

**PATLAYICI MADDE YÜKLÜ İNSANSIZ HAVA ARACI
SALDIRILARINDA TERCİH EDİLEN PATLAYICILARIN
PATLAMA ÖNCESİ/SONRASI KİMYASAL ANALİZİ**

**PRE/POST-EXPLOSION CHEMICAL ANALYSIS OF
EXPLOSIVES PREFERRED IN EXPLOSIVE LADEN
UNMANNED AERIAL VEHICLE ATTACKS**

HAKAN ÇETİNKAYA

PROF. DR. NURAY ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Adli Bilimler Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

i

ÖZET

PATLAYICI MADDE YÜKLÜ İNSANSIZ HAVA ARACI SALDIRILARINDA TERCİH EDİLEN PATLAYICILARIN PATLAMA ÖNCESİ/SONRASI KİMYASAL ANALİZİ

Hakan ÇETİNKAYA

Yüksek Lisans, Adli Bilimler Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU

Haziran 2023, 58 sayfa

Hayatın her alanında olduğu gibi ulusal ve uluslararası güvenlik alanlarında da gelişen teknolojinin etkilerini görmek kaçınılmaz bir durumdur.

Özellikle havacılık sektöründeki hızlı gelişim ve değişimler insansız sistemlere olan ilgiyi artırmış ve bu da terör örgütleri ile Devlet Dışı Silahlı Aktörlerin (DDSA) bu kabiliyeti kazanmaya yönelik merakını artırmıştır.

İnsansız Hava Aracı Sistemlerinin (İHAS) suç ve terör örgütlerince keşif ve gözetleme yapmak, top atışlarını hedefe yönlendirmek ve el yapımı patlayıcı madde (EYP) ile tadil ederek saldırı girişimlerinde bulunmak maksadıyla tercih edildikleri kayda geçmiştir.

Milli güvenliğimizi tehdit eden bu gelişmeler, gerçekleşmiş veya gerçekleşebilecek saldırıların aydınlatılması açısından kriminal birimlere yeni inceleme ve analiz yöntemleri kazanımını zorunlu kılmıştır. İHA'larla yapılan saldırılar sonrası patlayıcı maddelerin varlığının ve özellikle patlama sonrası tespitinin zor olduğu bilinmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında LC/MS-MS ile 11 farklı patlayıcı maddenin bir arada kalitatif analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışma süresince, Atmosferik Basınçta Kimyasal İyonizasyon (APCI) yöntemi seçilerek, çoklu reaksiyon izleme modunda (MRM, Multiple Reaction Monitoring) negatif iyonlar izlenmiştir. Kromatografik kolonda patlayıcı maddelerin ayrılması ve tayini 11 dk gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında RDX ve TNT'ye ait sonuçlar verilmiş olup, RDX için alıkonma zamanı 8.2 dk, TNT için 9.7 dk olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem ile olay yerinden alınan iki farklı numune analiz edilmiştir. Bu numunelerin birincisi, saldırı amaçlı kullanılmış patlayıcı yüklü İHA üzerinden alınan numune, diğeri ise kontrollü bir şekilde düşürülen İHA'nın patlaması sonucu patlama çukurundan alınan toprak numunesidir. Her iki numunede de RDX ve TNT olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: El yapımı patlayıcı (EYP), İnsansız Hava Aracı (İHA), Dron, Devlet Dışı Silahlı Aktör (DDSA), LC-MS/MS.

ABSTRACT

PRE/POST-EXPLOSION CHEMICAL ANALYSIS OF EXPLOSIVES PREFERRED IN EXPLOSIVE LADEN UNMANNED AERIAL VEHICLE ATTACKS

Hakan ÇETİNKAYA

Master of Science, Department of Forensic Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ŞATIROĞLU

June 2023, 58 pages

It is inevitable to see the effects of developing technology in the fields of national and international security, as in all areas of life.

Especially the rapid developments and changes in the aviation industry have increased the interest in unmanned systems and this has increased the curiosity of terrorist organizations and non-state armed actors (NSAA) to gain this capability.

As a result of this change in the conflict environment, it has been recorded that Unmanned Aircraft Systems (UAS) are preferred by criminal and terrorist organizations for reconnaissance and surveillance, directing artillery fire to the target and attempting attacks by modifying them as Improvised Explosive Devices (IED).

These developments, which threaten our national security, have necessitated the acquisition of new investigation and analysis methods for forensic units in order to illuminate the attacks that have occurred or may occur. It is known that the presence of explosive materials after attacks with UAVs, and especially after the explosion, is difficult to detect.

Within the scope of this thesis, a new method has been developed for the combined qualitative analysis of 11 different explosive substances with LC/MS-MS. During the study, negative ions were monitored in Multiple Reaction Monitoring mode (MRM) by choosing the chemical ionization (APCI) method at atmospheric pressure. Separation and determination of explosives in the chromatographic column was carried out in as little as 11 minutes. Within the scope of the study, the results of RDX and TNT were given, and the retention time was determined as 8.2 min for RDX and 9.7 min for TNT. With the developed method, two different samples taken from the crime scene were analyzed. The first of these samples is the sample taken from the explosive-laden UAV used for offensive purposes, and the other is the soil sample taken from the explosion pit as a result of the explosion of the UAV that was dropped in a controlled manner. RDX and TNT were detected in both samples.

Keywords: Improvised Explosive Device (IED), Unmanned Aerial Vehicle (UAV), Drone, Non-State Armed Actors (NSAA), LC-MS/MS.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Patlama	3
2.2. Patlayıcı Maddeler	3
2.3. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.4. RDX ve TNT'nin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	6
2.5. Patlayıcı Maddelerin Enstrümantal Analiz Yöntemleri ile Tayini	8
2.5.1. Kromatografik Yöntemler	9
2.5.1.1. İyon Kromatografisi (IC)	10
2.5.1.2. Gaz Kromatografisi	10
2.5.1.3. Sıvı Kromatografisi	11
2.5.1.3.1. LC-MS/MS	12
2.5.2. Spektroskopik Yöntemler	14
2.5.2.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	14
2.6. El Yapımı Patlayıcı (EYP) Düzenegi ve Sınıflandırılması	15
2.7. İnsansız Hava Araçları (İHA)	16
2.7.1. İHA'ların Sınıflandırılması	17
2.7.2. İHA EYP	19
2.8. Literatürde Yer Alan Çalışmalar	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
3.1. Kullanılan Cihazlar	22

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.3. LC-MS/MS Cihazında Geliştirilen Patlayıcı Madde İnceleme Metodu ve Cihaz Parametreleri	23
3.3.1. İyon Kaynağı Parametreleri	23
3.3.2. Tarama Segmenti (Scan Segments)	24
3.3.3. UHPLC Otomatik Numune Alma Birimi Parametreleri.....	25
3.3.4. Hareketli Fazlar ve Bileşimleri	25
3.4. Gerçek Numunelerin Analizi İçin Ön İşlemler	26
3.4.1. Patlamamış İHA üzerinden Alınan Numunenin Ekstraksiyonu	26
3.4.2. Etkisiz Hale Getirilen İHA'nın Çevresindeki Toprakta Alınan Numunenin Ekstraksiyonu	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Kromatografik Ayırma ve Moleküler İyonların Belirlenmesi (LC-MS/MS)	29
4.2. RDX ve TNT için Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması	33
4.3. İHA üzerinden Alınan Numunenin Analiz Sonuçları.....	37
4.4. İHA Patlama Çukurundan Alınan Toprak Numunesinin Analiz Sonuçları.....	39
5. SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	44
EKLER	48
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Kimyasal yapılarına göre patlayıcı maddelerin sınıflandırılması (a) Saf patlayıcılar, (b) Patlayıcı karışımları	5
Şekil 2.2.	RDX'in kimyasal yapısı.	6
Şekil 2.3.	TNT'nin kimyasal yapısı.	7
Şekil 2.4.	1970-2020 yılları arasında terör olaylarında kullanılan saldırı yöntemleri ...	8
Şekil 2.5.	Gaz kromatografisi sistem şeması	11
Şekil 2.6.	Sıvı kromatografisi sistem şeması	12
Şekil 2.7.	Patlayıcı bileşiklerin iyonlaşma özelliklerine göre sınıflandırılması	14
Şekil 2.8.	El yapımı patlayıcı düzeneği ve unsurları.	15
Şekil 3.1.	Deneylerde kullanılan Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) cihazı.	22
Şekil 4.1.	Patlayıcı maddelerin ayrılmasını veren kromatogram.	30
Şekil 4.2.	RDX'in kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).	31
Şekil 4.3.	TNT'in kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).	32
Şekil 4.4.	10 ppm RDX standart çözeltisinin kromatogramı.	34
Şekil 4.5.	10 ppm RDX standart çözeltisinin kütle geçişlerine ait pikleri.	34
Şekil 4.6.	10 ppm TNT standart çözeltisinin kromatogramı.	35
Şekil 4.7.	10 ppm TNT standart çözeltisinin kütle geçişlerine ait pikleri.	35
Şekil 4.8.	RDX'e ait kalibrasyon eğrisi.	36
Şekil 4.9.	TNT'ye ait kalibrasyon eğrisi.	36
Şekil 4.10.	İHA üzerinden alınan numuneye ait kromatogramlar, (a) RDX ve (b) TNT.	38
Şekil 4.11.	Her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişlerine ait pikler, RDX (a) ve TNT(b).	39
Şekil 4.12.	Toprak numunesine ait kromatogramlar, (a) RDX ve (b) TNT.	40
Şekil 4.13.	Her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişlerine ait pikler, (a) RDX ve (b) TNT.	41
Şekil E1.1.	Deneylerde kullanılan Agilent RDX (1000 ± 5µg/mL) sertifikalı standart maddesi (SRM).	48

Şekil E1.2.	Deneylerde kullanılan Agilent TNT (2,4,6-Trinitrotolüen) ($1002 \pm 5\mu\text{g/mL}$) sertifikalı standart maddesi (SRM).	49
Şekil E2.1.	RDX standart çözeltilerine ait kromatogramlar (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200ppm).	51
Şekil E2.2.	RDX standart çözeltilerinin m/z değerlerine ait pikleri (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm).	53
Şekil E2.3.	TNT standart çözeltilerinin kromatogramları (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200ppm).	54
Şekil E2.4.	TNT standart çözeltilerinin m/z değerlerine ait pikleri (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm).	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	İHA sistemleri sınıflandırması.....	17
Çizelge 3.1.	İyon kaynağı parametreleri.	23
Çizelge 3.2.	Tarama segmenti parametreleri.....	24
Çizelge 3.3.	UHPLC otomatik numune alma birimi parametreleri.....	25
Çizelge 3.4.	Hareketli faz parametreleri.....	26
Çizelge 4.1.	Analiz edilen patlayıcı maddelerin kısaltmaları, isimleri, CAS numaraları ve kimyasal yapıları.....	28
Çizelge 4.2.	Patlayıcı maddelerin alıkonma zamanları.....	30
Çizelge 4.3.	RDX ve TNT Kalibrasyonuna ait veriler (N=3).....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ppb	: milyarda bir
ppm	: milyonda bir
g	: gram
dk	: dakika
μ L	: mikrolitre
m	: metre
s	: saniye
°C	: santigrat derece
cm	: santimetre
Al	: alüminyum
ρ	: yoğunluk

Kısaltmalar

3D	: 3 Boyutlu
APCI	: Atmosferik Basınçta Kimyasal İyonizasyon
CE	: Kapiler Elektroforez
DDSA	: Devlet Dışı Silahlı Aktörler
ESI	: Elektro Sprey İyonizasyonu
EYP	: El Yapımı Patlayıcı
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HALE	: Yüksek İrtifa Uzun Menzilli
HMX	: High Melting Explosive
IED	: El Yapımı Patlayıcı
IC	: İyon Kromatografisi
İHA	: İnsansız Hava Aracı
İHAS	: İnsansız Hava Aracı Sistemleri

J.Gn.K.lığı	: Jandarma Genel Komutanlığı
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi
MALE	: Orta İrtifa Uzun Menzilli
MRM	: Çoklu Reaksiyon İzleme
MS	: Kütle Spektrometresi
NEF	: Nispi Etkinlik Faktörü
NSAA	: Devlet Dışı Silahlı Aktörler
PETN	: Pentaeritritol Tetranitrat
PTFE	: Politetrafloroetilen
RDX	: Siklotrimetilen Trinitramin
SRM	: Sertifikalı Referans Madde
TNP	: Trinitrofenol, (Pikrik Asit)
TNT	: Trinitrotolüen
TSK	: Türk Silahlı Kuvvetleri
UAV	: İnsansız Hava Aracı
UAS	: İnsansız Hava Aracı Sistemleri
UHPLC	: Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
US EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
XRD	: X-Işını Toz Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında bilgiye ulaşma imkanı hiç olmadığı kadar kolaydır. Bilim ve teknolojideki gelişmelerin nihai amacına bakıldığında, merak duygusundan evreni anlamaya çalışan insanoğlunun hayatını kolaylaştırmak hedeflenmiştir. Ancak bu durum kimi zaman kötü niyetli suç ve terör örgütlerince suistimal edilmektedir.

Teknolojik gelişmelerin paralelinde hobi, eğlence ve ticari amaçlı kullanılan İHA'ların sayısı artmıştır. Bunların Devlet Dışı Silahlı Aktörler (DDSA) ile terör örgütleri tarafından benimsenmesi sonucunda yasa dışı kullanımı artık ciddi boyutlara ulaşmaktadır ve ülkelerin güvenlik açığı ortaya çıkmaktadır [1,2,3].

Patlayıcı madde yüklü İHA'ların terör örgütlerince kullanımı her geçen gün yaygınlaşırken gerek insan hayatı gerekse çevre için potansiyel tehlikeler içermektedir [2]. Patlayıcı madde yüklü İHA saldırılarının yanında patlayıcı maddelerin konu olduğu birçok olay türü bulunmaktadır. Başlıcaları;

- Ticari patlayıcı madde olayları (İnşaat, madencilik, petrol arama),
- Kişisel nitelikteki patlayıcı madde olayları (Deney, merak),
- Ev ve iş yerlerinde meydana gelen patlamalar,
- Mühimmat kazaları,
- Buluntu mühimmat olayları,
- Şüpheli cisim ve el yapımı patlayıcı madde olayları,
- Terör olayları,

Tüm olayların ortak özellikleri ise, öncelikle bertaraf edilmesi gereken potansiyel bir tehlikenin varlığı, muhtemel bir infilakın önlenmesi veya infilâka da yol açabilecek zararsız hale getirme işlemlerinin emniyet tedbirleri alınarak kontrollü şartlar altında gerçekleştirilmesidir. Her bir olay kendi içinde idarî, hukukî veya teknik yönden farklı işlemlerin yapılmasını gerektirmekle birlikte, genel anlamda yasal düzenlemeler, olayları önlemeye yönelik veya olay vukuunda sorumluların/fail veya faillerin, yardım ve yataklık edenlerin yakalanması ve kanunlarda takdir edilen ceza ve yaptırımlar kapsamında suçların

soruşturulmasına, mağdurların zararlarının tazmin edilmesine yöneliktir. Adli incelemeler kapsamında yürütülen tüm faaliyetlerin temel dayanağı yürürlükteki yasalardır.

Öncelikle patlayıcı madde yüklü İHA saldırılarında tercih edilen patlayıcıların patlama öncesi/sonrası kimyasal analiziyle ilgili yapılan laboratuvar çalışmamızın nedenlerinin kolayca anlaşılması açısından mevzuatta ve literatürde geçen Patlama, Patlayıcı Madde ve el yapımı patlayıcı (EYP) tanımını irdelemek, ardından araştırma konusunun ana iskeleti olan patlayıcı madde yüklü İHA ile yapılan saldırılara göz atmak gerekmektedir. Çünkü yapılacak bu çalışma yalnızca adli kimya alanında değil Uluslararası Güvenlik ve Terörizm, Suç Araştırmaları, Güvenlik Yönetimi gibi birçok bilimsel yaklaşıma güncel tehditler konusunda fayda sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, öncelikle patlayıcı maddelerin LC-MS/MS ile analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemin uygulanması ile patlayıcı madde yüklü İHA'lardan alınan gerçek numunelerin analizi yapılarak ne tür patlayıcı maddeler içerdiği tespit edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. 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 [4,5].

2.2. Patlayıcı Maddeler

Kararlı bir yapıya sahip olmayan patlayıcı maddeler, herhangi bir darbe, sürtünme, ısı vb. dış etkenlerle ani bir tepkime sonucu gaz haline geçerek yüksek miktarda ısı, ışık, basınç ve ses yayan kimyasal maddelerdir [6].

Patlayıcı madde; “Harp maksatları için kullanılan bütün patlayıcıları, silah sevk sistemlerini, patlayıcı ihtiva eden ordu donatım malzemelerini, nükleer silahları ve kimyasal maddeleri de içeren; uçak bombaları, harp başlıkları, güdümlü ve balistik füzeler, el bombaları, roketler, ağır silah mühimmatları, mayınlar, el yapımı patlayıcılar, torpidolar, su bombaları, tahrip kalıpları, piroteknik malzemeler, kesici veya sevk ediciler, elektronik patlayıcılar ile benzer şekilde patlama sonucu kişide ölüm veya yaralanma, teçhizat ve binalarda hasara sebep olabilecek her türlü maddeler,” şeklinde tanımlanmıştır [7].

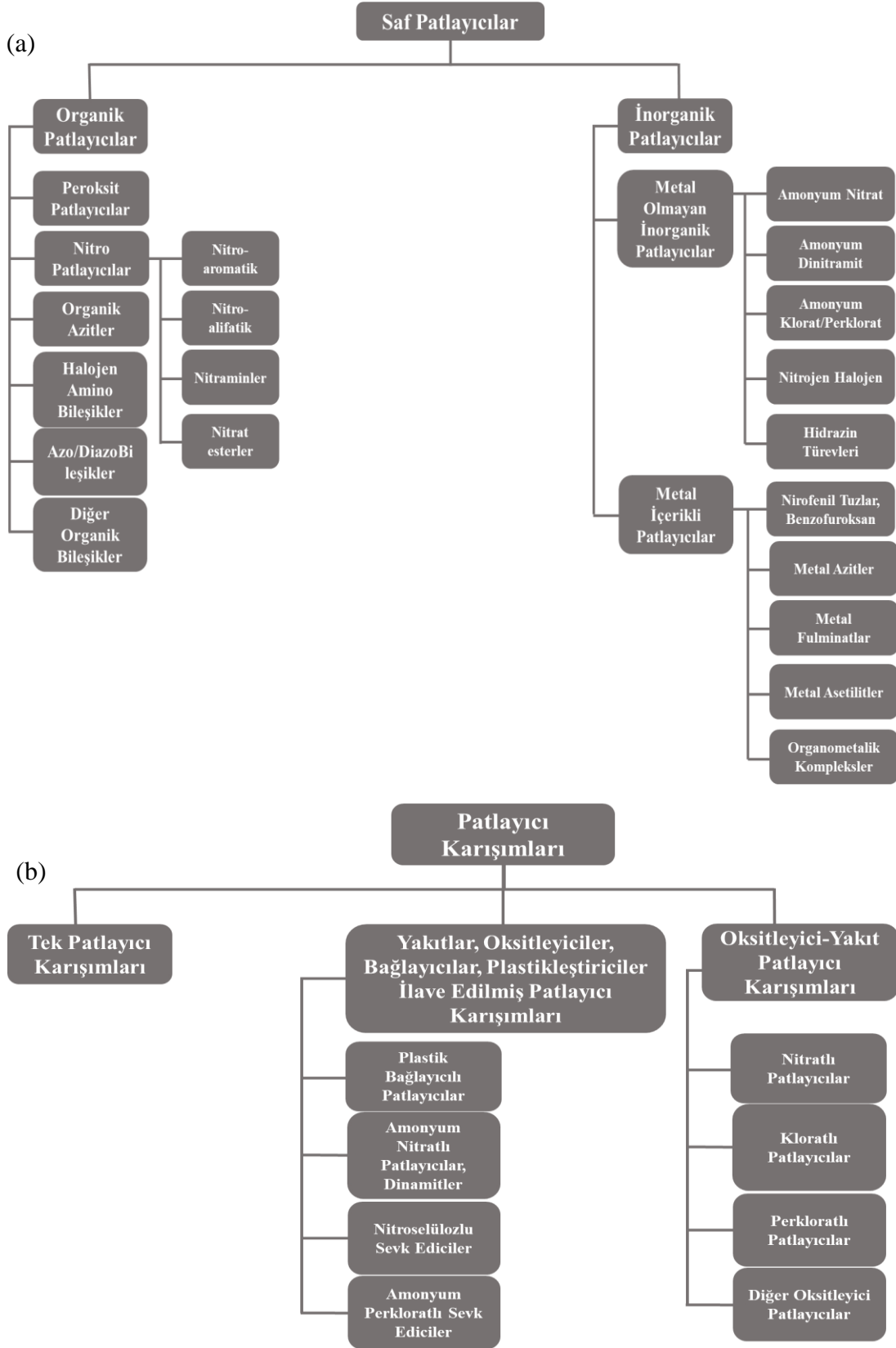
2.3. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Bir patlayıcı, patlamayı meydana getiren kimyasal reaksiyonun tipine bağlı olarak ya saf tek bir madde ya da maddelerin bir karışımı olabilir [8]. Patlayıcı maddelerin sınıflandırmasında birçok kriter göz önünde bulundurulurken en yaygın sınıflandırmalar askeri, madencilik ve bina yıkımı gibi alanlarda tercih edilen hızlarına, üretim şekillerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmalar özellikle askeri maksatlarla kullanımda faydalı olsa da patlama olayları öncesi veya sonrası düzenlenecek kriminal raporların hazırlanmasında kimyasal tanımlama açısından, patlayıcıların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması önem arz etmektedir.

Patlayıcı özelliklere sahip moleküler gruplar içeren patlayıcı madde grupları şöyledir [9]:

- Nitro bileşikler,
- Nitrik esterler,
- Nitraminler,
- Klorik ve perklorik asitlerin türevleri;
- Azidler
- Patlama üretebilen çeşitli bileşikler (Fulminatlar, asetilitler, tetrazen, peroksitler ve ozonitler vb.)

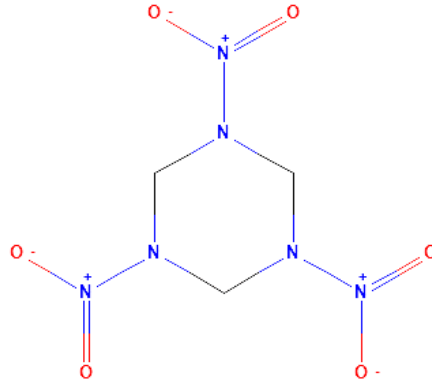
Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kimyasal bileşimlerine göre patlayıcılar *Saf (Tekil) Patlayıcılar* ve *Patlayıcı Karışımları* olmak üzere ikiye ayrılabilir [8].



Şekil 2.1. Kimyasal yapılarına göre patlayıcı maddelerin sınıflandırılması (a) Saf patlayıcılar, (b) Patlayıcı karışımları [8].

2.4. RDX ve TNT'nin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

RDX, nitro aminler grubunda yer alan çok kararsız patlayıcı maddelerden biridir. RDX'in kimyasal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir. RDX (Siklo-1,3,5-trimetilen-2,4,6-trinitramin), Siklonit, Trimetilentrinitramin ve Heksojen olarak da adlandırılmaktadır. Beyaz kristalin veya renksiz bir görüntüye sahiptir ve suda çözünmez. Yüksek yoğunluğu ve yüksek patlama hızı sayesinde en yüksek kırıcılık özelliğe sahip patlayıcıların başında gelmektedir. Şok, ısı, sürtünme veya darbeyle patlayabilir, güçlü oksitleyiciler ve yanıcı maddelerle reaksiyona girebilir [4, 6, 10].



