu girişimler, Raman spektrumlarını ciddi şekilde bozarak karakteristik Raman piklerinin yorumlanmasında sorunlar yaratmaktadır ve elde edilen Raman spektrumunun analizinden önce elimine edilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle, spektral verilere değişik istatistiksel hesaplamalar uygulanarak sinyal düzeltme ve zemin düzeltme işlemleri yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar analizin doğruluğunu ve kesinliğini sağlamak için Raman spektrumlarının yorumlanmasından önce gerçekleştirilmesi gereken oldukça zorlu ve önemli bir adımdır.

2.5.3.1. Deneysel Verilerde Sinyal Yumuşatma/Gürültü Giderme

Ölçülen Raman spektrumları genellikle iki farklı türde gürültü içerir; biri dış koşullardan kaynaklanan gürültü, diğeri ise floresandan kaynaklanan arka plan (zemin) gürültüsüdür. Bu gürültülerin her biri az veya çok analiz performansını olumsuz yönde etkilediğinden dikkatli bir şekilde ele alınmalıdır. Yumuşatma işlemi, gözlenen sinyaldeki dalgalanmayı azaltarak gerçek sinyale yaklaştırmaya çalışır ve küçük salınımları en aza indirir.

Spektral analizlerde veri işleme, sinyale farklı kaynaklardan gelen gürültünün eşlik ettiği büyük deneysel veri kümelerinin yorumlanmasının önemli bir parçasıdır. Spektrumlardaki gürültünün giderilmesi yöntemi (smoothing/denoising) ilk olarak Savitzky ve Golay tarafından tanımlanmıştır. Bu yöntem verilere en küçük kareler polinom filtresinin uygulanması temeline dayanmaktadır. [51]. Savitzky-Golay yöntemi, sinyallere ait veriler içindeki komşu noktalara uygulanan bir dizi dönüşüm ağırlıklarına veya ağırlık faktörlerine dayalı olarak belirli bir noktada bir polinom fonksiyonunun veya türevlerinin değerini hesaplar [52].

Bir diğere yöntem ise uyarılama dereceli polinom filtresidir (adaptive-degree polynomial filter, ADPF) ve Savitzky-Golay tarafından önerilen deneysel veri işleme için en küçük kareler regresyonunun geliştirilmiş halidir. ADPF, sinyal boyunca yumuşatma (smoothing) işlemi için bir polinom fonksiyonunun deneysel verilere uyma kalitesinin istatistiksel testine dayanır ve deneysel veriler için uygun polinom fonksiyon derecesi otomatik olarak seçilir. ADPF, eğrinin farklı bölümlerinde farklı polinom dereceleri seçmeyi mümkün kılar [53]. ADPF, veri düzeltme/yumuşatma için Savitzky-Golay yöntemi gibi hesaplama hızı ve doğruluğu avantajlarına sahiptir, ayrıca önceden bir polinom derecesi belirleme ihtiyacını azaltır ve gürültüyü Savitzky-Golay pürüzsüzlüğünden daha düşük değerlere düşürür [52]. Veri düzeltme/yumuşatma işlemleri sinyal şeklinde, sinyal-gürültü oranında, algılama sınırında ve doğrusallıkta iyileştirilme sağlamak amacıyla uygulanmaktadır.

2.5.3.2. Deneysel Verilerde Zemin Düzeltme (Baseline Correction)

Bir bileşiğin Raman spektrumları, numunenin bulunduğu ortamın ve kirleticilerin floresansı [54,55] veya bileşiğin kendisi gibi çeşitli zemin sinyallerini (background signals) içermektedir. Ayrıca cihaz bileşenlerinden kaynaklanan birtakım sinyaller de

zemin sinyalleri içinde yer almaktadır. Bu durumda spektrumları yorumlamak zorlaşır ve analiz sonuçlarının kesinliği düşer. Sadece bileşiğe ait saf Raman bantlarını elde etmek için ölçülen Raman spektrumlarından zemin sinyallerini çıkartmak için bazı istatistiksel modeller uygulanmaktadır.

Yakın zamanlarda, zemin düzeltme alanında yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır [56-64]. Literatürde, yinelemeli morfolojik işlemler (iterative morphological operations) [56], kısmi en küçük kareler (penalized least squares) [57,58], polinom uyarlama (polynomial fitting; Polyfit) [59], dalgacık dönüşümü (wavelet transform; WT) [60], eğriler (splines) [61,62], genetik algoritma (genetic algorithm) [63], pik tespiti ve interpolasyonu (peak detection and interpolation) [64] ve asimetric en küçük kareler (asymmetric least squares; ALS) gibi çeşitli yöntemler Raman spektrumlarında zemin düzeltme işlemi için uygulanmıştır. Zemin düzeltme yöntemi olarak en çok kullanılanlar Polyfit, WT ve ALS'dir.

Eilers, spektral verilerden zemin sinyallerinin arındırılmasında Asimetrik En küçük Kareler (ALS) yöntemini önermiştir [65, 66]. ALS yöntemi, etkili bir zemin tahmin yöntemidir ve belli bir trendden sapmaların asimetric ağırlıklandırılması temeline dayanır.

En Küçük Kareler Yöntemi (EKK): Birbirine bağlı iki değişken arasındaki matematiksel bağıntıyı veren standart bir **Hata! Köprü başvurusu geçerli değil.** yöntemidir. Bu yöntem, ölçüm sonucu elde edilmiş veri noktalarına mümkün olduğu kadar uygun bir **Hata! Köprü başvurusu geçerli değil.** bulmaya yarar. Her x değerine karşılık mutlaka bir y değeri vardır. Belli sayıda ölçüm için ($i = 1, 2, \dots, n$), her bir y_i değerinin x_i değerine bağlı olarak değiştiği varsayılır.

Her bir ölçüm için $y_i = f(x_i)$ fonksiyonu olduğu, ancak ölçümlerdeki hatalar nedeniyle bu eşitliklerin sağlanmadığı kabul edilebilir. Bunun için elde edilen ölçüm verileri yardımıyla $f(x)$ fonksiyonunun parametreleri belirlenmeye çalışılır. Örneğin,

$$y = f(x) = mx + b$$

gibi doğrusal bir fonksiyon için belirlenmesi gereken parametreler b ve m katsayılarıdır. Dolayısıyla regresyon modeli ölçümler sonucu elde edilen veriler kullanılarak değişkenleri hesaplamaya çalışır.

EKK yöntemi gerçek y değerleri ile oluşturulan modele bağlı olarak tahmin edilen μ değerleri arasındaki farkın (artıklar) kareleri toplamının minimum olması temeline dayanır. Diğer bir deyişle, artıkların karelerinin toplamının minimum olması koşulunu sağlayan değişkenlerin katsayılarını tahmin eder. Kareler farkının (artıkların) toplamı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir;

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - \mu_i)^2$$

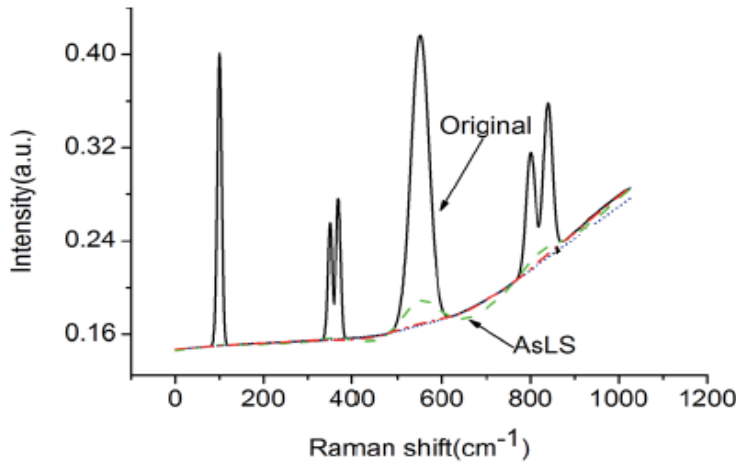
Asimetrik En Küçük Kareler Yöntemi: Eilers tarafından zemin sinyalinin kaldırılması için önerilen asimetrik en küçük kareler (ALS) yönteminde analitik sinyaller, analit ile ilgi sinyallerinin yani piklerin olduğu bölgeler ve piklerin olmadığı bölgeler olmak üzere iki ana bölgeye ayrılabilir [65, 66]. Bu nedenle, ortalama eğilim yerine üst ve alt sınırlara daha fazla dikkat edilir. İlk tahmin için daha yüksek olan sinyal alanı analitik bilgi içeren üst sınır olarak, daha düşük olan sinyal alanı ise zemin bilgisi içeren alt sınır olarak kabul edilebilir. Sıradan en küçük kareler yönteminin ağırlıklı bir genellemesi olan ALS alt sınırı tahmin etmek için kullanılır. Böylece, zemin çizgisi tahmin edilebilir. Sıradan en küçük kareler tahmin modeli artıkların simetrik bir dağılım gösterdiğini varsayar, ALS ise pozitif artıkların negatiften çok daha büyük olabileceği asimetrik bir dağılım olduğunu varsayar. Sonuçta zemin çizgisindeki negatif artıklar yalnızca enstrümantal gürültüyü içerirken, pozitif artıkların analitik sinyali ve zemin gürültüsünü içerdiği varsayımı yapılır.

ALS, zemin çizgisi tahmini için uygun ve etkili bir yöntemdir ve sinyal piklerini değil zemin çizgisini modellemek için uygun bir fonksiyondur. Nihai model yinelemeli olarak elde edilir, en küçük kareler problemi çözülür ve ağırlıklarda daha fazla değişiklik olmayıncaya kadar her adımda ağırlıklar yeniden değerlendirilir. ALS'de kareler farkının (artıkların) toplamı aşağıda verildiği şekilde ifade edilir;

$$S = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2$$

Bu eşitlikte, y_i yanıt değişkeni, z_i ise $0 < p < 1$ arasında değişen asimetri parametresi p için beklenen zemin değeridir. İşlem için uygun bir asimetri parametresinin (p) seçilmesi gerekir. Genellikle analit pikinin bulunduğu alan için küçük ağırlıklı bir asimetri parametresi değeri, pik noktalarının olmadığı alanlarda negatif kalıntılar için $1-p$ kadar bir ağırlık veren asimetri parametresi seçmelidir. Eşitlikteki w_i vektörü ağırlık parametresi olarak tanımlanır ve $y_i > z_i$ ise p , $y_i \leq z_i$ ise $1-p$ değerini alır [66].

Şekil 2.3'te ALS uygulamasından sonra elde edilen zemin çizgisi gösterilmiştir [67].



Şekil 2.3. ALS uygulamasından sonra elde edilen zemin çizgisi.

Bu tez çalışmasında, ham Raman spektral verilerine sinyal yumuşatma işlemi olarak ADPF yöntemi ve zemin çizgisi düzeltme algoritması ALS uygulanmıştır. Gürültüden ve zemin sinyalinden bağımsız spektrumlar ayrı ayrı değerlendirilerek hangi yöntemin daha uygun olduğuna karar verilmiş ve belirli oranlarda AN içeren toprak örneklerindeki AN yüzdeleri hesaplanmaya çalışılmıştır.

2.6. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Raman spektroskopisi, özellikle kimyasal bileşimlerde AN tayini alanında popüler ve sıklıkla kullanılan bir teknik haline gelmiştir [46]. Patlayıcı madde tespiti üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, yasa dışı silahlı gruplar tarafından yoğunlukla tercih edilen ve aynı zamanda tarım alanında da büyük bir kullanım sahasına sahip olan AN ve AN bazlı patlayıcıların Raman spektrometresi ile laboratuvar koşullarında tespitine yönelik çalışmalar [22,68-71] olmasına karşın, literatürde taşınabilir Raman spektroskopisi ile

toprakta AN'in kantitatif tayini hakkında bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada AN'in matris eliminasyonu ve kantitatif analizi üzerine çalışılmıştır.

Kimyasal bileşimlerde AN konsantrasyon oranlarının belirlenmesine yönelik çalışmalara örnek olarak, Diaz ve ark. [72], Lazer İndüklemeli Kırılım Spektroskopisi (LIBS) kullanarak toprakta olası AN varlığının saptanması için bir çalışma yapmışlardır. AN-toprak karışımlarında AN varlığı, H α (656.3 nm) emisyon hattı için %50, daha yüksek konsantrasyonlarda H β (486.1 nm) emisyon hattı için %25 ve daha yüksek konsantrasyonlarda belirlenebilmiştir. Ayrıca, Diaz ve ark. [22], AN tabanlı karışımları analiz etmek için konfokal Raman spektroskopisini kullanmışlardır. AN-toprak karışımlarını çeşitli oranlarda (%50 ila %90 AN) hazırlayarak örneklerin ölçümünü Raman ile gerçekleştirmişler, ölçüm sonuçlarına göre toprak karışımlarındaki AN tayin sınırını %75 olarak bulmuşlardır.

AN'in Raman ile tespitine yönelik çalışmaya örnek olarak, Zapata ve ark. [68] EYP ve piroteknik bileşimlerin üretiminde kullanılan nitratlar, kloratlar ve perkloratlar dahil olmak üzere 72 farklı inorganik oksitleyici maddenin tanımlanmasında hem Raman hem de IR spektroskopisi tekniğini kullanmışlardır. Görsel spektrum karşılaştırmasının yanı sıra, Raman, IR veya her ikisi de kullanılarak nesnel bir tanımlama sağlamak amacıyla Pearson korelasyonuna dayalı istatistiksel bir analiz gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda Raman ile AN dahil olmak üzere 25 oksitleyici maddeyi kesin olarak tanımlayabilmişlerdir.

Taşınabilir Raman sistemleri de AN ve diğer patlayıcı öncüllerinin tespitinde çalışmalara konu olmuştur. Mass ve ark. [73] taşınabilir bir Raman spektrometresi ile ANFO ve pentolitin karakterizasyonu ve tanımlanması üzerine çalışmışlardır. Bu maddelerin saf formları ile şeker ve sodyum hidrojen karbonat gibi diğer maddelerle kombinasyonları incelenmiştir. Ölçümler portatif Raman spektrometresi ile oda sıcaklığında yapılmış ve elde edilen spektral veriler kaydedilmiştir. Kaydedilen bu spektral veriler, yüksek çözünürlüklü geleneksel Raman spektrometresi ile elde edilenlerle karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Spektrumdan veri çıkarmak için bir yazılım programı kullanılmış ve spektrumlardaki gürültü ve sinyalleri Golay filtresi ile ortadan kaldırılmıştır. Bu teknikle patlayıcı maddelerin ve bileşenlerinin yerinde tespit edilmesini amaçlamışlardır.

Stewart ve ark. [74], taşınabilir Raman spektrometresi kullanarak yasadışı gruplar tarafından EYP'lerde öncül olarak kullanılacak hidrojen peroksitin karışımlardaki oranının yerinde ve hızlı bir şekilde belirlenmesini amaçlamışlardır. Çalışmada, sulu çözeltilerde %5'lik artışlarla (%5 ila %30) farklı derişimlerdeki hidrojen peroksitin el tipi Raman ile ölçümleri yapılarak elde edilen spektrumlar, standart Raman spektrum kütüphanesindeki veriler ile karşılaştırılması sonucu sulu çözeltilerdeki H₂O₂ oranı tahmin edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Bu çalışmada, ölçümleri gerçekleştirmek amacıyla Şekil 3.1’de görülen Thermo Scientific GEMINI taşınabilir Raman sistemi (Thermo Fisher Scientific Inc., Tewksbury, MA 01876, USA) kullanılmıştır. Sistemin çalışma sıcaklığı -20°C ve $+50^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Cihaz, uyarma dalga boyu 785 nm ($\pm 0,5\text{ nm}$, 2 cm^{-1} hat genişliği) ve maksimum enerji çıkışı 350 mW olan bir lazer diyot ile donatılmıştır ve silikon CCD 2048 piksel detektöre sahiptir. Lazer gücü üç farklı seçenekte (75 mW , 125 mW , 250 mW) ayarlanabilmektedir. Ayrıca, cihazda tarama gecikmesi (0 ila 120 saniye, 15 saniyelik artışlar) ve zaman aşımı (1 ila 20 dakika, 1 , 2 , 3 , 5 , 10 ve 20 dakikalık artışlar) gibi düzenlenebilir parametreler mevcuttur. Raman spektrum aralığı 250 cm^{-1} ile 2875 cm^{-1} , spektral çözünürlük 7 ile $10,5\text{ cm}^{-1}$, ve spektral aralığı 781 nm ile 1014 nm ’dir. Enerjinin örneğe yoğunlaştırılmasında odak uzaklığı 16 mm ve odak merceği düzleminde lazer ışınının çapı yaklaşık $9,6\text{ mm}$ ’dir. Cihazda kaydedilen veriler SD kart aracılığıyla rapor dosyası (.pdf), SPC dosyası (.spc), metin dosyası (.txt) ve reachback dosyası (.rbk) formatlarında dışa aktarılabilir.



Şekil 3.1. Taşınabilir Raman cihazı.

Ayrıca çalışmada kullanılan toprak örneklerinin elenmesinde 250 μm (60 meş) ve 850 μm (20 meş)'lik iki tür elek (Şekil 3.2) ve amonyum nitratın öğütülmesinde seramik havan (Şekil 3.3) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. 60 ve 20 meş elekler.



Şekil 3.3. Seramik havan.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Numunelerin Hazırlanması

Çalışmada saf amonyum nitrat kristalleri (Honeywell, %99, NH_4NO_3 :M=80,04 g/mol) ve Van, Hakkari ve Adana illerinde yüzeye ait bölgeden alınan üst toprak kullanılmıştır. Van ilinden alınan toprak modellemeyi oluşturmak için kullanılmış olup, modelin test edilmesi aşamasında Van, Hakkari ve Adana ilinden alınan toprak türlerinden faydalanılmıştır (35 farklı oranda AN-toprak karışımı hazırlanmıştır). Taş ve bitki parçaları ile toprağa karışan diğer kirlere arındırılan toprak kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan toprak daha sonra ince (0,25 mm x 0,25 mm, 60 meş) ve kalın (0,84 mm x 0,84 mm, 20 meş) olmak üzere iki tip elekten geçirilerek numune kaplarına konulmuştur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Kalın ve ince elenmiş toprak numuneleri.

Saf AN kristalleri, seramik bir havanda toz boyutu seviyesine gelene kadar öğütülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Öğütülmüş AN.

Toz haline getirilmiş AN ve farklı kalınlıktaki toprak örnekleri belirli ağırlık oranlarında ve %5'lik artışlarla (AN-toprak, %5 ila %90 AN) homojen bir yapıya kavuşuncaya kadar el ile karıştırılmıştır ve desikatörde saklanmıştır. İnce ve kalın toprakla hazırlanan AN-toprak karışımları Raman ölçümleri için flakonlara aktarılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Flakonlara konulmuş AN-toprak karışımları.

3.3. AN-Toprak Karışımlarının Raman Ölçümleri

Hazırlanan AN-toprak karışımları flakonlara konularak Raman analizi için sırasıyla cihazın flakon tutucu bölümüne yerleştirilmiştir (Şekil 3.7). Her karışım numunesi için 10 tekrarlı Raman ölçümü alınmıştır. Her bir tekrar sonunda flakon döndürülerek ölçümlerin her defasında farklı noktalardan yapılması sağlanmış ve elde edilen spektral veriler SD kart yardımıyla cihazdan bilgisayara aktarılmıştır. Ölçümler sırasında cihazın izin verdiği farklı lazer gücü ve tarama sürelerinde ölçümler alınarak tekrarlanabilirliğin en iyi olduğu koşullar belirlenmiş olup, lazer gücü 250 mW ve tarama süresi (timeout) bir dakika olarak belirlenmiştir. Elde edilen Raman spektrumları, istatistiksel korelasyonlar kullanılarak karışımlardaki AN yüzdeleri belirlemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Numunelerin ölçüm için cihaza yerleştirilmesi.

Van, Hakkari ve Adana illerinden alınan toprak örnekleri Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM/EDS) cihazıyla analiz edilerek toprak içeriğinde, karışımlardaki AN ölçümlerini etkileyebilecek herhangi bir bileşen olmadığı gözlenmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Toprak örneklerinin SEM analiz sonuçları.

Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)											
VAN											
Spectrum	In stats.	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	O	Total
1.Tekrar	Yes	0,66	1,86	6,73	23,68	2,21	14,61	0,52	6,75	42,98	100,00
2.Tekrar	Yes	0,54	2,11	7,41	23,90	2,16	13,70	0,48	6,27	43,43	100,00
3.Tekrar	Yes	0,64	1,93	7,20	24,02	2,23	13,63	0,48	6,51	43,35	100,00
HAKKARİ											
1.Tekrar	Yes	1,11	6,21	6,04	22,10	1,25	11,51	0,58	8,50	42,70	100,00
2.Tekrar	Yes	1,03	6,15	6,16	22,01	1,17	11,48	0,54	8,81	42,66	100,00
3.Tekrar	Yes	1,04	5,92	6,34	22,41	1,23	10,99	0,55	8,61	42,90	100,00
ADANA											
1.Tekrar	Yes	0,76	3,63	6,18	22,77	1,80	15,33	0,50	6,31	42,72	100,00
2.Tekrar	Yes	0,81	3,71	6,03	22,89	1,83	15,07	0,44	6,49	42,72	100,00
3.Tekrar	Yes	0,89	3,67	6,03	22,72	1,89	15,34	0,61	6,21	42,66	100,00
All results in weight%											

Çalışmada, Van ilinden alınan toprak numuneleri kullanılarak Raman ile gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen verilerin analizine dayanarak algoritma oluşturulmuş, oluşturulan algoritma, test örnekleri olarak seçilen Van, Hakkari ve Adana illerinden alınan topraklarla yapılan karışımlarla test edilmiştir.

3.4. Raman Spektrumunun Önışlemleri

3.4.1. Spektral Verilere Gürültü Yumuşatma Filtresinin Uygulanması (Smoothing)

Arazi koşullarını simüle etmek amacıyla toz haline getirilmiş AN ve AN-toprak karışımları (%5 ila %95 AN ağırlık/ağırlık) hazırlanmıştır. Bu aşamada ince ve kalın öğütülmüş toprakların her biri ile ayrı ayrı 19 AN-toprak karışımı hazırlanmış olup numuneler kuvars hücreye yerleştirilerek spektrumlar portatif Raman ile kaydedilmiştir. Her bir numune için on tekrarlı Raman spektrumu kaydedilmiş ve istatistiksel analiz için spektral veriler toplanmıştır.

Gürültü yumuşatma için ADPF yöntemi kullanılmıştır. ADPF, Savitzky-Golay algoritmasının bir modifikasyonudur. Bu yöntem, Savitzky-Golay algoritmasıyla karşılaştırıldığında daha fazla sinyal doğruluğu ve daha az istatistiksel gürültü sunmaktadır. ADPF yöntemi 3 parametre gerektirir: farklılaşma sırası (d), maksimum polinom sırası (p) ve pencere boyutu (f). Bu parametrelerin değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Optimizasyon sonucu elde edilen parametreler EK-4' de verilmiştir.

3.4.2. Spektral Verilere Zemin Düzeltme Algoritmasının Uygulanması (Baseline Correction)

Spektral verilere matematiksel zemin düzeltme yöntemi olan ALS uygulanarak her spektrum için zemin sinyal serileri oluşturulmuştur (toplam 400 spektrum, ince ve kalın öğütülmüş toprak olmak üzere 2x19 AN-toprak karışımı ve 2x10 toprak spektrumunu içermektedir). Numunelerin zemin çizgisinden bağımsız spektrumlarını elde etmek için, zemin çizgisi serileri ham Raman spektrum serilerinden çıkarılmıştır. Bu uygulama, nominal değerler değil, zemin çizgisine göre göreceli değerler üretmektedir. ALS yönteminin uygulanması için gerekli olan iki parametre; 2. türev kısıtı (λ) ve pozitif değerlerin ağırlığı (p) belirlenmiştir. ALS parametreleri EK-4'te verilmiştir.

Numunelerin Raman spektrumları, topraktan kaynaklanan floresan ve ölçüm gürültüsü içermektedir. Bu nedenle, zemin düzeltme, sonraki kalibrasyon için önemli bir ön işleme adıdır. ALS uygulanmış spektrumlar değerlendirilerek topraktaki AN yüzdesinin tahmin edilmesini sağlayan bir regresyon modeli oluşturulmuştur.

3.5. Programlama ve Yazılım

Raman spektrometresi ile alınan ölçümlere ait ham spektral veriler SD kart aracılığıyla, rapor dosyası (.pdf), SPC dosyası (.spc) ve metin dosyası (.txt) şeklinde bilgisayara aktarılmıştır. Her bir spektruma ait 2048 veri phyton programı ile birleştirilerek tek bir text dosyasına dönüştürülmüştür. ADPF ve ALS uygulamaları için "R" programı kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

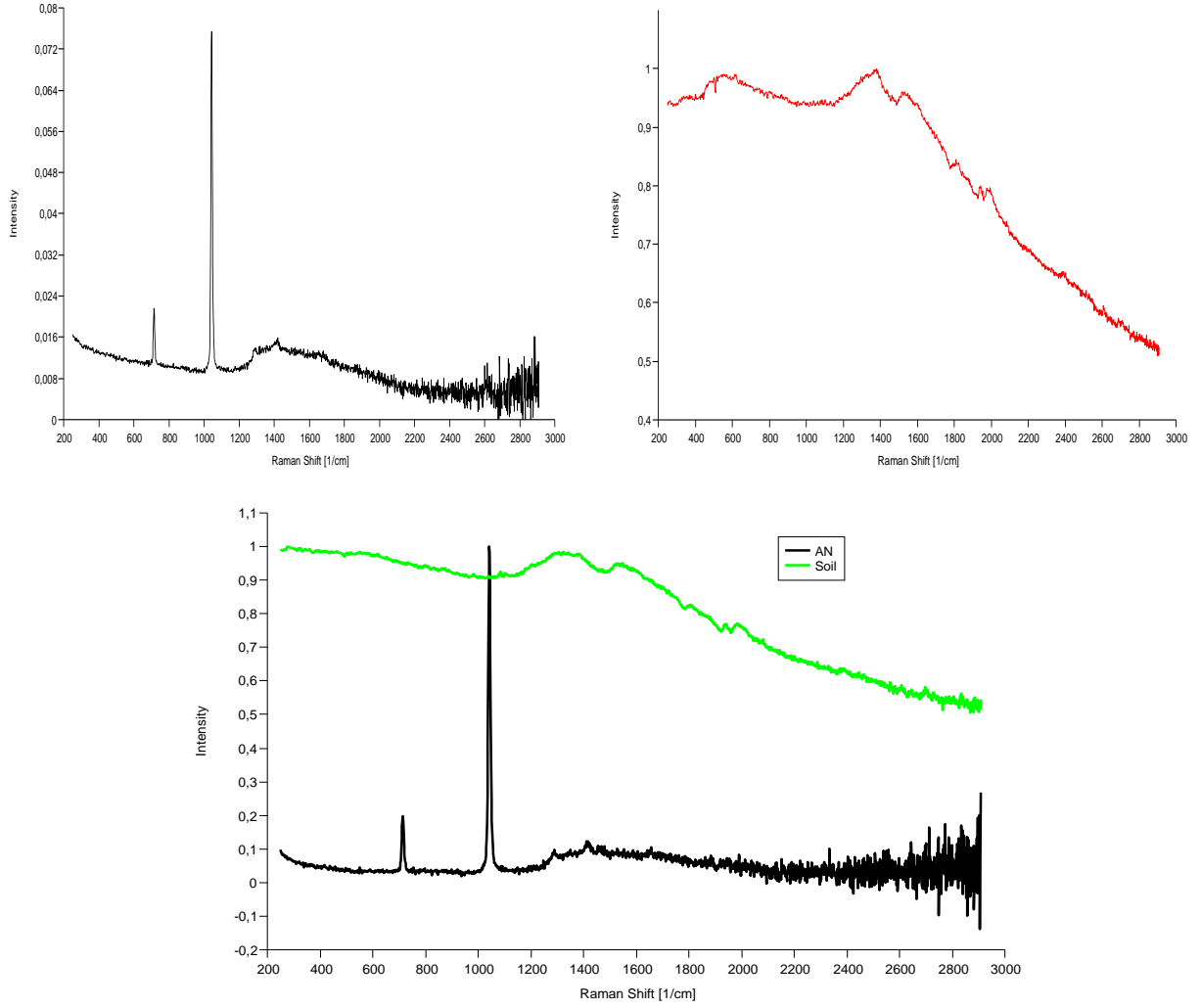
Sunulan tez çalışmasının ilk bölümünde AN-toprak karışımlarının her biri için 10 tekrarlı Raman spektrumları kaydedilmiştir. İkinci bölümde, Raman spektral verilerine veri yumuşatma için uyarılama dereceli polinom filtresi (adaptive-degree polynomial filter, ADPF) uygulanmıştır. Bu basamakta ölçümden kaynaklanan gürültü sinyalleri minimize edilerek sinyal düzeltme/yumuşatma sağlanmıştır. Üçüncü bölümde AN-toprak karışımı verilerine asimetrik en küçük kareler (ALS) yaklaşımı uygulanarak zemin sinyali düzeltme işlemi yapılmıştır. ALS yöntemi pik değerlerine göre zemin sinyallerinin tahmin edilmesine olanak sağladığından, ALS ile elde edilen zemin sinyalleri numune sinyallerinden çıkartılarak matriksten bağımsız numune (AN) sinyalleri elde edilmiştir. Son olarak, gürültüden arındırılmış veriler kullanılarak AN-toprak karışımlarında AN yüzdesini tayin etmek için uygun olan regresyon modeli oluşturulmuştur.

Raman spektrumları, floresan ve ölçüm koşullarından kaynaklanan gürültüleri içermektedir. Laboratuvar koşullarında, zemin çizgisinden bağımsız spektrum, ölçülen AN-toprak karışımı spektrumundan toprak spektrumunun çıkarılmasıyla elde edilebilir. Ancak bu zemin düzeltme işlemi anlık uygulamalarda pratik bir çözüm değildir. Bu nedenle ölçülen Raman verilerine matematiksel zemin düzeltme yöntemi ALS uygulanabilir [55].

4.1. Amonyum Nitratın Raman Spektrumu

AN'ın Raman spektrumunda, N-O bağlarının simetrik gerilme titreşimi 1042 cm^{-1} ve düzlem içi deformasyon titreşimi 715 cm^{-1} değerlerinde nitratın simetrik yapısından dolayı Raman aktiftir [24,75].

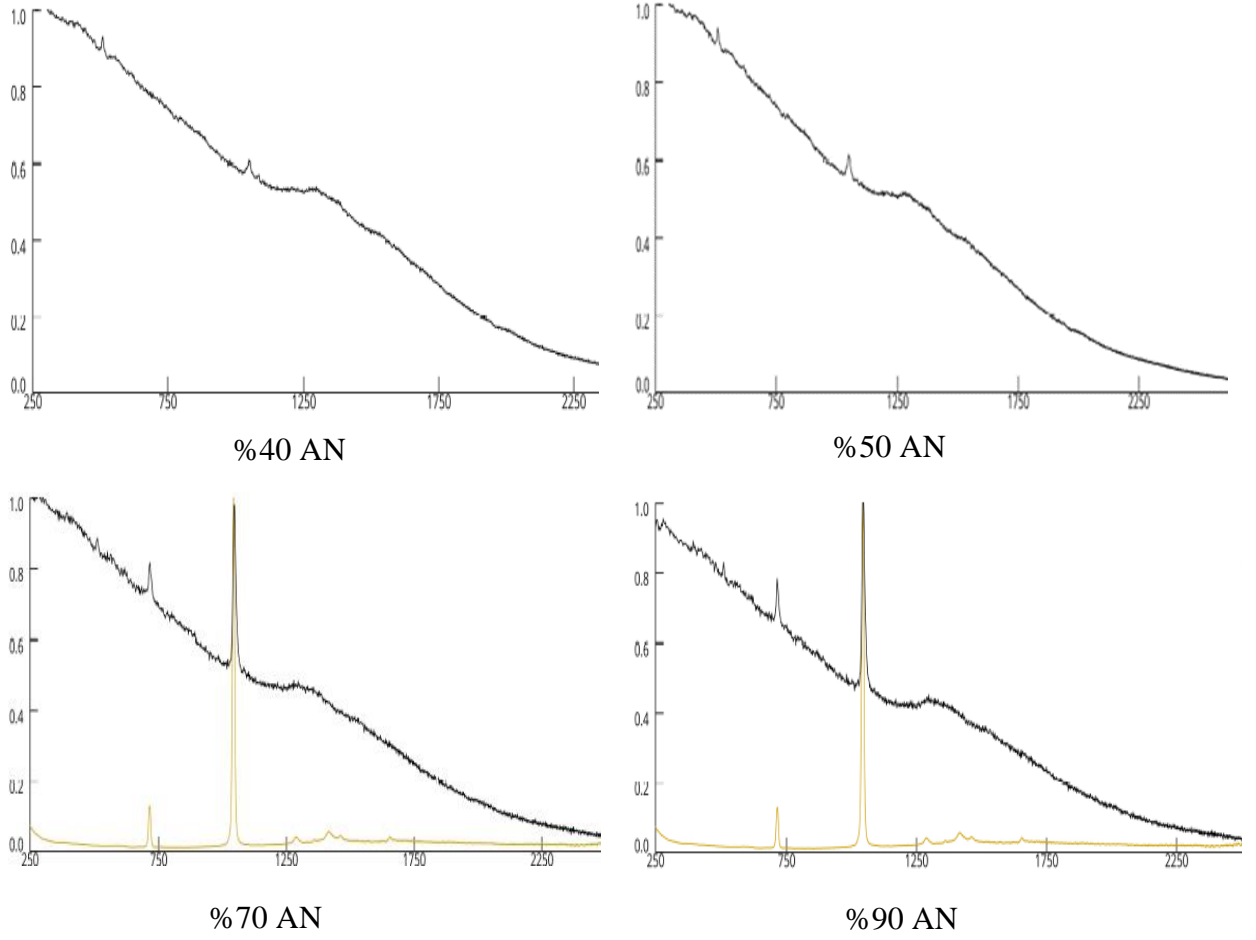
Saf AN ve toprak spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Karakteristik Raman bantları saf AN spektrumunda açıkça görülmektedir. Ancak, toprak spektrumlarında yüksek yoğunluklu floresans gözlemlenmiş ve Raman bandı tespit edilememiştir. Bilindiği gibi toprağın floresansı organik maddeden kaynaklanmaktadır [76]. Ayrıca toprakta ve kayalarda bulunan çeşitli minerallerin de Raman bantları verdiği bilinmektedir [77].