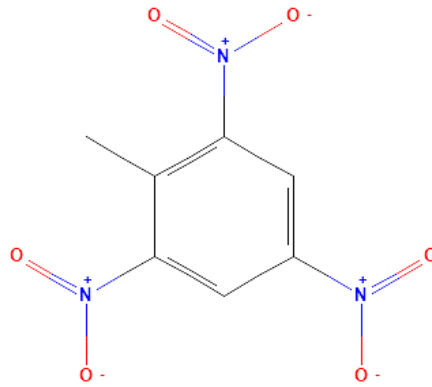
Şekil 2.2. RDX'in kimyasal yapısı.

CAS numarası	: 121-82-4
Ampirik formülü	: C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
Moleküler ağırlığı	: 222,12 g/mol
Erime noktası	: 204 °C
Patlama hızı	: 8750 m/s $\rho = 1,76 \text{ g/cm}^3$
NPE ¹	: 1,60

¹ Nispi etkinlik faktörü (NEF), askeri, lojistik, güvenlik ve diğer amaçlar için bir patlayıcının gücünün bir ölçüsüdür. TNT'nin kırıcılık ve parçalama etkisiyle karşılaştırmalı olarak geliştirilen sayısal bir değerdir. NEF herhangi bir patlayıcı maddenin etkinliğini TNT'ye göre karşılaştırmak için kullanılır.

RDX'in başlatıcı, yemleme veya ana imla hakkı olarak; tahrip kapsülleri, mühimmatlar, boşluklu imla hakları, A, B ve C kompozit ve plastik patlayıcılar başta olmak üzere geniş bir yelpazede kullanımının yanında dumansız barutlarda katkı maddesi olarak da kullanımı mevcuttur. En çok kullanıldığı patlayıcılar Torpex, Cyclotols, DBX, HBX, HEX-24, PTX-1, C-3, C-4, Semtex-H, PVA-4'tür. Plastik patlayıcılar RDX'in vazelin veya plastilin benzeri kıvamda jelatinleştirilmiş sıvı nitro bileşikleri ile karışımları anlamına gelir [4].

TNT (2,4,6 Trinitrotolüen), nitroaromatik patlayıcılar grubunda yer alan ve en çok kullanılan patlayıcı maddelerden biridir (Şekil 2.3). Askeri patlayıcılar arasında günümüzde en yaygın kullanılan HMX ve RDX'e göre daha önce keşfedilen ve kırıcılığı daha düşük olan TNT (2,4,6-Trinitrotolüen, 2,4,6-Trinitrometilbenzen, 2,4,6-Trinitrotolüol, Trotil, Tolit olarak da adlandırılmaktadır) kristal veya granül yapıda olup soluk sarı renkte ve kokusuzdur. TNT suda neredeyse hiç çözünmezken, alkolde az, benzen, tolüen ve asetonda ise tamamen çözünür [4, 6]. Yoğun ısı veya darbeye patlayabilir [11].

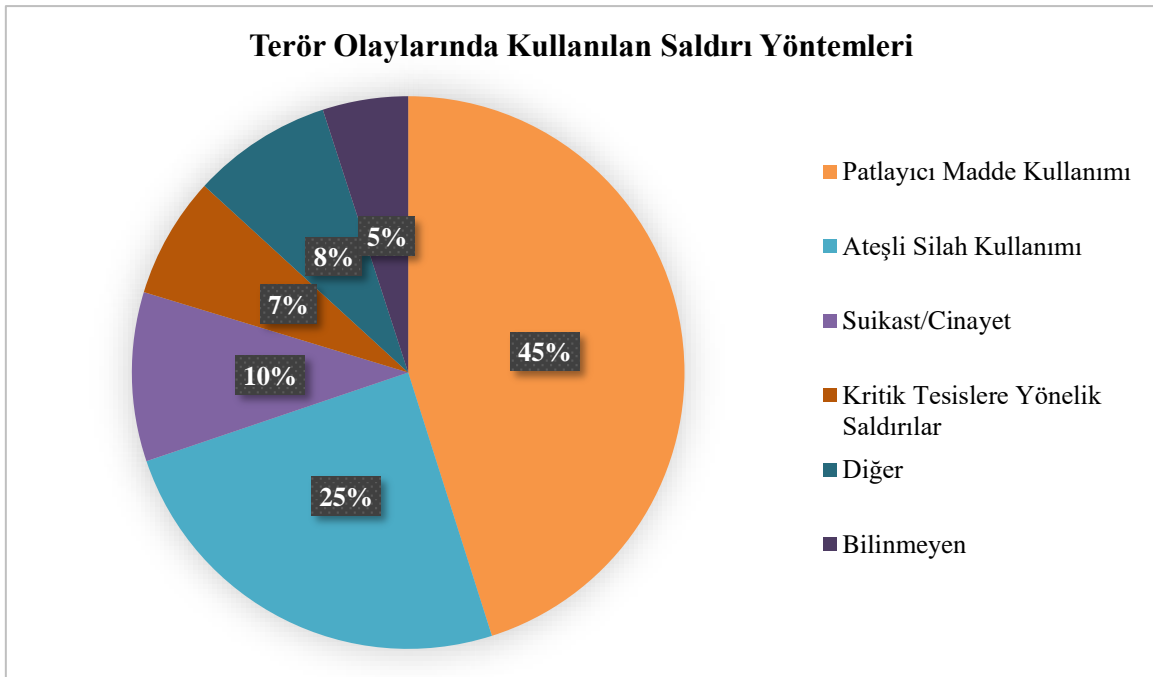


Şekil 2.3. TNT'nin kimyasal yapısı.

CAS numarası	: 118-96-7
Ampirik formülü	: C ₇ H ₅ N ₃ O ₆
Moleküler ağırlığı	: 227,13 g/mol
Erime noktası	: 80,1 °C
Patlama hızı	: 6900 m/s $\rho = 1,60 \text{ g/cm}^3$
Nispi etkinlik faktörü	: 1

TNT'nin, döküm şeklinde birçok mühimmatın ana imla hakkı veya diğer patlayıcıların bileşimlerinde enerjik bir bağlayıcı olarak kullanımı yaygındır. Kararlı, metallerle etkileşime girmeyen ve duyarsız bir patlayıcı çeşididir. En çok kullanıldığı patlayıcılar Siklotoller (RDX/TNT), Torpex (RDX/TNT/Al), Pentolit (PETN/TNT) ve PTX-1 (RDX/Tetrit/TNT)'dir [4].

Küresel Terörizm Veritabanında yer alan ve Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, 1970 yılından 2020 yılına kadar gerçekleştirilen terör saldırıları istatistiğine bakıldığında patlayıcı maddelerin kullanımının daha çok tercih edildiği görülmektedir [12].



Şekil 2.4. 1970-2020 yılları arasında terör olaylarında kullanılan saldırı yöntemleri [12].

Günümüze kadar bu saldırıların taktik ve tekniği teknolojiyle beraber değişim ve gelişim gösterse de tercih edilen askeri tip patlayıcı maddelerin (TNT, RDX, HMX vb.) kayda değer bir değişim göstermediği bilinmektedir.

2.5. Patlayıcı Maddelerin Enstrümantal Analiz Yöntemleri ile Tayini

Analitik yöntemler genellikle kantitatif (nicel) veya kalitatif (nitel) olarak sınıflandırılır. Bir maddenin kimliğinin belirlenmesi nitel bir analizdir. Nitel analiz ile kimliği belirlenen maddenin konsantrasyonunun belirlenmesi ise nicel analizdir. Nitel analizdeki en önemli

bilimsel kriter ise bir analiz tekniğinin bileşikleri ne kadar iyi ayırt edebileceğinin ifadesi olan seçiciliktir [13]. Diğer adli kimya alt dallarının aksine patlayıcı maddelerin kimliğinin nitel analiz yöntemleri ile belirlenmesi suçun aydınlatılmasında önemlidir [13, 14].

Ayrıca terör olaylarında kullanılan patlayıcılar ve analizleri adli bilimler alanında soruşturmanın aydınlatılması ve şüphelilerin kovuşturulması açısından büyük önem arz etmektedir. Kriminal laboratuvarlarda çalışan kimyagerlerin esas odak noktası patlayıcıların sonuç odaklı analizine ışık tutacak “Bu bilinmeyen madde nedir?” sorusuna cevap verebilmektir [15].

Kriminal laboratuvarlarda patlayıcıların tanımlanması için kullanılan yöntemler arasında spot testleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Kütle Spektrometrisi (MS), çeşitli mikroskopik teknikler, X-ışını toz kırınımı (XRD), İyon Kromatografisi (IC) ve kapiler elektroforez (CE) yer almaktadır.

2.5.1. Kromatografik Yöntemler

Adli bilimler alanında faaliyet yürütenlerin çok yönlü ve güçlü olmasından dolayı rutin olarak kullandığı kromatografinin özü, numune bileşenlerinin sabit ve hareketli faz olmak üzere iki faz yardımıyla birbirinden ayrılması ve analiz (kalitatif ve kantitatif) işlemidir [16, 17].

Kromatografik yöntemlerde sabit faz, kolona doldurulmuş katı bir madde, hareketli faz ise gaz veya sıvıdır. Hareketli faz gaz ise yöntemin adı gaz kromatografisi (GC), hareketli faz sıvı ise yöntemin adı sıvı kromatografisi (HPLC) olarak adlandırılır. Sıvı kromatografide sabit fazdan geçişleri esnasında moleküllerden güçlü afiniteye sahip olanların yavaş, zayıf afiniteye sahip olanların ise hızlı hareket etmelerinden dolayı kolonu farklı zaman dilimlerinde terk eden türler birbirinden ayrılır [16].

Kriminal laboratuvarlarda GC ve HPLC yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle patlayıcı madde analizlerinde sıvı, gaz ve iyon kromatografi en çok kullanılan tekniklerdir [16]. Bu kromatografik tekniklerde bileşikler, kolonda bulunan sabit faz ile etkileşimine bağlı olarak birbirinden ayrılır. Numunenin kolon boyunca ilerlemesi için uygun bir hareketli faz

kullanılmalıdır. Hareketli faz saf bir çözücü, çözücü karışımı veya bir tampon çözelti olabilir. Sabit faz ile daha fazla etkileşimde olan türler kolonu daha geç, sabit fazla daha az etkileşimde olan türler ise kolonu daha hızlı terk eder. Bu yüzden hareketli veya sabit fazlar değiştirildiğinde kromatografik ayırıcılık değişir [13].

2.5.1.1. İyon Kromatografisi (IC)

Birçok patlayıcı karışım ve kalıntı, nitrat, nitrit, klorat, perklorat ve amonyum dahil olmak üzere çok atomlu iyonlardan oluşan tuzların kimyasına dayanmaktadır. LC ve GC inorganik iyonların analizi için uygun değilken, yüksek duyarlılığı ve seçiciliği nedeniyle iyon kromatografisi (IC) bu konuda yeterli özellikleri barındırır [18, 19].

IC'de ayırma birincil yük durumuna ve iyonik yarıçapa dayanan elektrostatik afinitedeki farklılıklardan kaynaklanır ve homojen küçük parçacıklarla doldurulmuş tübüler bir kolon kullanılarak gerçekleştirilir [18].

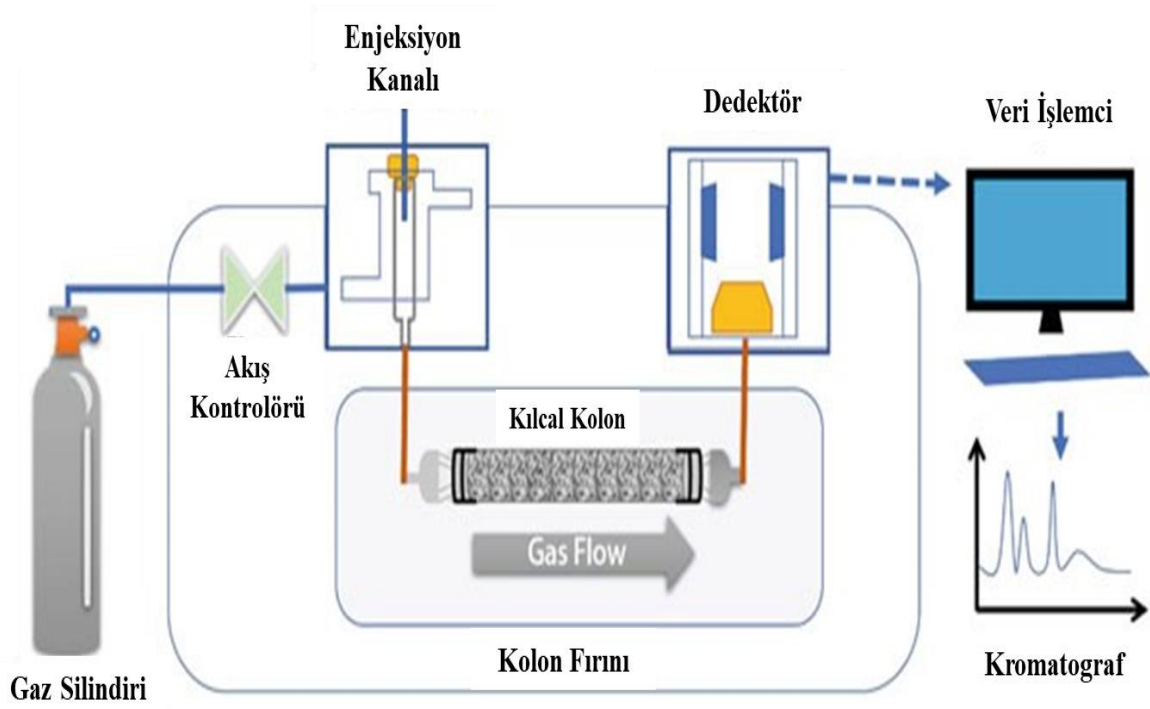
İyon kromatografisi kesin veriler verebilmesinden dolayı LC-MS'ye benzer şekilde kütle spektrometrisi ile iyi bir şekilde eşleşmektedir [18].

2.5.1.2. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi (GC), günümüzde endüstriyel ve kriminal laboratuvarlarda en yaygın kullanılan analitik tekniklerden biridir [20]. Hızlı analiz süreleri, yüksek çözünürlük, iyi hassasiyet, yüksek güvenilirlik ve nispeten düşük maliyet GC için diğer tekniklere göre fark yarattığı hususlar olmasına rağmen, numunenin gaza dönüştürülmesi gerektiği için uçucu olmayan organik patlayıcıların tespitinde dezavantaj yaratmaktadır. Uçucu numunelerle sınırlı olması en büyük dezavantajıdır [13, 20].

Bir GC cihazı gaz kaynağı, enjeksiyon cihazı, kolon ve dedektör olmak üzere dört ana kısımdan oluşmaktadır. Cihaz içerisindeki sıcaklık programlanabilir fırın öncelikle bir enjektör, bir giriş ve bir kolon ve dedektör içermektedir (Şekil 2.5). GC sisteminin dışında düşünülebilecek son bir hayati modül, kromatografi veri işlemci sistemidir [21]. Tüm

modüller, bilgileri bir veya daha fazla mikro işleme sistemine aktaran farklı sıcaklık kontrol sistemleri tarafından kontrol edilir [22].

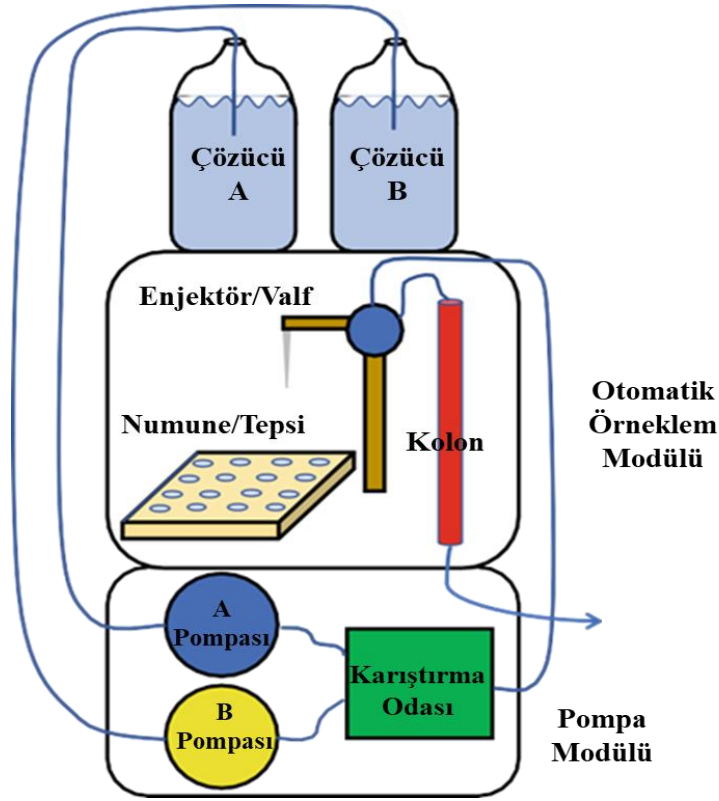


Şekil 2.5. Gaz kromatografisi sistem şeması [21].

2.5.1.3. Sıvı Kromatografisi

Bileşiklerin polaritelerindeki farklılıklardan yararlanılan bu yöntem birçok organik patlayıcıyı içeren kolayca uçucu hale gelmeyen bileşiklerin ayrılmasında ve karışımın bileşenlerinin analiz edilmesinde tercih edilir [21]. Diğer kromatografik yöntemlere göre düşük sıcaklıklarla çalışıldığından dolayı bileşiklerin bozunma ihtimali daha düşüktür.

Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) sıvı kromatografide hareketli faza basınç uygulamak için orijinal olarak pompalar kullanılmış tekniktir [13]. HPLC hareketli fazın sıvı olduğu ve nanogram, pikogram ve femtogram seviyelerinde algılama yapabilen hızlı bir analiz tekniğidir [23]. Ayrıca HPLC, bir çözelti karışımını bir kolondan mekanik olarak pompalayan ve onu sabit faz boyunca yönlendirir. Bu analitik teknikte yer alan yaygın araçlar enjektörler, pompalar, kolonlar ve dedektörlerdir (Şekil 2.6) [13, 21].



Şekil 2.6. Sıvı kromatografisi sistem şeması [13].

Adli kimyada ve kriminal laboratuvarlarda sıvı kromatografisi için bir detektör olarak kullanılan kütle spektrometre teknikleri büyük ölçüde yanıcı ve organik patlayıcılardaki hidrokarbonlar dahil olmak üzere organik moleküllerin tanımlanmasına odaklanır. Çok yönlü olmasından dolayı farklı kütle spektrometre yöntemleriyle organik bileşiklerin, inorganiklerin, atomik spektrumların veya doğru izotopik analizlerde tercih edilebilir [13].

Diğer yandan GC ve IC'de olduğu gibi LC'nin de MS ile birleştirilmesi sonucu karışımın bileşenleri kromatografi ile ayrılır ve ortaya çıkan kütle spektrumları yüksek kaliteli spektrumlar üretir. Tüm atomlar veya moleküller kütleyle sahip olduğundan doğru koşullar altında MS ile tespit edilebilir [13].

2.5.1.3.1. LC-MS/MS

LC-MS/MS yönteminde, analitik kolondan çıkan eluent (örnek ve çözücü) kütle spektrometresine gönderilir ve elektro spreyleme sonucunda numunenin iyonlaşması sağlanır. Çok düşük miktardaki numuneyi tayin etmek için uygun bir mikro-analitik teknik

olmakla birlikte, ayırmalar için kullanılan çözücü hacimleri fazladır. Dedektör sistemi olarak MS'de farklı iyonizasyon teknikleri kullanılabilir ve bu yolla iyonlaşan türler, kütle-yük oranlarına (m/z) göre ayrılır. Bir LC-MS sistemi; a) Sıvı kromatografi sistemi (çözücü sistemi, pompalar, otomatik numune alma sistemi, kromatografik kolon, termostat ve detektör (MS)) ve b) Kütle spektrometrik detektör (iyon kaynağı, iyon transfer bölmesi, kütle analizörü, vakum sağlayıcı birim ve iyon dedektör sistemi) birimlerini içerir.

LC-MS/MS, termal kararsızlıkları ve düşük buhar basınçları nedeniyle GC-MS'de analiz edilemeyen bileşikler için uygun bir yöntemdir. Ancak, LC-MS/MS'de uygun olmayan iyonizasyon modu seçilirse düşük kaliteli spektrumlar elde edilir. İyonizasyon için ESI (Elektro Sprey İyonizasyonu) ve APCI (Atmosferik Basınçta Kimyasal İyonizasyon) hassas ve çoklu reaksiyon izlemeye (MRM; Multiple Reaction Monitoring) dayalı etkin tekniklerdir ve nitroaromatik, nitroamin ve nitroester bileşiklerinin analizinde kullanılabilirler. Her ikisi de atmosferik basınçta iyonizasyon sınıfındadır (API). ESI, analitin sıvı fazda iyonize edildiği, APCI ise gaz fazında iyonlaşmayı sağlayan bir tekniktir. Kromatografik çalışmalarda hedef bileşikler için en yüksek hassasiyeti ve en yüksek seçiciliği sağlayan optimize edilmiş iyonizasyon modu kullanılmalıdır.


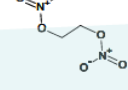
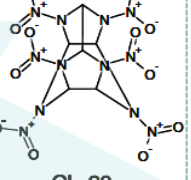



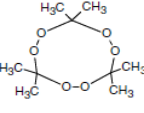

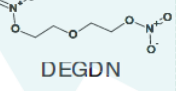
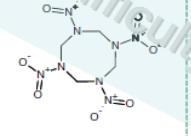



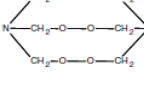

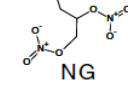
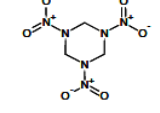
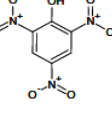
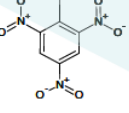
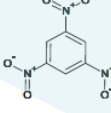
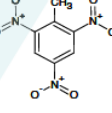

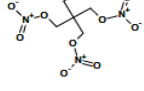
Çoklu reaksiyon izleme (MRM), analitlerin LC/MS/MS ile nicel olarak belirlenmesi için en yaygın yöntemdir. MRM'de, iyonlar ilk kuadrapolden geçerek çarpışma hücrelerine girecek şekilde seçilir. Bu iyonlar öncü veya ana iyon olarak adlandırılır. Öncü iyonun çarpışma hücrelerinde tekrar parçalanması sonucu ürün veya yavru iyonlar olarak adlandırılan analite özgü karakteristik iyonlar, ikinci kuadrapolden geçerek seçilir. Öncü/ana iyondan ürün/yavru iyonlara geçiş, iyon geçişi olarak adlandırılır.

ESI yönteminin bazı dezavantajları olduğu bilinmektedir. Bunlar;

- a) Hareketli fazlarda bulunan katkı maddeleri dışındaki safsızlıkların spektrum yorumlamasını zorlaştıran fazla sayıda ürünlerin oluşmasına neden olması [24],
- b) Safsızlıklar nedeniyle iyonların şiddetlerindeki tutarsızlık [24],
- c) Çarpışma hücrelerinde oluşan ürün iyonlarının su molekülleri ile etkileşimi nedeniyle elde edilen MRM sonuçlarının yorumlanmasındaki zorluklar olarak sıralanabilir.

APCI, ESI'den daha yumuşak bir iyonizasyon tekniğidir ve daha yüksek miktardaki katkı maddelerini tolere edebilir. LC-MS/MS'de hedef bileşiklerin ve katkı maddelerinin uçucu

olması gerekir ve katkı derişimi 10 mM veya %5'den düşük tutulmalıdır. ESI ve APCI'nin her ikisi de düşük moleköl ağırlıklı maddelerin analizi için uygundur ve analitin özelliğine bağılı olarak pozitif veya negatif modda kullanılabilirler. Sonuçta analizi yapılan bir moleküle ait; öncü iyonlar, moleküler iyonlar (M^+ veya M^-) ve yarı moleküler iyonlar ($[M+H]^+$ (genellikle pozitif modda) veya $[M-H]^-$ (genellikle negatif modda) oluşabilir. Genel olarak azot içeren patlayıcılar, ESI veya APCI ile negatif iyon modu kullanılarak tespit edilirken, peroksitler pozitif APCI modunda tespit edilmektedir. Şekil 2.7'de azotlu patlayıcı bileşiklerin iyonlaşma özelliklerine göre sınıflandırılması verilmiştir [25].

Neg. ionz. (PDA)	Negative ionization				Positive ionization	
Mono nitro-aromatics	Nitrate esters	Nitramines	Nitro aromatics		Peroxides	
 2-NT	 EGDN	 CL-20	 1,2-DNB	 1,3-DNB	 1,4-DNB	 TATP
 3-NT	 DEGDN	 HMX	 2,6-DNT	 3,4-DNT	 3,5-DNT	 HMTD
 4-NT	 NG	 RDX	 Picric acid	 Tetryl	 TNB	 TNT
 NB	 PETN					

Şekil 2.7. Patlayıcı bileşiklerin iyonlaşma özelliklerine göre sınıflandırılması [25].

2.5.2. Spektroskopik Yöntemler

2.5.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

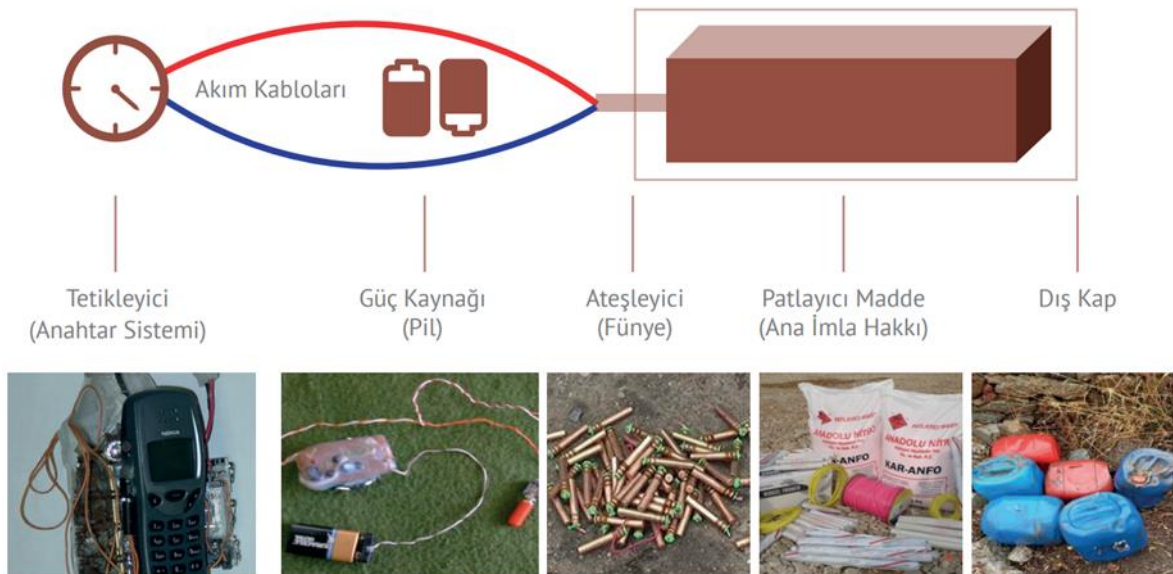
FTIR, farklı kimyasal fonksiyonel grupların farklı dalga boylarında ışığı absorbe etmesi sonucu her maddeye özgü oluşan spektrumlar oluşmaktadır. Günümüzde bu yöntem çok küçük patlayıcı partiküllerin analizinde veya bu maddelerin nitel/nicel tayininde kullanılan hızlı, kolay ve güvenilir bir tekniktir [26].

Farklı fiziksel yapılarıdaki organik maddelerin (katılar, sıvılar veya gazlar) analizinde kullanımı yaygındır. Bakım, idame ve sarf malzemesi gereksinimi açısından kriminal laboratuvarlara kolaylık ve güvenilirlik sunmaktadır [26].

FTIR, inorganik oksitleyici tuzlarda karmaşık iyonları açıkça tanımlayabilen basit, hızlı, doğru ve tahribatsız bir analitik yöntem olması gibi avantajlarının yanında, inorganik oksitleyici tuzların metal katyonlarının tek başına bu yöntemle doğrulanamaması ve patlama sonrası olay yerindeki bulgulardan elde edilen eser miktardaki patlayıcı tespitinin zor olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [27].

2.6. El Yapımı Patlayıcı (EYP) Düzeneği ve Sınıflandırılması

Dünyanın en eski silah türlerinden biri olan el yapımı patlayıcı düzenekleri: “yıkıcı, öldürücü, zararlı, piroteknik veya yanıcı kimyasallar içeren doğaçlama bir şekilde yerleştirilmiş veya üretilmiş ve yok etmek, etkisiz hale getirmek, taciz etmek veya dikkati dağıtmak için tasarlanmış cihazlardır.” şeklinde tanımlanmaktadır. Bir EYP düzeneğinde ana imla hakkı olarak askeri mühimmatlar/patlayıcılar, ticari patlayıcılar veya ev yapımı patlayıcılar gibi birçok bileşenden herhangi biri veya tamamı kullanılabilir [28, 29].



Şekil 2.8. El yapımı patlayıcı düzeneği ve unsurları.

Genel kabul görmüş klasik bir EYP düzeneği, Şekil 2.8’de görüldüğü gibi anahtar sistemi, akım kaynağı, başlatıcı (fünye), dış kap ve ana imla hakkı olmak üzere 5 unsurdan oluşmaktadır [30].

Değişik kaynaklarda bu unsurların tasnif edilmesi farklı şekillerde yapılmışsa da adli soruşturmalara esas teşkil edecek işlemlerde her bileşenin ayrı ayrı dikkate alınması gerekmektedir.

Cinsi ve miktarı ne olursa olsun EYP’lerde mutlaka bir patlayıcı madde bulunmalıdır. Patlayıcı madde olmadan düzeneğin sadece kapsülü veya fünyesi patlayacağından yapacağı etki de sınırlı kalacaktır.

Dünya genelinde terör örgütlerince tasarlanan EYP’lerde ana imla hakkı olarak kullanılan kimyasal maddeler, bu maddelere erişim imkânlarına ve EYP konusundaki bilgi birikimlerine göre farklılık göstermektedir ancak şu husus unutulmamalıdır ki tek başına patlayıcı madde hiçbir zaman EYP olarak değerlendirilemez.

2.7. İnsansız Hava Araçları (İHA)

Günümüzde birçok insan tarafından İHA’lar “İnsansız Uçak, Drone, Uzaktan Kontrol Edilen Hava Aracı, Uzaktan Kontrol Edilen Araç, Otonom Hava Aracı” gibi terimlerle adlandırılrsa da yapılan terminolojik çalışmalar ve bu cihazların daha geniş kapsamlı tanımlamaya uygun olmasından dolayı birçok ulusal ve uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından bu teknolojik cihazlar *İnsansız Hava Aracı* olarak adlandırılmaktadır [31]. Benzer şekilde konuyla ilgili birçok yerli ve yabancı kaynak incelendiğinde İHA’yı, üzerinde bir pilot olmaksızın, uzaktan bir kullanıcı tarafından uçurulan veya önceden programlanan bir plana uygun şekilde yarı otonom/otonom olarak uçabilen insansız sistemler şeklinde tanımlamak uygun olacaktır [32].

Uzaktan Kontrollü İHA sistemi görüş hattı içinde veya dışında bir kullanıcı tarafından kontrol edilmesine ve tüm aşamalarda cihaz kontrolünde söz sahibi olmasına imkân tanımaktadır. Yarı Otonom Kontrol, belirli bir görev sürecini bağımsız olarak başlatma ve gerçekleştirme yeteneği sunarken ihtiyaç duyulduğunda insan müdahalesine izin vermektedir. Son olarak Tam Otonom Kontrol ise herhangi bir insan müdahalesine ihtiyaç

duyulmadan, başarılı bir görev ifası için gerekli tüm değişkenleri göz önünde bulundurarak, uçuş ile ilgili kararları alabildiği sistemi ifade etmektedir.

Öte yandan ülkemizde konuyla ilgili kamu kurum ve kuruluşları tarafından yapılan birçok yazısmada ve havacılık sektörünün birçok kolunda İHA terimi yaygınlaşmaktadır. Yaygınlaşan bu terim kamuoyu tarafından da giderek kabul görmektedir.

2.7.1. İHA'ların Sınıflandırılması

İHA'lar gövde veya motor tasarımına, kanat yapılarına, kalkış yöntemine, iniş veya kurtarma yöntemine göre üç farklı türde kategorize edilirken halihazırda uluslararası havacılık ve askeri terminolojide tamamıyla fikir birliğine varılmış olmamasına rağmen, NATO dokümanlarında belirtilen azami kalkış ağırlığına göre yapılan sınıflandırma genel kabul görmektedir (Çizelge 2.1) [32, 35, 36].

Çizelge 2.1. İHA sistemleri sınıflandırması [35].

Sınıf		Kategori	Azami Kalkış Ağırlığı (kg)	Görev İrtifası (ft)	Görev Yarıçapı (km)
Sınıf I (150 kg'dan hafif)	Sınıf I(a)	Nano	≤0,2	≤200	-
	Sınıf I(b)	Mikro	0,2-2		5
	Sınıf I(c)	Mini	2-20	≤3000	25
	Sınıf I(d)	Küçük	20-150	≤5000	50
Sınıf II (150-600 kg)		Taktik	150-600	≤10000	200
Sınıf III (600 kg'dan ağır)		Orta İrtifa Uzun Menzilli (MALE)	≥600	≤45000	Limitsiz
		Yüksek İrtifa Uzun Menzilli (HALE)		≤65000	Limitsiz
		Saldırı/Muharebe		≤65000	Limitsiz

Sınıf I kategorisinde yer alan İHA'lar, özellikle ticari ve sivil kullanım amaçlı olmalarından dolayı piyasadan kolaylıkla temin edilebilmektedir. Bu İHA'lar menzil, amaç ve faydalı yük kapasitesine bağlı olarak farklı amaçlarla kullanılabilir. Hem sabit hem de döner kanatlı İHA'ların yanı sıra dikey kalkış ve iniş ile yatay uçuşu birleştiren az sayıda hibrit modelleri bulunmaktadır. Sınıf I kategorisi İHA'ların birçoğu, keşif ve gözetleme görevlerini yürütmek için kullanılır ve silah taşımamaktadırlar. Fakat orijinal üretim versiyonları patlayıcı veya silah donanımına sahip olmasa da, bu sınıftan İHA'lara patlayıcı veya türevleri yüklenerek asıl amacı dışında saldırı maksatlı da kullanılabilir. Araştırmanın devamında da Sınıf I kategorisine giren İHA'larla yapılan saldırılarda kullanılan patlayıcıların analizine yer verilecektir [37, 38].

Sınıf II İHA'lar "Taktik İHA" olarak da adlandırılmaktadır. Sınıf II İHA'lar üretim amacına yönelik olarak Sınıf I İHA'lara göre daha yüksek havada kalış, menzil, yük kapasitesi ve hıza sahiptir. Sınıf II İHAS'lar, genellikle kalkış veya iniş sırasında kullanılacak küçük bir pist gerektiren sabit kanatlı veya döner kanatlı olabilir. Sınıf II kategorisi İHA'lar, elektro-optik ve kızılötesi sensörler, hedefleme için lazer işaretleyiciler veya aydınlatıcılar ve iletişim röle ekipmanı gibi birden fazla faydalı yük ile donatılabilir [37, 38]. Sınıf II İHA'ların çoğu silahsız olsa da bazı modeller, hafif veya küçük çaplı mühimmatlarla donatılabilir.

Sınıf III İHA'lara bazen "orta irtifa uzun menzilli" (MALE) veya "yüksek irtifa uzun menzilli" (HALE) İHA'ları denir. İHA kategorileri içinde en yüksek değerlere sahip gruptur. Sınıf III, hem fırlatma ve iniş için bir pist gerektiren sabit kanatlı hem de döner kanatlı İHA'ları içerir. Bu sınıftaki bazı İHA'lar yalnızca istihbarat toplamak için tasarlanmış olsa da, birçok Sınıf III uçak, bir silah karışımı taşıma yeteneğine sahiptir. NATO'nun İHA sınıflandırması içinde Sınıf III tanımı MALE, HALE ve Saldırı (Strike/Combat) olmak üzere üç alt kategoriye içermektedir [37, 38].

Öte yandan ülke hava sahamızda işletilecek veya kullanılacak sivil İHA sistemlerinin ithali, satışı, kayıt ve tescili, uçuşa elverişliliğin sağlanması, sistemleri kullanacak kişilerin sahip olması gereken nitelikleri, hava trafik hizmetleri ve İHA operasyonlarına ilişkin usul ve esasları belirlemek amacıyla yayımlanmış İHA Talimatına göre İHA'lar azami kalkış ağırlıkları referans alınarak 4 ayrı sınıfa ayrılmıştır [34]:

- İHA0: Azami kalkış ağırlığı 500 gr (dâhil) - 4 kg aralığında
- İHA1: Azami kalkış ağırlığı 4 kg (dâhil) - 25 kg aralığında
- İHA2: Azami kalkış ağırlığı 25 kg (dâhil) - 150 kg aralığında
- İHA3: Azami kalkış ağırlığı 150 kg (dâhil) ve daha fazla olan İHA'lar

Bir İHA'nın sınıflandırılması sistemin tedarikinde, işletilmesinde ve yönetiminde önemli olduğu kadar laboratuvar uzmanlarınca yapılacak parmak izi, veri inceleme, patlayıcının fiziksel ve kimyasal incelenmesi ile bilimsel çalışmalarda araştırmanın kısımlara ayrılarak incelenmesi açısından kolaylık sağlamaktadır.

2.7.2. İHA EYP

2015 yılı ve sonrasında düşük maliyetli İHA ürünlerinin piyasaya girmesiyle, sivil ve ticari İHA sektöründe pazar hızla büyümüştür. İHA'ların ilk defa devlet kontrolü dışında veya terör örgütleri tarafından kullanımı son yıllarda gerçekleştirilmiş olsa da ilk saldırı girişimi 20'nci yüzyılın sonuna uzanmaktadır. Sistemlerin parça ve altyapıları geliştikçe, terör örgütlerince kullanım kabiliyeti de aynı oranda artmaktadır [39]. Teşebbüs aşamasında kalsa dahi terör adı altında ilk eylem girişimi, Japonya kökenli Aum Shinrikyo adlı örgüt tarafından 1994 yılında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu örgüt, döner kanatlı İHA ile sarin gazının püskürtülmesine yönelik saldırı girişiminden, eylem öncesi yapılan denemelerde başarısız olunması nedeniyle vazgeçmiştir [39, 40].

Fakat bu teşebbüs yerinde saymamış, bilakis 11 Eylül saldırılarından sonra sayıları giderek artan DDSA (Devlet Dışı Silahlı Aktörler) ve terör örgütlerinin yeni teknik ve taktik arayışlarıyla hız kazanmıştır. Örgütler 2014 yılına kadar çeşitli keşif ve saldırı girişimlerinde bulunmuşlarsa da, bu araçların keşif ve propaganda amaçlı video/fotoğraf kaydı amacıyla terör örgütleri tarafından ilk başarılı kullanımı 2015 yılında gerçekleştirilmiştir. Terör örgütleri İHA'ları istihbarat toplamak, video ve görsellerle propaganda yapmak ve patlayıcı madde yüklü İHA saldırıları gerçekleştirmek maksadıyla kullanmıştır. Geçen bu zaman zarfında adaptasyon kabiliyeti yüksek örgütler tarafından İHA kullanım çalışmaları hızlanarak, dünyanın dört bir yanındaki gruplarca çeşitli eylemlerde kullanılır hale gelmiştir.

İHA'ların ülkemize karşı saldırı amaçlı ilk kullanımı 27 Eylül 2016'da Suriye'de Fırat Kalkanı Harekâtı sırasında Türk Silahlı Kuvvetleri (TSK) birliklerine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir [41]. Ülke sınırları içinde patlayıcı madde yüklü İHA saldırısı ise ilk olarak bölücü terör örgütü tarafından 2017 yılında gerçekleştirilmiştir [42].

Hâlihazırda İHA'lar suç örgütleri, DDSA ve terör örgütleri tarafından keşif, siber saldırı, video/fotoğraf kaydı ile propaganda, psikolojik saldırı, uyuşturucu kaçakçılığı, hedef tarifi ve patlayıcı saldırı yapmak amacıyla kullanıldığı kayda geçmiştir. Son teknolojik kazanımları saldırı tarzlarına uyarlayamasalar da, yakın zamanda İHA sistemlerinde karşılaştığımız yapay zekâ, sanal gerçeklik gözlüğü, güneş enerjili batarya kullanımı, yük taşıma kapasitesinin artırılması, 3D arazi görüntüleme yetenekleri ile saldırı tekniklerinde farklı bir boyuta geçebilecekleri değerlendirilmektedir.

İHA, tanımından da anlaşılacağı üzere, icra etmesi tasarlanan görevin amacına yönelik olarak kabiliyetine göre faydalı yük ile teçhiz edilebilir. İHA'da kullanılan faydalı yükün EYP tanımındaki amaçla bir araya getirilmiş bileşenleri kapsaması durumunda, hâlihazırda literatürde yer almayan, en yalın tabirle İHA EYP olarak adlandırmak mümkündür. Bu tabirle İHA muhteviyatının EYP düzeneğinin elemanları ile donatılmış olduğu vurgulanmaktadır. İHA donanımları veya haricen eklenmiş EYP düzeneği elemanları İHA EYP'lerde; anahtar sistemi, güç kaynağı, dış kap veya akım taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. İHA sistemi bileşenlerinin EYP düzeneği elemanları olarak kullanılmadığı unsurlar ise, başlatıcı yani fünye ve ana imla hakkı, diğer bir deyişle patlayıcı maddedir.

2.8. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

Bu çalışmayla terör saldırılarında kullanılmış patlayıcı yüklü İHA olaylarının, patlama öncesi veya sonrası olay yerinden elde edilen numunelerin laboratuvarımızda LC-MS/MS cihazıyla yapılan incelemeleri yapılmış ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

Günümüzde her ne kadar farklı ülkelerin bu tip İHA olaylarına maruz kalmış olduğu bilirse de yapılan literatür çalışmalarında henüz saldırılarda kullanılan patlayıcıların ne olduğuna ve analizlerinin nasıl yapıldığına yönelik herhangi bir bilgiye rastlanmamıştır.

Özellikle dünya genelinde 2016 yılından itibaren yaygınlaşan İHA saldırıları sonrasında araştırmaların çoğunluğunu; saldırılarda kullanılan taktikler, hangi bölgelerde yoğunlaştığı, adli bilimler açısından ne tip delillerin ortaya konulabileceği, İHA'ların teknolojik gelişimi gibi konular teşkil etmiştir.

Fakat çalışmanın İHA saldırılarında kullanılan patlayıcı maddelerin kimyasal analizi olması ve analiz yöntemi olarak LC-MS/MS tekniğinin seçilmesi nedeniyle literatürde yer alan “Patlayıcı maddelerin LC-MS/MS ile tayin yöntemleri” ne yer verilmiştir.

Amir ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan bir çalışmada; idrar numunelerinde 2, 4, 6 Trinitrotolüen (TNT) ve metabolitleri 4 ADNT, 2-ADNT, 2,4-DNT ve 2,6-DNT'nin eş zamanlı ölçümü için bir LC-MS/MS yöntemi geliştirilmiş ve yöntemin doğrulandığı bildirilmiştir [43].

Perret ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmayla patlayıcılarla uğraşan birkaç gönüllünün ellerinden toplanan hedef bileşiklerin kalıntılarının varlığı el svapları vasıtasıyla LC-MS/MS ile tayin edilmiş, şüphelilerin ellerindeki analitlerin ng düzeylerinde belirlenebileceği rapor edilmiştir [44].

Xu ve çalışma grubu, HPLC-(PDA)-LTQ Orbitrap MS (PAD; Potodiod Array, LTQ; doğrusal iyon tuzağı) ile bir grup organik patlayıcı maddenin analizi üzerinde çalışmışlardır. Adli tarama ve patlama sonrası kalıntılarda yaygın olarak kullanılan iz patlayıcıların tanımlanması için APCI kullanılarak iki yöntem geliştirmişlerdir. Azot içeren patlayıcılara ait analiz süresinin 35 dk, peroksit türü patlayıcılara ait analiz süresinin ise 24 dk'da tamamlandığını rapor etmişlerdir. Bu analitik çalışmada patlama sonrası kalıntıların hem taranmasını hem de tanımlanmasını sağlamak için seçicilik çalışmaları da yapılmıştır [25].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Agilent 6470 Triple Quad marka ve model sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi LC-MS/MS cihaz ve buna entegre Agilent 1290 Infinity UHPLC cihazı kullanılmıştır. UHPLC’de kullanılan kolon ACE 3 18 4,6 mm x 100 mm C18’dir. Yazılım olarak analiz sonuçları Agilent Masshunter Quantitative (for QQQ)’de değerlendirilmiştir. MS iyon kaynağı olarak Atmosferik Basıncıta Kimyasal İyonizasyon (APCI, Atmospheric Pressure Chemical Ionization) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan LC-MS/MS cihazı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Sıvı Kromatografisi-Kütle/Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) cihazı.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hareketli fazların hazırlanmasında yüksek saflıkta metanol (Merck, %99,9 HPLC saflıkta), amonyum asetat, amonyum klorür, asetik asit, formik asit, amonyum format, formaldehit (Merck) kullanılmıştır. Patlayıcı maddeleri çözmek için asetonytril (Merck) ve deiyonize su kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda standart madde olarak Agilent RDX ($1000 \pm 5 \mu\text{g/mL}$) ve Agilent TNT (2,4,6-Trinitrotolüen) ($1002 \pm 5 \mu\text{g/mL}$) sertifikalı standart maddeleri (SRM) kullanılmıştır (özellikleri EK-1’de verilmiştir).

Kromatografik ayırma koşullarının belirlenmesi ve kalibrasyon eğrisinin çizilmesi için RDX ve TNT SRM standartları 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm'e asetonitril ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.3. LC-MS/MS Cihazında Geliştirilen Patlayıcı Madde İnceleme Metodu ve Cihaz Parametreleri

Çalışmamızda hareketli faz çözücü ve bileşiklerini seçerken amonyum format, formik asit, formaldehit, asetik asit ve bunların farklı konsantrasyonlarındaki su, etanol ve metanol, izopropil alkol içerisindeki çözeltileri denenmiştir.

Buna paralel olarak TNT, RDX ve Çizelge 3.2'de verilen diğer patlayıcı maddelerin asetonitril ile hazırlanan 100 ppm çözeltileri ile cihazın çalışma koşulları optimize edilmiştir. Bu amaçla suda çözülmüş 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür karışımını ile metanolde çözülmüş 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür karışımını içeren hareketli fazlar optimize edilerek tercih edilmiştir. Her bir maddenin analitik kolonda ayrılarak uygun alıkonma zamanlarında çıkması için çözücü programı (gradyent program) uygulanmıştır.

3.3.1. İyon Kaynağı Parametreleri

Çalışmada kullanılan iyon kaynağı parametreleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İyon kaynağı parametreleri.

Parametre	Değer (+)	Değer (-)
Gaz Sıcaklığı (°C)	325	325
APCI Isıtıcı	350	350
Gaz Akışı (L/dk)	4	4
Nebulizatör (psi)	20	20
Kapiler (V)	4500	4500
APCI İğne Poz	4	4
APCI İğne Neg	10	10

3.3.2. Tarama Segmenti

Analiz süresince APCI ile MRM’de negatif iyonlar izlenmiştir. Her bir maddeye ait izlenen iyonlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Tarama segmenti parametreleri.