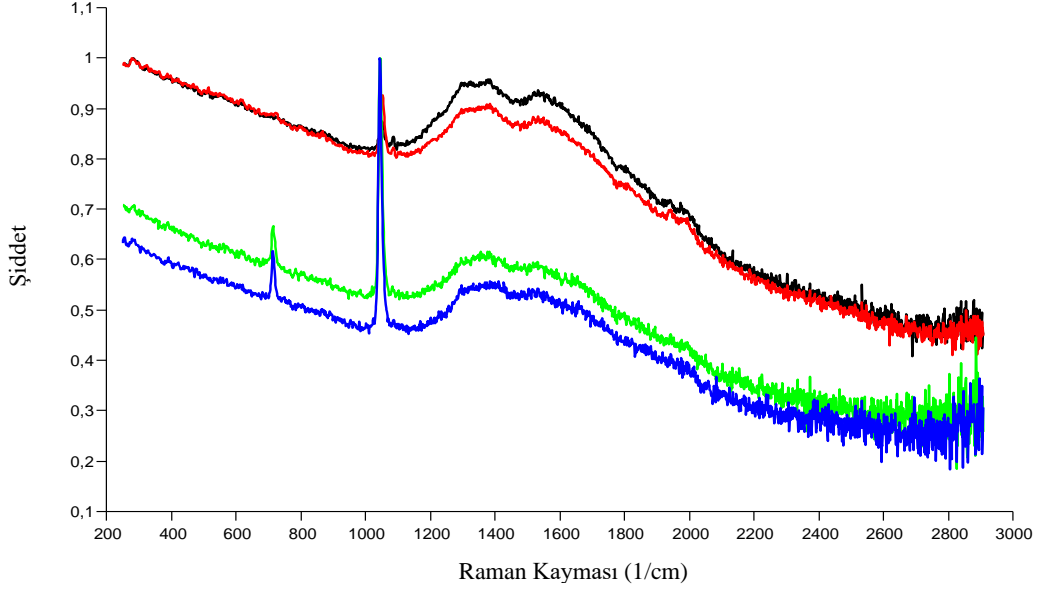
Şekil 4.1. Saf AN ve toprağın ham Raman spektrumları.

%90, %70, %50 ve %40 AN oranlarındaki AN-toprak karışımlarıyla kaydedilen tipik spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmektedir. AN miktarı azaldıkça 1042 cm^{-1} ’deki Raman bandının şiddeti azalmış zemin çizgisi ise önemli ölçüde artmıştır. Şekil 4.3’te aynı spektrumlar, 1042 cm^{-1} ’de AN’ nin güçlü bandına normalize edilmiştir. Her iki spektrumda da görüldüğü gibi, toprak floresansı nedeniyle AN miktarı %50’den daha düşük olduğunda 1042 cm^{-1} ’deki pik küçülmüş, 715 cm^{-1} ’deki pik ise tamamen yok olmuştur (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Bu durumda, AN oranı %50 ve daha büyük olduğunda, 1042 cm^{-1} ’deki Raman bandı gözlenebilmektedir. Diğer taraftan 715 cm^{-1} ’deki Raman bandı ise AN oranı en düşük %70 olduğu durumda görülebilir haldedir.

Çalışmada kullanılan Raman spektrometresinin diğer bir özelliği de hafızasında bulunan spektrumlar ile örneğe ait spektrumları karşılaştırabilmesidir. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi %90 ve %70 AN içeren toprak örneklerinde, cihaz tarafından AN varlığı doğrulanmış, ancak %70'ten daha düşük AN oranlarında 1042 cm^{-1} ' de küçük de olsa bir pik olmasına rağmen cihaz tarafından zemin sinyali olarak algılanmıştır.



Şekil 4.2. AN-toprak karışımlarına ait ham Raman spektrumları.



Şekil 4.3. AN-toprak karışımlarının normalize edilmiş ham Raman spektrumları (aşağıdan yukarıya AN miktarı: %90, %70, %50 ve %40).

Sonuç olarak AN miktarı azalıp toprak miktarı arttıkça, floresans etkisi nedeniyle zemin sinyalleri artmakta ve %70'ten düşük oranlardaki AN'ı tayin etmek mümkün olmamaktadır.

AN'ın Raman spektrumunda gözlenen 1042 cm^{-1} de ki en şiddetli pik, kemometrik yaklaşımlar ile kantitatif analizi için kullanılabilir.

4.2. Raman Spektral Verilerinin İşlenmesi

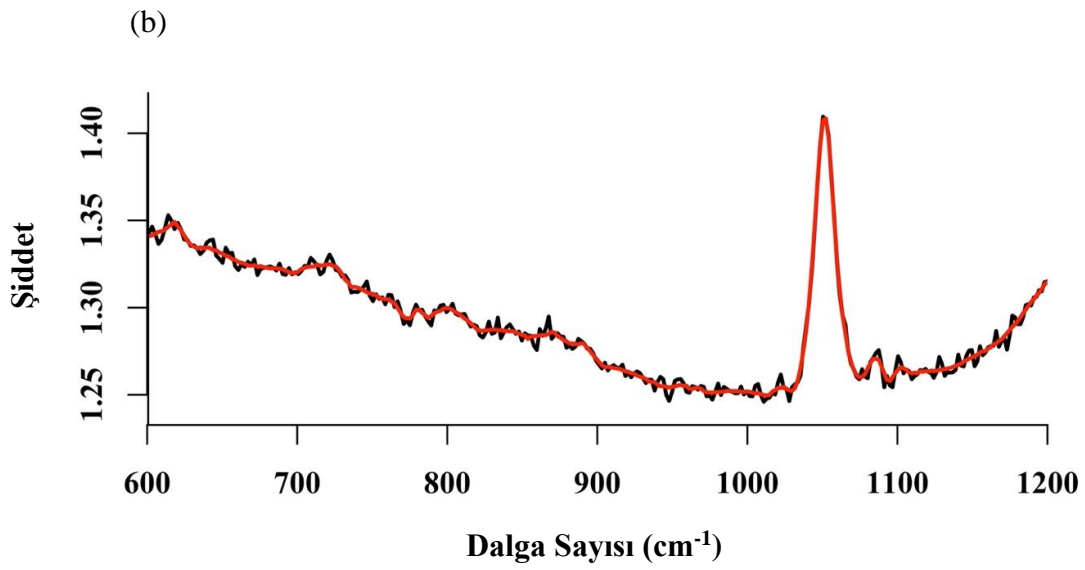
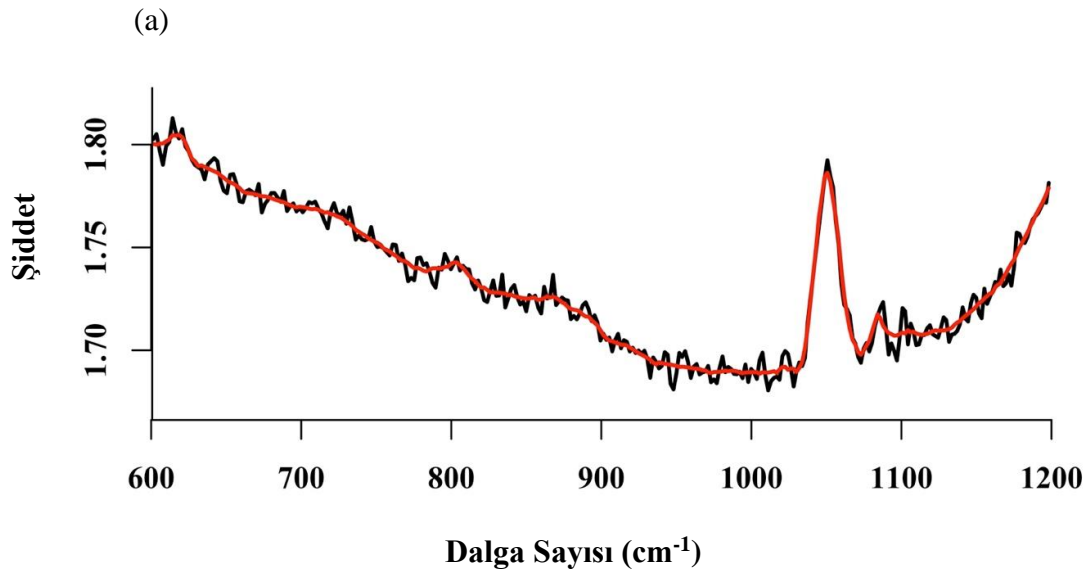
4.2.1. Ölçümlerin Birleştirilmesi

Ölçümleri birleştirmek için, her spektrumda yaklaşık 1042 cm^{-1} 'de ki pik değeri dikkate alınmıştır. Bunun için numune spektrumunda 1042 cm^{-1} ' de ki pik şiddetinin sayısal değerlerinin ağırlıklı ortalaması alınarak 10 spektruma ait ortalama bir spektrum elde edilmiştir. Bu işlem belirli oranlarda hazırlanan her bir AN-toprak karışımı için (10 tekrarlı Raman sinyalleri birleştirilerek) yapılmış olup, o numuneyi temsil eden spektrumlar oluşturulmuştur. Bunun amacı her bir AN-toprak karışımına ait ölçümlerden kaynaklanan pik şiddetindeki farklılıkları ortalama bir değerde birleştiren *temsili bir spektrum* elde etmektedir.

Bu yöntemde, 10 pik değerinden standart sapma hesaplanmış ve daha sonra 10 pikin her biri için pik sayısal değerinden standart sapmaya yakın pik ağırlık faktörü olarak kabul edilmiştir. Ağırlık faktörü ile birlikte ağırlıklı ortalama, numunenin birleşik pik değeri olarak alınmıştır. Temsili spektrum, veri kümesinin aritmetik ortalaması alınarak da oluşturulabilir ancak sayısal olarak büyük olan pik değerleri, aritmetik ortalamayı yukarı doğru zorlar, diğer taraftan ağırlıklı ortalama uç değerlerin ortalama üzerindeki bozucu etkisini azaltır ve veri kümesini temsil eden değeri ortaya çıkarır. Çalıştığımız koşullarda numune karışımı homojen olmadığından aynı numunenin tekrarlı ölçümlerinde bile pik şiddetleri farklılık göstermektedir. Bu nedenle ağırlıklı ortalama alınarak oluşturulan spektrumlara ait pik şiddetlerinin kullanılması gerçek koşullardaki ölçümleri temsil etmektedir. AN-toprak karışımı için birleşik değerin hesaplanmasına örnek EK-1'de Çizelge E1.1.'de verilmiştir.

4.2.2. Sinyal Düzeltme/Yumuşatma (Smoothing)

Sinyal yumuşatma için ham Raman spektral verilerine Uyarlama Dereceli Polinom Filtresi (ADPF) uygulanmıştır. ADPF yöntemi, Savitzky-Golay algoritmasının bir modifikasyonudur. %50 AN içeren numune için Raman spektrumu ve gürültü yumuşatma algoritmasının uygulanmasından sonra elde edilen spektrum Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sinyal düzeltme/yumuşatma işlemi, sinyaldeki dalgalanmayı azaltarak gerçek sinyale yaklaştırmaya çalışır ve genlikten bağımsız olarak dönüştürülmüş sinyalin yüksek frekanslı bileşenlerini kaldırır. Bu işlem S/N oranının artmasını sağlar. Literatürde S/N oranındaki artışın büyük ölçüde gürültü seviyesine bağlı olduğu ve çok yüksek gürültü seviyesinde, spektrumun ve analitik parametrelerin iyileşmesine önemli oranda katkı sağlamadığı belirtilmiştir [52, 53]. Bu çalışmada farklı oranlarda AN-toprak karışımlarına ADPF yaklaşımının uygulanması S/N oranında artış sağlamamıştır. Çünkü topraktan kaynaklanan gürültü seviyesi oldukça yüksektir. Bu nedenle AN miktarının belirlenmesi için uygun bir kalibrasyon oluşturulamamıştır. İnce ve kalın öğütülmüş farklı yüzdelerdeki AN-toprak karışımları için ADPF uygulanmış spektrumlar EK-2'de verilmiştir.



Şekil 4.4. (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş %50 AN-toprak karışımına ait Raman spektrumları; Ham (Siyah) - ADPF (Kırmızı).

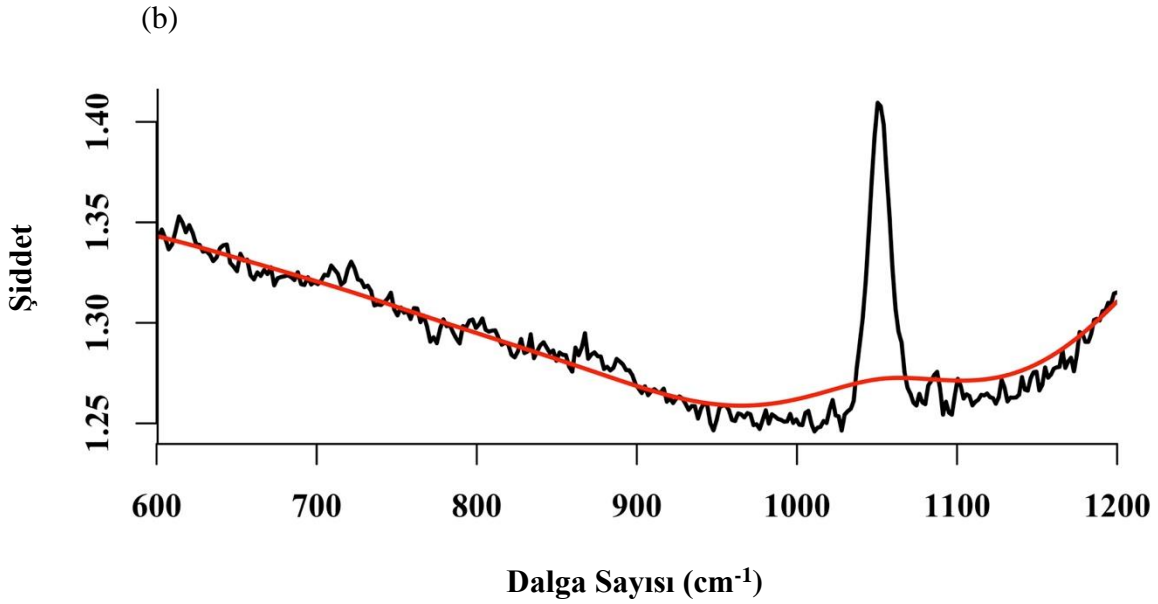
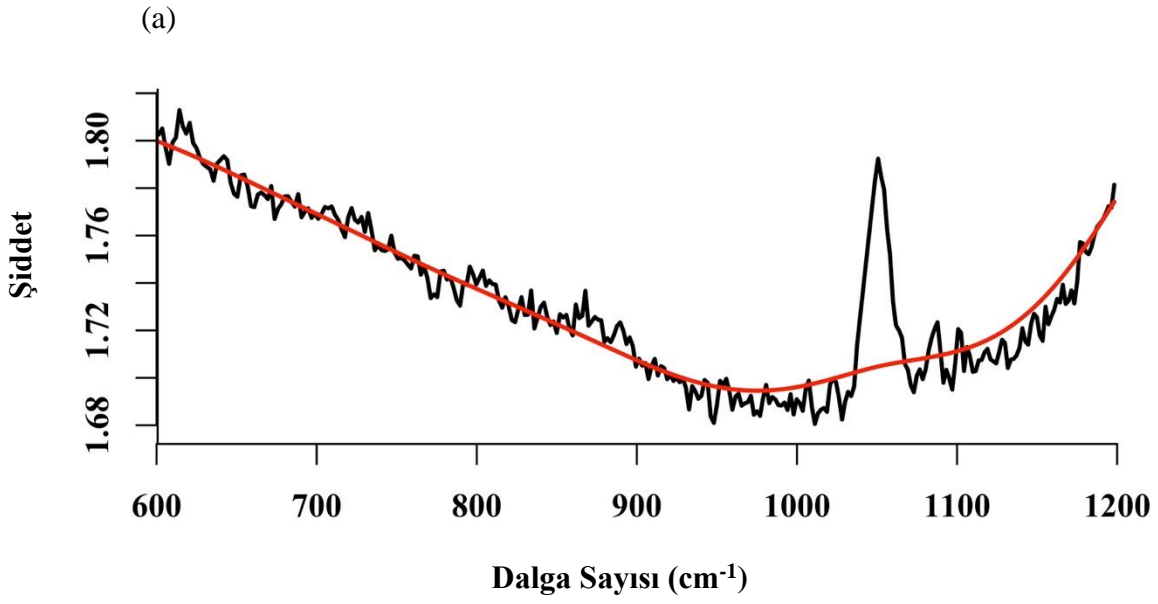
4.2.3. Zemin Düzeltme (Baseline Correction)

ADPF uygulanarak sinyal yumuşatma/düzeltme işlemi yüksek AN oranlarında bile kayda değer bir iyileştirme sağlamadığından, spektrumlardaki zemin gürültüsünü gidermek amacıyla Asimetrik En Küçük Kareler (ALS) yöntemi uygulanmıştır.

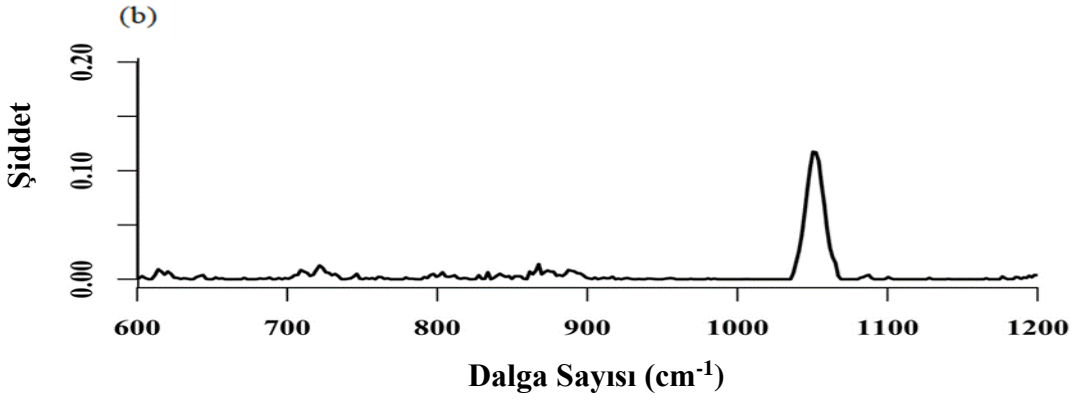
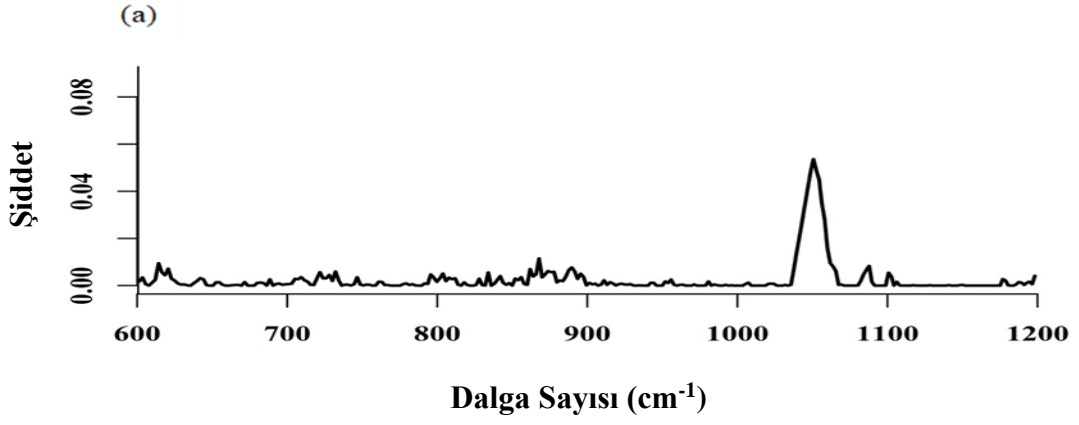
Bu aşamada ham Raman verilerine ALS yöntemi uygulanarak her spektrum için tahmini bir zemin çizgisi oluşturulmuştur. Örnek olarak %50 AN-toprak karışımı için elde edilen spektrumlar bu bölümde verilmiştir. Şekil 4.5'te %50 AN-toprak karışımına ALS algoritmasının uygulanması sonucu elde edilen spektrum görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi çalışılan spektral aralıkta gürültülerin ortalamasını veren yeni bir sinyal elde edilmiş olup, bu zemin sinyalini temsil etmektedir.

Aynı örneklere ait zemin çizgisi çıkartılmış spektrumlar Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Zemin çizgisinden bağımsız seriyi elde etmek için, ALS uygulanmış spektrumdan elde edilen ortalama zemin çizgisi, orijinal spektrumdan çıkartılır, böylece spektrumlar arasında bir karşılaştırma yapılabilir. Farklı yüzdelerdeki AN-toprak karışımlarının spektrumlarına ait ALS uygulaması EK-3'te verilmiştir.

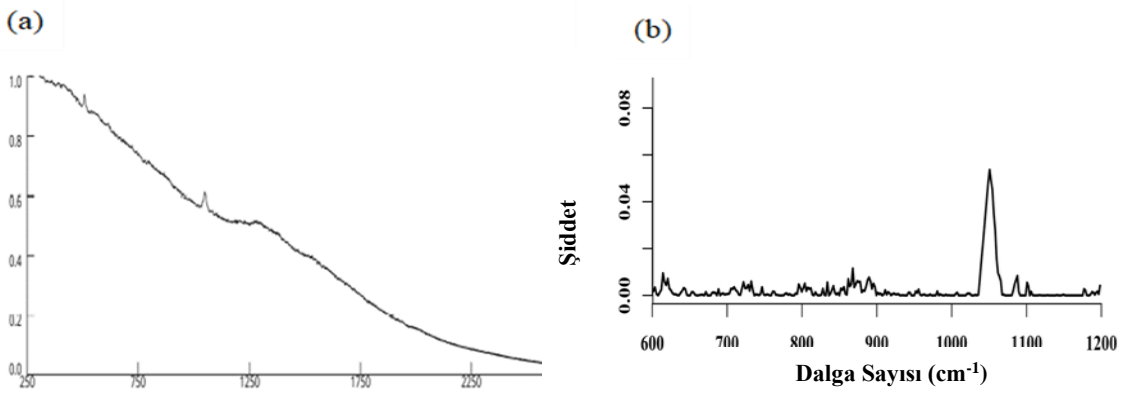
AN-toprak karışımının ölçülen ham spektrumu ve AN'ın zemin çizgisinden bağımsız spektrumu Şekil 4.7' de gösterilmektedir. Şekil 4.7' de görüldüğü gibi ham spektrumda 1042 cm^{-1} de gözlenen düşük şiddetli pik, zemin düzeltme işleminden sonra belirgin şekilde gözlenebilmektedir.



Şekil 4.5. (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş %50 AN-toprak karışımına ait Raman spektrumlarına ALS uygulanarak elde edilen zemin çizgisi; Ham (Siyah) - ALS (Kırmızı).



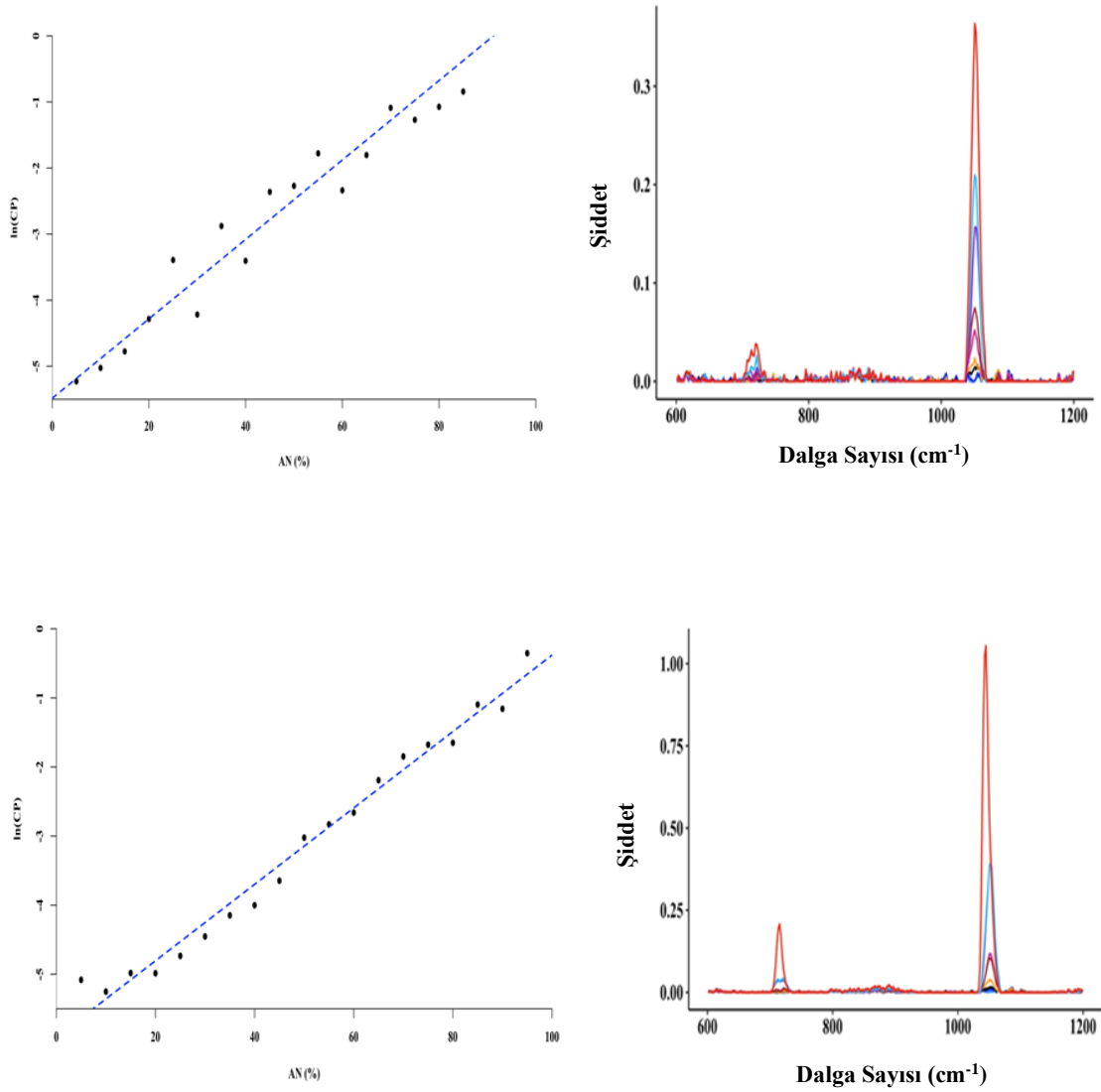
Şekil 4.6. %50 AN-toprak karışımından zemin çizgisi çıkartılmış spektrumular (a) İnce, (b) Kalın öğütülmüş örnekler.



Şekil 4.7. %50 AN-toprak karışımına ait (a) Ham spektrum ve (b) ALS uygulandıktan sonra zemin çizgisinden bağımsız spektrum.

4.3. Regresyon Modeli

Amonyum nitrata ait en şiddetli Raman piki 1042 cm^{-1} civarındadır ve AN miktarı ile doğrusal bir ilişki veren pik olduğundan regresyon modelini oluşturmak için kullanılmıştır. Farklı yüzde oranlarında AN-toprak karışımlarına ait zemin düzeltme işlemi uygulandıktan sonra elde edilen spektrumlar ve oluşturulan regresyon modeli Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi zemin düzeltme işleminden sonra artan AN miktarı ile pik şiddetleri orantılı olarak artış göstermektedir.



Şekil 4.8. Zemin düzeltme işlemi (ALS) uygulanmış AN-toprak karışımlarının regresyon modeli ve spektrumları (a) İnce (b) Kalın öğütülmüş örnekler.

İnce öğütülmüş toprak-AN karışımları için regresyon modeli; $AN=104.650+16.668 \ln(\text{pik})$ olarak hesaplanmış ve modelin R^2 değeri 0.9902 bulunmuştur. Kalın elenmiş toprak-AN karışımları için regresyon modeli; $AN=89.5688+15.4081 \ln(\text{pik})$ olarak hesaplanmış ve modelin R^2 değeri 0.9479 bulunmuştur.

4.4. Modelin Dış Örneklerle Testi

Önerilen modelin gerçek koşullara uygunluğunu belirlemek amacıyla farklı bölgelerde açık arazilerden alınan topraklara değişen yüzdelerde AN eklenerek 10 tekrarlı ölçümler alınmış ve spektrum verilerine ALS algoritması uygulanarak %AN değerleri uygun regresyon modelinden hesaplanmıştır. Test örneklerine ait %AN değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Bu işlem sonucunda tahmin başarısı %79 ile %117 arasındadır. Sonuçlarda AN yüzdesi ile tahmin başarısı arasında bir korelasyonun olmadığı görülmektedir. Bu durum numunenin homojen olmaması ile açıklanabilir. Test örnekleri için tahmin-gerçek değer saçılım grafikleri EK-3’te verilmiştir.

Çizelge 4.1. İnce öğütülmüş toprak örneklerine ait test sonuçları

Bölge	%AN	Örnek	Pik Değerinin Ağırlıklı Ortalaması	Tahmin Edilen AN (%)	Tahmin Başarısı (%)
Van	17	İnce	0,006289122	19,9	117
Van	33	İnce	0,014977872	34,4	104
Van	45	İnce	0,023341736	41,8	93,0
Van	57	İnce	0,075476343	61,4	108
Van	60	İnce	0,068853638	59,9	99,9
Van	65	İnce	0,088210073	64,1	98,5
Van	70	İnce	0,086914739	63,8	91,1
Van	72	İnce	0,258842404	82,0	114
Van	75	İnce	0,127083021	70,1	93,5
Van	80	İnce	0,244365705	81,1	101
Van	85	İnce	0,241255593	80,9	95,1
Van	90	İnce	0,444782951	91,1	101
Hakkari	60	İnce	0,047049263	53,6	89,3
Hakkari	65	İnce	0,060769792	57,8	88,9
Hakkari	75	İnce	0,097187667	65,7	87,6
Hakkari	80	İnce	0,118974168	69,0	86,3
Adana	70	İnce	0,057005328	56,8	81,1
Adana	75	İnce	0,093165323	64,9	86,6

Çizelge 4. 2. Kalın öğütülmüş toprak örneklerine ait test sonuçları

Bölge	%AN	Örnek	Pik Değerinin Ağırlıklı Ortalaması	Tahmin Edilen AN (%)	Tahmin Başarısı (%)
Van	22	Kalın	0,013268897	22,6	102
Van	35	Kalın	0,040630469	39,9	114
Van	60	Kalın	0,116209933	56,2	93,7
Van	63	Kalın	0,251812379	68,2	108
Van	65	Kalın	0,129318743	57,9	89,1
Van	75	Kalın	0,272924666	69,5	92,6
Van	77	Kalın	0,691297356	83,9	109
Van	80	Kalın	0,323450584	72,1	90,1
Van	85	Kalın	0,725200973	84,6	99,6
Van	90	Kalın	0,790247509	85,9	95,5
Hakkari	60	Kalın	0,129775975	57,9	96,6
Hakkari	65	Kalın	0,178803919	62,9	96,8
Hakkari	70	Kalın	0,278220391	69,8	99,7
Hakkari	80	Kalın	0,424027782	76,3	95,4
Adana	65	Kalın	0,086126257	51,6	79,4
Adana	70	Kalın	0,112492418	55,7	79,6
Adana	75	Kalın	0,143601395	59,5	79,4

4.5. Zemin Çizgisinden Bağımsız Spektrumların Eldesi İçin Uygulanan Basamaklar



5. YORUM

Bu tez çalışmasında taşınabilir Raman sistemi ile AN-toprak karışımlarındaki AN oranının tespiti üzerine çalışılmıştır. Bu bağlamda farklı oranlarda hazırlanmış olan AN-toprak karışımlarının taşınabilir Raman sistemi ile ölçümleri yapılmış ve karışımların spektrumlarında AN hatlarının şiddetine bağlı olarak çalışma koşullarında AN yüzdesinin belirlenebilirliği araştırılmıştır.

Taşınabilir Raman sistemi ile alınan en az 10 tekrarlı ölçümlerde, spektral veriler kaydedilerek, elde edilen spektrumlar ve sayısal değerleri bilgisayara aktarılmıştır. Aktarılan bu verilerden 600 - 1200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki sinyallere istatistik programları ADPF ve ALS algoritmaları uygulanarak topraktaki AN yüzdesini hesaplayan bir model oluşturulmuştur.

Farklı oranlardaki AN-toprak karışımlarının taşınabilir Raman cihazı ile ölçümlerinden (400 ölçümün) elde edilen spektrumlara düzeltme işlemi uygulanmıştır. Öncelikle her spektrum için spektrumlarda yer alan gürültüler uyarlama dereceli polinom filtresi (ADPF) uygulanarak giderilmiştir. ADPF uygulaması Raman sinyallerinde önemli oranda iyileştirme sağlayamadığından asimetrik en küçük kareler (ALS) yöntemi kullanılarak zemin çizgisi (baseline) tahmin edilmiş ve bu sinyaller ham Raman spektral verilerinden çıkartılarak gürültüden arındırılmış spektrumlar elde edilmiştir.

Düzeltilmeler sonrasında, karışım örneklerinin (400 ölçüm) ölçümlerinin her biri için 1038 cm^{-1} -1050 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki en büyük yoğunluk (intensity) değeri pik değeri olarak alınmıştır. Her AN-toprak oranı ve eleme türü için ayrı ayrı olmak üzere ağırlıklandırılmış pik değerleri hesaplanmıştır.

Her bileşim için ağırlıklı ortalama pik değerleri hesaplandıktan sonra regresyon modeli kurulmuştur. İnce elenmiş toprak ve kalın elenmiş toprak bileşimleri ayrı ayrı modellenmiş ve bağımlı ve bağımsız değişkenler için normallik testi yapılmıştır. Normallik varsayımları sağlandıktan sonra bağımlı değişken AN oranı, bağımsız değişken ortalama pik değerinin ln'i ($\ln(\text{pik})$) olacak şekilde regresyon modeli oluşturulmuştur. İnce elenmiş toprak-AN karışımları için regresyon modeli: $AN=104.650+16.668 * \ln(\text{pik})$ olarak hesaplanmış ve modelin R^2 değeri 0.9902 bulunmuştur. Kalın elenmiş toprak-AN karışımları için regresyon modeli: $AN=89.5688+15.4081 * \ln(\text{pik})$ olarak hesaplanmış ve modelin R^2 değeri 0.9479 bulunmuştur.