Bileşik Adı	Öncü İyon	Ürün İyon	Bekletme Süresi	Parçalayıcı (V)	Çarpışma Enerjisi (V)	Hücre Hızlandırıcı Voltajı (V)	Polarite
HMTD	209	178,9	10	50	0	1	Pozitif
HMTD	209	145	10	50	0	1	Pozitif
HMX	330,8	182,8	10	90	8	4	Negatif
HMX	330,8	35,1	10	90	44	4	Negatif
TNP(PA)	227,7	197,8	10	110	16	4	Negatif
TNP(PA)	227,7	181,9	10	110	20	4	Negatif
RDX	256,7	46,1	10	70	8	4	Negatif
RDX	256,7	35,1	10	70	28	4	Negatif
TNG	261,9	62	10	60	2	4	Negatif
TNG	261,9	46,1	10	60	2	4	Negatif
TETRİL	240,7	196	10	90	20	4	Negatif
TETRİL	240,7	180,9	10	90	4	4	Negatif
TETRİL	240,7	106,9	10	90	12	4	Negatif
TETRİL	240,7	46,1	10	90	50	4	Negatif
TETRİL	240,7	42,1	10	90	48	4	Negatif
2,4,6-TNT	225,7	195,9	10	110	12	4	Negatif
2,4,6-TNT	225,7	46	10	110	50	4	Negatif
2,6-DNT	181,8	151,9	10	76	8	4	Negatif
2,6-DNT	181,8	46,1	10	76	36	4	Negatif
2,4-DNT	180,8	135	10	60	20	4	Negatif
2,4-DNT	180,8	46	10	60	36	4	Negatif
PETN	350,9	62	10	70	1	4	Negatif
PETN	350,9	46	10	70	36	4	Negatif
ETN	337	59	10	70	4	4	Negatif
ETN	337	46,1	10	70	28	4	Negatif

3.3.3. UHPLC Otomatik Numune Alma Birimi Parametreleri

Analiz parametrelerinin belirlenmesinde örnek enjeksiyon hacmi 10.00 μL olarak belirlenmiştir. UHPLC otomatik numune alma parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Hareketli faz akış hızı 0,5 mL/dk, kolon fırın sıcaklığı 35 °C olarak seçilmiştir (bu koşullarda basınç 130-150 bar civarındadır). Toplam analiz süresi 11 dk'dır.

Çizelge 3.3. UHPLC otomatik numune alma birimi parametreleri.

Numune Çekme Hızı	100,0 $\mu\text{L}/\text{dk}$.
Enjeksiyon Hızı	400,0 $\mu\text{L}/\text{dk}$.
Numune Çekme Sonrası Bekleme Süresi	1,2 s
İğne Yüksekliği	0.0 mm
Enjeksiyon Modu	Yıkama ve enjeksiyon
Örnek Enjeksiyon Hacmi	10,00 μL
Enjektör Yıkama Süresi	5 s

3.3.4. Hareketli Fazlar ve Bileşimleri

Hareketli faz A olarak 1,0 L saf su içerisinde 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür, hareketli faz B olarak 1,0 L metanol içerisinde 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür kullanılmıştır. Uygulanan hareketli faz programı (gradyent) Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Azot içeren patlayıcı madde türleri, farklı hareketli fazlar kullanılarak hem ESI hem de APCI iyonizasyon modları ile tespit edilebilmektedir. Literatürde dinitro-aromatik patlayıcıların hareketli fazda tampon çözelti kullanılmadan APCI iyonlaşması sonucu $[\text{M}]^-$ ve/veya $[\text{M}-\text{H}]^-$ formlarının güvenilir bir şekilde tespit edildiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte nitrat esterleri ve nitraminler gibi (gaz fazı asitliklerinin düşük olması nedeniyle zayıf deprotonasyon özelliklerinden dolayı) iyonlaşması zor olan patlayıcı bileşiklerin kararlı

türemiş iyonlarının oluşması için hareketli faz olarak, asetat, nitrat veya klorür gibi iyonları içeren tampon çözeltilerinin kullanılması gerektiği belirtilmektedir [25]. Çalışmada uygun hareketli fazı belirlemek için format, asetat ve klorür iyonlarını içeren hareketli fazlar kullanılarak alınan sonuçlar karşılaştırılmış ve analiz edilen türlerin birbirinden ayrılarak tayin edilmesini sağlayan koşul olarak hareketli fazda amonyum asetat ve amonyum klorür'ün uygun sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada hareketli fazlara amonyum asetat ve amonyum klorür eklenmesi tercih edilmiştir.

Çizelge 3.4. Hareketli faz parametreleri.

	Zaman	A	B	Akış	Basınç
1	1,00 dk	95,00 %	5,00 %	mL/dk	bar
2	9,00 dk	5,00 %	95,00 %	mL/dk	bar
3	12,00 dk	5,00 %	95,00 %	mL/dk	bar
4	12,10 dk	95,00 %	5,00 %	mL/dk	bar
5	14,00 dk	95,00 %	5,00 %	mL/dk	bar

3.4. Gerçek Numunelerin Analizi İçin Ön İşlemler

Tez çalışması kapsamında, saldırı amaçlı kullanılmış patlayıcı madde yüklü İHA olayına ait iki numune analiz edilmiştir. Bunlardan ilki Patlayıcı Madde İmha Timleri (PAMİT) tarafından emniyet tedbirlerinin alınmasının ardından İHA üzerindeki maddeden alınan numune, diğeri ise Jandarma Birlikleri tarafından kontrollü bir şekilde düşürülerek patlaması sonucu, patlama çukurundan PAMİT'ler tarafından alınan toprak numunesidir.

3.4.1. Patlamamış İHA üzerinden Alınan Numunenin Ekstraksiyonu

Patlayıcı madde yüklü İHA üzerinden alınarak laboratuvarımıza incelenmek üzere gönderilen patlayıcı madde olduğu değerlendirilen numune üzerinden 0,03187 g numune alınarak %60 su ve %40 asetonitril çözeltisi içerisinde 40-60 °C'ye ayarlı ultrasonik su banyosunda 15 dk bekletilerek çözülmüştür. Çözünen numune Agilent 0,45 µm PTFE

(politetrafloroetilen) filtreden geçirilerek 2 mL'lik cam viyale aktarilmıştır. LC-MS/MS ile yapılan analiz sonucunda numunede bulunan patlayıcı türleri belirlenmiştir.

3.4.2. Etkisiz Hale Getirilen İHA'nın Çevresindeki Toprakdan Alınan Numunenin Ekstraksiyonu

Patlayıcı madde yüklü İHA kontrollü bir şekilde düşürülerek etkisiz hale getirilmiş ve patlama çukurunun merkezinden alınarak laboratuvarımıza incelenmek üzere gönderilen yaklaşık 475 g toprak numunesi homojenizatörde 10 dk karıştırılmıştır. Karışımın tamamı 250 mL %60 su ve %40 asetonitril çözeltisi içerisinde 40-60 °C'ye ayarlı ultrasonik su banyosunda 15 dk bekletilerek patlayıcı maddelerin topraktan çözücü ortamına geçmesi sağlanmıştır. Çözücü fazına alınan numune Agilent 0,45 µm Nylon filtreden geçirilerek 2 mL'lik cam viyale aktarılmış ve LC-MS/MS ile analiz edilerek toprak numunesinde bulunan patlayıcı madde türleri belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında Çizelge 4.1’de verilen patlayıcı maddelerin bir arada analizi için yöntem geliştirilmiş olup, numunelerde bulunan TNT ve RDX’e ait sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.1. Analiz edilen patlayıcı maddelerin kısaltmaları, isimleri, CAS numaraları ve kimyasal yapıları.

Patlayıcı Maddelerin Kısaltması	Patlayıcı Maddelerin İsimleri	CAS Numarası	Molekül Formülü
HMTD	Hekzametilen triperoksit diamin	NA	$C_6H_{12}N_2O_6$
HMX	Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazokin	2691-41-0	$C_4H_8N_8O_8$
TNP(PA)	2,4,6-trinitrofenol	88-89-1	$C_6H_3N_3O_7$
RDX	Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin	121-82-4	$C_3H_6N_6O_6$
TNG	Trinitrogliserin	55-63-0	$C_3H_5N_3O_9$
TETRİL	Metil-2,4,6-trinitrofenilnitramin	479-45-8	$C_7H_5N_5O_8$
2,4,6-TNT	2,4,6-Trinitrotolüen	118-96-7	$C_7H_5N_3O_6$
2,6-DNT	2,6-Dinitrotolüen	606-20-2	$C_7H_6N_2O_4$
2,4-DNT	2,4-Dinitrotolüen	121-14-2	$C_7H_6N_2O_4$
PETN	Pentaeritritol tetranitrat	78-11-5	$C_5H_8N_4O_{12}$
ETN	Eritritol tetranitrat	7297-25-8	$C_4H_6N_4O_{12}$

Genel olarak azot içeren patlayıcılar, ESI veya APCI ile negatif iyon modu kullanılarak tespit edilir [25]. Bu nedenle çalışmada iyonizasyon yöntemi olarak APCI negatif modu kullanılmıştır. Her bileşik için iki karakteristik pik kullanılarak MRM modunda seçici saptama gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki patlayıcıları tespit etmek için alıkonma

zamanları ile birlikte kütle spektrumları değerlendirilmiştir. İyon kaynağı sıcaklığı, kaynak optimizasyonu için önemli bir parametredir ve kararsız olduğu bilinen TNT, nitrogliserin ve tetril 350 °C gibi oldukça düşük bir sıcaklık kullanılarak tespit edilebilir. Bu nedenle iyon kaynağı sıcaklığı 350 °C olarak seçilmiştir [25].

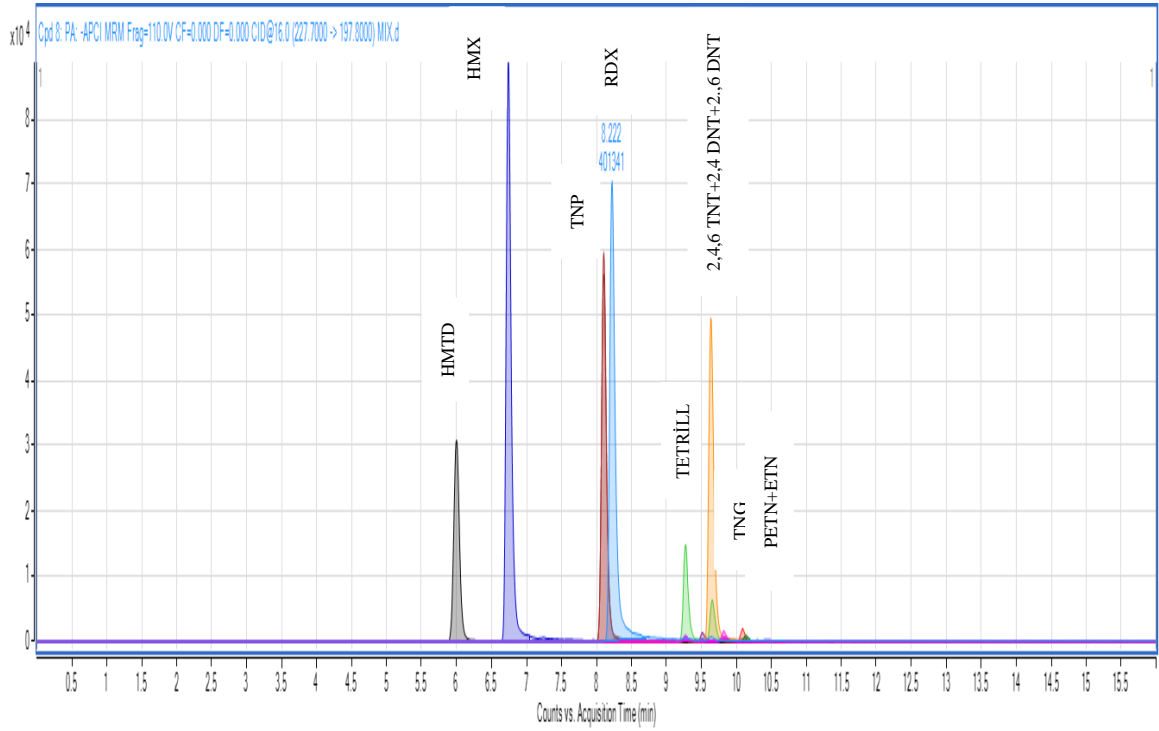
4.1. Kromatografik Ayırma ve Moleküler İyonların Belirlenmesi (LC-MS/MS)

Kromatografik ayırma işlemi ve moleküler iyon piklerinin belirlenmesi için öncelikle asetonitrilde hazırlanmış TNT ve RDX standart çözeltileri (100 ppm) C18 kolona enjekte edilerek her biri için alıkonma zamanı ve moleküler iyonları belirlenmiştir. Bu deneylerde kullanılan hareketli faz A ve B bileşenlerinin farklı oranlarında deneyler yapılmış ve ayırmanın sağlandığı hareketli faz bileşimi belirlenmiştir (A: 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür; B: metanolde çözülmüş 0,2 mM amonyum asetat ve 0,9 mM amonyum klorür). Ayrıca her bir maddelerin çakışma olmadan ve uygun alıkonma zamanlarında kolondan çıkması için gradiyent program ile ilgili farklı zaman dilimlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Belirlenen gradiyent programa ait bilgiler Bölüm 3, Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Geliştirilen yöntemin uygulanması sonucu LC-MS/MS ile analizi gerçekleştirilen 11 patlayıcı maddeye ait kromatogram Şekil 4.1'de görülmektedir. Analitlerin kromatografik kolonda ayrılması polaritelerine bağlıdır. Patlayıcı maddelerin polaritelerine bakılacak olursa HMX ve RDX, diğer patlayıcı türleri olan NB, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2,4-DNT ve 2,4,6-TNT'den daha polardır. Bu maddeler içinde polaritesi en düşük olan molekül ise PETN'dir. Dolayısıyla bu çalışmada C18 kolon kullanıldığından, RDX'in alıkonma zamanının TNT'ye göre daha küçük olması beklenen bir durumdur. Bu durum farklı dedektörlerin ve farklı hareketli fazların kullanıldığı çalışmalar (UV, negatif ESI/MS, negatif APCI/MS) ile uyum içindedir [45, 46, 47, 48].

Bu deneyler sonucunda RDX'in alıkonma zamanı 8,22 dk, TNT'nin alıkonma zamanı 9,73 dk olarak belirlenmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi patlayıcı maddelerin çoğu kromatografik olarak ayrılmıştır. Ancak 2,4-DNT ve 2,6-DNT gibi izomerik yapısı bulunan maddelerin nitro ve metil gruplarının konumundan kaynaklanan parçalanma ürünleri MRM geçişlerini kullanarak ayırt etmek mümkündür. Çalışılan patlayıcı maddelerin alıkonma

zamanları Çizelge 4.2’de verilmiştir ve Agilent Masshunter Quantitative for QQQ yazılımı kullanılarak türler ayırt edilebilmektedir.

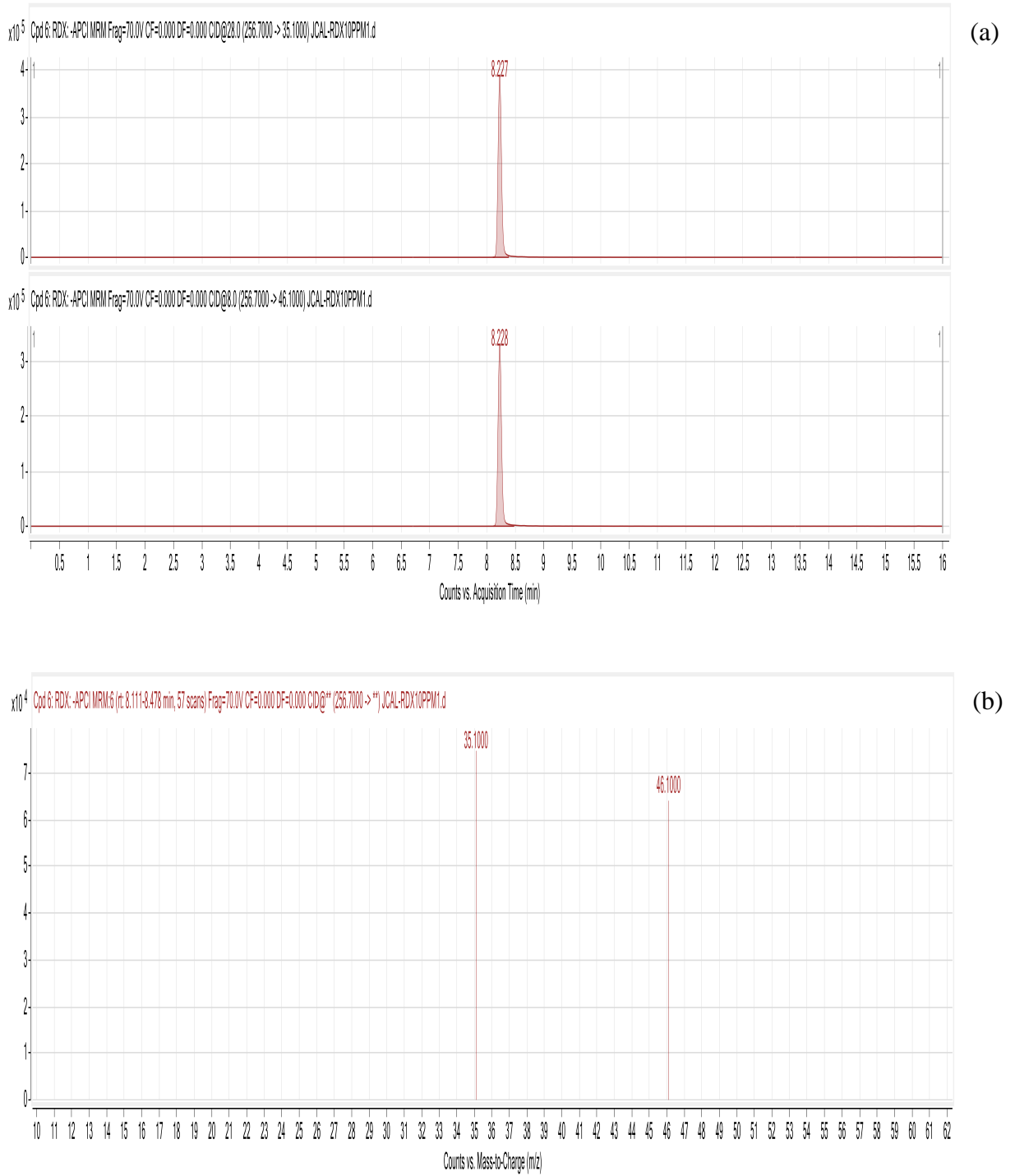


Şekil 4.1. Patlayıcı maddelerin ayrılmasını veren kromatogram.

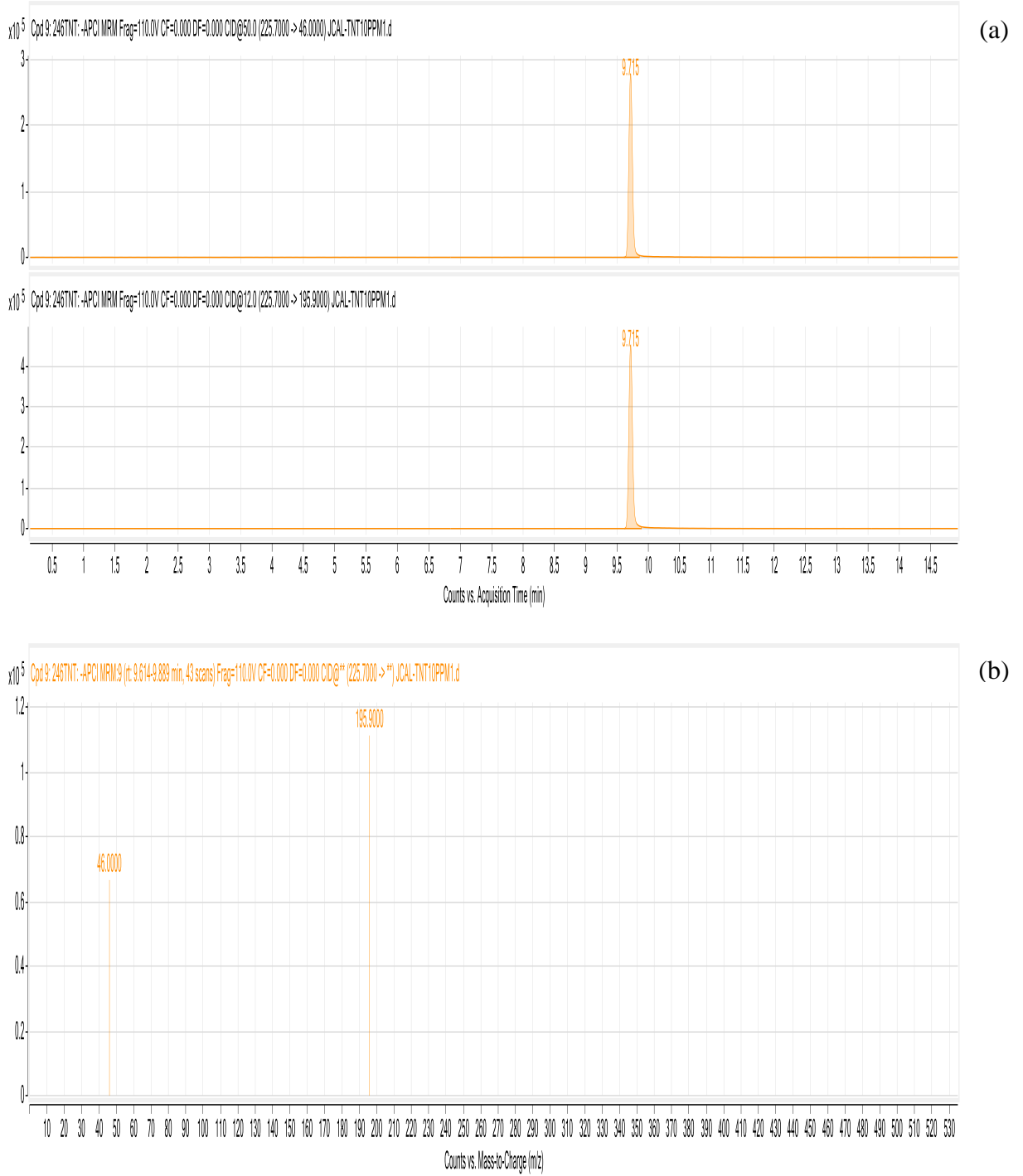
Çizelge 4.2. Patlayıcı maddelerin alıkonma zamanları.

Patlayıcı Madde	Alıkonma Zamanı(dk)
HMTD	5,99
HMX	6,74
TNP(PA)	8,1
RDX	8,23
TNG	9,51
TETRİL	9,65
2,4,6-TNT	9,72
2,6-DNT	9,81
2,4-DNT	9,87
PETN	10,08
ETN	10,13

RDX ve TNT'ye ait kromatogramlar ve kütle spektrumlarının detayları sırasıyla Şekil 4.2 ile Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.2. RDX'in kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).



Şekil 4.3. TNT'in kromatogramı (a) ve kütle spektrumu (b).

Kütle spektrumları incelendiğinde, RDX'in 257 m/z $[M+^{35}\text{Cl}]^-$ moleküler iyonundan (türemiş moleküler iyon), 46 m/z geçişine karşılık gelen pik gözlenmektedir. Bu RDX molekülünden NO_2 (nitrik dioksit)'in kopması sonucu oluşan ürüne karşılık gelmektedir. Literatürde NO_2 ve tetrahydro-3,5-dinitro-1,3,5-triazin (176 m/z, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_4$) oluşturmak üzere RDX'deki N-N bağının radikalik (homolitik) bölünmesi sonucu oluştuğu

belirtilmektedir. Bu konuda yapılan teorik hesaplamalar RDX'teki N-NO₂ ve C-H bağlarının beklenenden daha zayıf olduğu, bu nedenle ayrışmanın N-N bağı bölünmesiyle başlamasının ve H atomu transferi ile gerçekleşmesinin kolay olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak RDX'in gaz fazı ayrışmasında N-NO₂ bağının kopmasının baskın mekanizma olduğu belirtilmiştir. Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise 46 m/z fragmanının 222 m/z öncü iyonundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Ayrıca önemli bir gözlem olarak pek çok çalışmada kromatografik ayırma için en iyi duyarlılığı veren 221 m/z öncü iyonu kadar, 46 m/z değerinin de dikkate alındığı bildirilmektedir [49, 50]. RDX için gözlenen diğer pik ise 35 m/z değerinde gözlenen ve ³⁵Cl⁻ iyonuna karşılık gelmektedir.