AN oranının tahmin edilmesi için yapılan test ölçümleri aynı prosedürden geçirilerek ağırlıklı ortalama pik değerleri hesaplanmıştır. Bulunan pik değeri ince veya kalın elenmiş toprak modellerinden uygun olanında yerine konarak AN oranı tahmin edilmiştir. Kurulan modelin dış örneklerle testi için bilinen AN oranlarında yapılan ölçüm sonuçlarında tahmin değerlerinin başarı oranları, ince elenmiş toprak-AN karışımları için %81-%117 arasında, kalın elenmiş toprak-AN karışımları için %79-%114 arasında bulunmuştur.

Elde ettiğimiz sonuçlar çerçevesinde, güvenlik kuvvetlerinin AN esaslı el yapımı patlayıcı üretiminden şüphelenilen bölgelerden alınan toprak örneklerinden gerçek zamanlı olarak ve yüksek tahmin yüzdesiyle AN varlığını tespit edebilmeleri konusunda gelişme sağlanmış ve böylece AN içerikli el yapımı patlayıcıların erken tespiti ile güvenlik personeli ve sivil kayıpların önlenmesine ve EYP kaynaklı saldırılar gerçekleştirilmeden önce tedbir alınmasına katkı sunulması hedeflenmiştir.

Bu çalışma ile taşınabilir Raman sistemi ek donanımlar gerektirmeden, AN'ın kantitatif tayini için ilk kez kullanılmıştır. Bu bakımdan literatürde bir ilk olma özelliğine sahiptir.

6. KAYNAKLAR

- [1] T. M. Klapötke, Chemistry of High-Energy Materials, 4th Edition, De Gruyter, **2017**.
- [2] NAVEODTECHDIV, Explosives: Military, Commercial, Homemade, and Precursors Identification Guide, **2009**.
- [3] J. P. F. O. Quaresma, Homemade Explosives Based in Ammonium and Urea Nitrates, Universidade de Coimbra, **2013**.
- [4] H. Kiiski, Properties of Ammonium Nitrate Based Fertilizers, Ph.D. Dissertation, University of Helsinki, Finland, p.6., **2009**.
- [5] R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg, Explosives, 6th Edition, Wiley, Weinheim, **2007**.
- [6] M. Marshall, J. C. Oxley, Aspects of Explosives Detection, 1st Edition, Elsevier, Oxford, **2009**.
- [7] D. P. Nolan, Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles for Oil, Gas, Chemical, and Related Facilities, 4th Edition, Gulf Professional Publishing, Elsevier Amsterdam, Chapter 5. 89-121, **2019**.
- [8] J. P. Agrawal, High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics; Wiley: Weinheim, **2010**.
- [9] J. Akhavan, The Chemistry of Explosives, 3rd Edition. RSC Paperbacks: London, **2011**.
- [10] D. Zou, Theory and Technology of Rock Excavation for Civil Engineering, 1st Edition, Metallurgical Industry Press, 127, **2017**.
- [11] P. W. Cooper, Explosives Engineering, 1st Edition, Wiley-VCH, s.50, **1996**.
- [12] A. Beveridge, Forensic Investigation of Explosions, 2nd Edition, CRC Press, **2011**.
- [13] F. Zapata, C. G. Ruiz, Chemical Classification of Explosives, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 51:7, (**2020**), 656-673.
- [14] J. P. Agrawal, R. Hodgson, Organic Chemistry of Explosives, 1st Edition, Wiley, **2007**.
- [15] T. Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, 1st Edition, Pergamon Press, Oxford, **1964**.
- [16] A. V. Kuznetsov, O. I. Osetrov, Detection of Improvised Explosives (IE) and Explosive Devices (IED). Detection and Disposal of Improvised Explosives, H. Schubert, A. Kuznetsov (Eds), NATO Security Through Science Series, Springer, 7-25, **2006**.

- [17] 168-1 J.Gn.K.lığı Mayıs/El Yapımı Patlayıcı (EYP) ile Mücadele Konsepti, Ankara, **2016**.
- [18] T. P. Forbes, S. T. Krauss, G. Gillen, Trace Detection and Chemical Analysis of Homemade Fuel-Oxidizer Mixture Explosives: Emerging Challenges and Perspectives, *Trends in Analytical Chemistry*, 131 (**2020**) 116023.
- [19] B. Zygmunt, D. Buczkowski, Influence of Ammonium Nitrate Prills' Properties on Detonation Velocity of ANFO, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 32 (5) (**2007**) 411-414.
- [20] F. P. A. Fabbiani, C. R. Pulham, High-Pressure Studies of Pharmaceutical Compounds and Energetic Materials, *Chem. Soc. Rev.* 35 (**2006**) 932-942.
- [21] H. Brust, M. Koeberg, A. Heijden, W. Wiarda, I. Mugler, Isotopic and Elemental Profiling of Ammonium Nitrate in Forensic Explosives Investigations, *Forensic Science International*, 248 (**2015**) 101-112.
- [22] D. Diaz, D. W. Hahn, Raman Spectroscopy for Detection of Ammonium Nitrate as an Explosive Precursor Used in Improvised Explosive Devices, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 223 (**2020**) 118204.
- [23] F. Zapata, C. G. Ruiz, Determination of Nanogram Microparticles From Explosives After Real Open-Air Explosions by Confocal Raman Microscopy, *Anal. Chem.* 88 (**2016**) 6726-6733.
- [24] M. Dunuwille, C.S. Yoo, Phase Diagram of Ammonium Nitrate, *The Journal of Chemical Physics*, 139 (**2013**) 214503.
- [25] A. Nazarian, C. Presser, Forensic Methodology for the Thermochemical Characterization of ANNM and ANFO Homemade Explosives, *Thermochimica Acta*, 608 (**2015**) 65-75.
- [26] S. I. Jackson, C. B. Kiyanda, M. Short, Experimental Observations of Detonation in Ammonium-Nitrate-Fuel-Oil (ANFO) Surrounded by a High-Sound-Speed, Shockless, Aluminum Confiner, *Proceedings of the Combustion Institute*, 33 (**2011**) 2219-2226.
- [27] D. M. Laboureur, Z. Han, B. Z. Harding., Case Study and Lessons Learned From the Ammonium Nitrate Explosion at the WEST Fertilizer Facility, *Journal of Hazardous Materials*, 308 (**2016**) 164-172.
- [28] G. Landucci, G. Reniers, V. Cozzani, E. Salzano, Vulnerability of Industrial Facilities to Attacks with Improvised Explosive Devices Aimed at Triggering Domino Scenarios, *Reliability Engineering & System Safety*, 143 (**2015**) 53-62.
- [29] E. G. Mahadevan, *Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 15-30, **2013**.
- [30] J. Yinon, *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, Wiley, **1999**.
- [31] Decision No 1348/2008/EC of the European Parliament and of the Council, **2008**.

- [32] J. Yinon, Counterterrorist Detection Techniques of Explosives, 1st Edition, Elsevier, **2007**.
- [33] A. Petterson, S. Wallin, B. Brandner, C. Eldsater, E. Holmgren, Explosive Detection-A Technology Inventory, FOI, Swedish Defence Research Agency, Stockholm, **2006**.
- [34] H-B. Liu, H. Zhong, N. Karpowicz, Y. Chen, X-C. Zhang, Terahertz Spectroscopy and Imaging for Defense and Security Applications, Proceedings of the IEEE, 95 (**2007**) 1514-1527.
- [35] E. L. Izake, Forensic and Homeland Security Applications of Modern Portable Raman Spectroscopy, Forensic Science International, 202 (**2010**) 1-8.
- [36] J. S. Caygill, F. Davis, S. P. J. Higson, Current Trends in Explosive Detection Techniques, Talanta, 88 (**2012**) 14-29.
- [37] D. S. Moore, R. J. Scharff, Portable Raman Explosives Detection, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393 (**2009**) 1571-1578.
- [38] M. Tabrizchi, V. Ilbeigi, Detection of Explosives by Positive Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry, J. Hazard Mater. 176 (**2010**) 692-696.
- [39] K. L. Peters, I. Corbin, L. M. Kaufman, K. Zreibe, L. Blanes, B.R. McCord, Simultaneous Colorimetric Detection of Improvised Explosive Compounds Using Microfluidic Paper-Based Analytical Devices, Anal. Methods, 7 (**2015**) 63-70.
- [40] M. Gaft, L. Nagli, UV Gated Raman spectroscopy for Standoff Detection of Explosives, Optical Materials, 30 (**2008**) 1739-1746.
- [41] S. Wallin, A. Petterson, H. Ostmark, A. Hobro, Laser-Based Standoff Detection of Explosives: A Critical Review, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395 (**2009**) 259-274.
- [42] W. Zhang, Y. Tang, A. Shi, L. Bao, Y. Shen, R. Shen, Y. Ye, Recent Developments in Spectroscopic Techniques for the Detection of Explosives, Materials, 11 (**2018**) 1364.
- [43] R. Bogue, Remote Chemical Sensing: A Review of Techniques and Recent Developments, Sensor Review, 34 (**2018**) 453-457.
- [44] D. Geoffrey, S. Ewen, Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, 2nd Edition, John Wiley and Sons: Chichester, UK, **2019**.
- [45] K. L. Gares, K. T. Hufziger, S. V. Bykov, S.A. Asher, Review of Explosive Detection Methodologies And The Emergence of Standoff Deep UV Resonance Raman, Journal of Raman Spectroscopy, 47 (**2016**) 124-141.
- [46] M. L. Lopez, C. G. Ruiz, Infrared and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Identification of Explosives, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 54 (**2014**) 36-44.

- [47] H. J. Butler, L. Ashton, B. Bird, Using Raman Spectroscopy to Characterize Biological Materials, *Nature Protocols*, 11 (2016) 664–687.
- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (çev: E. Kılıç, H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara, 493 2013.
- [49] J. Jehlicka, P. Vitek, H. G. M. Edwards, M. Hargreaves, T. Capoun, Rapid Outdoor Non-Destructive Detection of Organic Minerals Using a Portable RAMAN Spectrometer, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (2009) 1645-1651.
- [50] V. J. Barclay, R. F. Bonner, I. P. Hamilton, Application of Wavelet Transforms to Experimental Spectra: Smoothing, Denoising, and Data Set Compression, *Analytical Chemistry*, 69 (1997) 78-90.
- [51] A. Savitzky, M. J. E. Golay, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1627-1639.
- [52] P. Barak, Smoothing and Differentiation by an Adaptive-Degree Polynomial Filter, *Analytical Chemistry*, 67 (1995) 2758-2762.
- [53] M. Jakubowska, W. W. Kubiak, Adaptive-Degree Polynomial Filter for Voltammetric Signals, *Analytica Chimica Acta*, 512 (2004) 241–250.
- [54] Z. Sun, M. Huang, Z. Yu, Y. Ji, Y. Wang, Status and Development of Portable Raman Spectrometer, *Laser & Optoelectronics Progress*, 51 (2014) 5-11.
- [55] Z. M. Zhang, S. Chen, Y. Z. Liang, Z. X. Liu, Q. M. Zhang, L. X. Ding, F. Ye, H. Zhou, An Intelligent Background-Correction Algorithm for Highly Fluorescent Samples in Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (2010) 659–669.
- [56] Y. Chen, L. Dai, An Automated Baseline Correction Method Based on Iterative Morphological Operations, *Applied Spectroscopy*, 72 (2018) 731-739.
- [57] S. J. Baek, A. Park, Y. J. Ahn, J. Choo, Baseline Correction Using Asymmetrically Reweighted Penalized Least Squares Smoothing, *Analyst*, 140 (2015) 250-257.
- [58] F. Zhang, X. Tang, A. Tong, B. Wang, J. Wang, An Automatic Baseline Correction Method Based on the Penalized Least Squares Method, *Sensors*, 20 (2020).
- [59] H. Hu, J. Bai, G. Xia, W. Zhang, Y. Ma, Improved Baseline Correction Method Based on Polynomial Fitting for Raman Spectroscopy, *Photonic Sensors*, 8 (2018) 332-340.
- [60] M. Chi, X. Han, Y. Xu, Y. Wang, F. Shu, W. Zhou, Y. Wu, An Improved Background-Correction Algorithm for Raman Spectroscopy Based on the Wavelet Transform, *Applied Spectroscopy*, 73 (2018) 78-87.
- [61] Y. Cai, C. Yang, D. Xu, W. Gui, Baseline Correction for Raman Spectra Using Penalized Spline Smoothing Based on Vector Transformation, *Analytical Methods*, 10 (2018) 3525-3533.

- [62] Y. Xu, P. Du, R. Senger, J. Robertson, J. L. Pirkle, ISREA: An Efficient Peak-Preserving Baseline Correction Algorithm for Raman Spectra, *Applied Spectroscopy*, 75 (2021) 34-45.
- [63] S. He, S. Fang, X. Liu, W. Zhang, W. Xie, H. Zhang, D. Wei, W. Fu, D. Pei, Investigation of a Genetic Algorithm Based Cubic Spline Smoothing for Baseline Correction of Raman Spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 152 (2016) 1-9.
- [64] S. J. Baek, A. Park, J. Kim, A. Shen, J. Hu, A Simple Background Elimination Method for Raman Spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 98 (2009) 24-30.
- [65] P. H. C. Eilers and H. F. M. Boelens, Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing, *Leiden University Medical Centre Report*, 2005.
- [66] P. H. C. Eilers, A Perfect Smoother, *Analytical chemistry*, 75 (2003) 3631-3636.
- [67] S. He, W. Zhang, L. Liu, Y. Huang, J. He, W. Xie, P. Wu, C. Du, Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method, *Analytical Methods*, 6 (2014) 4402-4407.
- [68] F. Zapata, C. G. Ruiz, The Discrimination of 72 Nitrate, Chlorate and Perchlorate Salts Using IR and Raman Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189 (2018) 535-542.
- [69] F. Zapata, C. G. Ruiz, Analysis of Different Materials Subjected to Open-Air Explosions in Search of Explosive Traces by Raman Microscopy, *Forensic Science International*, 275 (2017) 57-64.
- [70] J. Hwang, N. Choi, A. Park, J. Q. Park, J. H. Chung, S. Baek, S. G. Cho, S. J. Baek, J. Choo, Fast and Sensitive Recognition of Various Explosive Compounds Using Raman Spectroscopy and Principal Component Analysis, *Journal of Molecular Structure*, 1039 (2013) 130-136.
- [71] F. Zapata, M. A. F. Ossa, E. Gilchrist, L. Barron, C. G. Ruiz, Progressing the Analysis of Improvised Explosive Devices: Comparative Study for Trace Detection of Explosive Residues in Handprints by Raman Spectroscopy and Liquid Chromatography, *Talanta*, 161 (2016) 219-227.
- [72] D. Diaz, D. W. Hahn, A. Molina, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Detection of Ammonium Nitrate in Soils, *Proc. SPIE 7303, Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XIV*, 73031E (2009).
- [73] J. Mass, A. Polo, O. Martinez, W. Lopez, E. Zurek, M. Esmeral, J. Delgado, H. Alvarez, L. Garcia, Identification of Explosive Substances Through Improved Signals Obtained by a Portable Raman Spectrometer, *Spectroscopy Letters*, 45 (2012) 413-419.

- [74] S. P. Stewart, S. E. J. Bell, D. McAuley, I. Baird, S. J. Speers, G. Kee, Determination of Hydrogen Peroxide Concentration Using a Handheld Raman Spectrometer: Detection of an Explosives Precursor, *Forensic Science International*, 216 (2012) 5-8.
- [75] H. C. Tang, B. H. Torrie, Raman study of NH_4NO_3 and ND_4NO_3 -250-420K, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38 (1977) 125-138.
- [76] Z. Xing, C. Du, Y. Zeng, F. Ma, J. Zhou, Characterizing Typical Farmland Soils in China Using Raman Spectroscopy, *Geoderma*, 268 (2016) 147-155.
- [77] G. Berlanga, T. E. A. Maeda, S. K. Sharma, J. N. Porter, P. Dera, H. Shelton, G. J. Taylor, A. K. Misra, Remote Raman Spectroscopy of Natural Rocks, *Applied Optics*, 58 (2019) 8971-8980.

EKLER

EK 1

AN-Toprak Karışımı için Birleşik Değeri Hesaplanma Örneği

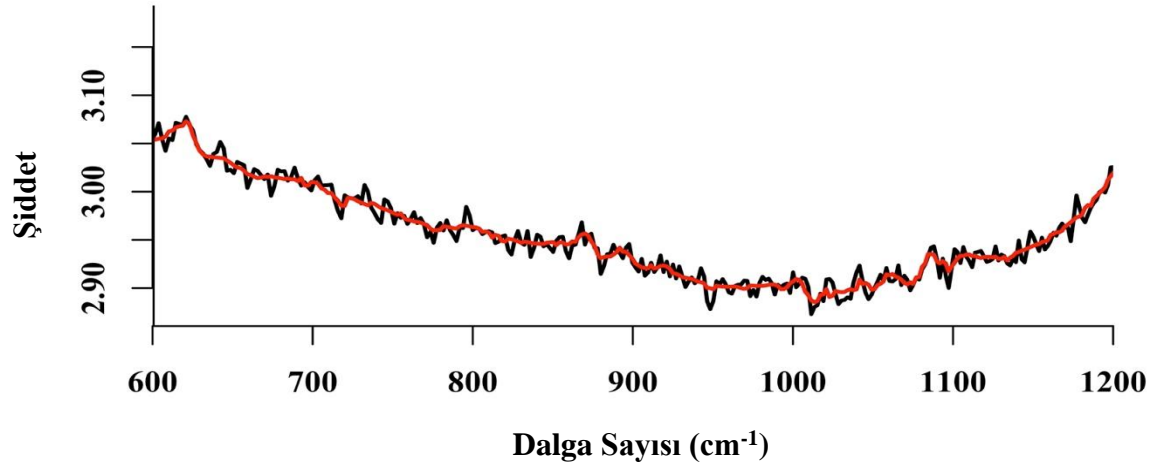
Çizelge E1.1. AN-toprak karışımı için aritmetik ortalama ve ağırlıklı ortalamanın karşılaştırılması.

Ölçüm	Pik sayısal değeri	-1 Std. S.	+1 Std. S.	Aralığa Denk Gelen Örnekler	Ağırlık	Ağırlıklı Skor
1	0,11317	0,06889224	0,15744786	1	1	0,11317005
2	0,03975	-0,0045276	0,08402802	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,31800168
3	0,034965	-0,0093129	0,07924269	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,27971904
4	0,04707	0,00279196	0,09134758	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,37655816
5	0,041098	-0,0031794	0,08537625	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,32878752
6	0,172573	0,1282953	0,21685092	6	1	0,17257311
7	0,056858	0,01258014	0,10113576	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,4548636
8	0,055038	0,01075992	0,09931554	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,44030184
9	0,059472	0,01519436	0,10374998	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,47577736
10	0,031473	-0,012805	0,07575059	2,3,4,5,7,8,9,10	8	0,25178224
Standart Sapma	0,04427781			Total	66	3,2115346
Aritmetik Ortalama	0,06514671			Ağırlıklı Ortalama		0,04865962

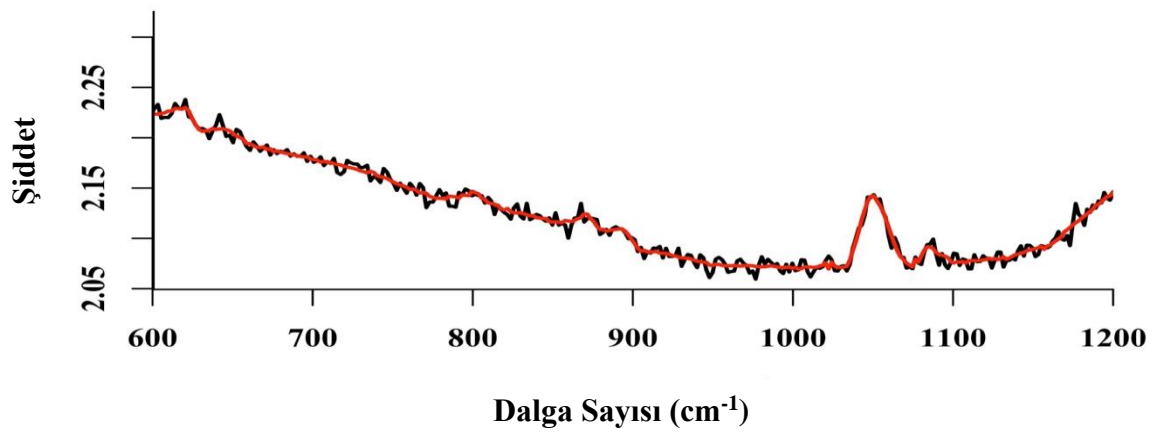
Tabloda görüldüğü gibi ağırlıklı ortalama, 10 pik noktasının aritmetik ortalamasından farklıdır. Fark, pik değerlerinin dağılımından kaynaklanmaktadır. En büyük iki pik değeri 0.11317 ve 0.172573' tür. Diğer pik değerleri, 0,031473 ila 0,059472 arasında daha küçük bir aralıkta değişir. Daha büyük pik değerleri, aritmetik ortalamayı yukarı doğru zorlar, ancak ağırlıklı ortalama, uç değerlerin ortalama üzerindeki bozucu etkisini azaltır ve veri kümesini daha iyi temsil eden değeri ortaya çıkarır.

EK 2

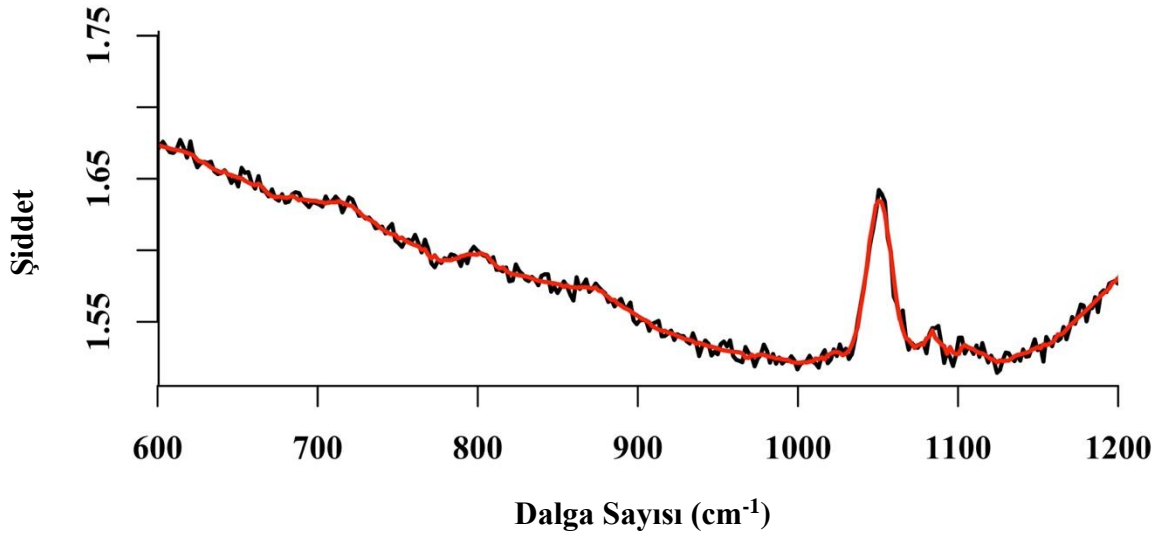
A) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ADPF Modeline Ait Spektrumlar (İnce öğütülmüş)



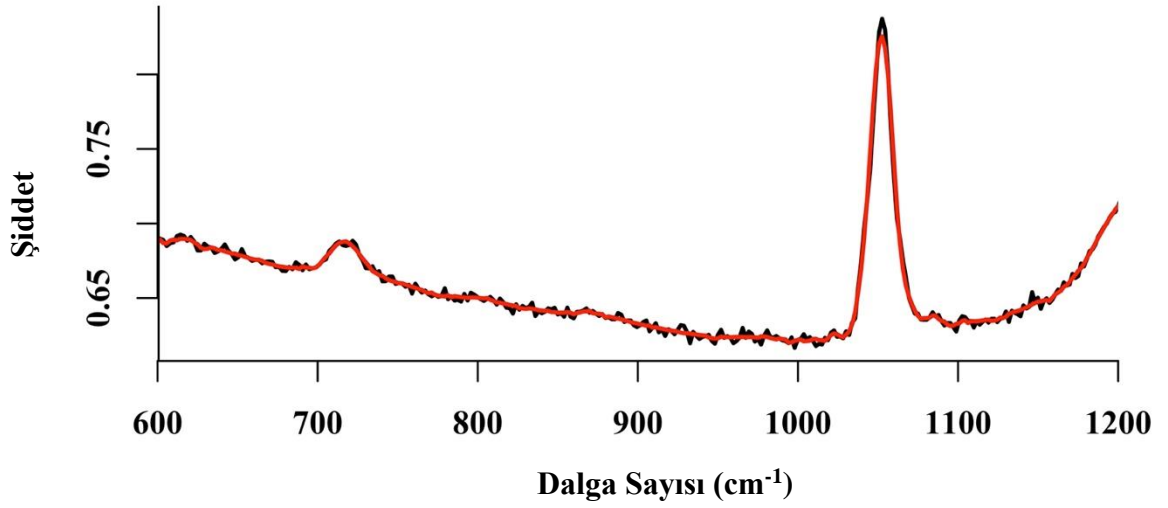
Şekil E2.1. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).



Şekil E2.2. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).

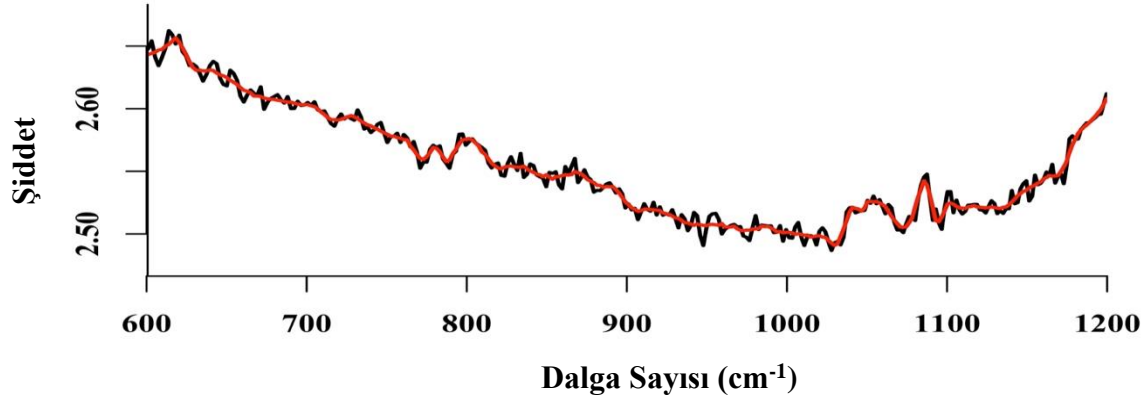


Şekil E2.3. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).

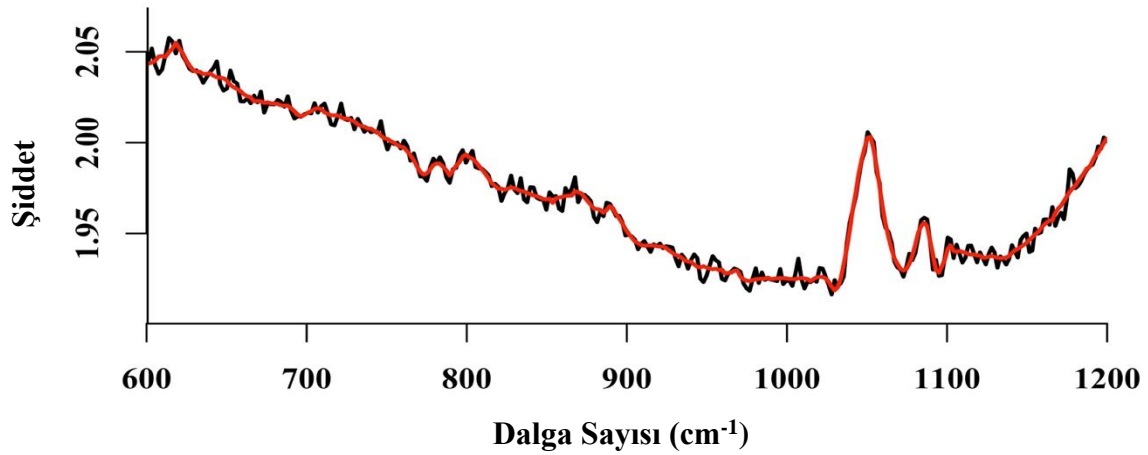


Şekil E2.4. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).

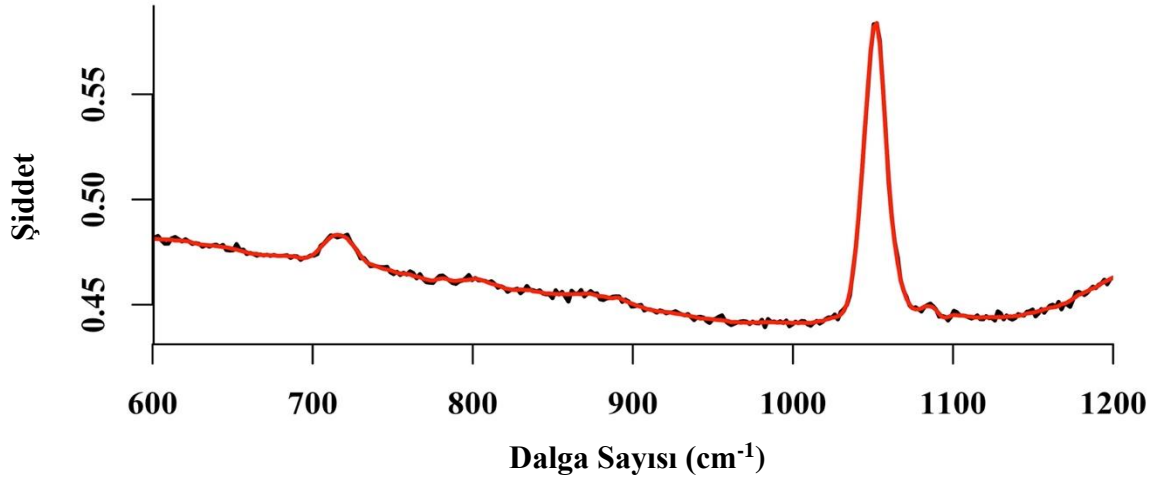
B) Farklı Oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ADPF Modeline Ait Spektrumlar (Kalın öğütülmüş)



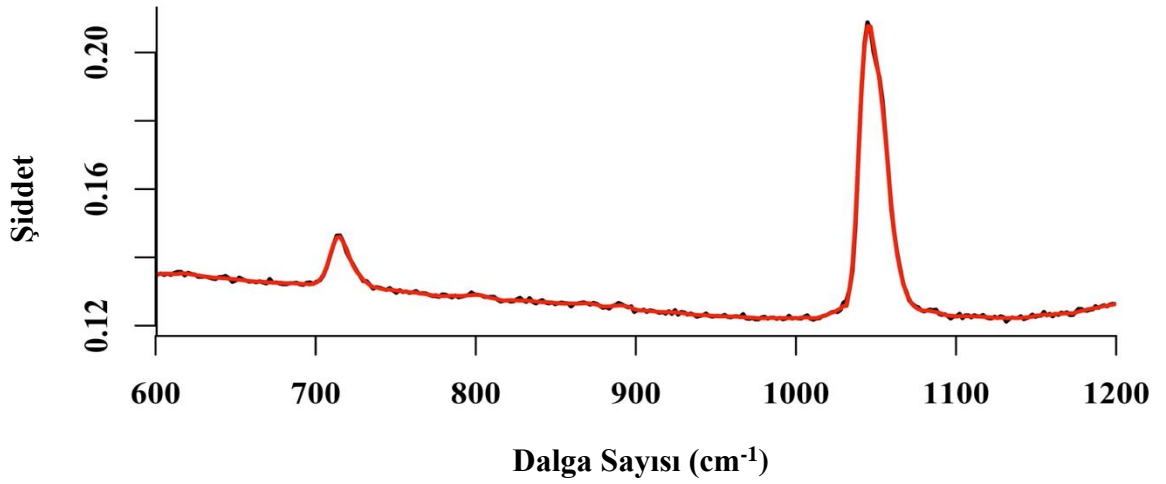
Şekil E2.5. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).



Şekil E2.6. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).



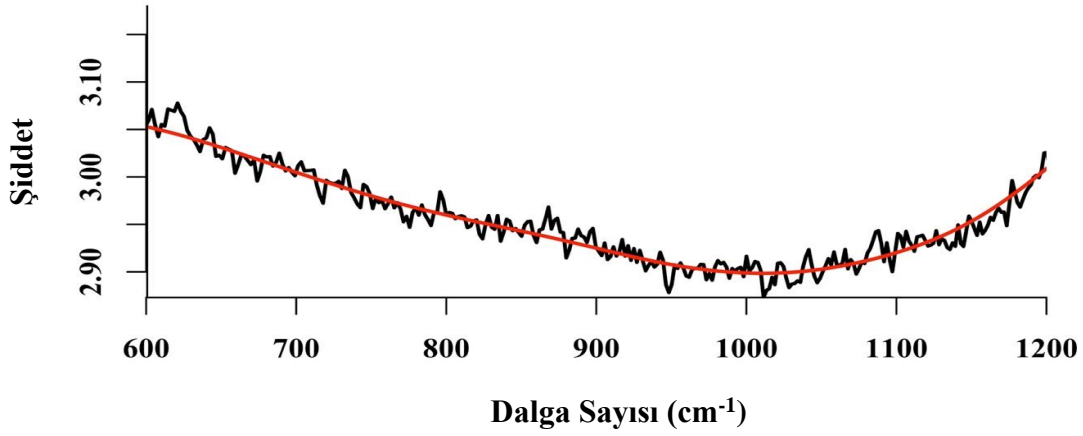
Şekil E2.7. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).