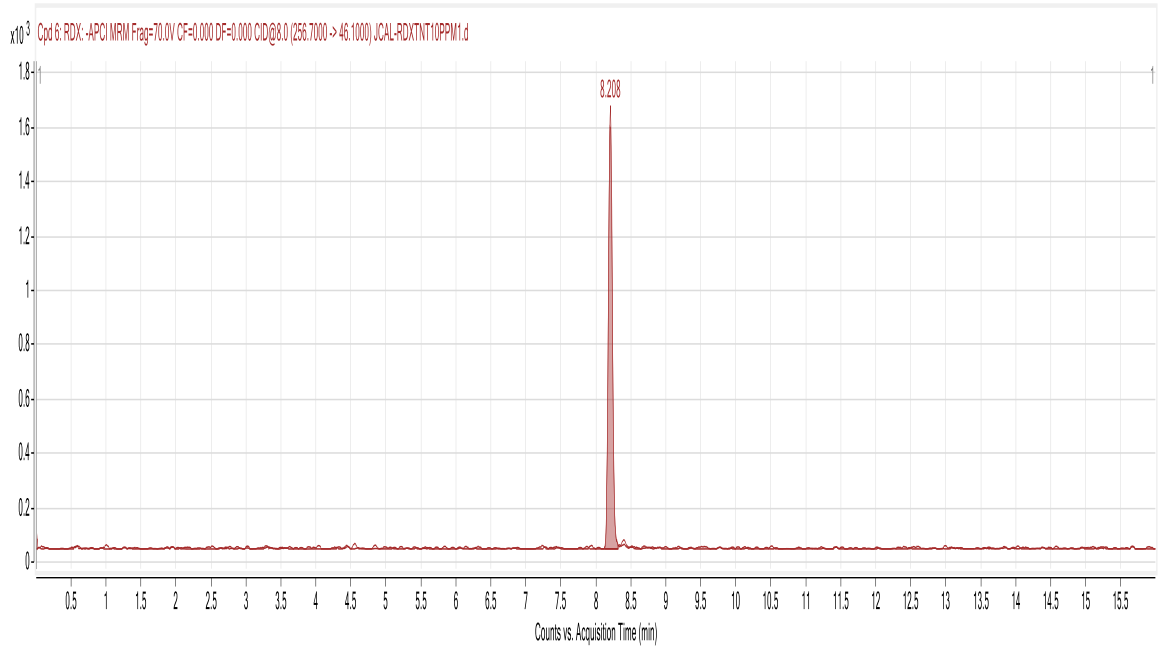
TNT için molekülden NO (30 m/z) grubunun ayrılması sonucunda ikincil iyon piki [M-NO]⁻ 196 m/z veya [M-H-NO]⁻ 195 m/z değerinde pikler en önemli piklerdir. 195 ve 196 m/z değerindeki iyon piki TNT'den 16 (-O), 17 (-OH), 30 (-NO) veya 31 (-NO-H) m/z değerine sahip çoklu iyon kayıplarından da kaynaklanmaktadır. 46 m/z değerinde gözlenen pik ise NO₂ (nitrik dioksit) molekülüne aittir [44, 51].

4.2. RDX ve TNT için Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

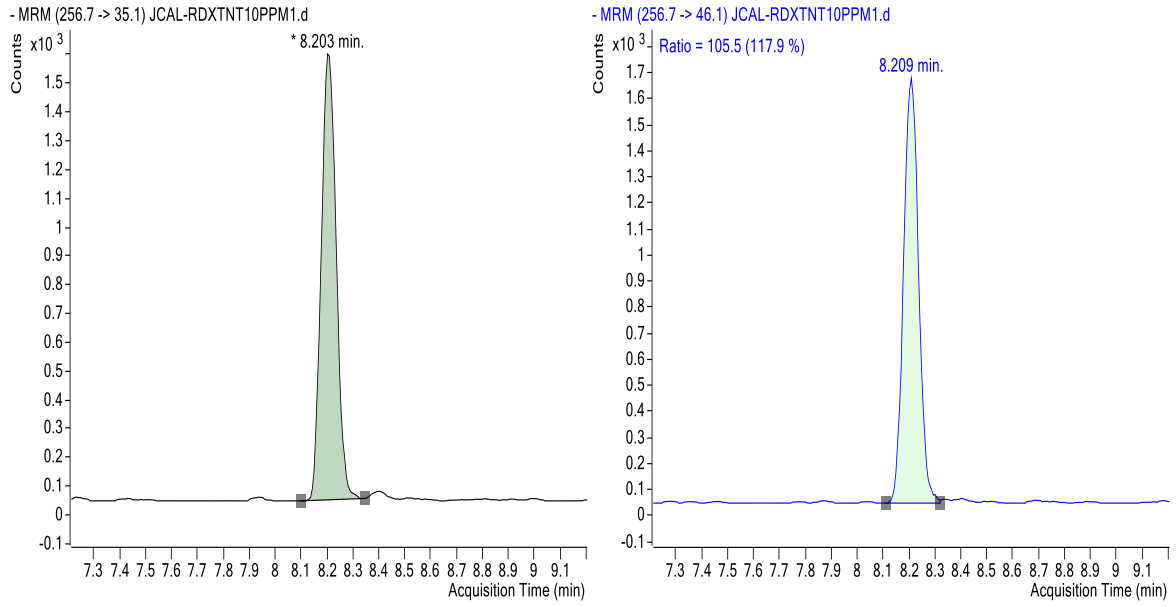
LC-MS/MS sistemi her ne kadar ppb düzeyinde analiz etme imkanı verse de yapılan bu çalışmada İHA üzerinden ve patlama çukurundan alınan numune derişiminin yüksek olması beklendiğinden ppb yerine ppm düzeyinde kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve numuneler analiz edilmiştir.

RDX ve TNT tayini için kalibrasyon eğrisini oluşturmak üzere her birinin 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm standart çözeltileri enjekte edilerek RDX için m/z 35,1 ve 46,1, TNT için m/z 195,9 ve 46 değerlerindeki pik alanları değerlendirilmiştir.

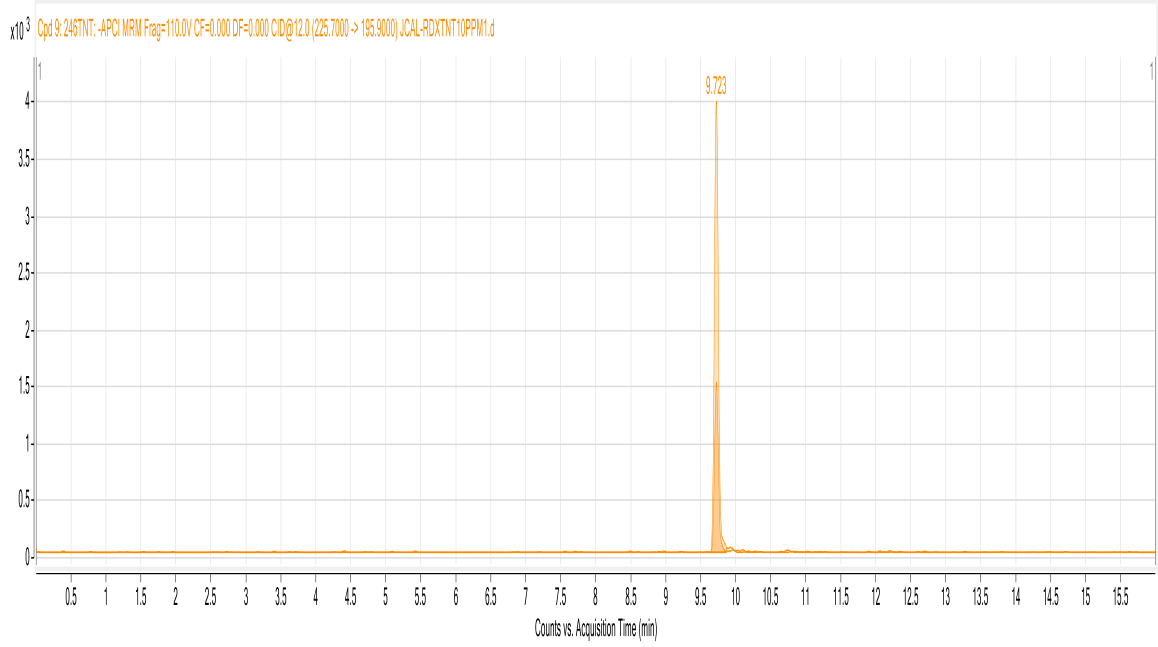
10 ppm RDX ve TNT'ye ait kromatogramlar ile m/z değerlerine karşılık gelen pik alanları sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Çalışılan diğer tüm derişimlere ait kromatogramlar ve pik alanları ise Ek-2'de verilmiştir.



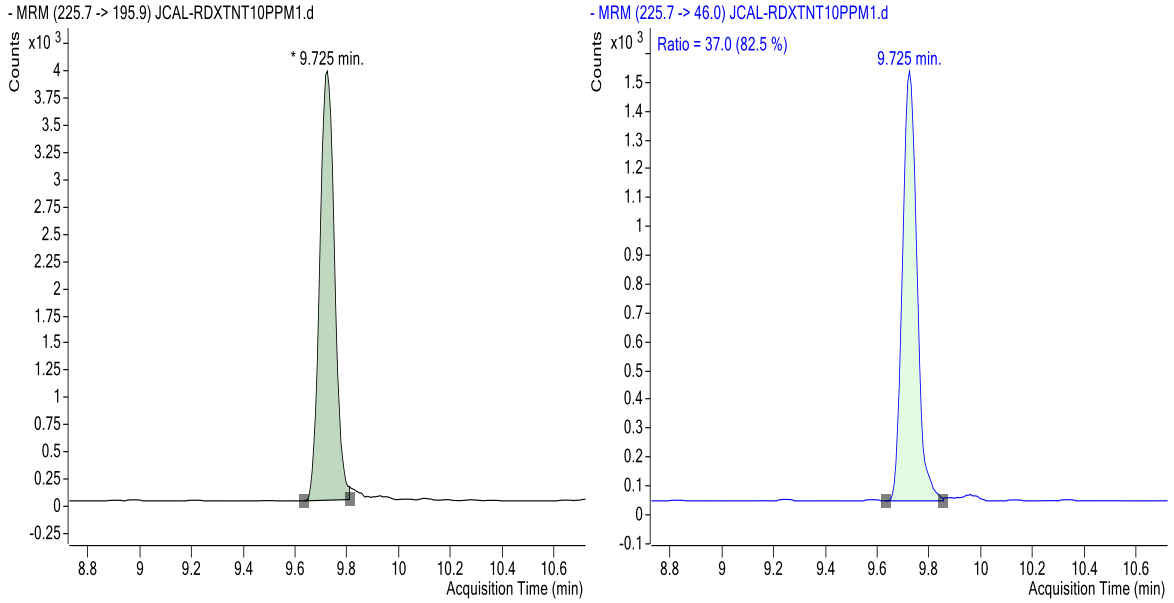
Şekil 4.4. 10 ppm RDX standart çözeltisinin kromatogramı.



Şekil 4.5. 10 ppm RDX standart çözeltisinin kütle geçişlerine ait pikleri.

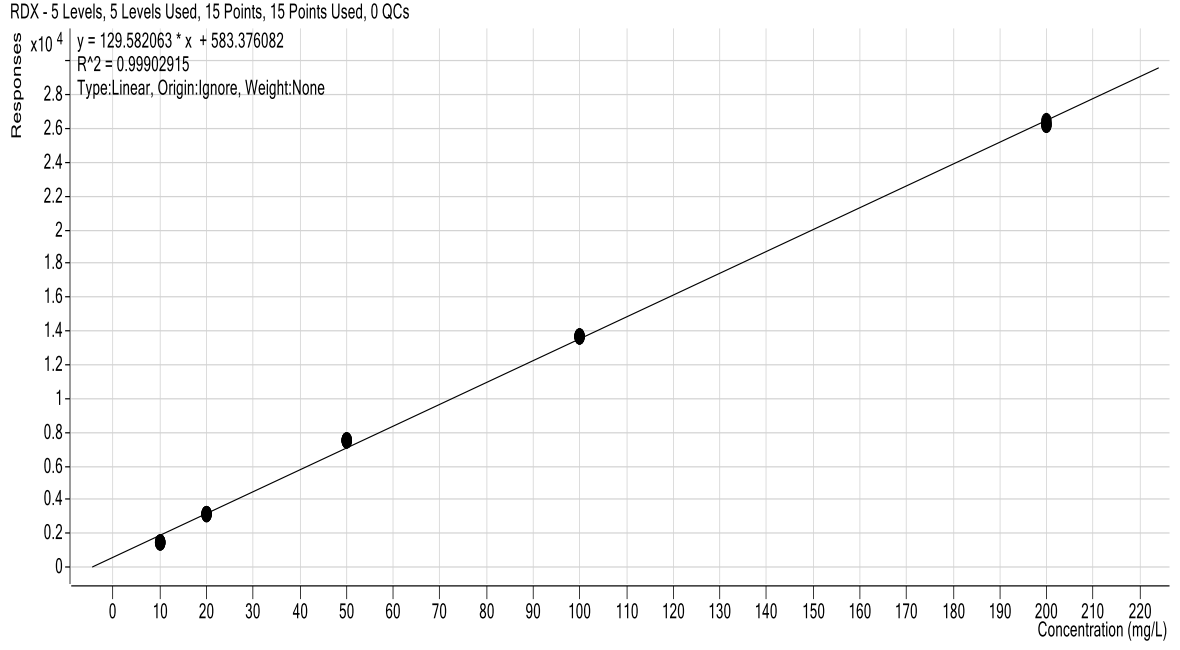


Şekil 4.6. 10 ppm TNT standart çözeltisinin kromatogramı.

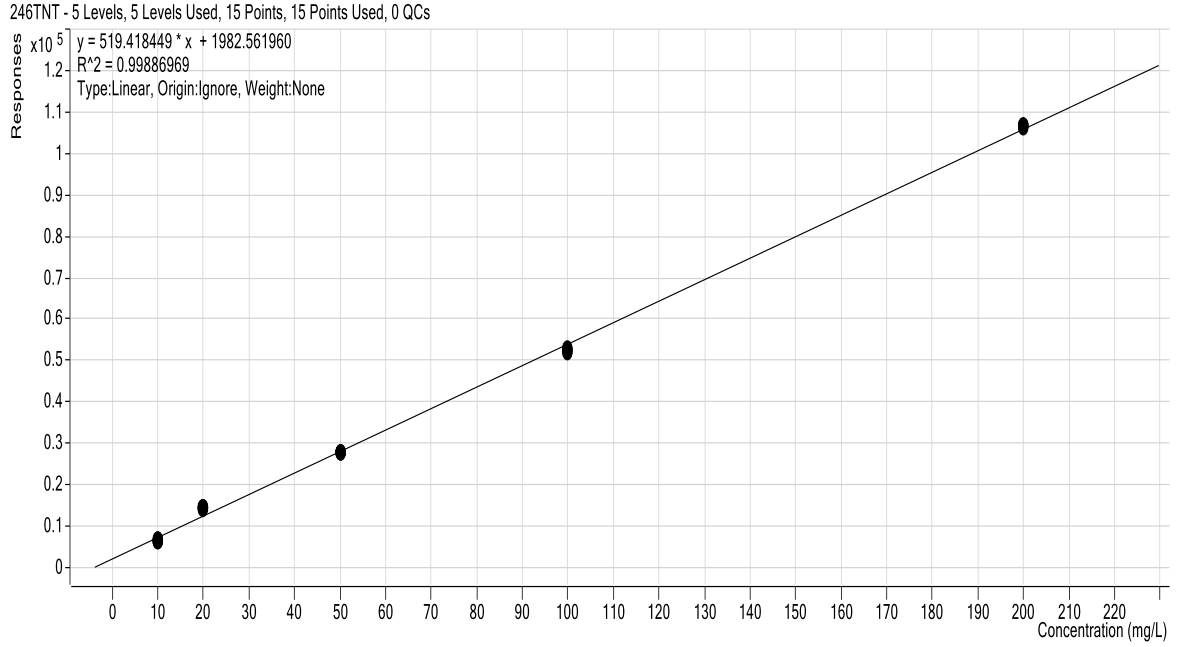


Şekil 4.7. 10 ppm TNT standart çözeltisinin kütle geçişlerine ait pikleri.

RDX ve TNT için 10 ppm ile 200 ppm derişim aralığında standart çözeltileri ile elde edilen kromatogramlardan, pik alanlarına karşılık derişim grafiklerini veren kalibrasyon eğrileri RDX için Şekil 4.8 ve TNT için ise Şekil 4.9’da görülmektedir. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak üzere üç tekrarlı analiz sonucu elde edilen ortalama pik alanları ve standart sapma değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.8. RDX'e ait kalibrasyon eğrisi.



Şekil 4.9. TNT'ye ait kalibrasyon eğrisi.

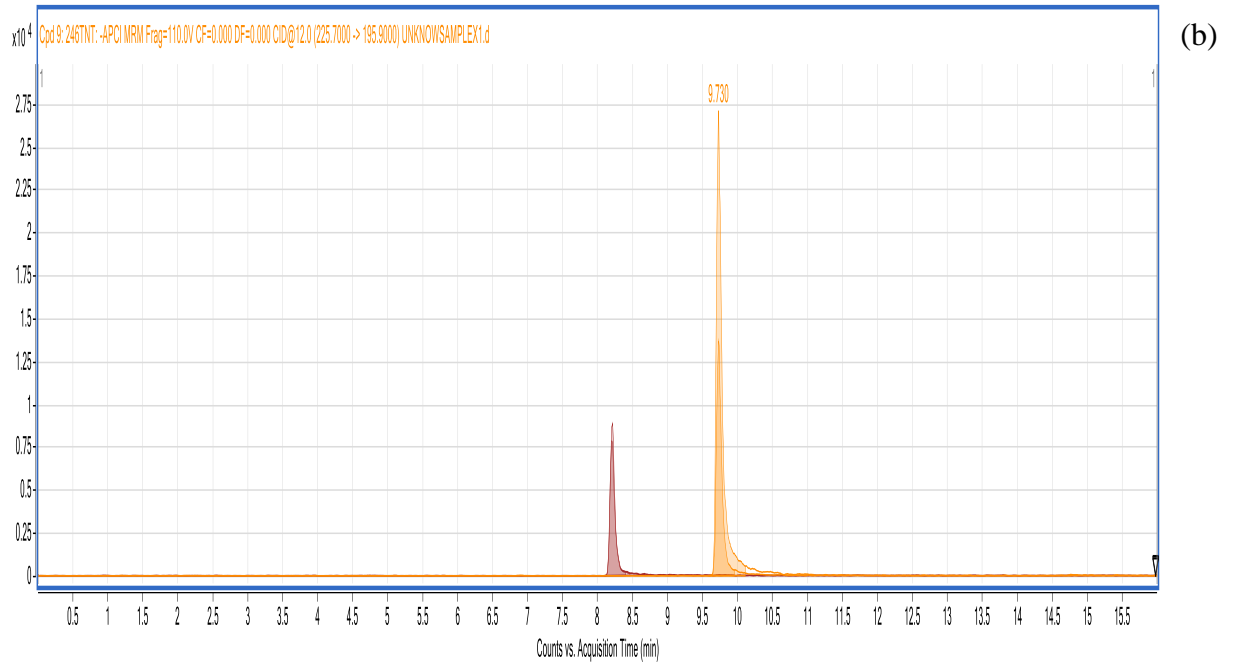
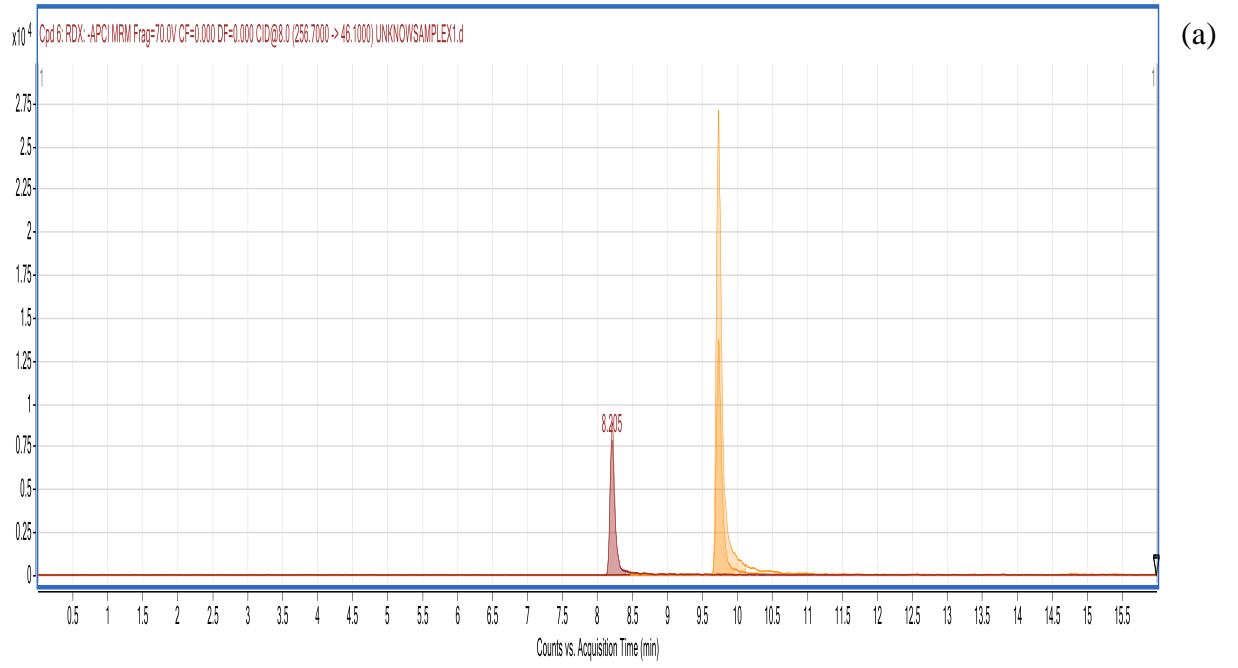
Çizelge 4.3. RDX ve TNT Kalibrasyonuna ait veriler (N=3).

RDX		TNT	
Derişim (ppm)	Ortalama Pik Alanı	Derişim (ppm)	Ortalama Pik Alanı
10	1500,7 ± 6,5	10	6537,67 ± 14
20	3144,0 ± 31	20	13963,3 ± 183
50	7493,3 ± 11	50	27706,0 ± 197
100	13695 ± 32	100	52370,3 ± 155
200	26339 ± 137	200	106555 ± 108

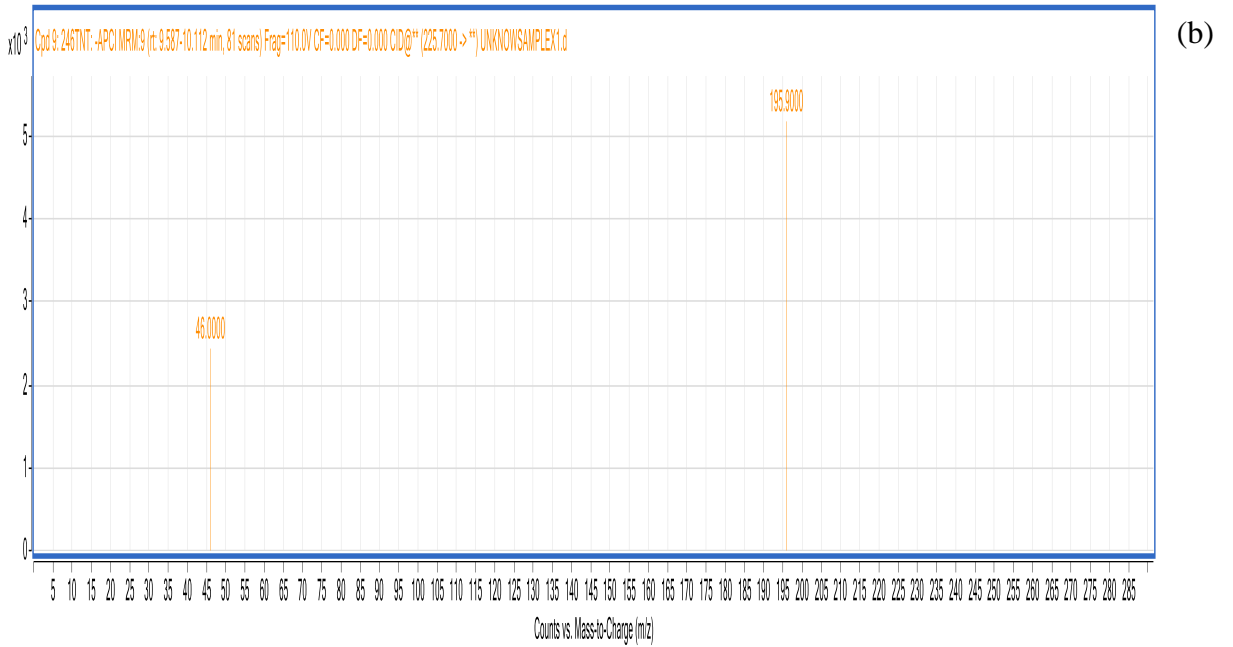
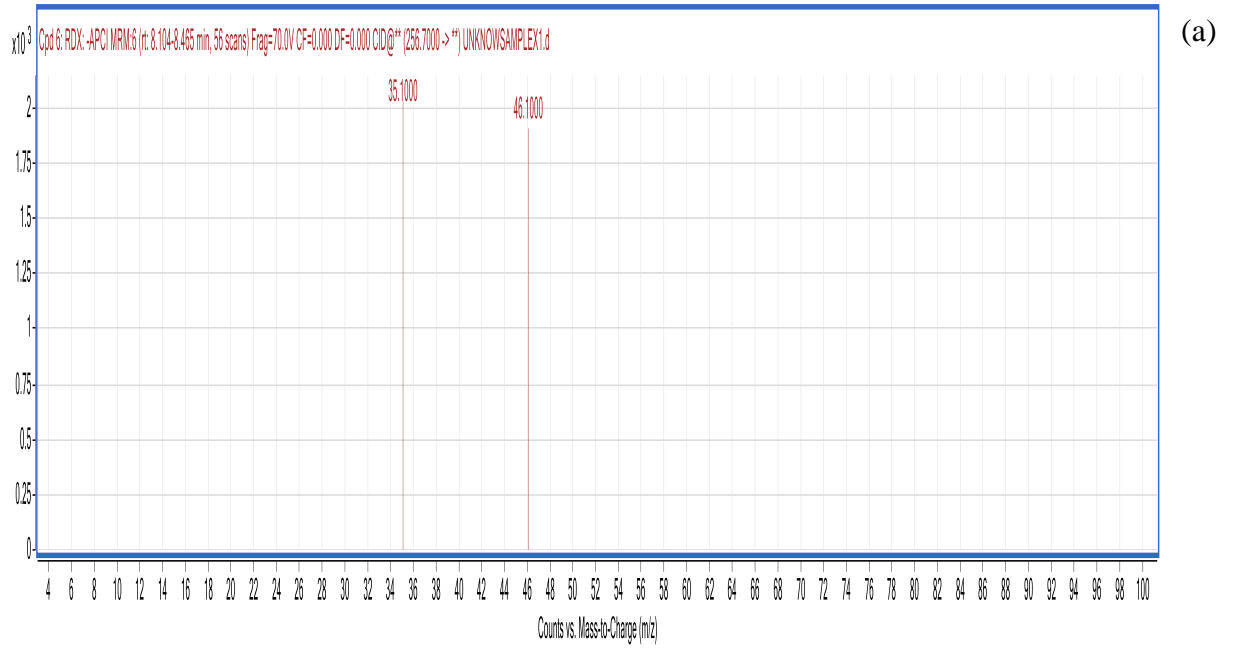
4.3. İHA üzerinden Alınan Numunenin Analiz Sonuçları

İHA üzerinden alınan numuneye uygulanan ekstraksiyon işleminin ardından LC-MS/MS analizi sonucunda elde edilen kromatogram incelendiğinde, alıkonma zamanı 8,2 dk ve 9,73 dk olmak üzere iki pik görülmektedir. Bu pikler RDX ve TNT varlığını göstermektedir. RDX ve TNT'ye ait alıkonma zamanlarını veren kromatogram Şekil 4.10 (a) ve (b)'de verilmiştir. Her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişleri ise Şekil 4.11(a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.11(a) ve (b)'de görüldüğü gibi RDX'e ait iyon geçişleri negatif MRM modunda 35,1 m/z ve 46,1 m/z olarak, TNT'ye ait iyon geçişleri negatif MRM modunda 195,9 m/z ve 46,0 m/z olarak tespit edilmiştir.

İHA üzerinden alınan numunenin ekstraksiyon çözeltisinde 57 ± 3 ppm RDX ve 48 ± 5 ppm TNT bulunduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda numune %45 RDX ve %38 TNT içermektedir.



Şekil 4.10. İHA üzerinden alınan numuneye ait kromatogramlar, (a) RDX ve (b) TNT.

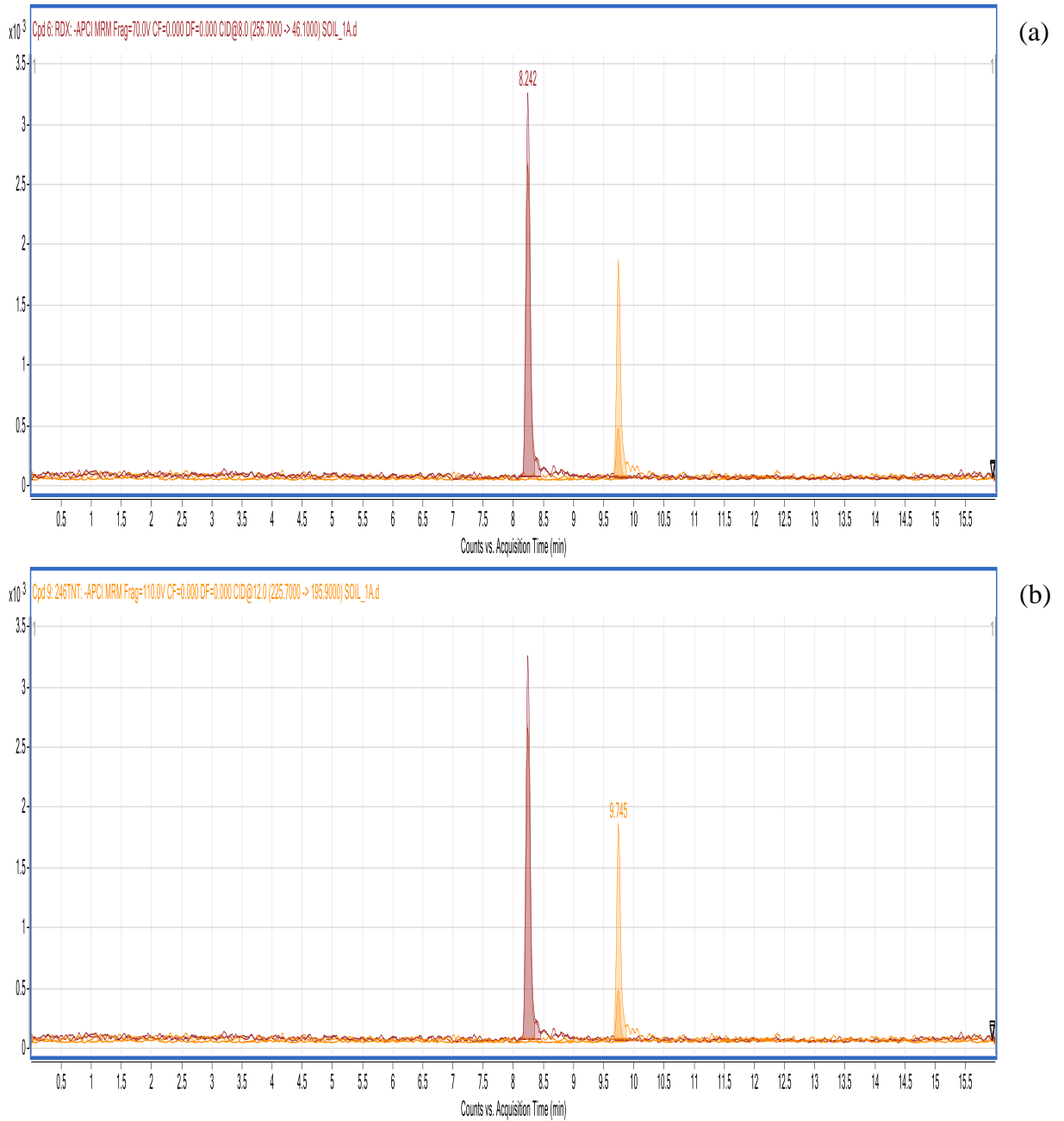


Şekil 4.11. Her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişlerine ait pikler, RDX (a) ve TNT(b).

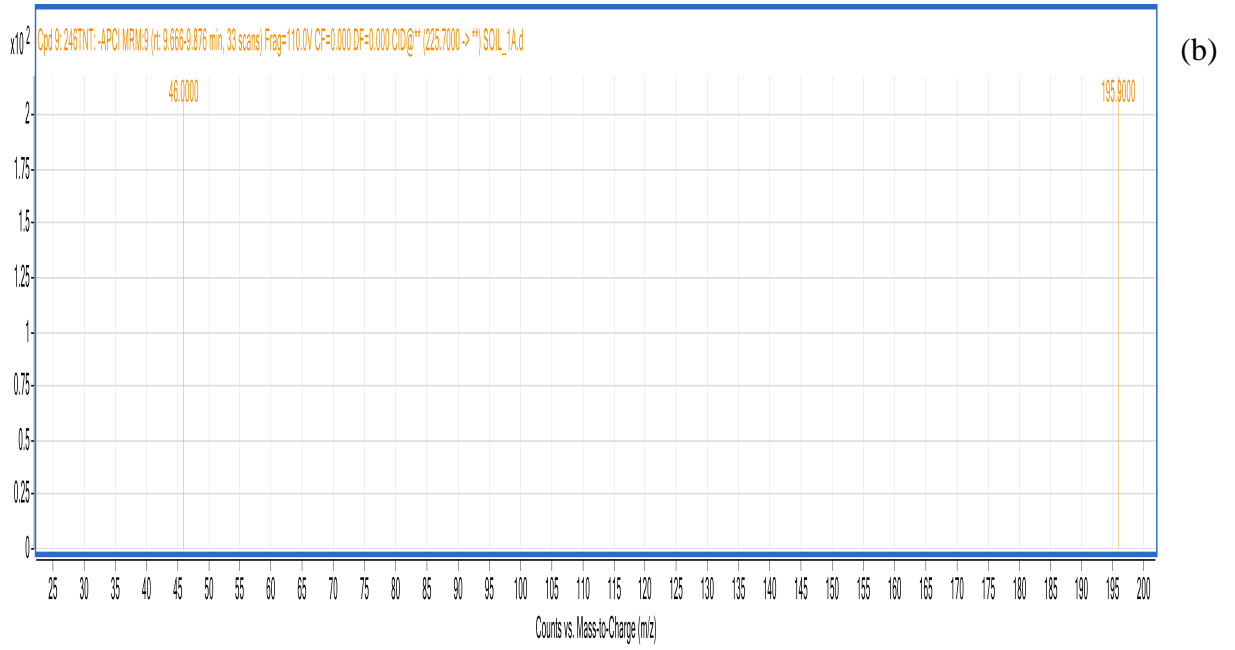
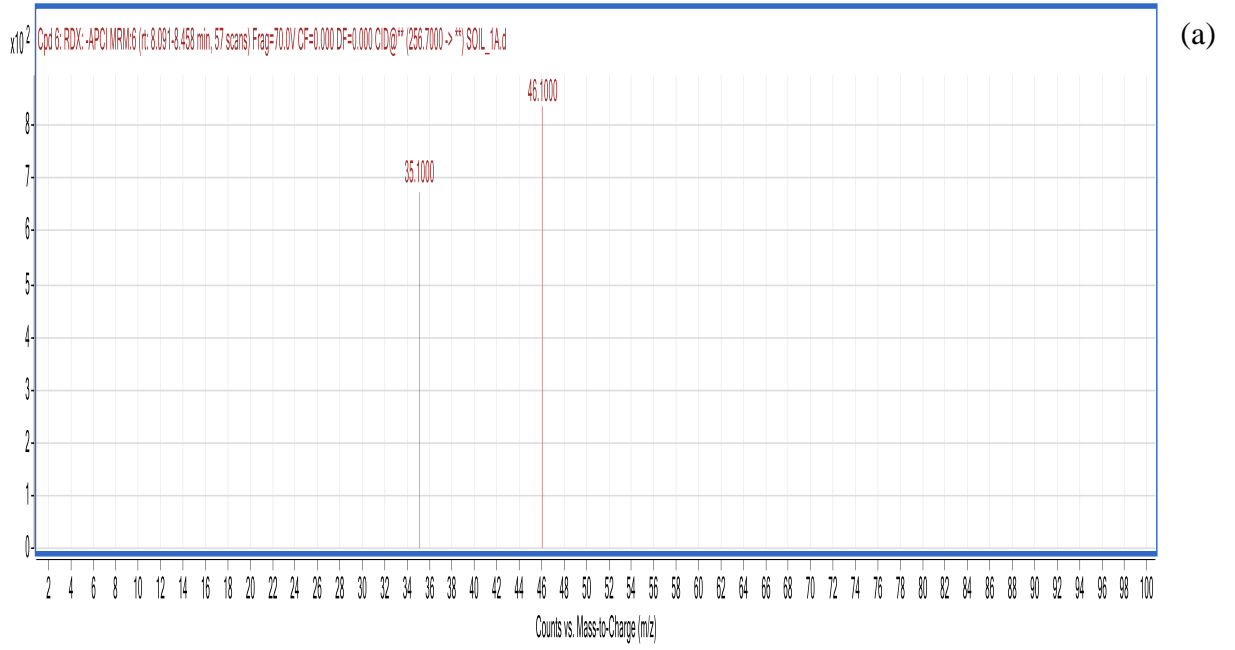
4.4. İHA Patlama Çukurundan Alınan Toprak Numunesinin Analiz Sonuçları

Toprak numunesine uygulanan ekstraksiyon işleminin ardından LC-MS/MS analizi sonucunda elde edilen kromatogramlar incelendiğinde, alıkonma zamanı 8,24 dk ve 9,74 dk olmak üzere iki pik görülmektedir. Bu pikler RDX ve TNT varlığını göstermektedir. Bu

numunenin analizi sonucu RDX ve TNT'ye ait kromatogramlar Şekil 4.12 (a) ve (b)'de, her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişleri ise Şekil 4.13(a) ve (b)'de verilmiştir. RDX ve TNT iyon geçişleri sırasıyla 35,1 m/z ile 46,1 m/z ve 195,9 m/z ile 46,0 m/z değerlerindedir. Toprak numunesine uygulanan ekstraksiyon işleminin ardından yapılan analiz sonucundan ortamda 21 ppm RDX (%0,001) ve 10 ppm'in altında TNT olduğu belirlenmiştir. Patlama sonrası patlayıcıların çok büyük bir kısmı moleküler halde bulunamayacağından toprak analizi sonucunda patlayıcı yüklü İHA üzerindeki maddede RDX ve TNT karışımının bulunduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 4.12. Toprak numunesine ait kromatogramlar, (a) RDX ve (b) TNT.



Şekil 4.13. Her bir türün alıkonma zamanındaki kütle geçişlerine ait pikler, (a) RDX ve (b) TNT.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında 11 farklı patlayıcının LC-MS/MS ile analizini gerçekleştirmek üzere yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Her bir patlayıcı maddenin analitik kolonda alıkonma zamanları ve kütle spektrumları değerlendirilmiştir.

Geliştirilen yöntemde, C18 kolon kullanılmış ve RDX için alıkonma zamanı 8,2 dk, TNT için ise 9,7 dk olarak belirlenmiştir. Negatif MRM modunda kütle geçişleri RDX için 256,7->35,1 m/z ve 256,7->46,1 m/z, TNT için 225,7->195,9 m/z ve 225,7->46,0 m/z olarak tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında iki farklı İHA olayından elde edilen numuneler analiz edilmiş olup, biri İHA üzerinden diğeri patlama çukurundan alınan toprak örneklerinde patlayıcı madde içeriği geliştirilen yöntemle analiz edilmiştir. Tez kapsamında sadece RDX ve TNT'ye ait sonuçlar verilmiştir.

Yapılan bu çalışma ile terör örgütleri tarafından gerçekleştirilen İHA olayları özelinde patlayıcı madde olaylarının (patlama öncesi veya sonrası) adli bilimler açısından kimyasal analizine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiş ve analiz sürelerinin kısalması öngörülmüştür. Öte yandan dünya genelinde patlayıcı maddelerin terörist faaliyetlerden kişisel merak kadar kullanımının giderek yaygınlaşması ve ortaya çıkan zarar ve yıkımın tahmin edilemeyecek kadar yüksek olması nedeniyle patlayıcı madde olaylarına ilişkin araştırma ve karşı tedbir çalışmalarına duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Terör örgütlerinin saldırılarında sıklıkla kullanmış olduğu patlayıcı maddelerden TNT ve RDX içerikli bileşikler İHA saldırılarında da yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür.

Patlama öncesi İHA EYP senaryosunda ana dolgu malzemesi olarak mühimmat kullanılması halinde kimyasal analizden ziyade fiziki inceleme tercih edilmektedir. Bunun sebebi mühimmatların belirli şartlar altında fabrikasyon olarak üretilmesidir. Dolayısıyla kimyasal analize gerek kalmaksızın fiziki incelemeler ile mühimmatın tanımı ve literatür taraması yapılarak patlayıcı maddeyi tanımlamak mümkündür. Mühimmat kullanılan patlama sonrası İHA EYP olaylarında, mühimmatların kalan parçalarının fiziksel incelemesine ek olarak toplanan numunelerin üzerinde yapılan kimyasal analiz ile bilirkişi incelemesi

tamamlanmaktadır. Ancak İHA'ların kullanıldığı patlama öncesi ve özellikle patlama sonrası olaylarda, fabrikasyon olarak üretilen mühimmatlar haricinde patlayıcı madde kullanılmışsa, hukuki olarak suçun tanımlanması için kimyasal analiz olmazsa olmaz bir gereksinimdir.

Patlama sonrası olay yerinden elde edilen bulgular üzerinde eser miktardaki patlayıcıların analizi için yüksek hassasiyet gerektiren kromatografik cihazlar ile patlayıcı maddelerin analizi konusunda bilgi ve tecrübeye sahip uzmanlık gerekmektedir. Mevcut çalışmada kullanılan LC-MS/MS cihazı ve deney yönteminin patlayıcı madde yüklü İHA saldırılarında kullanılan patlayıcıların nitel analizinde gelişmiş bir yöntem ortaya koyduğu için kriminal laboratuvarlar açısından hayati öneme sahiptir.

Bu kapsamda LC-MS/MS tekniği özellikle organik patlayıcı maddelerin analizinde seçicilik, güvenilirlik, hızlı, hassas ve doğruluk gibi üstün yanlarından dolayı kriminal laboratuvarlarda tercih edilen yöntemlerin başında gelmektedir.

Yapılan çalışmalar ve analizler neticesinde terör örgütleri tarafından İHA saldırılarında amonyum nitrat karışımli patlayıcı maddeler yerine yıkıcılığı, kırıcılığı ve etkisi daha fazla olan askeri patlayıcılara, bunlardan da RDX ve TNT içerikli patlayıcı madde karışımlarına yönelimi artmıştır. İHA'ların yük taşıma kapasitelerinin az olması nedeniyle ve uçuş yeteneklerinin korunması amaçlandığından İHA EYP'lerde RDX ve TNT içerikli plastik patlayıcılar ile mühimmatların kullanımı tercih edildiği görülmüştür.

Sınırlarımızda ve birçok değişik coğrafyada devam eden savaş ve çatışmalarda İHA EYP kullanımının artarak devam ettiği, yalnızca ülkemiz için değil birçok ülke açısından ulusal güvenliği tehdit eden bu tip İHA EYP saldırılarının artarak devam edeceği öngörülmektedir. Bununla birlikte gelişen teknoloji ve hali hazırdaki teknolojilerin etkin kullanımının suçun hızlıca ortaya konularak suçluların cezalandırılması ile ülkemizde asayişin ve huzurun sağlanmasının en önemli unsurudur. Suç ve suçlularla mücadelenin “akıl akılla mücadelesi” olduğu hatırdan çıkartılmamalıdır. Hâlihazırda kullanımda olan ve dünyaca kabul görmüş teknolojilerin etkili kullanım yöntemleri ile yeni metotlar geliştirilmesinin ulusal ve uluslararası alanda itibarımızı arttıracakları değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] S. Balkan, Devlet Dışı Silahlı Aktörler ve Terör Örgütlerinin Yeni Aracı: İHA, SETA Yayınları, İstanbul, **2019**.
- [2] A. K. Cronin, Power to the People How Open Technological Innovation Is Arming Tomorrow's Terrorists, Oxford University Press, New York, Chapter 8, **2020**.
- [3] Anonim, Consumer Drone Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Multi-Rotor, Nano, Others), By Application (Prosumer, Toy/Hobbyist, Photogrammetry), By Region, And Segment Forecasts, 2023 – 2030, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/consumer-drone-market#>, (Erişim tarihi: **7 Mayıs 2023**).
- [4] R. Meyer, J. Kohler and A. Homburg, Explosives, 7th Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [5] M. Marshall and J. C. Oxley (Eds.), Aspects of Explosives Detection, 1st Edition, Elsevier Science, Oxford, **2009**.
- [6] J. P. Agrawal and R. D. Hodgson, Organic Chemistry of Explosives, 7th Edition, Wiley, Chichester, **2007**.
- [7] Denizlerde ve Yurt Yüzeyinde Görülen Patlayıcı Madde ve Şüpheli Cisimlere Uygulanacak Esaslara İlişkin Kanun, Resmî Gazete 23977 (27 Şubat 2000), Kanun No. 4536.
- [8] F. Zapata and C. G. Ruiz, Chemical Classification of Explosives, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 51:7, 656-673, **2020**.
- [9] J. Akhavan, The Chemistry of Explosives, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry Publishing, London, **2011**.
- [10] Anonim, Perhydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine 1,3,5-Triaza-1,3,5-trinitrocyclohexane RDX (Royal Demolition Explosive) https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=1641, (Erişim tarihi: **16 Mayıs 2023**).
- [11] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 8376, 2,4,6-Trinitrotoluene, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4_6-Trinitrotoluene, (Erişim tarihi: **17 Mayıs 2023**).
- [12] Global Terrorism Database, https://www.start.umd.edu/gtd/search/Results.aspx?charttype=pie&chart=attack&casualties_type=b&casualties_max=&start_year=1970&start_month=1&start_day=1&end_year=2020&end_month=12&end_day=31&dtp2=all, (Erişim tarihi: **24 Mayıs 2023**).
- [13] K. E. Nguyen, An Introduction to Instrumentation Used in Fire Debris and Explosive Analysis. K. E. Nguyen and K. Hutches (Eds.), Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives, Springer, Cham, 1-43, **2019**.