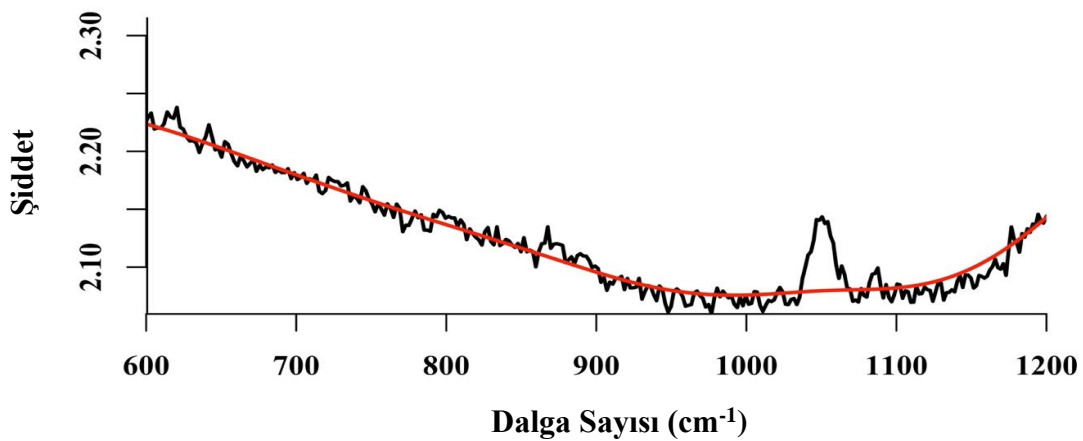
Şekil E2.8. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ADPF (Kırmızı).

EK 3

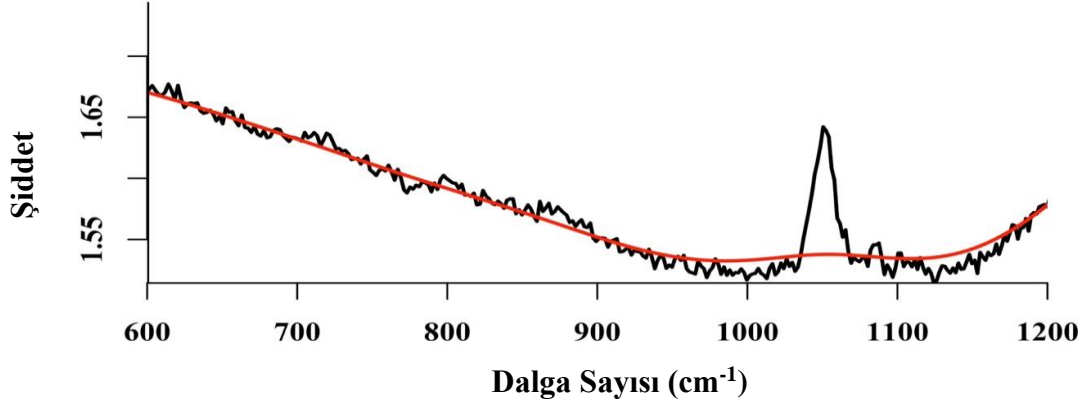
A) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ALS Modeline Ait Spektrumlar (İnce öğütülmüş)



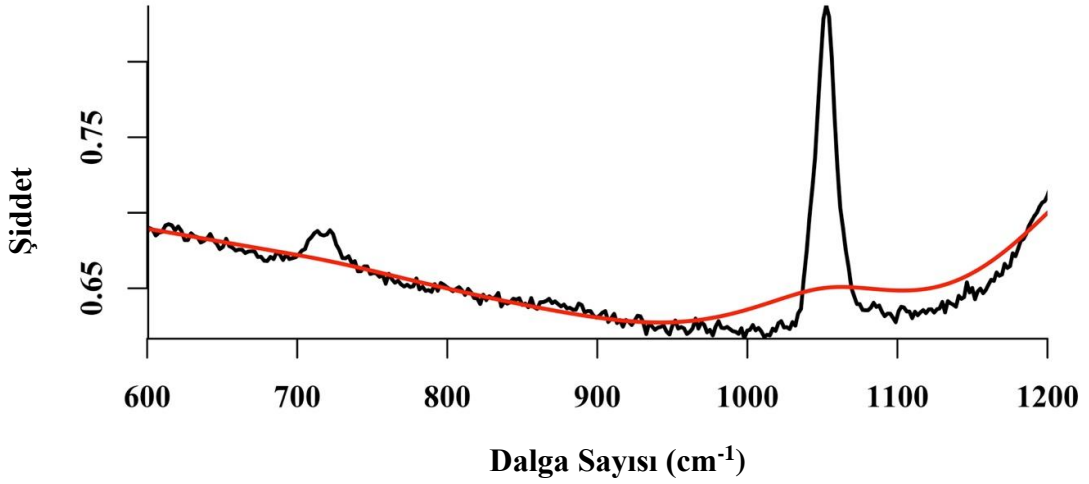
Şekil E3.1. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



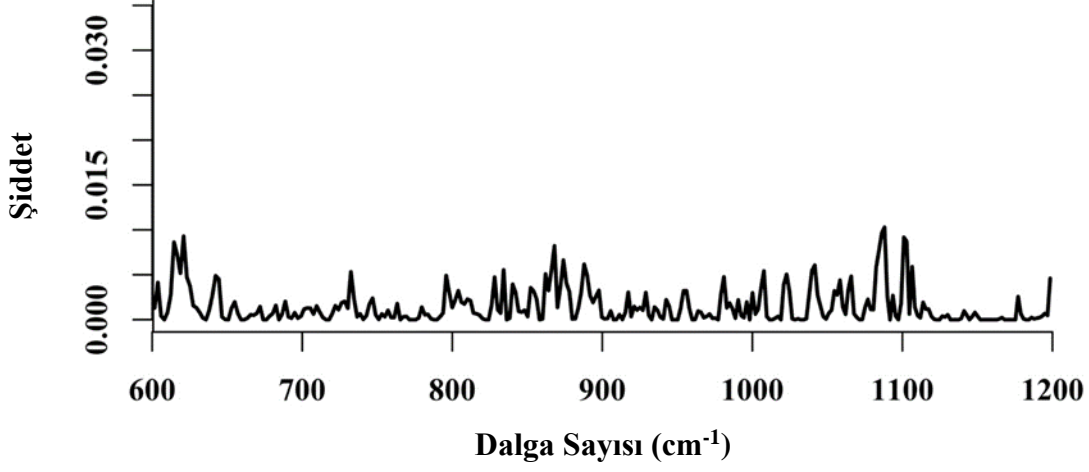
Şekil E3.2. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



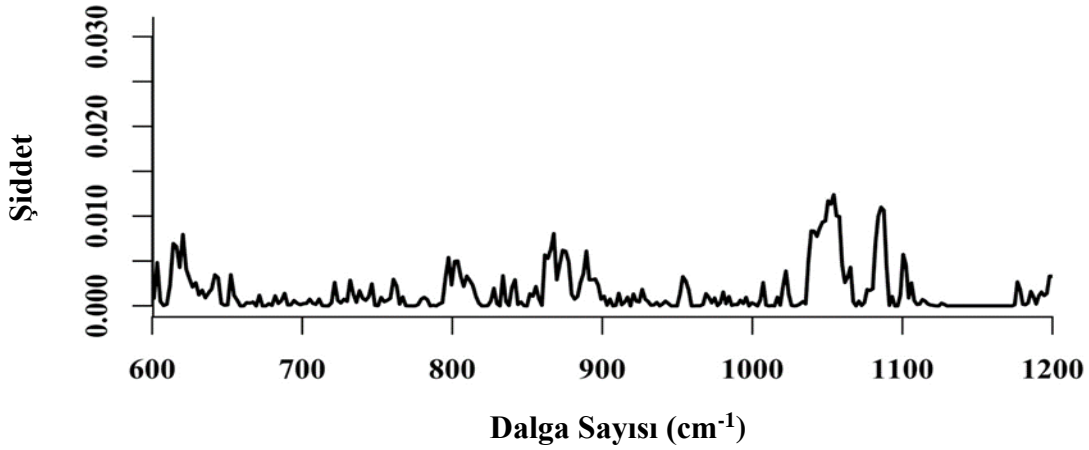
Şekil E3.3. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



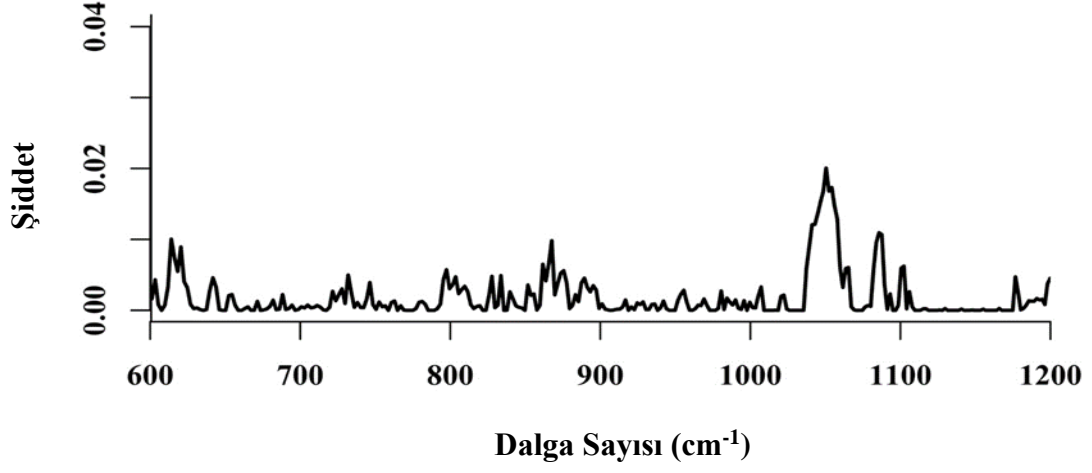
Şekil E3.4. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



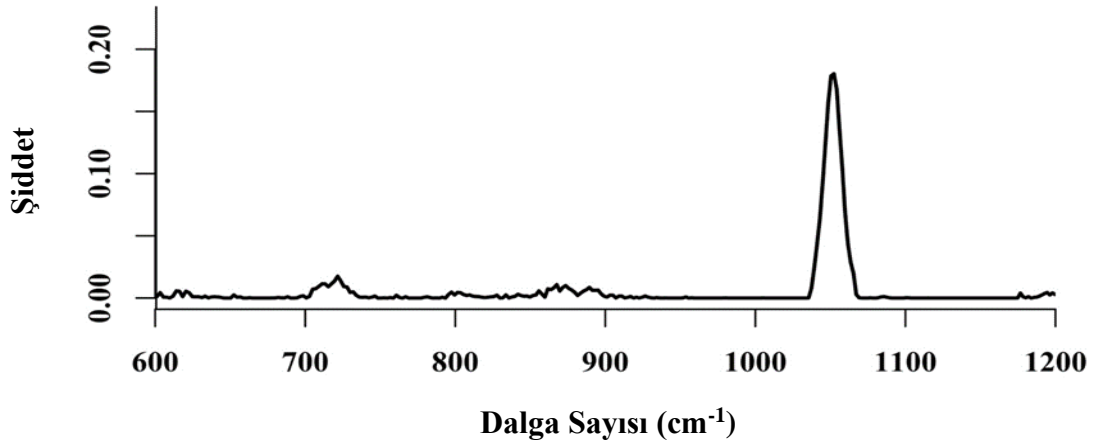
Şekil E3.5. İnce öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



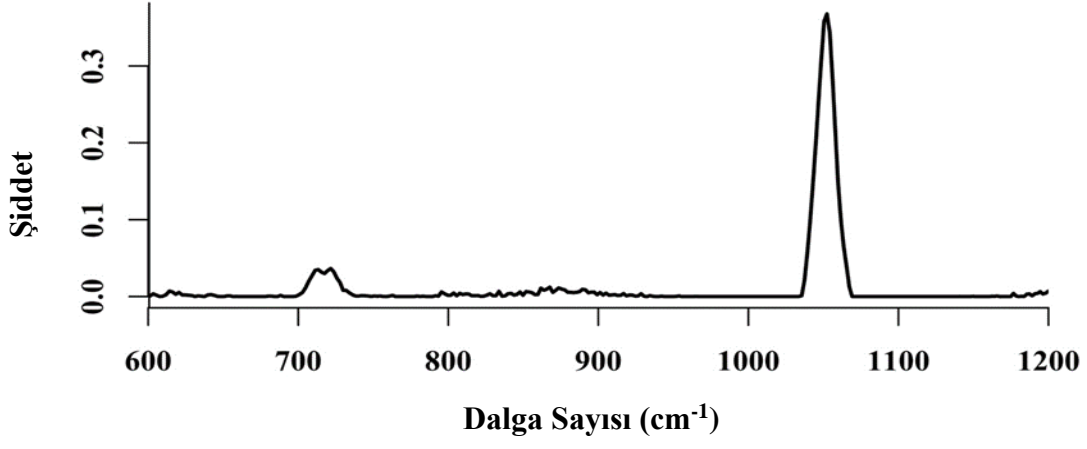
Şekil E3.6. İnce öğütülmüş %30 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



Şekil E3.7. İnce öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.

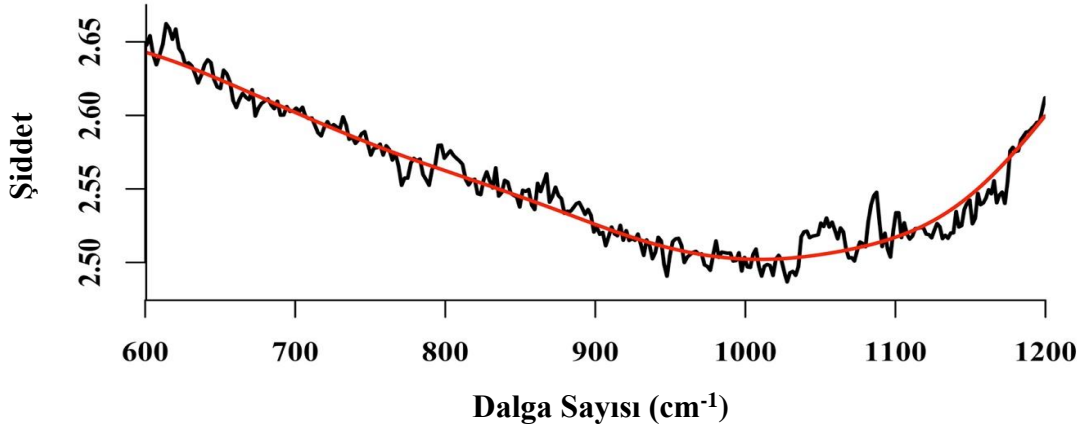


Şekil E3.8. İnce öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.

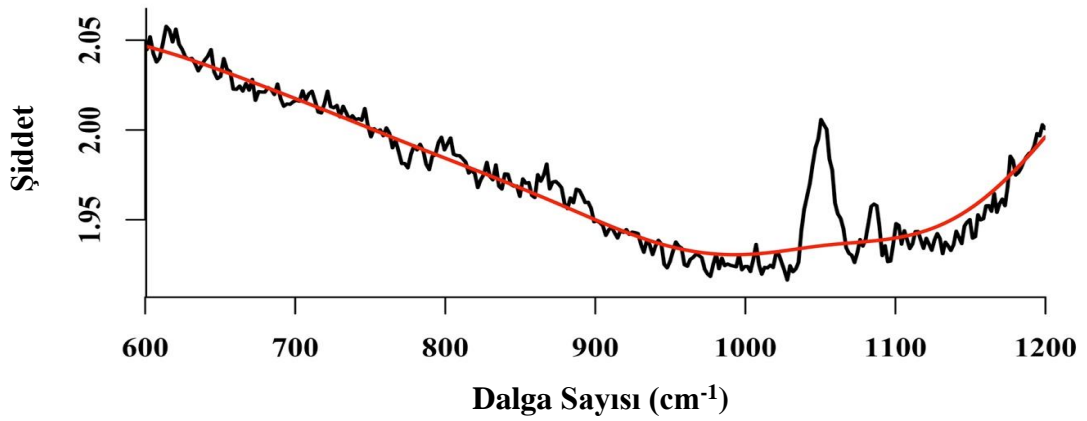


Şekil E3.9. İnce öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.