- [14] E. Prichard and V. Barwick, *Quality Assurance in Analytical Chemistry*, D. J. Ando(Eds.), *Analytical Techniques in the Sciences (AnTs)*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [15] S. M. Ünsal, E. Erkan, *Development and Validation of A New RP-HPLC Method for Organic Explosive Compounds*, *Turkish Journal of Chemistry*: Vol. 46: No. 3, Article 26, **2022**.
- [16] S. W. Lewis, *Chromatography: Basic Principles*. *Encyclopedia of Forensic Science*, 3rd Edition, M. M. Houck (Eds.), Vol.1, Elsevier, Amsterdam, 558-565, **2022**.
- [17] J.M. Miller, *Chromatography: Concepts & Contrasts*, 2nd Edition, John Wiley & Sons New Jersey, **2005**.
- [18] G. W. Dicoski, R. A. Shellie and P. R. Haddad, *Forensic Identification of Inorganic Explosives by Ion Chromatography*, Vol.39:4, Taylor & Francis, 639-657, **2006**.
- [19] S. Abramovich-Bar, Y. Bamberger, M. Ravreby and S. Levy, *Applications of Ion Chromatography for Determination and Identification of Chlorate, Nitrite and Nitrate in Explosives and Explosive Residues*, J. Yinon (Eds.) *Advances in Analysis and Detection of Explosives*, Springer Dordrecht, 41-54, **1993**.
- [20] H. M. McNair, J. M. Miller and N. H. Snow, *Basic Gas Chromatography*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc, New York, **2019**.
- [21] E. O. Ortega, H. Hosseinian, I. B. A. Meza, M. J. R. López, A. R. Vera and S. Hosseini, *Material Characterization Techniques and Applications*, J. Atai (Eds.), *Progress in Optical Science and Photonics*, Springer, Singapore, Vol.19, **2022**.
- [22] P. D. Coning and J. Swinley, *The Gas Chromatograph, A Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography*, Elsevier, Chapter 3, 77-98, **2019**.
- [23] M.W. Dong, *The Essence of Modern HPLC: Advantages, Limitations, Fundamentals, and Opportunities*, *LCGC North America* 31(6), 472-479, **2013**.
- [24] K. Badjagbo, S. Sauve, *High-Throughput Trace Analysis of Explosives in Water by Laser Diode Thermal Desorption/Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Tandem Mass Spectrometry*, *Analytical Chemistry* 84(13): 5731-5736, **2012**.
- [25] X. Xu, M. Koeberg, C.J. Kuijpers, E. Kok, *Development And Validation Of Highly Selective Screening And Confirmatory Methods For The Qualitative Forensic Analysis Of Organic Explosive Compounds With High Performance Liquid Chromatography Coupled With (Photodiode Array And) Ltq Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometric Detections (HPLC-(PDA)-LTQOrbitrap)*, *Science and Justice*, Elsevier Ireland, Vol.54:3-21, **2014**.
- [26] M.L. Lopez and C. G. Ruiz, *Infrared and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Identification of Explosives*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol.54:36-44, **2014**.
- [27] N. He, Y. Ni, J. Teng, H. Li, L. Yao and P. Zhao, *Identification of Inorganic Oxidizing Salts in Homemade Explosives Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol.221, **2019**.
- [28] UN Mine Action Service *Improvised Explosive Device Lexicon*.

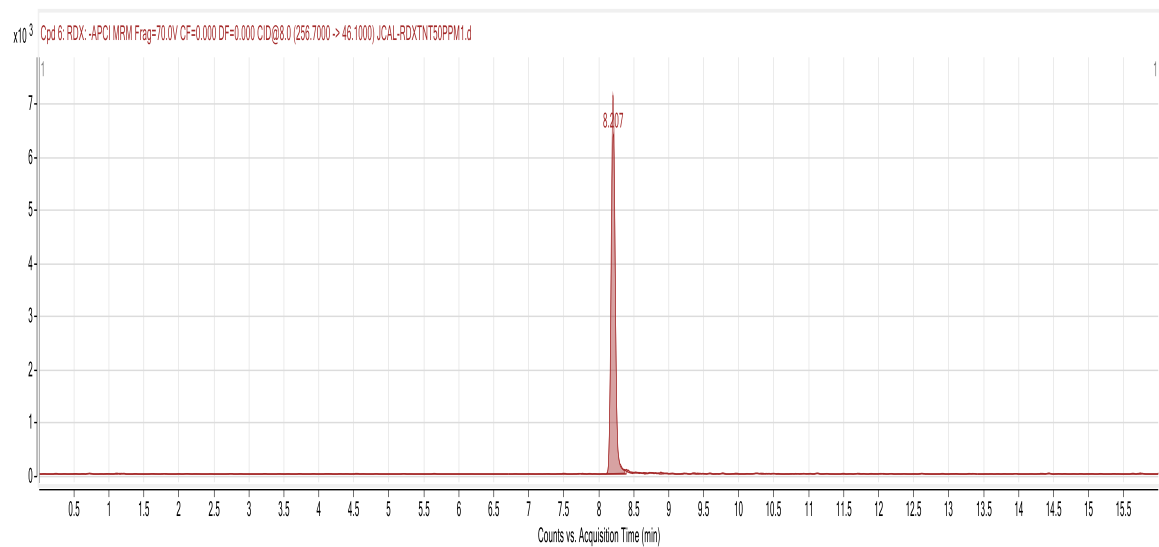
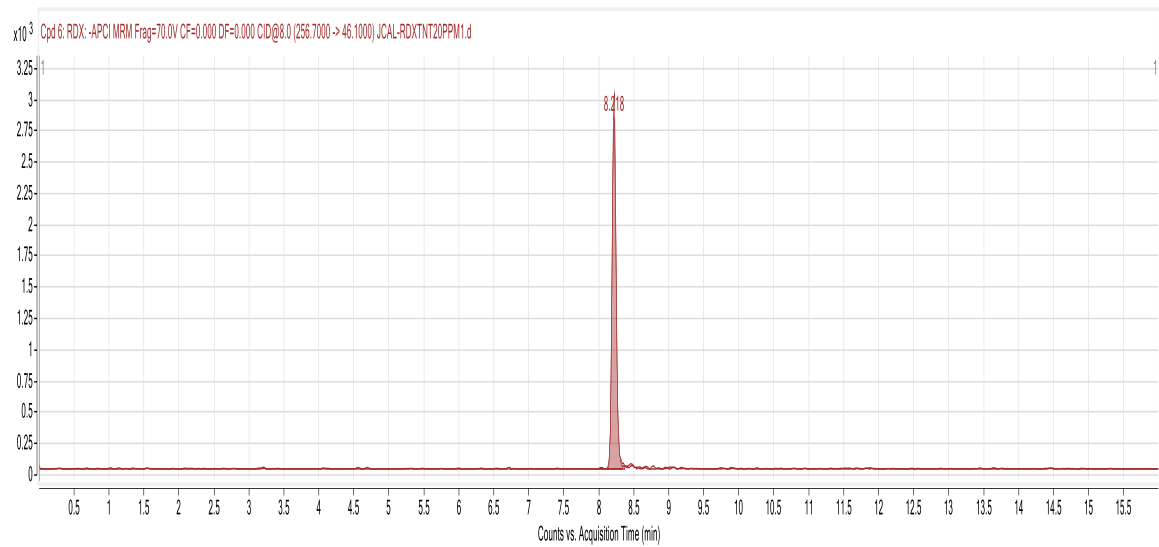
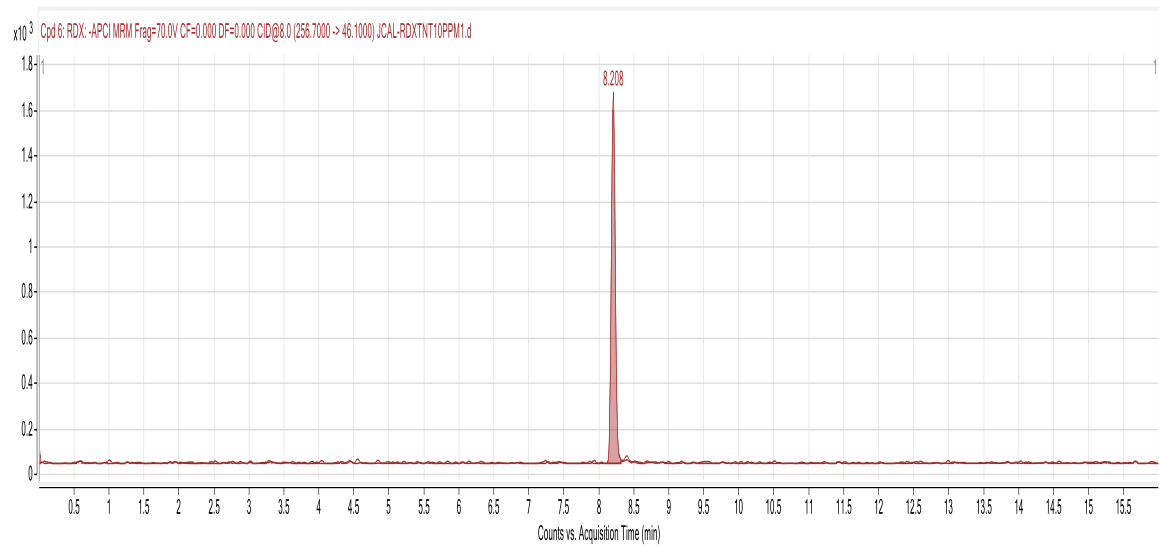
- [29] P. Gill, J. Horgan and J. Lovelace, *Improvised Explosive Device: The Problem of Definition*. *Studies in Conflict & Terrorism*, Vol.34, Taylor & Francis, Philadelphia, 732-748, **2011**.
- [30] *United Nations Improvised Explosive Device Disposal Standards*, **2018**.
- [31] M. J. Boyle, *The Drone Age: How Drone Technology Will Change War and Peace*, Oxford University Press, New York, **2020**.
- [32] C.Karaağaç, *Drone Kelimesi Odağında Türkçe Terminoloji Tartışması*, STM Teknolojik Düşünce Merkezi, **2018**.
- [33] *ICAO CIR328 Unmanned Aircraft Systems (UAS)*, International Civil Aviation Organization, Quebec, **2011**.
- [34] *İnsansız Hava Aracı Sistemleri Talimatı (SHT-İHA)*, Sivil Havacılık Genel Müdürlüğü, **2016**.
- [35] *ATP-3.3.8.1 Minimum Training Requirements For Unmanned Aircraft Systems (Uas) Operators And Pilots*, NATO Standardization Office, **2019**.
- [36] *Framework For Responding To A Drone Incident*, INTERPOL Innovation Centre, Singapore, 2016.
- [37] *Joint Doctrine Publication 0-30.2 Unmanned Aircraft Systems, The Development, Concepts and Doctrine Centre Publications*, Wiltshire, **2017**.
- [38] J. Rogers, *Future Threats: Military UAS, Terrorist Drones, and the Dangers of the Second Drone Age*, M. Willis, A. Haider, D. C. Teletin, D. Wagner (Eds.), *A Comprehensive Approach to Countering Unmanned Aircraft Systems, Part 26*, The Joint Air Power Competence Centre, Kalkar, **2021**.
- [39] R.J. Bunker, *Terrorist and Insurgent Unmanned Aerial Vehicles: Use, Potentials, and Military Implications*, United States Army War College Press, **2015**.
- [40] K. Pletcher, *Tokyo subway attack of 1995*, *Encyclopedia Britannica*, <https://www.britannica.com/event/Tokyo-subway-attack-of-1995>, (Erişim tarihi: **9 Mayıs 2023**).
- [41] DAESŞ Türk askerine karşı ilk kez 'drone' kullandı! <https://www.milliyet.com.tr/gundem/daes-turk-askerine-karsi-ilk-kez-drone-kullandi> 2317691, (Erişim tarihi: **8 Mayıs 2023**).
- [42] Ağrı'da PKK'ya ait bomba yüklü 'drone' ele geçirildi, <https://www.aa.com.tr/tr/turkiye/agrida-pkkya-ait-bomba-yuklu-drone-ele-gecirildi/963223>, (Erişim tarihi: **8 Mayıs 2023**).
- [43] M. Aamir, S. Irum, A. Siddiq, H. M. Batool, N. Ahmed, M. H. Awais, S. Ali, *A Novel Method Development and Validation for Determination of 2,4,6-Trinitrotoluene and Its Metabolites on LC-MS/MS*, A. Cooper (Eds.), *Analytical Biochemistry*, Vol.638, Elsevier, **2022**.
- [44] D. Perret, S. Marchese, A. Gentili, R. Curini, A. Terracciano, E. Bafile and F. Romolo, *LC-MS-MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs*, G. Massolini, B. Paull, G.K.E. Scriba, R.M. Smith, A.M. Striegel. (Eds.), *Chromatographia*, Vol.68:517-524, **2008**.
- [45] D. A. Cassada, S. J. Monson, D. D. Snow, R. F. Spalding, *Sensitive Determination Of Rdx, Nitroso-Rdx Metabolites, And Other Munitions In Ground Water By Solid-Phase*

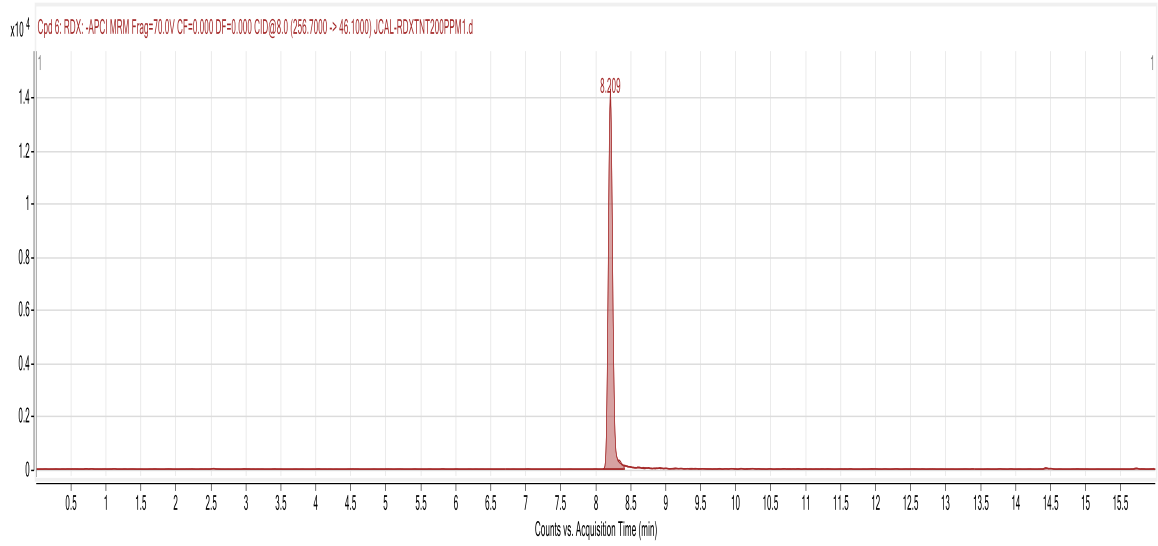
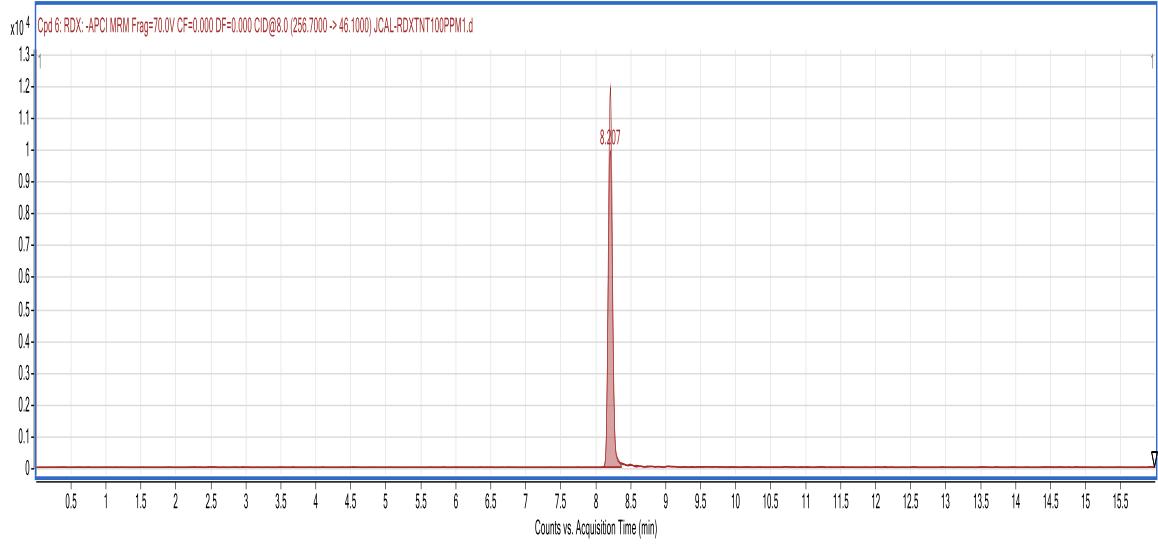
Extraction And Isotope Dilution Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A* 844(1-2): 87-95, **1999**.

- [46] X. Xu, A. M. Van De Craats, P. C. de Bruyn, Highly Sensitive Screening Method for Nitroaromatic, Nitramine and Nitrate Ester Explosives by High Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Ionization-Mass Spectrometry (HPLC-API-MS) in Forensic Applications, *J. Forensic Sci.* 49(6), 1171-80, **2004**.
- [47] A. C. Schmidt, B. Niehus, F. M. Matysik, W. R. Engewald, Identification And Quantification Of Polar Nitroaromatic Compounds In Explosive-Contaminated Waters By Means Of HPLC-ESI-MS-MS And HPLC-UV." *Chromatographia* 63(1-2): 1-11, **2006**.
- [48] M. Gledhill, A.J. Beck, B. Stamer, C. Schlosser, E.P. Achterberg, Quantification Of Munition Compounds In The Marine Environment By Solid Phase Extraction-Ultra High Performance Liquid Chromatography With Detection By Electrospray Ionisation-Mass Spectrometry, *Talanta* Vol.200:366-372, **2019**.
- [49] E. M. Thurman, I. Ferrer, Adapting EPA Method 8330B for Analysis of Explosives in Water to SPE and LC/MS/MS, **2012**.
- [50] D. Chakraborty, R. P. Muller, S. Dasgupta, W.A. Goddard, The Mechanism for Unimolecular Decomposition of RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine), an ab Initio Study, *Journal of Physical Chemistry A* 104(11): 2261-2272, **2000**.
- [51] E. Holmgren, H. Carlsson, P. Goede, C. Crescenzi, Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1099(1-2): 127-135), **2005**.

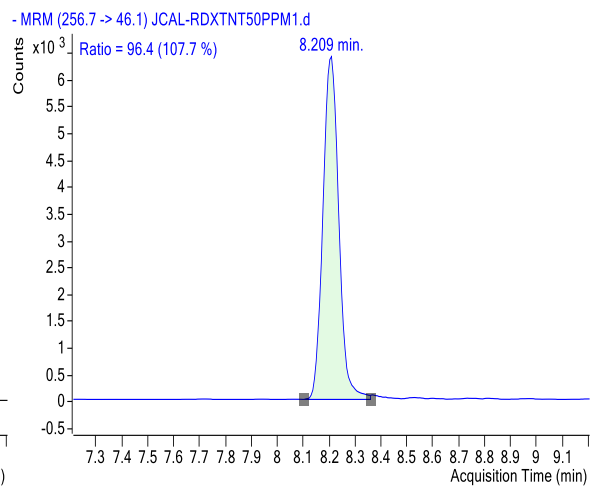
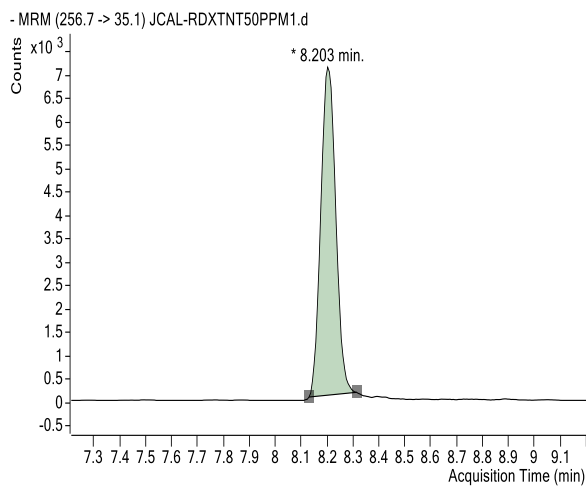
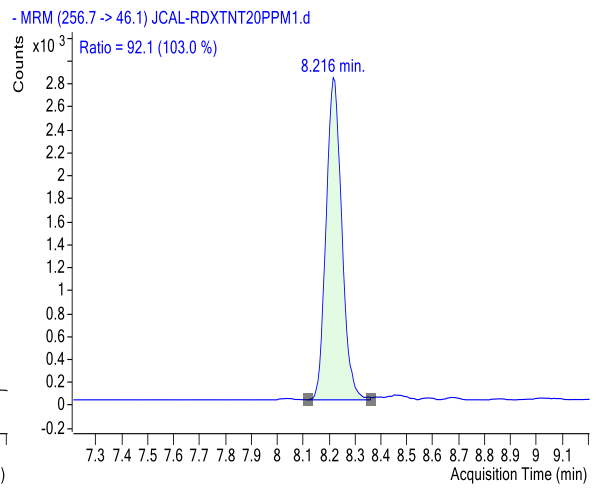
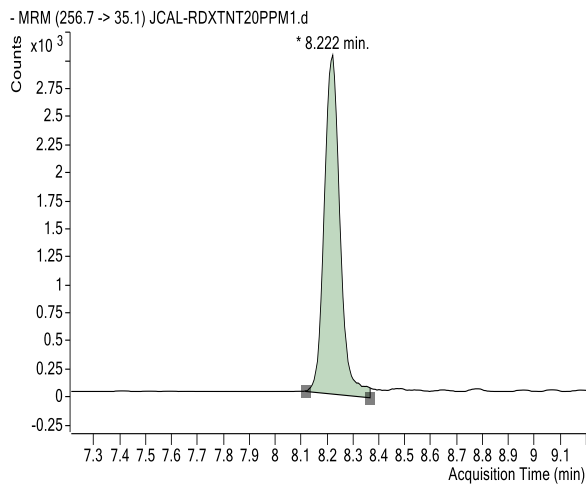
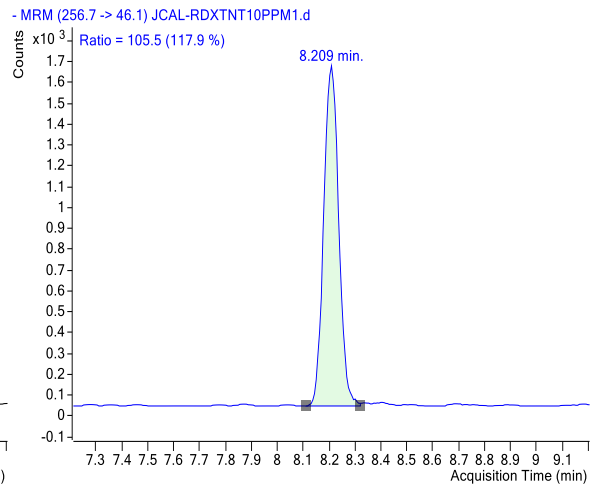
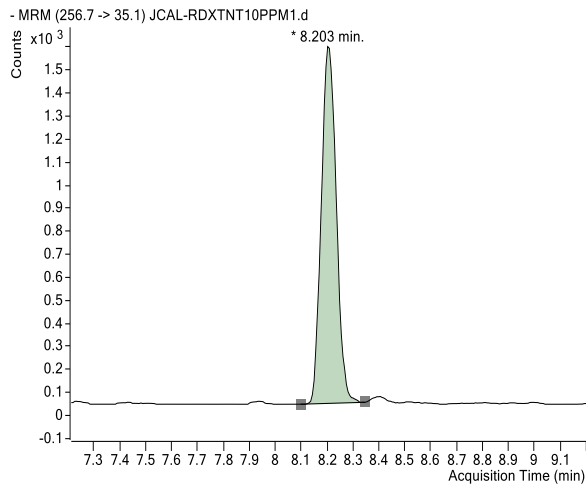
EK 2