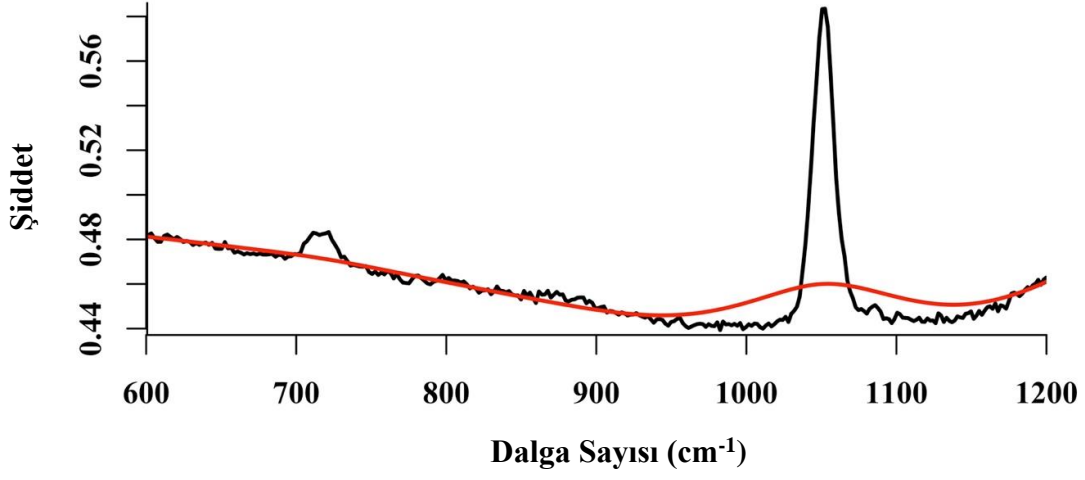
B) Farklı oranlarda AN İçeren Toprak Numunelerine Uygulanan ALS Modeline Ait Spektrumlar (Kalın öğütülmüş)



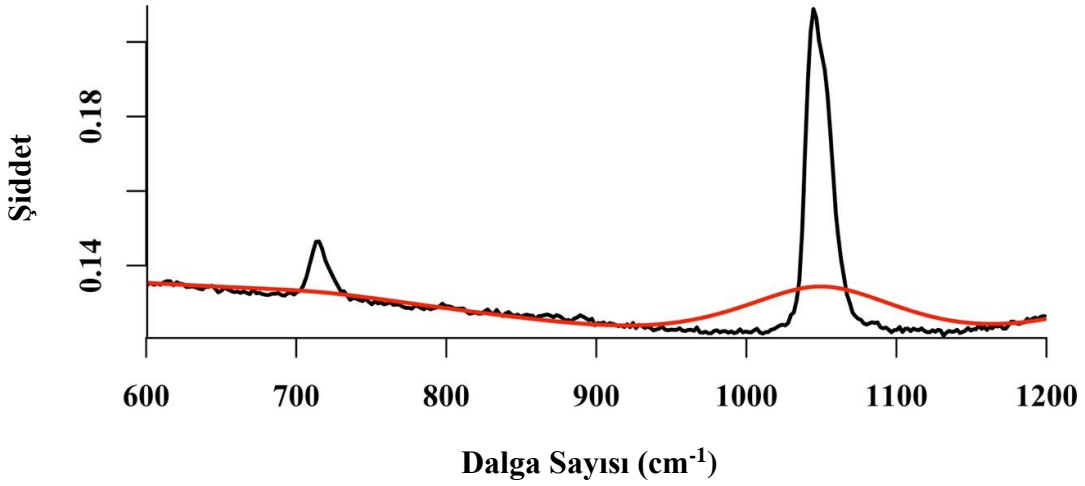
Şekil E3.10. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



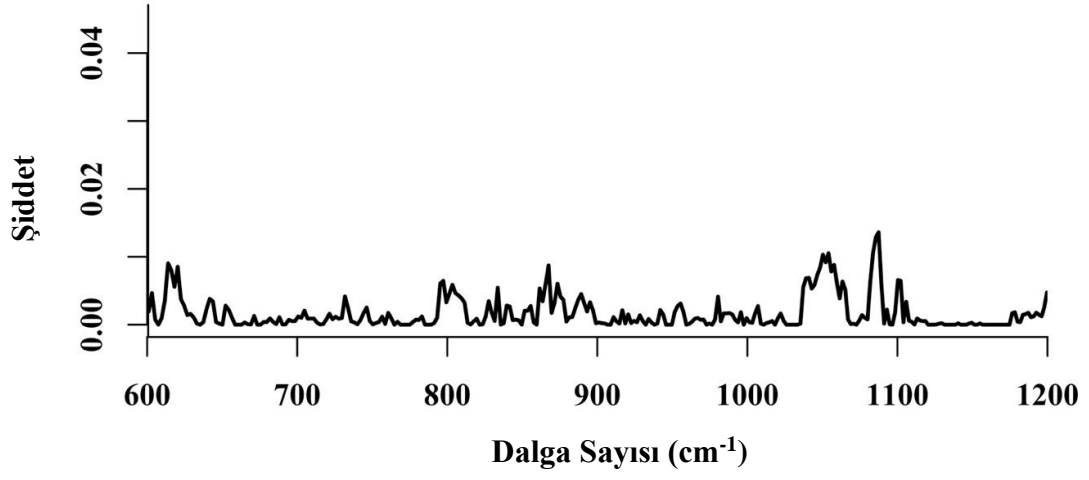
Şekil E3.11. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



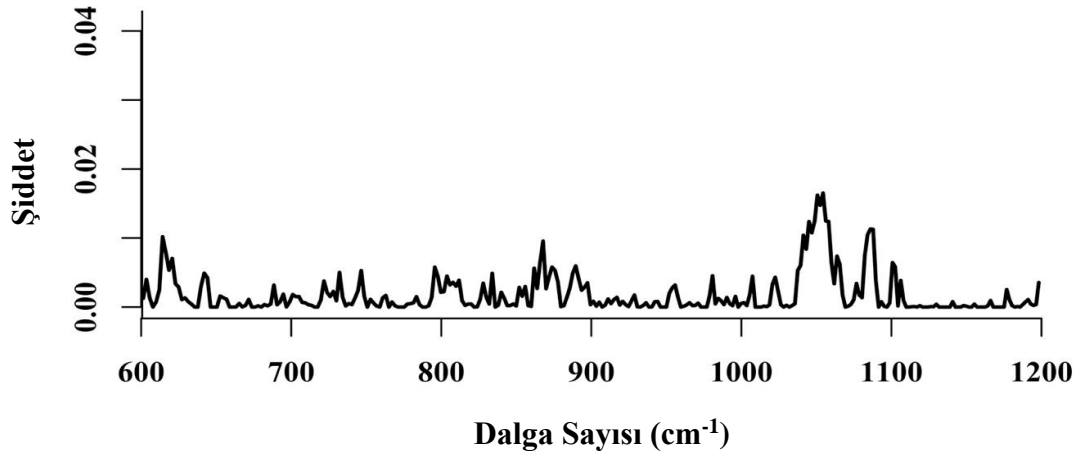
Şekil E3.12. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



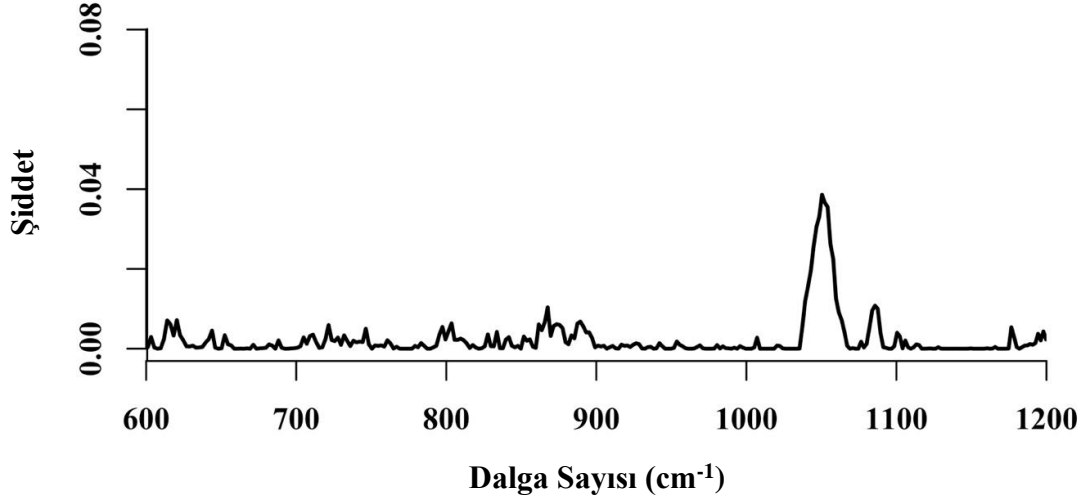
Şekil E3.13. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait spektrum; Ham (Siyah)-ALS (Kırmızı).



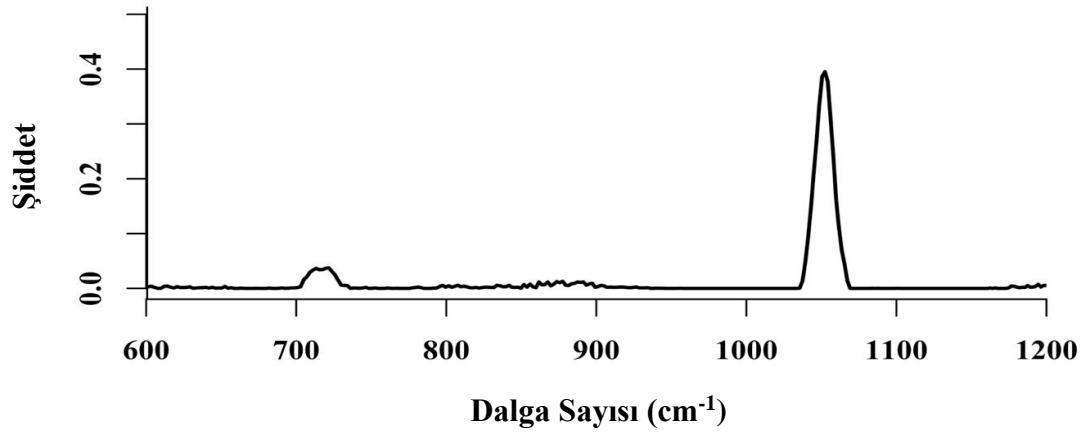
Şekil E3.14. Kalın öğütülmüş %20 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



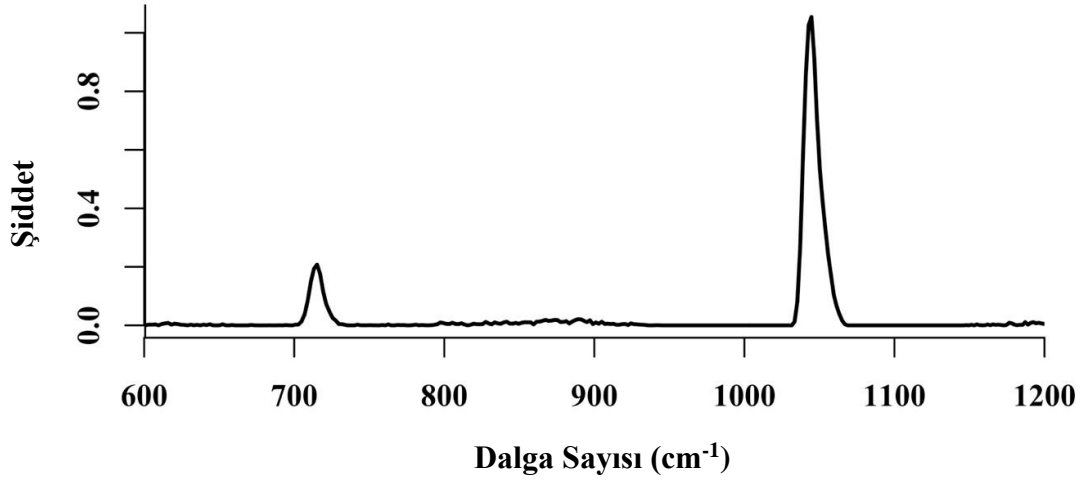
Şekil E3.15. Kalın öğütülmüş %30 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



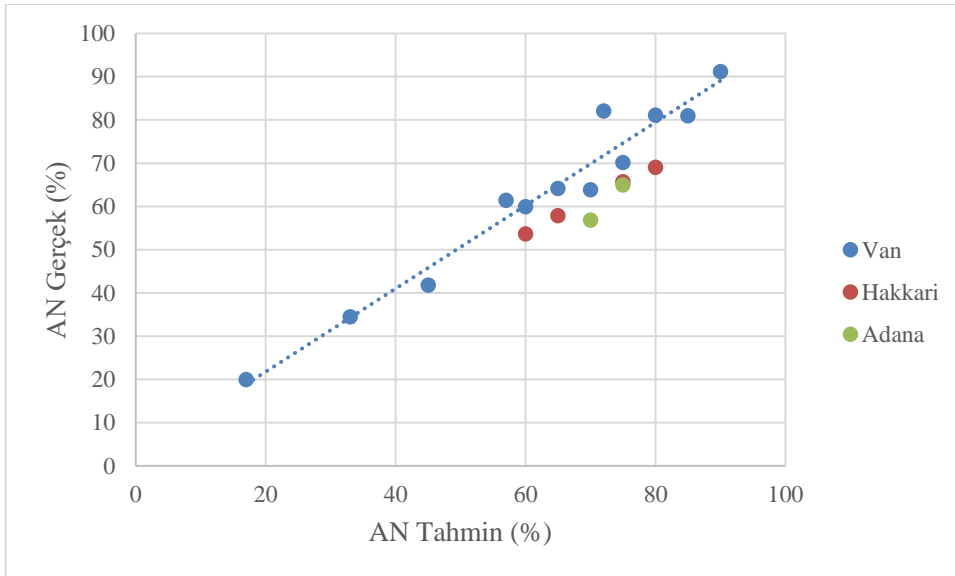
Şekil E3.16. Kalın öğütülmüş %40 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



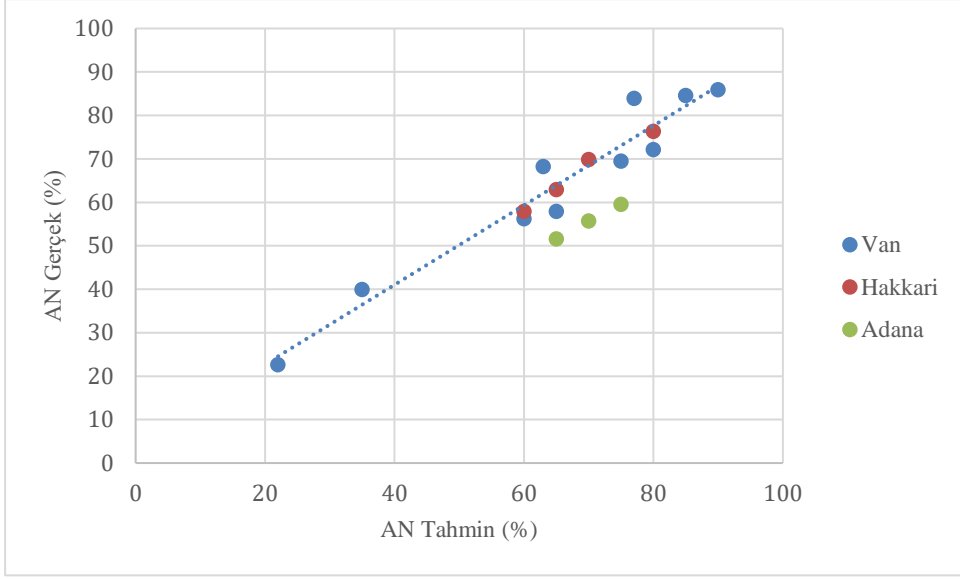
Şekil E3.17. Kalın öğütülmüş %70 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



Şekil E3.18. Kalın öğütülmüş %90 AN-toprak karışımına ait ALS uygulamasından sonra zemin sinyali çıkartılmış spektrum.



Şekil E3.19. İnce öğütülmüş örnekler için tahmin-gerçek değer saçılım grafiği.



Şekil E3.20. Kalın öğütülmüş örnekler için tahmin-gerçek değer saçılım grafiği.

EK 4

ADPF ve ALS Parametrelerinin Optimizasyonu

Gürültü yumuşatma ve zemin çizgisi düzeltme için kullanılan ADPF ve ALS yöntemleri model sonucunu değiştirecek parametrelere sahiptir. Bu yüzden parametrelerin optimum değerinin belirlenmesi gerekmektedir.

ADPF yöntemi 3 parametre gerektirir: farklılaşma sırası (d), maksimum polinom sırası (p) ve pencere boyutu (f). ALS yöntemi ise 2 parametre gerektirir: türev kısıtı (λ) ve pozitif değerlerin ağırlığı (p). Parametreleri optimize etmek için önce parametre sınıfı tanımlanır.

ADPF, tanımlı parametre seti:

d: {0} (d (farklılaşma sırası) 0,1,2 değerlerini alabilir, ancak değerlerin model sonuçları üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Yani sadece 0 kullanılır),

p: {2:16, adım 1},

f: {5:27, adım 2} (f tek tam sayı olmalıdır).

ALS, tanımlı parametre seti:

λ : {3,4,5,6,7,8},

p: {0,3;0,4;0,5;0,6;0,7;0,8}.

Modelleme işlemi, bu setlerin tüm kombinasyonları için yinelenmiştir. Regresyon modelinin en büyük R^2 değerine sahip iterasyonda kullanılan parametre değer seti optimal olarak seçilmiştir.

Bu kapsamda 420 iterasyon işlemi sonucunda en büyük R^2 değerine sahip ADPF parametreleri ince elenmiş toprak için p=6 ve f=23, kalın elenmiş toprak için p=6 ve f=15 olarak belirlenmiştir.

ALS yönteminde $\lambda=5$ ve $p=0,4$ en iyi sonucu (regresyon modelinin R^2) üretmiştir. Bu nedenle hem ince hem de kalın elenmiş toprak için ALS parametreleri $\lambda=5$ ve $p=0,4$ olarak belirlenmiştir. Regresyon modeline ait R^2 ve karekök ortalama hata (RMSE) değerleri aşağıda verilmiştir.

	R^2	RMSE (%)
İnce Öğütülmüş toprak	0,9902	3,846954
Kalın öğütülmüş toprak	0,9479	5,983854