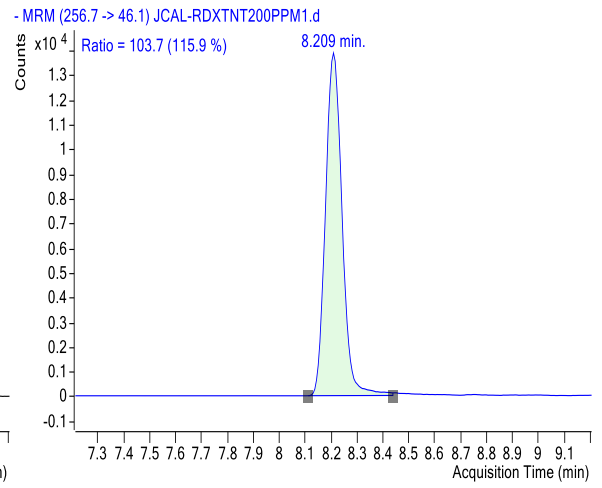
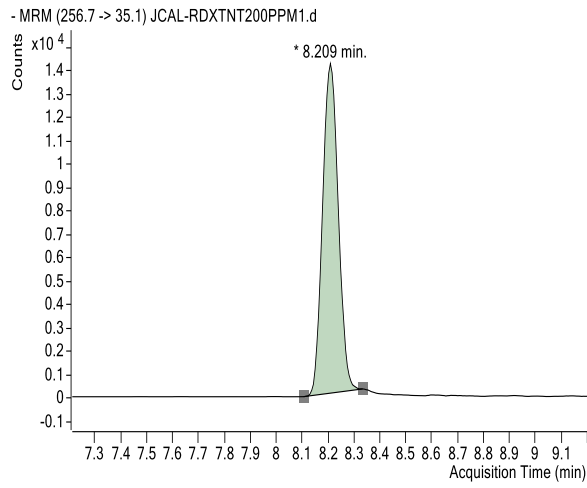
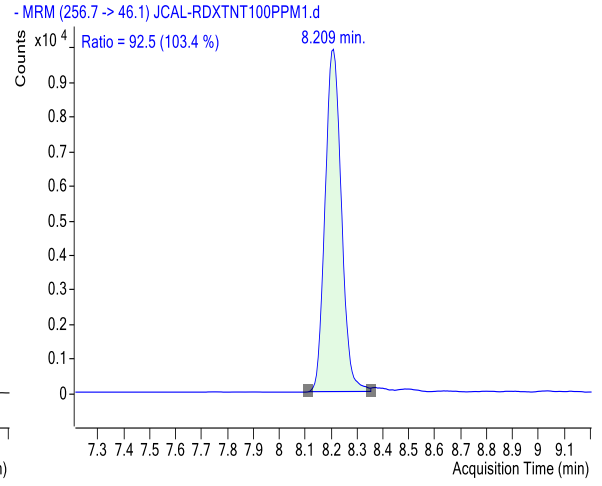
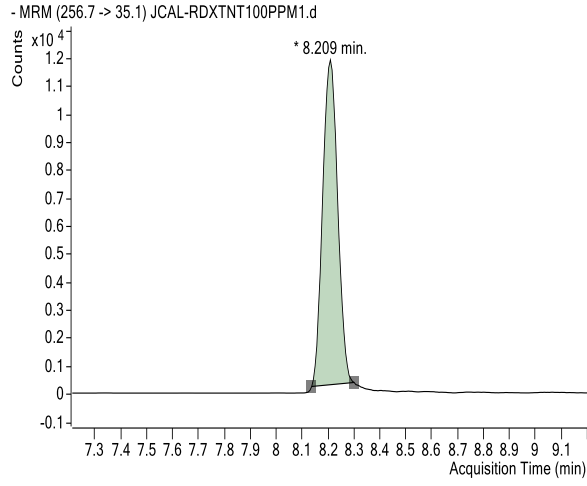
RDX





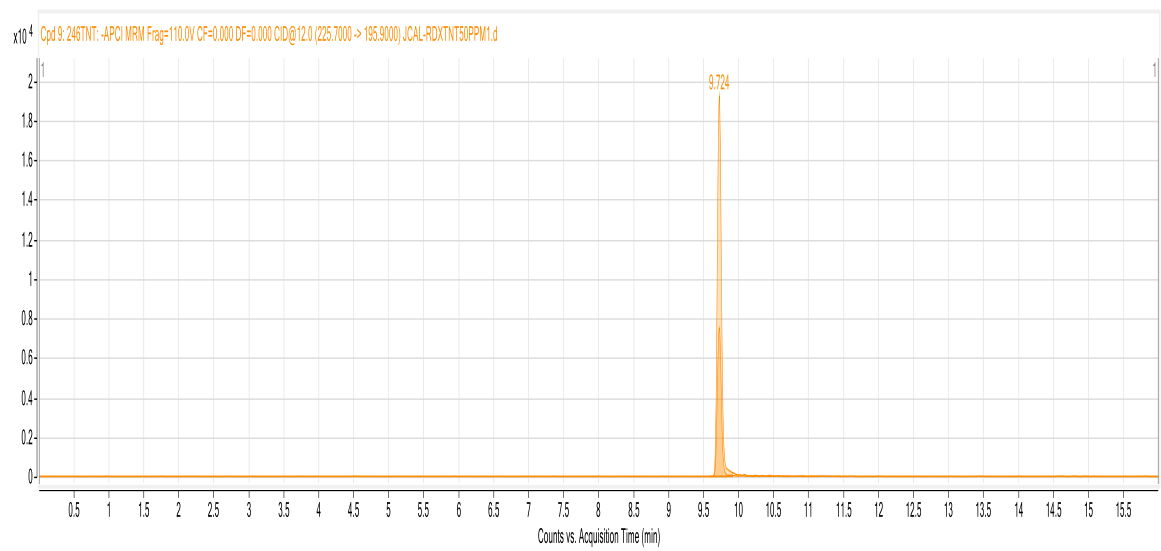
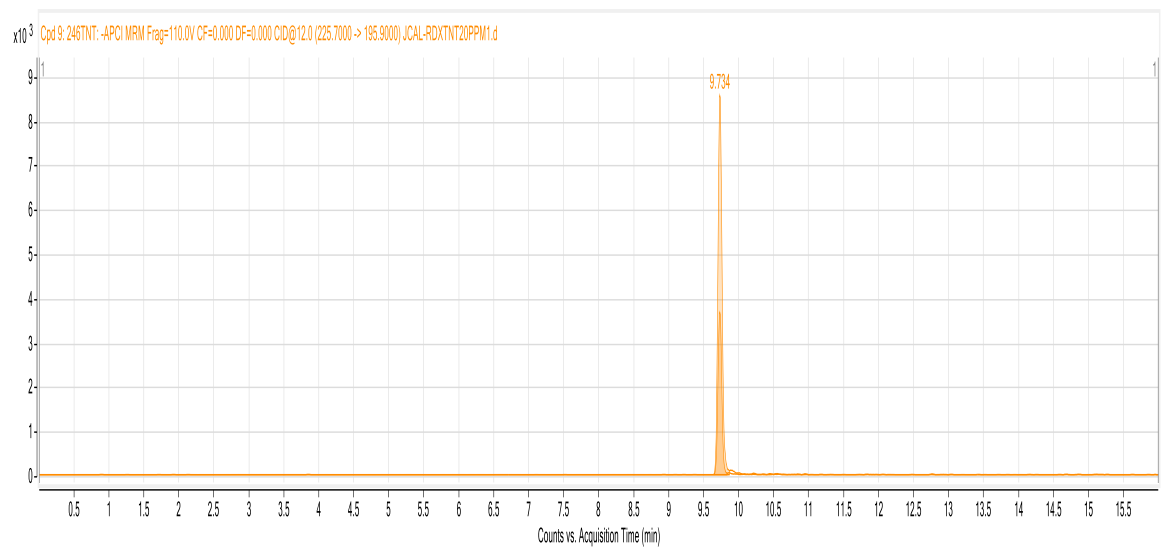
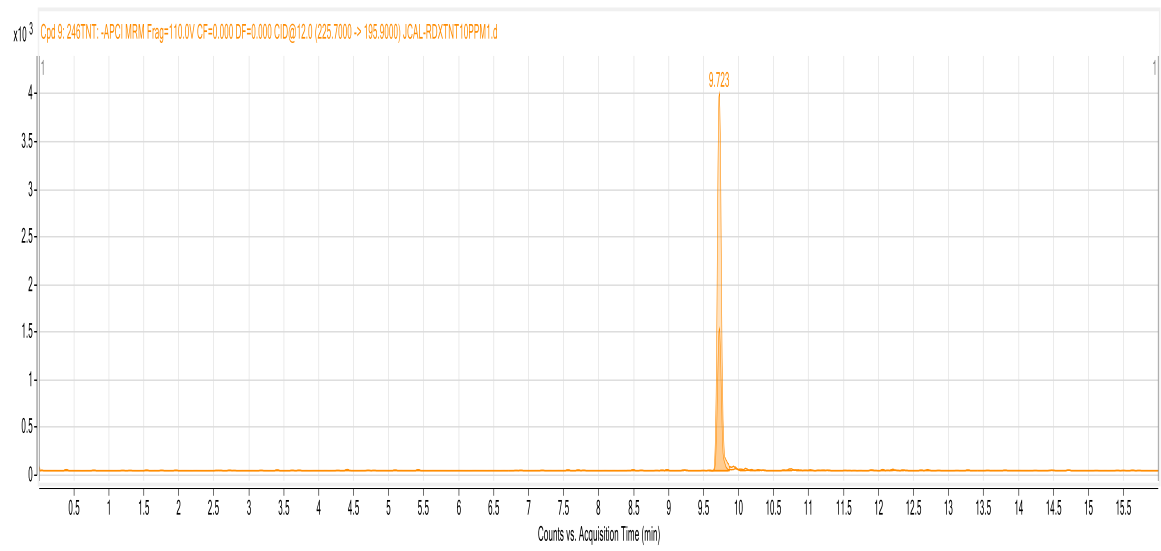
Şekil E2.1. RDX standart çözeltilerine ait kromatogramlar (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200ppm).

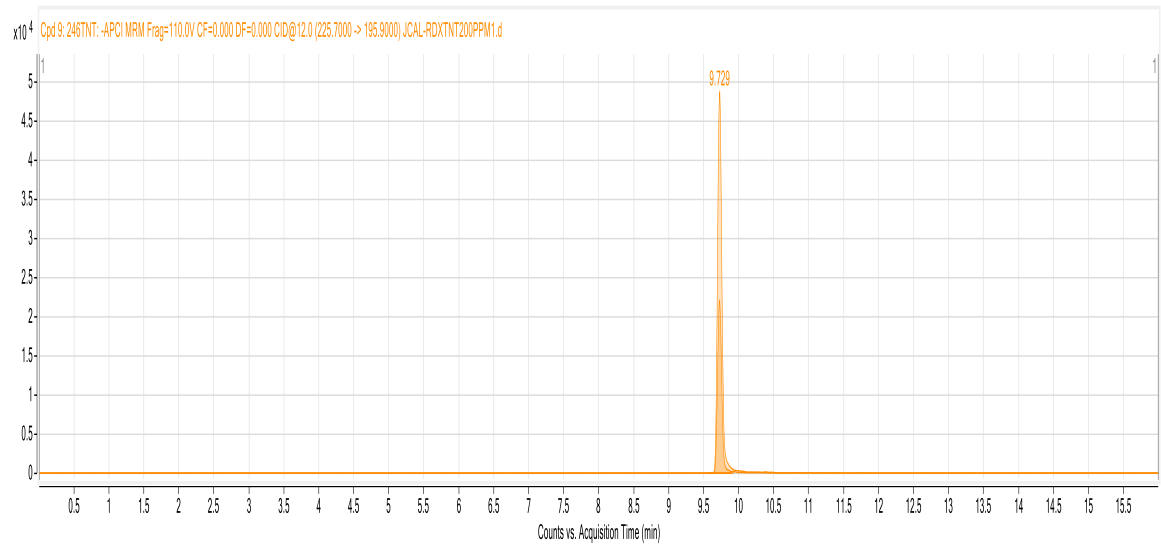
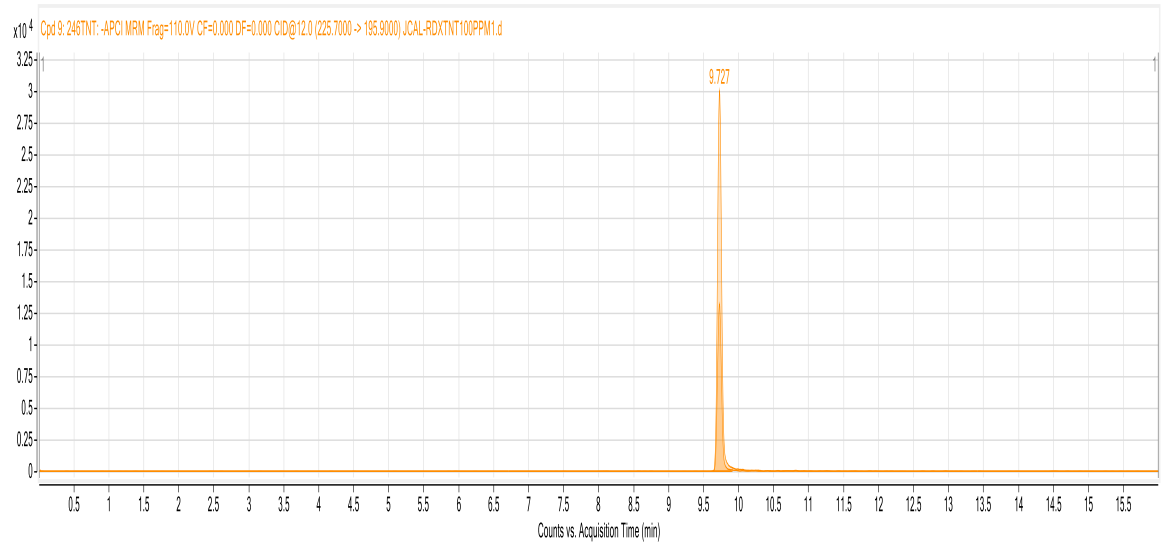




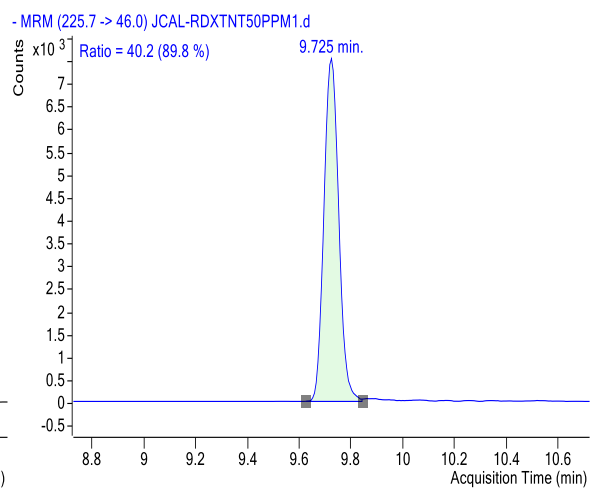
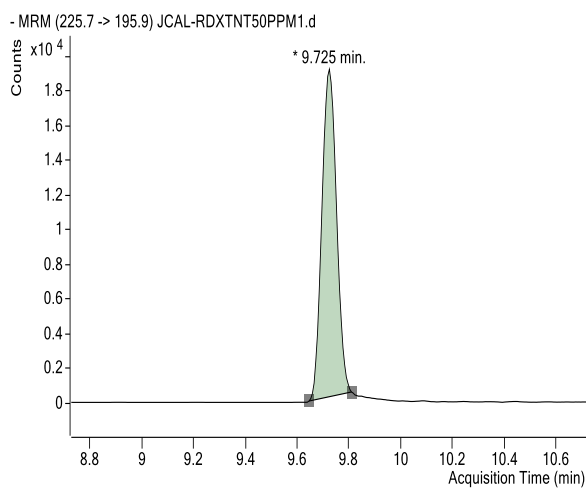
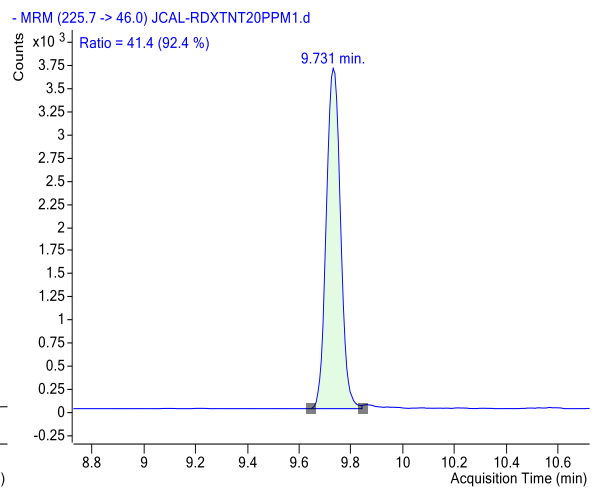
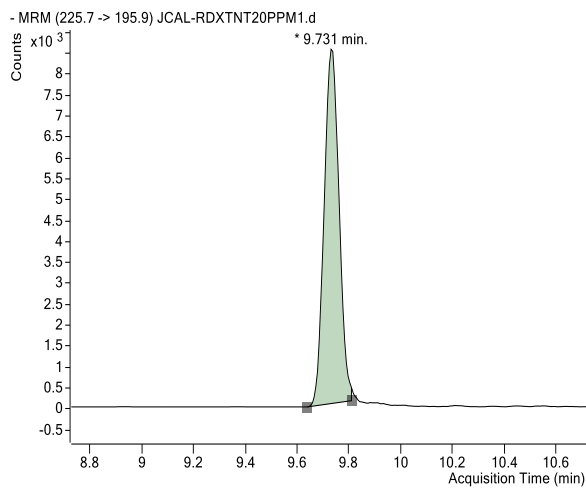
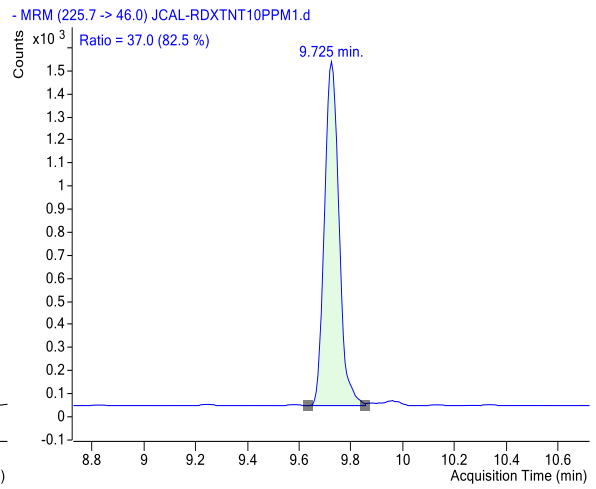
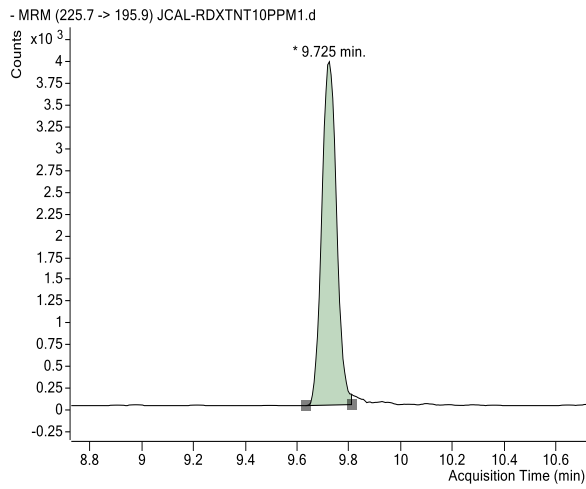
Şekil E2.2. RDX standart çözeltilerinin m/z değerlerine ait pikleri (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm).

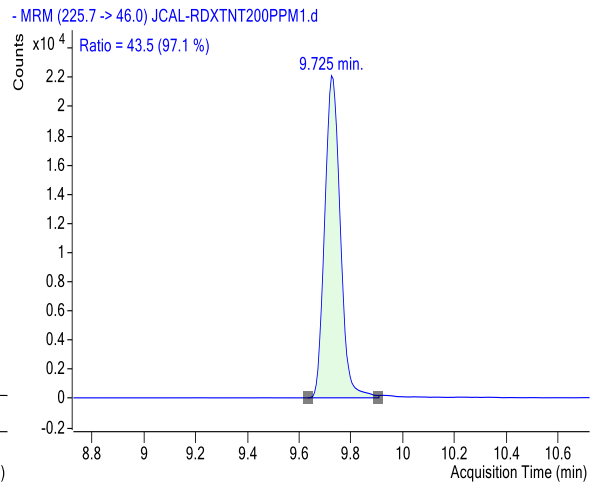
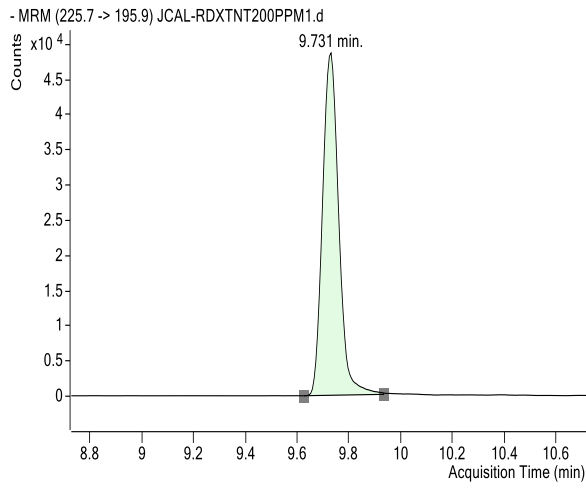
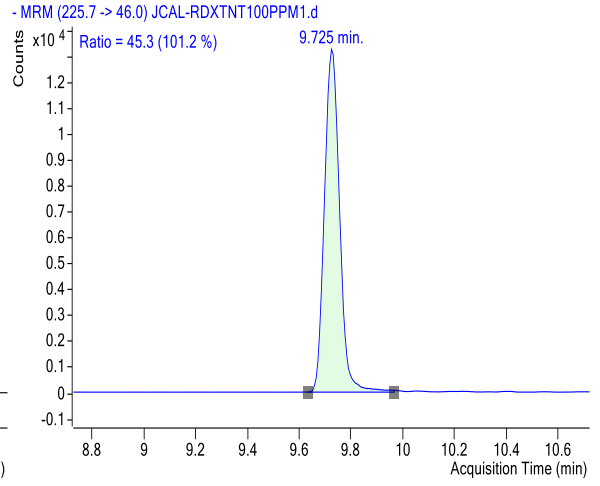
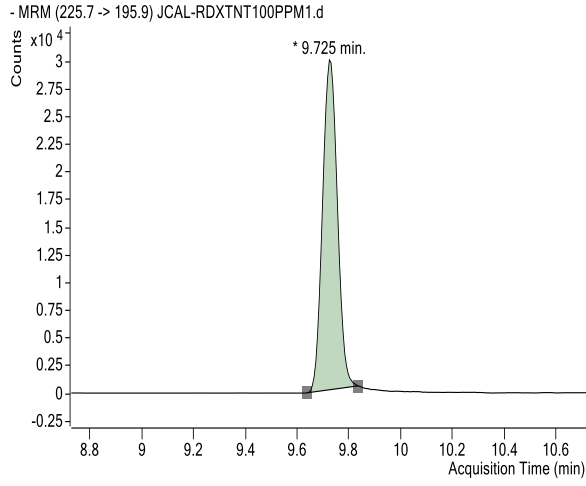
TNT





Şekil E2.3. TNT standart çözeltilerinin kromatogramları (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200ppm).





Şekil E2.4. TNT standart çözeltilerinin m/z değerlerine ait pikleri (10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm).