

Adli delil olarak kullanılan cam malzemelerin analitik yöntemlerle incelenmesi

Examination of glass materials used as forensic evidence with analytical methods

Yester ÖZMERİNOĞLU*¹, Orhan DESTANOĞLU¹, Salih CENGİZ²

¹*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Adli Tıp ve Adli Bilimler Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı, 34500, İstanbul*

²*İstanbul Rumeli Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Meslek Yüksek Okulu, 34445, İstanbul*

• Geliş tarihi / Received: 11.12.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 23.12.2024

Öz

Hırsızlık, vur-kaç gibi farklı adli vakalarda toplanan cam malzeme delillerinin fiziksel, kimyasal, mekanik ve optik özellikleri göz önünde bulundurularak karakterizasyonun yapılması adli olayların çözümünde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada farklı tipte cam malzemelerin elementel analiz sonuçlarına bağlı olarak istatistiksel farklılaştırılması amaçlanmıştır. Cam örneklerinin X-ışını floresan spektrometresi (XRF) ile Alüminyum, Demir, Titanyum, Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum, Kükürt, Baryum ve Krom elementleri analiz edilmiştir. Bu örneklerden 27 tanesinin ise lazer ablasyon induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (LA-ICP-MS) ile Alüminyum, Demir, Titanyum, Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum, Kükürt, Baryum, Arsenik, Kobalt, Nikel, Rubidyum, Stronsiyum ve Kurşun elementleri analizlenmiştir. Cam numunelerinin sınıflandırılmasında Temel Bileşenler Analizi (TBA-PCA) yöntemi kullanılmıştır. Deneysel analizler sonucunda, tek bir elemente dayalı farklılaştırmadan ziyade birden fazla elementin birlikte değerlendirilmesiyle cam örneklerinde güvenilir bir tanımlama ve farklılaştırma yapılabileceği görülmüştür. Ayrıca yapılan istatistiksel yöntem değerlendirmesi sonucunda 3-boyutlu temel bileşen analizi uygulandığında cam örnekleri arasındaki sınıf ayrımının daha yüksek skorla yapılabildiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Cam malzeme, Elementel analiz, Mikro analiz, Temel bileşenler analizi

Abstract

The characterization of glass material evidence collected in different forensic cases such as burglary, hit-and-run, etc. by considering their physical, chemical, mechanical and optical properties has an important place in the solution of forensic cases. In this study, statistical differentiation of different types of glass materials based on elemental analysis results was aimed. Aluminum, Iron, Titanium, Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium, Potassium, Sulfur, Barium and Chromium elements were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). In 27 of these samples, the elements Aluminum, Iron, Titanium, Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium, Sodium, Potassium, Sulfur, Barium, Arsenic, Cobalt, Nickel, Rubidium, Strontium and Lead were analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). Principal Component Analysis (PCA) method was used to classify the glass samples. As a result of the experimental analysis, it was seen that a reliable identification and differentiation can be made in glass samples by evaluating multiple elements together rather than differentiation based on a single element. Additionally, as a result of the statistical method evaluation, it was seen that class distinction between glass samples could be made with a higher score when 3-dimensional principal component analysis was applied.

Keywords: Glass material, Elemental analysis, Micro analysis, Principal component analysis

*Yester ÖZMERİNOĞLU, yozmerinoglu@gmail.com

1. Giriş

1. Introduction

Eski Mısır'da ilk üretilmeye başlamasından bu yana farklı coğrafyalarda, farklı üretim süreçlerinden geçen cam, kullanım amacına göre farklı türlerde çeşitlenerek günümüze kadar geldiği görülmektedir. Sanayi Devrimi'nin etkisiyle, cam üretiminde büyük bir dönüşüm yaşanmış, buhar gücüyle çalışan makineler sayesinde cam üretimi hızlanmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda ise cam teknolojisi hızlı ilerlemeler kaydetmiş; bilimde, mimaride ve yaşamın hemen her alanında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. (Doğan, 1996; Ustaer, 1995; Doremus, 1994).

Cam, amorf yapıya sahip inorganik bir eriyiktir. Kimyasal tepkimelerle birlikte fiziksel değişimlere karşı yüksek direnç gösterdiğinden, yıllar boyunca bozulmadan aynı şekilde kalabilir (Buscaglia, 1994). Camın diğer fiziksel özellikleri arasında saydam ve inert olması da bulunur. Kimyasal açıdan cam, çeşitli elementlerin belirli oranlarda bir araya gelmesiyle oluşur. Bu elementler arasında Si, Al, Ca, Mg ve Na başlıca yer alır. Bazı özel cam türlerinde ise bu elementlere ek olarak Pb, Fe, S ve B gibi diğer elementler de dahil edilir.

Cam, malzeme olarak oda sıcaklığında tamamen elastik olmayan bir katı olup, en önemli dezavantajı ise kırılma olmasıdır (Çakır, 2003). Öte yandan, camın kırılma olması adli vakaların çözümünde delil niteliği taşıması bakımından önemlidir. Hırsızlık olaylarında kırılan camdan sıçrayan küçük parçacıklar olaya karışan kişinin cildinde, saçında, elbisesinde ya da ayakkabısında taşınabilme özelliğine sahiptir. Arabayla vur-kaç olaylarında ise olay yerinde bulunan cam kırıkları şüpheli araçtan alınan örneklerle mukayese edilerek birincil olay yeriyle bağlantıyı sağlayabilmek yönünden önem arz eder (Corzo vd., 2021). Ek olarak, kırıldığında yaygın olarak giysiler, halılar vb. gibi diğer yüzeylere kolaylıkla transfer olabildiğinden iki veya daha fazla olay yeri arasında ilişki kurmanın yanı sıra bir şüpheli ile olay yeri arasında ilişki kurma özelliğine de sahiptir. Adli vakalarda karşılaşılan birçok cam delili çok küçük ebatta olduğundan yeterli sonuç alınabilmesi için hassas ve güvenilir analitik metotlar gereklidir (Hicks vd., 2003). Olay yerinden elde edilen cam delillerin incelenmesi amacıyla yıllar içerisinde farklı analitik yöntemler kullanılarak çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Saferstein, 2004).

Camın fiziksel özellikleri arasında yer alan rengi, camın sertliği, yoğunluğu, kırılma indisi ve ısıl genişleme katsayısı gibi parametrelerin ölçülmesinde kullanılan birçok analiz yöntemi mevcuttur (Almirall vd., 2020). Elektromanyetik spektrumun görünür bölge aralığında elde edilen yansıma spektrumlarına dayanan kantitatif renk analizi, onlarca yıldır iz kanıt çalışmalarının bir parçası olarak kullanılmaktadır (Bell vd., 2009). Örnekler arasında fiber kanıtların, mürekkeplerin, tortuların ve toprakların sınıflandırılması yer almaktadır. Bu nedenle rengi tanımlamak için kullanılan çok sayıda model veya 'renk uzayı' vardır (Grieve vd., 1988; Hammond, 2007). Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) tarafından geliştirilen CIE L*a*b* renk modeli, UV/Vis/NIR Spektrofotometresi gibi yöntemler kullanılarak cam örneklerinin renk analizinde uygulanmaktadır (Özmerinoğlu, 2008). Camın kırılma indisinin ölçülmesinde ise literatürde GRIM (glass refractive index measurment-cam kırılma indisi tayini cihazı) yönteminin kullanımıyla karşımıza çıkmaktadır (Zadora, 2001). Camın kimyasal bileşenlerini belirlemek, camın türünü ve özelliklerini anlamak için yapılan temel analizlerden biri de elementel bileşim analizidir. Bu amaçla SEM-EDS (enerji dağılımlı x-ışını analizörlü taramalı elektron mikroskobu), XRF, ICP-OES (indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi), ICP-MS (indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi) ve LA-ICP-MS gibi pek çok cihaz kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal analizlerin birleşmesiyle camın farklılaştırılması ve tanımlanmasında daha güçlü sonuçlar alındığı birçok çalışma ile kanıtlanmıştır (Trejos vd., 2013). Şişe camlarının GRIM ve ICP-MS cihazları kullanarak, kırılma indisi ve elementel analiz ölçümleri yapılarak bu iki metodu birbiriyle karşılaştırılmıştır (Suzuki vd., 2000). Pencere camlarında da benzer bir çalışma kırılma indisinin yanında SR-XRF (sinkrotron radyasyonu ile indüklenmiş x-ışını floresansı) ile elementel analiz ölçümü yapılarak camın farklılaştırılması amaçlanmıştır (Suzuki vd., 2005). Analiz yöntemleri için çeşitli teknikler yalnızca karşılaştırma amaçlı kullanılmamış, aynı zamanda bu yöntemler ilgili sonuçları desteklemek ve/veya araştırmanın kendisi hakkında daha ayrıntılı bilgi üretmek için de kullanılmıştır (Martinez-Lopez vd., 2021).

Camın elementel analizi, genellikle camın içeriğindeki elementlerin oranlarını belirlemek amacıyla yapılan bir kimyasal analizdir. Element analizi yöntemi uygulandığında, camdaki elementlerin yüzdesinin farklılık gösterdiği görülür. Camın elementel analiz sonuçlarını yorumlamak için çok çeşitli istatistiksel ve analitik yöntemler kullanılır. Cam örneklerinin elementel analiz sonuçlarından elde edilen verilerin yorumlanması için olabilirlik oranının (likelihood ratio-LR) kullanımı literatürde karşılaşılan yöntemlerden biridir (O'Sullivan

vd., 2011). Araba ön camı numunelerinin LA-ICP-MS yöntemiyle incelenmesi sonucu farklı laboratuvarlar tarafından elde edilen verilerin yorumlanmasında LR güvenilir bir yöntem olarak kullanılmıştır (Hoffman vd., 2018). SEM-EDX ve GRIM cihazlarıyla incelenen farklı gruplardaki cam örneklerinin sınıflandırılmasında LR yaklaşımı destek vektör makinesi (support vector machines-SVM) ve naïve Bayes sınıflandırıcı (naïve Bayes classifiers-NBC) metotlarıyla kıyaslanarak camın sınıflandırılması güçlü ve zayıf yanları ortaya konulmuştur (Zadora, 2009). Camın elementel analizinde, PCA (principal component analysis - temel bileşenler analizi) kullanımı, çok değişkenli veri setlerinde gizli yapıları veya desenleri ortaya çıkarmak için oldukça faydalı bir istatistiksel analiz yöntemidir (Bajic vd., 2005). PCA, verideki en önemli değişkenleri bulmak ve veri boyutunu azaltarak analiz yapılabilirliği artırmak için kullanılabilir (Destanoğlu, 2022). PCA, genellikle sayısal veri ile çalışır, bu nedenle camın elementel analizindeki verilerin uygun olması önemlidir.

Bu çalışmada yurtiçi ve yurtdışından toplanılan farklı türdeki cam örneklerinin XRF spektrometresi ve LA-ICP-MS cihazı kullanılarak elementel analizi yapılmıştır. XRF cihazı, genellikle metal, seramik, cam, toprak, gıda ve daha birçok malzemenin element analizlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Maeo vd., 2007). Periyodik cetvelde bulunan birçok elementin analizlerinin yapıldığı hızlı bir enstrümantal analiz tekniğidir. Örneği yok etmeden ve herhangi bir kimyasal işlem yapmadan elementel analiz sağlar. Bu durum, özellikle delil niteliğindeki değerli ve hassas cam örnekleri için çok avantajlıdır. LA-ICP-MS doğal ve sentezlenmiş nesnelerin elementel bileşimini belirlemek için kullanılan son derece hassas bir analitik tekniktir. Çok az veya hiç numune hazırlamadan katı malzemelerin yüzeylerini analizi için kullanılır. Son derece hızlı ve yaygın olarak kullanılan bir cihazdır. Bu çalışmada iki mikro analitik yöntemle elde edilen verilerin en yaygın olarak kullanılan kemometrik tekniklerden biri olan PCA kullanılarak cam kanıtları arasındaki farklılıkları ortaya koyacak yeni bir yaklaşım önerilmiştir.

2. Gereç ve yöntem

2. Equipment and method

2.1. Sertifikalı referans malzemeler

2.1. Certified reference materials

Yapılan analizlerin iç kalite kontrolleri için XRF cihazında NIST SRM 620, 621 ve 1830 kodlu cam standartları, LA-ICP-MS cihazında ise NIST SRM 612 ve 620 kodlu sertifikalı referans cam malzemeleri kullanılmıştır.

2.2. Enstrümantal analizler

2.2. Instrumental analyses

Örneklerin analizleri Şişecam (Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A. Ş., İstanbul) ARGE Merkezi'nde bulunan XRF ve LA-ICP-MS cihazları kullanılarak camın kimyasal elementel analizi yapılmıştır.

2.2.1. LA-ICP-MS sistemi

2.2.1. LA-ICP-MS system

LA-ICP-MS analizleri, CETAC LSX-213 katı hal lazeri ile birleşik Perkin Elmer NexION 300X ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. LA kısmında 213 nm dalgaboyunda lazer ve ayırıcı sistemde ise taşıyıcı olarak 0,6 L/dk akış hızında argon gazı kullanılmıştır. Cam örnekleri LA-ICP-MS sistemi kullanılarak toplam 14 adet element analizlenmiştir.

2.2.2. XRF spektrometresi

2.2.2. XRF spectrometry

Bu çalışma WDXRF deneyleri Rigaku RIX 2000 sıralı XRF spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 50mA, 50kV tüp gücünde vakum koşulu altında incelenmiştir. Örnek başına yaklaşık 600 saniye boyunca kantitatif analiz yapılmıştır. Spektrometre, Toshiba Rhodium anot x-ışını tüpü ile donatılmış ve RIX 2000'e özel yazılım içeren Digital Equipment PC bilgisayarı ile arayüzlenmiştir. XRF spektrometresi ile toplam 10 adet element analizlenmiştir.

2.3. Örneklerin toplanması

2.3. Collection of sample

Cam örnekleri, şişe, düz cam ve far camları olmak üzere üç grupta toplanmıştır. XRF cihazında şişe grubunda 25, düz cam grubunda 15 ve far grubunda 17 olmak üzere toplam 57 adet, LA-ICP-MS cihazında ise şişe grubunda 12, düz cam grubunda 8 ve far grubunda 7 olmak üzere toplamda 27 adet renkli ve renksiz camlar analiz edilmiştir. Düz ve şişe cam numuneleri Şişecam ARGE Merkezi'nden, far numuneleri ise Farba Otomotiv Aydınlatma Fabrikası'ndan ve Mercedes-Benz Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

Tablo 1. Renkli cam numuneleri

Table 1. Colored glass samples

Numune	Renk
S10	Yeşil
S11	Yeşil
S12	Yeşil
S15	Mavi
S19	Füme
D1	Füme
D4	Yeşil
D5	Mavi
D15	Füme

2.4. Örneklerin analiz için hazırlanması

2.4. Preparation of samples for analysis

Cam örneklerinin hazırlanması aşamasında sırasıyla kesme, taşlama (aşındırma) ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan her iki cihazın da numune tutucuları farklı ölçülerde olduğundan buna uygun büyüklükte numuneler kesilmiştir. Numunelerin yüzeyinin temiz, düz ve pürüzsüz olmasını sağlamak amacıyla numuneler önce 400'lük sonra 1000'lik silisyum karbür tozunun bor elementiyile sertleştirilmiş çelik disk üzerine dökülerek, taşlanması yani homojen bir analiz yüzeyinin elde edilmesi ve son aşama olarak da seryum oksit tozu serpilmiş keçe ile cam yüzeyinin parlatılması işlemleri uygulanmıştır (Özmerinoğlu, 2008).

XRF cihazında numunenin yerleştirileceği aparatın şekli daireseldir ve çapı 25 mm'dir. Bu cihazda incelenecek numunelerin çapı bu değere uygun olacak şekilde alınmıştır. Numunenin kalınlık değeri yaklaşık 2-6 mm arasında değişmektedir. LA-ICP-MS cihazı ile yapılan ölçümlerde ise birden fazla numune aynı anda cihaza konularak analiz gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 15 mm çapında hazırlanan kalıplara numuneler yerleştirilmiş ve üzerine ana malzemesi polyester olan bir karışım dökülmüştür. Karışımın katılaşması için 45 dakika beklenilmiştir. Taşlama ve parlatma uygulamalarının ardından örnekler kalıplar içerisine yerleştirilmiştir. Bu işlemler sonucu incelemeye hazır hale getirilmiştir. Tüm numunelerin kalıplarda aynı yükseklikte yerleştirilmesi sağlanmıştır.

2.5. İstatistiksel değerlendirme

2.5. Statistical evaluation

Kullanılan her iki cihazda numunelerin üçer tekrarlı analizi yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Araştırmada, farklı cam malzeme gruplarının istatistiksel ayrımının incelenmesi için enstrümantal analizlerden elde edilen numunelerdeki elementlerin analiz sonuçlarına PCA yöntemi uygulanmıştır. Yapılan tüm istatistiksel analizler, OriginPro (OriginLab, version 9.6.5.169) yazılımında bulunan PCA uygulamaları ile gerçekleştirilmiştir.

PCA, büyük çok değişkenli veri setlerinin yorumlanması için iyi bilinen tekniklerden biri olması sebebiyle bu çalışma için seçilmiştir. Boyut sayısını önemli ölçüde azalttığından dolayı özellikle çok sayıda elementin bulunduğu cam örneklerinde, veri analizi ve görselleştirme açısından çok faydalıdır. PCA sonrası elde edilen ilk iki veya üç temel bileşeni kullanarak, cam örneklerinin istatistiksel ayrımı görsel olarak incelenebilir.

Bu sayede, örneklerin gruplarını, benzerliklerini veya farklılıklarını saptamak daha kolay olur. Analiz sonucu elde edilen şekillerdeki PC1 verilerin en değişken (birincil) olanıdır ve PC2 bir sonraki (ikincil) en değişken olanıdır ve diğer bileşenler de bu sırayla devam eder.

3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

Şişe cam (S), düz cam (D) ve far camı (F) olmak üzere üç grupta toplanmış renkli (9 adet) ve renksiz (48 adet) olmak üzere toplam 57 adet cam örneğinin elementel analizi XRF cihazıyla ve bu örnekler arasından 27 tanesinin elementel analizi LA-ICP-MS cihazıyla yapılmıştır. Tüm örneklerin analizi bir noktadan, üç tekrarlı yapılmış ve hesaplanan değerlerin ortalaması alınarak aşağıdaki tablolar (Tablo 2-7) oluşturulmuştur. Tüm cam malzemelerin ana bileşeni silisyum (Si) olduğundan silisyum bu çalışmada analize alınmamıştır. Her iki cihazdan elde edilen bulgulara dayanarak S, D ve F grupları arasındaki ayrım istatistiksel olarak çok değişkenli kemometrik bir yöntem olan PCA ile incelenmiştir (Şekil 1-7).

3.1 LA-ICP-MS analiz tabloları

3.1. LA-ICP-MS analysis tables

LA-ICP-MS analizlerinde S, D ve F gruplarındaki 27 adet örnekte, toplam 14 elementin (Alüminyum, Demir, Titanyum, Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum, Kükürt, Baryum, Arsenik, Kobalt, Nikel, Rubidyum, Stronsiyum ve Kurşun) ağırlıkça yüzdeleri belirlenmiştir ve bulunan değerler Tablo 2-4'te sunulmuştur.

Tablo 2. Şişe camlarında bulunan elementlerin % miktarları

Table 2. Percentage of element amounts of elements found in bottle glasses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	Ba	As	Co	Ni	Rb	Sr	Pb
S1	0.064	0.013	0.010	4.513	0.077	9.673	1.274	0.463	0.051	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
S2	0.074	0.013	0.008	4.717	0.100	10.275	1.354	0.429	0.060	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
S3	0.068	0.013	0.009	4.171	0.072	8.943	1.069	0.347	0.052	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
S5	0.119	0.015	0.012	5.083	0.088	11.055	1.396	0.452	0.064	0.030	0.005	0.051	0.623	0.296
S6	0.071	0.012	0.011	4.013	0.071	9.115	1.074	0.335	0.059	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
S7	0.987	0.036	0.031	7.323	1.865	11.161	0.189	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.001
S8	0.876	0.040	0.028	6.674	1.910	10.171	0.142	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
S9	0.643	0.030	0.021	5.237	1.319	7.745	0.197	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
S12	0.754	0.103	0.021	5.048	1.361	7.774	0.451	0.012	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004	0.001
S15	0.219	0.068	0.017	5.354	1.325	7.361	0.108	0.007	0.005	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001
S22	1.219	0.057	0.029	10.908	0.119	11.688	1.056	0.017	0.005	0.000	0.001	0.004	0.008	0.001
S24	0.801	0.025	0.016	6.194	0.109	7.838	0.671	0.025	0.002	0.000	0.000	0.002	0.007	0.004

Tablo 2'de renkli şişe camı olarak S12 ve S15 kodlu numuneler yer almaktadır. S12 kodlu numunede Fe element yüzde değeri XRF ile uyumlu olacak şekilde (Tablo 5'e bakınız) yüksek çıkmasına rağmen LA-ICP-MS cihazıyla yapılan analizde bu durum S15 kodlu numune için söylenilememektedir. Bununla beraber, renk incelemelerinde ikincil anlamlı olan alüminyum (Al) elementi Tablo 4'teki XRF ölçümüyle uyumlu ve belirgin miktarda düşük değerde çıkmıştır. Tablo 2'deki ilk 5 şişe camı numunesine bakıldığında, potasyum (K) değerlerinde belirgin bir fark olduğu gözlemlenmektedir. Bu farkın XRF cihazıyla yapılan analizlerde de farklı olduğu görülmektedir (Tablo 5'e bakınız). Camda potasyum elementi, genellikle potasyum oksit (K₂O) formunda bulunur. Potasyum oksit, camın şeffaflık özelliklerini iyileştirirken, özellikle optik camlarda, parlaklık ve estetik özelliklerini artırır (Aydın, 2012). Bu farkın nedeni, numunelerin temin edildiği üretici firmadan kaynaklanmaktadır. Diğer şişe numunelerinden farklı olarak, bu firma daha dekoratif ve özel kullanım amaçlı şişeler üretmektedir. Benzer özellik baryum (Ba) ve arsenik (As) elementlerinin değerleri için de dikkat çekmekte olup diğer numunelere kıyasla ilk 5 şişe camı numunesinde daha büyük yüzdede bulunmakta.

Şişe camlarının kalitesini ve dayanıklılığını artırmaya yardımcı olan magnezyum (Mg) elementinin bazı şişe numunelerinde diğerlerine göre daha fazla miktarda bulunduğu Tablo 2'de görülmektedir. Bunların içerisinde özellikle S7 ve S8 kodlu şişelerde yüksek olması bu şişelerden ilkinin ilaç, diğerinin ise su şişesi olduğu

bulgusuyla uyumlu olduğunu göstermektedir. Birbirine daha yakın değerlerde Mg içeren S9, S12 ve S15 kodlu numunelerin ise soda şişesi olduğu bilinmektedir. Aynı amaçlı üretilen bu şişelerde benzer miktarda Mg içeriğine rastlanmış olması bu elementin camın farklılandırılmasında katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Tablo 3. Düz camlarda bulunan elementlerin % miktarları
Table 3. Percentage of element amounts of elements found in flat glasses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	Ba	As	Co	Ni	Rb	Sr	Pb
D2	0.081	0.112	0.007	6.767	2.668	11.139	0.067	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000
D4	0.457	0.292	0.030	4.608	2.212	7.988	0.189	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
D5	0.437	0.227	0.028	4.639	2.031	7.449	0.257	0.005	0.000	0.004	0.000	0.001	0.003	0.000
D6	0.612	0.079	0.044	7.590	3.342	12.900	0.424	0.008	0.001	0.000	0.000	0.001	0.005	0.001
D7	0.743	0.088	0.038	7.711	3.506	12.848	0.054	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001
D8	0.038	0.070	0.008	6.873	2.894	11.443	0.053	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
D11	0.766	0.051	0.033	5.712	2.177	9.717	0.042	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
D13	0.470	0.051	0.022	4.882	2.129	8.374	0.043	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000

Tablo 3’de renkli düz camlardan olan D4 ve D5 kodlu numunelerin Fe element yüzde değeri XRF ile uyumlu olacak şekilde (Tablo 6’ya bakınız) yüksek çıkmıştır. Bununla beraber renk incelemelerinde ikincil anlamlı olan Al elementinin değerlerine bakıldığında, renkli D8 kodlu numunede belirgin şekilde düşük olduğu görülmektedir. Bu durum XRF verileriyle de tutarlılık göstermektedir. Cam formülasyonunda önemli elementlerden biri olan Mg özellikle camın kırılmaya karşı dayanıklılığını artırır (Aydın, 2012; Cuddy 2001). Düz cam grubunda Tablo 3’deki gibi Mg elementinin yüzde miktarının diğer gruplarla kıyaslandığında daha fazla miktarda olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Far camlarında bulunan elementlerin % miktarları
Table 4. Percentage of elements found in headlight lenses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	Ba	As	Co	Ni	Rb	Sr	Pb
F2	0.028	0.013	0.003	3.155	0.029	10.692	1.742	0.000	0.024	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000
F3	0.069	0.015	0.012	5.024	0.037	11.121	2.669	0.007	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002
F4	0.064	0.015	0.013	6.001	0.193	12.170	1.214	0.005	0.004	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
F5	0.057	0.011	0.004	3.375	0.024	10.445	2.185	0.006	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001
F6	0.196	0.012	0.008	3.391	0.030	14.525	2.080	0.034	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.005
F14	0.789	0.012	0.004	4.854	0.019	7.443	1.082	0.023	0.004	0.000	0.000	0.003	0.005	0.001
F16	1.214	0.014	0.005	7.176	0.035	10.712	1.523	0.035	0.000	0.000	0.000	0.005	0.010	0.001

Tablo 4’teki ilk 4 far camı numunesine bakıldığında, Al elementi değerlerinin geri kalan 3 far camı numunesine kıyasla daha düşük değerlerde bulunduğu gözlemlenmektedir. Araba farlarında, Al genellikle koruyucu kaplama olarak cam yüzeyine uygulanarak camın dayanıklılığını artırabilir (Cuddy 2001). Bu farkın, numunelerin temin edildiği iki farklı far camı üreticisinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Kalsiyum (Ca) elementi far camlarında şeffaflığı ve ışık geçirgenliğini artırmak için kullanılması sebebiyle F16 kodlu sis farı numunesinde diğer numunelere göre fazla olmasını açıklamaktadır.

Genel olarak camlarda eser miktarda bulunan As, Co, Ni, Rb, Sr ve Pb elementlerinin far camı grubundaki numunelerin farklılaştırılmasında etkin elementler olmadığı görülmektedir. Ayrıca Na ve K elementlerinin yüzde değerlerinin, diğer cam gruplarına kıyasla far camı grubunda daha geniş bir aralığa yayılmakta olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum, hem XRF cihaz bulguları hem de 3B PCA analiz sonuçlarıyla (Şekil 2’ye bakınız) uyumludur.

3.2. XRF analiz tabloları

3.2. XRF analysis tables

XRF analizlerinde S, D ve F gruplarındaki 57 adet örnekte, toplam 10 elementin (Alüminyum, Demir, Titanyum, Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum, Potasyum, Kükürt, Baryum ve Krom) yüzdeleri belirlenmiştir ve bulunan değerler Tablo 5-7'de sunulmuştur.

Tablo 5. Şişe camlarda bulunan elementlerin % miktarları

Table 5. Percentage of element amounts of elements found in bottle glasses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	S	Ba	Cr
S1	0.079	0.011	0.016	5.414	0.096	11.332	1.536	0.115	0.793	0.000
S2	0.090	0.011	0.015	5.589	0.124	11.451	1.552	0.117	0.690	0.000
S3	0.095	0.011	0.016	5.496	0.103	11.035	1.361	0.105	0.636	0.000
S4	0.101	0.011	0.016	5.514	0.103	11.054	1.361	0.106	0.622	0.000
S5	0.127	0.012	0.017	5.585	0.100	10.954	1.461	0.115	0.676	0.000
S6	0.095	0.012	0.019	5.492	0.103	11.491	1.345	0.124	0.631	0.000
S7	0.916	0.035	0.030	7.261	1.686	9.815	0.100	0.097	0.000	0.000
S8	0.892	0.040	0.030	7.151	1.894	9.759	0.133	0.096	0.000	0.001
S9	0.879	0.041	0.028	7.297	1.734	9.640	0.133	0.094	0.000	0.000
S10	1.021	0.152	0.029	7.383	1.809	10.078	0.627	0.100	0.013	0.156
S11	1.029	0.153	0.030	7.383	1.803	10.078	0.623	0.070	0.009	0.156
S12	0.836	0.192	0.029	7.858	0.633	9.444	0.473	0.021	0.045	0.137
S13	0.704	0.046	0.035	7.919	1.019	9.681	0.208	0.066	0.009	0.001
S14	0.897	0.023	0.018	8.030	0.229	10.353	0.042	0.117	0.000	0.000
S15	0.291	0.105	0.021	7.183	1.722	9.852	0.158	0.067	0.009	0.001
S16	0.709	0.049	0.034	7.840	1.037	9.670	0.224	0.053	0.013	0.001
S17	0.717	0.032	0.018	7.697	1.122	9.199	0.208	0.063	0.027	0.000
S18	0.667	0.037	0.023	7.976	0.335	10.553	0.315	0.074	0.004	0.000
S19	0.969	0.347	0.049	6.918	1.719	10.097	0.108	0.015	0.000	0.101
S20	0.894	0.075	0.035	7.304	1.472	10.156	0.100	0.088	0.004	0.001
S21	0.683	0.046	0.021	8.709	0.090	9.815	0.398	0.059	0.000	0.000
S22	0.945	0.045	0.019	8.805	0.072	8.891	0.984	0.089	0.009	0.000
S23	0.725	0.043	0.030	7.805	0.989	9.670	0.224	0.058	0.022	0.001
S24	1.006	0.031	0.017	7.969	0.127	9.525	0.988	0.091	0.036	0.000
S25	0.963	0.037	0.020	8.426	1.254	8.810	0.847	0.067	0.049	0.001

Cam örnekleri yeterli büyüklükte olduğunda, renk veya ton farkları gözle görülebilmekle birlikte, adli olaylarda karşılaşılan cam numunelerinin çoğu, boyutları itibarıyla renk özelliği açısından herhangi bir analitik yöntem kullanılmadan ayırt edilmesine olanak tanımamaktadır. Fe, cam numunelerinin renkli olup olmadığını belirlemede yardımcı olan önemli bir elementtir. Tablo 5'te görüldüğü üzere, bazı numunelerde (S10, S11, S12, S15, S19 kodlu) Fe elementinin yüzde değeri, diğer numunelere göre belirgin şekilde daha yüksektir. Bu da söz konusu numunelerin yeşil ya da mavi renkli şişeler (Tablo 1'e bakınız) olduğunu göstermektedir. Camın renk özelliğini değiştirmek için kullanılan bir diğer elementte kromdur (Cr). S10, S11, S12 ve S19 kodlu numunelerde Cr elementinin yüksek miktarda ölçülmüşken bir diğer renkli cam olan S15 kodlu numunede Cr değeri son derece düşük ölçülmüştür. Özellikle yeşil ve kahverengi camlarda bu elemente rastlanıldığı için bu elementin camın renkli olup olmaması ve renkliyse hangi renk tonunda olabileceği hakkında tanımlama yapılmasında etkili olabileceğini göstermektedir. Bu bulgu füme renkte olan D1 (Tablo 1'e bakınız) kodlu numunenin Cr değeri ile de uyumludur (Tablo 6'ya bakınız).

Tablo 5'teki ilk 6 şişe camı numunesine bakıldığında, diğer numunelere kıyasla Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K ve Ba elementlerinin değerlerinde kendi içlerinde belirgin bir gruplanma olduğu gözlemlenmektedir. Bu farkın LA-

ICP-MS cihazıyla yapılan analizlerde de benzer olduğu görülmektedir (Tablo 2'ye bakınız). Bu gruplaşmanın şişe numunelerin temin edildiği üretici firmanın farklı olmasından kaynaklandığı görülmektedir.

Potasyum elementi camın parlaklık ve estetik özelliklerini artırır. İlk 6 şişe numunesinde K miktarının belirgin olarak fazla olmasının şişe numunelerinden farklı olarak, bu firma daha dekoratif ve özel kullanım amaçlı şişeler üretmektedir. Tablo 5'te Mg elementinin bazı şişe numunelerinde diğerlerine göre daha fazla miktarda bulunduğu görülmektedir. Bunların içerisinde yüksek miktarda Mg içeren S9, S10, S11, S12 ve S15 kodlu numunelerin soda şişesi olduğu, S17, S19, S23 ve S25 kodlu numunelerin içki şişesi olduğu bilinmektedir. Aynı amaçlı üretilen bu şişelerde yüksek miktarda Mg içeriğine rastlanmış olması bu elementin camın farklılandırılmasında katkı sağlayabileceğini göstermektedir.

Tablo 6. Düz camlarda bulunan elementlerin % miktarları
Table 6. Percentage of element amounts of elements found in flat glasses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	S	Ba	Cr
D1	0.426	0.904	0.026	6.104	2.491	10.048	0.116	0.069	0.000	0.006
D2	0.069	0.123	0.006	6.243	2.274	10.427	0.075	0.083	0.000	0.000
D3	0.079	0.073	0.006	6.254	2.280	10.453	0.083	0.081	0.000	0.000
D4	0.550	0.465	0.034	5.789	2.633	10.267	0.033	0.077	0.000	0.001
D5	0.553	0.362	0.038	6.007	2.512	10.052	0.382	0.081	0.000	0.001
D6	0.471	0.073	0.036	6.100	2.512	10.086	0.390	0.104	0.000	0.001
D7	0.569	0.084	0.031	6.093	2.639	10.275	0.050	0.088	0.000	0.001
D8	0.032	0.074	0.007	6.236	2.488	10.282	0.025	0.093	0.000	0.000
D9	0.450	0.074	0.017	6.547	2.177	10.694	0.332	0.135	0.000	0.000
D10	0.550	0.074	0.028	6.439	2.424	9.566	0.208	0.077	0.000	0.001
D11	0.770	0.061	0.035	5.978	2.153	10.078	0.042	0.118	0.000	0.001
D12	0.513	0.052	0.034	6.414	2.394	10.323	0.042	0.104	0.000	0.001
D13	0.566	0.074	0.028	5.986	2.536	10.393	0.050	0.097	0.000	0.001
D14	0.450	0.055	0.033	6.136	2.126	9.767	0.224	0.086	0.009	0.001
D15	0.799	0.211	0.027	5.850	2.427	10.112	0.423	0.095	0.004	0.001

Tablo 6'da görüldüğü üzere, D1, D4, D5 ve D9 kodlu Fe elementinin yüzdesi, diğer numunelere göre belirgin şekilde daha yüksektir. Bu durum, söz konusu numunelerin renkli şişeler olduğunu işaret etmektedir. Bununla birlikte, Ca, Na ve Mg gibi majör elementlerin, düz cam örnekleri arasında yüzdece bulunma yoğunlukları Şekil 3'teki bulgularla uyumlu olacak şekilde tutarlılık göstermektedir.

Baryum (Ba) camda minör bulunan elementlerdendir. Bununla beraber S ve F gruplarında belirgin olarak ölçüldüğü (Tablo 5 ve Tablo 7'ye bakınız) ancak D grubunda D14 ve D15 kodlu numuneler dışında görülmemektedir. Bir elementin varlığı kadar yokluğu da camın tanımlanmasında faydalı olacağından bu veri dikkat çekmektedir. LA-ICP-MS cihazında eser miktarda da olsa Ba elementinin düz cam grubunda ölçüldüğü (Tablo 3'e bakınız) görülmektedir. Buna rağmen camda bulunmadığı kabul edilmeyecek kadar düşük miktarda tespit edilmiştir.

Tablo 7. Far camlarında bulunan elementlerin (%) miktarları
Table 7. Percentage of elements found in headlight lenses

Numune	Al	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	S	Ba	Cr
F1	0.069	0.011	0.012	5.739	0.160	10.642	2.146	0.137	0.009	0.000
F2	0.037	0.011	0.004	3.988	0.036	13.105	2.192	0.114	0.000	0.001
F3	0.069	0.011	0.012	4.928	0.030	10.149	2.212	0.081	0.009	0.001
F4	0.064	0.011	0.013	5.828	0.169	11.083	1.129	0.133	0.000	0.000
F5	0.074	0.008	0.004	3.970	0.024	12.293	2.636	0.075	0.009	0.001
F6	0.201	0.008	0.009	3.509	0.024	14.566	2.192	0.055	0.040	0.001
F7	0.143	0.011	0.010	3.949	0.021	12.867	2.540	0.082	0.009	0.000

Tablo 7. Far camlarında bulunan elementlerin (%) miktarları devamı
Table 7. Percentage of elements found in headlight lenses continues

F8	0.064	0.008	0.012	5.492	0.109	10.987	1.951	0.122	0.000	0.000
F9	0.064	0.011	0.012	5.739	0.145	10.920	2.129	0.136	0.004	0.000
F10	0.069	0.010	0.013	5.657	0.157	10.798	2.138	0.134	0.000	0.000
F11	0.074	0.009	0.013	5.896	0.187	11.187	0.855	0.122	0.000	0.000
F12	1.175	0.011	0.011	6.875	0.024	9.907	1.486	0.142	0.036	0.000
F13	1.146	0.009	0.004	6.833	0.018	9.674	1.449	0.123	0.036	0.000
F14	0.947	0.021	0.022	5.410	0.778	9.859	2.275	0.122	1.245	0.000
F15	0.865	0.016	0.019	5.292	2.672	9.307	1.096	0.083	1.187	0.001
F16	1.138	0.008	0.004	6.854	0.027	9.674	1.449	0.137	0.036	0.000
F17	1.159	0.013	0.011	6.811	0.048	9.596	1.449	0.080	0.036	0.000

Tablo 7'deki ilk 11 far camı numunesine bakıldığında, Al elementi değerlerinde belirgin bir gruplaşma olduğu ve bu numunelerin, geri kalan 6 far camı numunesine kıyasla daha düşük değerler gösterdiği gözlemlenmektedir. Araba farlarında, Al genellikle koruyucu kaplama olarak kullanılır. Özellikle farın dış camında Al_2O_3 gibi bileşikler, cam yüzeyine uygulanarak camın dayanıklılığını artırabilir (Cuddy 2001). Bu farkın, numunelerin temin edildiği iki farklı far camı üreticisinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca titanyum (Ti), camda ultraviyole koruma özelliği sağlayan elementlerdendir (Aydın, 2012; Cuddy 2001). Dekoratif amaçlı üretilen ya da güneş gözlükleri gibi optik özellikleri önemli olan camlarda Ti elementinin yüzde miktarı önemli olmaktadır. Üç grupta incelenen camlarda bu elemente en az miktarda rastlanan grup Tablo 7'de görüldüğü gibi far camıdır. Ti elementinin özellikleri göz önüne alındığında bu bulgu camın sınıflandırılmasında faydalı olacağını göstermektedir. Ayrıca camda S elementi ısıya karşı dayanıklılığı sağlayan elementlerden biridir (Aydın, 2012). Far grubunda ışık enerjisinin ısıya dönüşeceği göz önünde bulundurularak bu element diğer gruplara göre far camlarında yüzde daha fazla miktarda yer alması bulgularla uyumluluk göstermektedir.

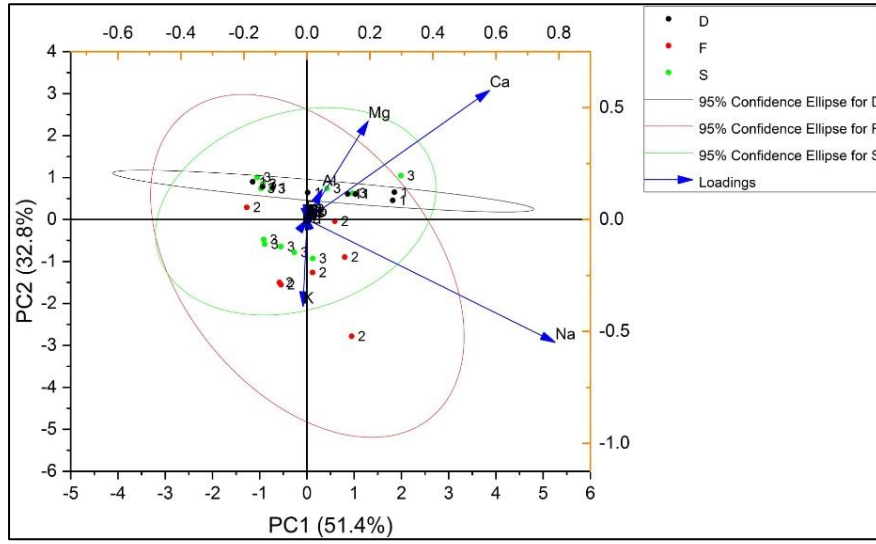
Far grubunda bulunan numunelerin Cr elementi ölçümleri ya yok kabul edilebilecek oranda düşük ya da sıfır olarak çıkmıştır. Bu da numunelerin renksiz olması bulgusuyla örtüşmektedir. Benzer şekilde Al, Fe, Ca ve Mg elementleri far grubu numunelerinde diğer gruplarla karşılaştırıldığında belirgin olarak düşük miktarlarda ölçüldüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca Tablo 7'de Na ve K elementlerinin yüzde değerlerinin, diğer cam gruplarına kıyasla far camı grubunda daha geniş bir aralığa yayılmakta olduğu gözlemlenmektedir.

3.3. PCA şekilleri

3.3. PCA figures

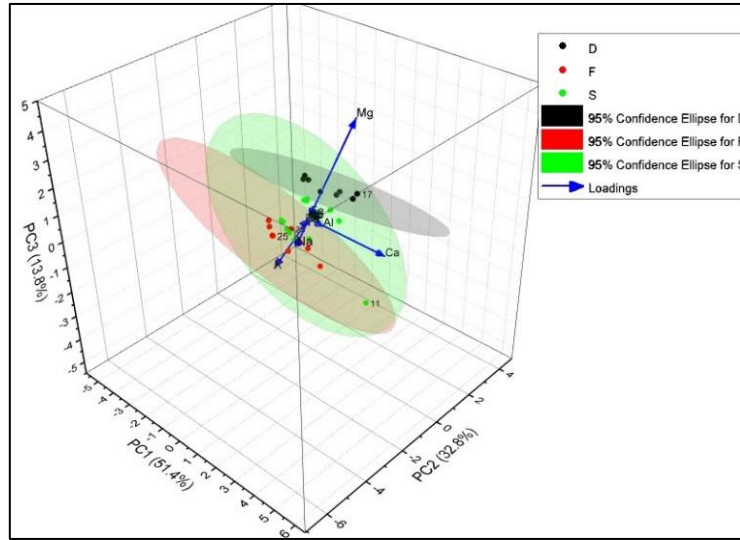
Tablo 2-4 arası verilen 378-verideki (27×14 matris) ve Tablo 5-7 arası verilen 570-verideki (57×10 matris) farklılıkları istatistiksel olarak belirlemek için denetimsiz bir kemometrik yöntem olan PCA uygulanmış ve Şekil 1-7'de verilen skor ve yükleme grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 1-2'de LA-ICP-MS ile elde edilen bulgulardan ve Şekil 3-4'te XRF ile elde edilen bulgulardan yola çıkarak S, D ve F grupları arasındaki ayrım istatistiksel olarak PCA ile incelenmiştir. Şekil 5-7'de ise LA-ICP-MS ve XRF ile elde edilen bulgularından yola çıkarak S, D ve F gruplarında tek tek istatistiksel olarak çok değişkenli kemometrik bir yöntem olan PCA ile incelenmiştir.

Şekil 1'de, PC1 ve PC2 ile 2B PCA oluşturulmuş ve bu iki temel bileşenin toplam varyansın sırasıyla %51,4 ve %32,8'ini ($PC1+PC2=\%84,2$) açıkladığı görülmüştür. Bu grafikte, düz cam (D) grubu üst-sağ ve üst-sol (up-right and up-left) bölgelerinde kümelenirken, şişe ve far camı grupları tüm bölgelere dağılmaktadır. En geniş dağılıma sahip olan S grubundaki numunelerin, kullanım amacına göre çok çeşitli olmasından kaynaklı, üç grup içerisinde en geniş dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 1. S, D ve F cam örneklerinde LA-ICP-MS kullanarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 2B puan ve yükleme çizelgesi.

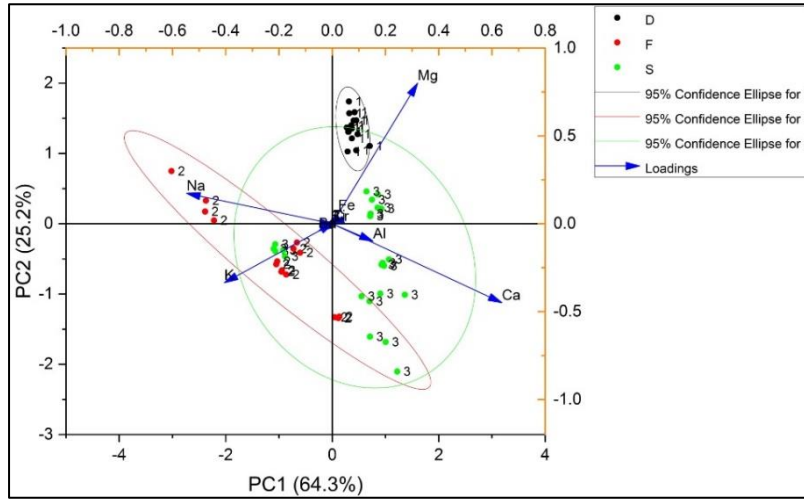
Figure 1. The 2D score and loading plots of the PCA obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by LA-ICP-MS in B, F, and H glass samples.



Şekil 2. S, D ve F cam örneklerinde LA-ICP-MS kullanarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 3B puan ve yükleme çizelgesi.

Figure 2. The 3D score and loading plots of the PCA obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by LA-ICP-MS in B, F, and H glass samples.

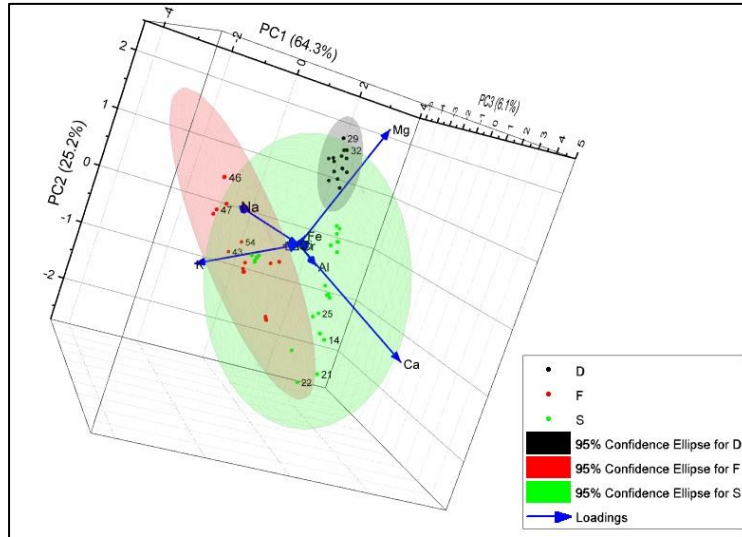
Gruplar arasındaki ayrımı istatistiksel olarak daha güçlü başarmak amacıyla Şekil 2'de görüldüğü gibi verilere 3B PCA uygulanmış ve bu analizde toplam varyansın %98'e ulaştığı görülmüştür. Ayrıca far gruplarında Tablo 4 ve Tablo 7'de gözlemlenen Na ve K elementlerinin yüzde değerlerinin, diğer cam gruplarına kıyasla daha geniş bir aralığa yayılmakta olduğu durumu 3B PCA analiz sonuçlarıyla da uyumlu olduğu Şekil 2'de görülmektedir. Böylece Na ve K elementlerinin far camlarının gruplandırılmasında kullanılacak belirgin elementlerden olduğu sonucu istatistiksel verilerle de desteklenmektedir (Yatsuka, 2024).



Şekil 3. S, D ve F cam örneklerinde XRF kullanarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 2B puan ve yüklenme çizelgesi.

Figure 3. The 2D score and loading plots of the PCA obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by XRF in B, F, and H glass samples.

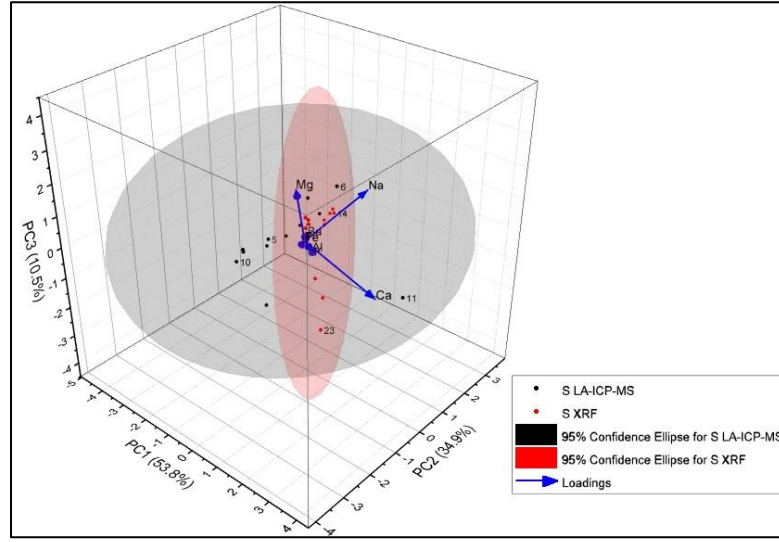
Şekil 3'teki 2B PCA'da, birinci temel bileşene (PC1) karşı ikinci temel bileşenin (PC2) grafiği oluşturulmuş ve bu iki temel bileşenin toplam varyansın sırasıyla %64,3 ve %25,2'sini (PC1+PC2= %89,5) açıkladığı görülmüştür. Bu grafikte, düz cam (D) grubu üst-sağ (up-right) bölgede kümelenirken, şişe ve far camı grupları diğer üç bölgede dağılarak yer almaktadır. Gruplar arasındaki ayrımı daha yüksek skorla başarabilmek amacıyla Şekil 4'te görüldüğü gibi verilere 3B PCA uygulanmış ve bu analizde toplam varyansın %95,6'ya çıktığı görülmüştür. S grubundaki numunelerin kullanım amacına göre çok çeşitli olmasından kaynaklı üç grup içerisinde en geniş dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4. S, D ve F cam örneklerinde XRF kullanarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 3B puan ve yüklenme çizelgesi.

Figure 4. The 3D score and loading plots of PCA obtained by processing the relative content (%) of elements through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by XRF in B, F, and H glass sample.

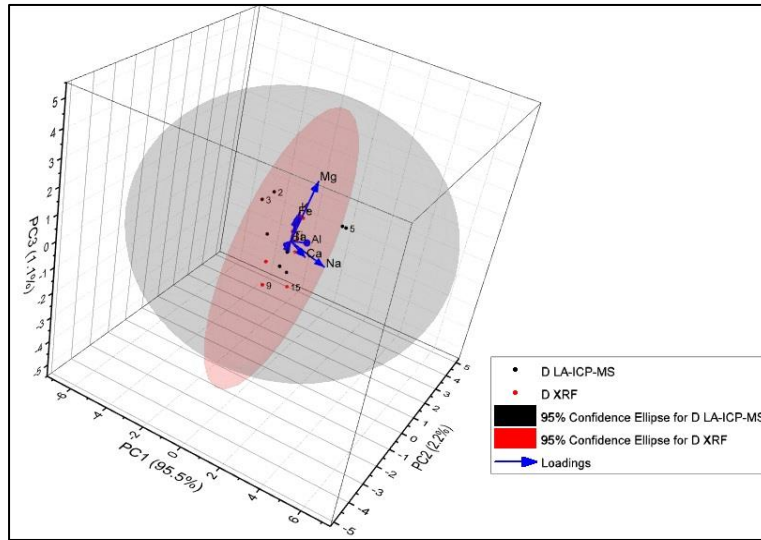
Şekil 4'te Mg element vektörünün özellikle D grubu için uzunluğunun, bu elementin ayırt edici elementlerden biri olabileceğini desteklemektedir. Ca, Na ve K elementlerinin yüzde değerleri, far camı grubunda daha geniş bir aralığa yayılmaktadır. Bu durum, Şekil 4'teki üç boyutlu (3B) PCA analiz sonuçlarıyla uyumlu olup, bu elementlerin far camlarının gruplandırılmasında kullanılabilecek belirgin elementler olduğu sonucunu desteklemektedir (Yatsuka, 2024).



Şekil 5. S cam örneklerinde LA-ICP/MS ve XRF kullanılarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 3B puan ve yükleme çizelgesi.

Figure 5. The 3D score and loading plots obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by LA-ICP-MS and XRF in B glass sample.

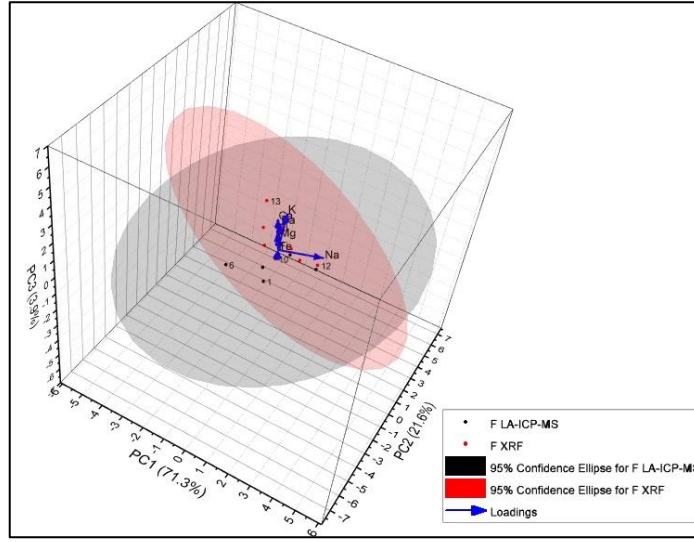
Şekil 5'te görüldüğü gibi her iki cihazla ölçülen şişe camı verilerine 3B PCA kemometrik yöntemi uygulanmıştır. Üç temel bileşen olan PC1, PC2 ve PC3 toplam varyansının (PC1+PC2+PC3) %99,2'ye çıkmıştır. Şişe camı grubu bu kıyaslamada tekrardan en geniş kümelenmeye sahip grup olarak görülmektedir. Numunelerin hem toplandığı ülkeler, hem kullanıma amaçlarındaki çeşitlilik hem de renk farklılıklarının bulunması sebebiyle bu dağılımın bulgularla örtüştüğü gözlemlenmektedir. XRF cihazından elde edilen verilerinin kümelenme aralığının LA-ICP-MS ile kıyaslandığında daha dar olması bu cihazın ölçüm parametrelerinde daha hassas olduğu bulgusunu desteklemektedir.



Şekil 6. D cam örneklerinde LA-ICP/MS ve XRF kullanılarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 3B puan ve yükleme çizelgesi.

Figure 6. The 3D score and loading plots obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by LA-ICP-MS and XRF in F glass sample.

Şekil 6'da görüldüğü gibi her iki cihazla ölçülen düz cam verilerine 3B PCA uygulanmıştır. Üç temel bileşen olan PC1, PC2 ve PC3 toplam varyansın (PC1+PC2+PC3) %98,8'e çıktığı görülmektedir. Düz cam grubu her bir grup için yapılan istatistiksel incelemede en iyi kümelenen grup olarak farklılaşmaktadır. Düz cam grubu için de XRF cihaz verilerinin kümelenme aralığının LA-ICP-MS ile kıyaslandığında daha dar olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 7. H cam örneklerinde LA-ICP/MS ve XRF kullanılarak ölçülen elementlerin % bağlı içeriği verilerinin kemometrik proseslenmesiyle elde edilen PCA'nın 3B puan ve yükleme çizelgesi.

Figure 7. The 3D score and loading plots obtained through chemometric processing of the relative elemental content percentages measured by LA-ICP-MS and XRF in H glass sample.

Şekil 7'de görüldüğü gibi her iki cihazla ölçülen far camı verilerine 3B PCA uygulanmış ve üç temel bileşenin toplam varyansının (PC1+PC2+PC3) %96,8'e çıktığı görülmektedir. Düz cam sonuçlarıyla paralel olarak far grubunda da XRF cihaz verilerinin kümelenme aralığının LA-ICP-MS ile kıyaslandığında daha dar olması XRF cihazının ölçüm parametrelerinde daha hassas olduğu bulgusunu desteklemektedir.

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışmada, adli cam incelemelerine konu olan cam malzeme örnek gruplarında, XRF ve LA-ICP-MS cihazlarından elde edilen elementel analiz sonuç verilerinin, çok değişkenli bir denetimsiz kemometrik yöntem olan PCA ile proseslenmesi ile gruplama yapılması ve ilgili vakalarda başvurulmak üzere istatistiğe dayanan bir yaklaşımın önerilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan yöntemlerden XRF yönteminin daha hassas ölçümler yaptığı gözlemlenmiştir. Tüm cam türleri üzerinde XRF yöntemi için elementel analiz bulgularının tabloları incelendiğinde, Na ve Ca elementlerinin miktarları arasında belirgin bir fark görülmemiş; dolayısıyla ayırt etmede tek başlarına bir ölçüt olarak kullanılmalarının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Buna bağlı olarak bu elementler PCA ile değerlendirdiğinde aralarında belirgin bir fark olduğu gözlemlenmiştir. Mg elementi ise her iki cihaz bulgularında tutarlı sonuçlar vererek düz cam grubu için ayırt edici elementlerden biri olarak tespit edilmiştir. Fe elementinin, renkli ve renksiz cam örneklerinin ayrımı için kullanılabilir olduğu görülmüştür. Yine de bazı durumlarda tek başına yeterli olmayacağı, Al gibi ikincil bir elementle sonuçların desteklenmeye ihtiyacı olduğunu göstermiştir. S, D ve F grupları için her iki analitik yöntemden elde edilen analiz sonuçlarına 3B PCA uygulandığında >%95 gibi yüksek skora ulaşılabilirdiği görülmüş olup bu durum PCA analizlerinde sadece 2B PCA sonuçlarına bağlı kalınmaması gerektiğini göstermektedir. Bu çalışmada, delil niteliğinde toplanan cam numunelerinin menşenin tespit edilmesi yoluyla, elementel analiz sonuçlarının istatistiksel olarak gruplandırılması üzerine yöntem değerlendirmeleri yapılmıştır. Önerilen yaklaşımlar ışığında gerçekleştirilecek ilave laboratuvar çalışmaları ve istatistiksel analizlerle, adli cam incelemelerine gelecekte daha fazla bilimsel katkı sağlanacağına inanılmaktadır.

Teşekkür

Acknowledgement

Yazar, deneyler sırasında laboratuvar altyapısını kullanılmasına olanak tanıyan Şişecam ARGE Merkez Yöneticilerine ve cam karakterizasyonu konusunda sağladıkları katkılar için Dr. Semin Atılğan ve Nurettin Kılıçalp'e, makalenin incelenmesi ve değerlendirilmesi süresince katkı veren editör ve hakemlere teşekkür eder.

Yazar katkısı*Author contribution*

Birinci yazar araştırma çalışmasının planlanması, literatür taraması, deneysel çalışmaların yapılması ve bulguların incelenmesi; ikinci yazar bulguların kemometrik incelenmesi ve makalenin kontrolü; üçüncü yazar yazım denetimi, sonuçların incelenmesi ve makalenin son yazım aşamalarında katkı sunmuştur.

Etik beyan*Declaration of ethical code*

Çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin kullanımında etik kurul iznine ve/veya yasal-özel izne ihtiyaç olmadığı tüm yazarlar tarafından beyan edilmektedir.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Herhangi bir çıkar çatışması olmadığı tüm yazarlar tarafından beyan edilmektedir.

Kaynaklar*References*

- Almirall, J., Trejos, T. & Lambert, K. (2020). Interpol review of glass and paint evidence 2016-2019, *Forensic Science International: Synergy*, 2, 404–415. <https://doi.org/10.1016/j.fsisyn.2020.01.010>
- Aydın, E. (2012). Cam Üretiminde Sorunlu Alanlar, 1. Baskı, İstanbul, Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları
- Bajic, S.J., Aeschliman, D.B., Saetveit, J.N., Baldwin, D. P. & Houk, R. S. (2005). Analysis of Glass Fragments by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Principal Component Analysis, *Journal of Forensic Sciences*, 50 (5), 1123-1127.
- Bell, S. C. & Nawrocki, H. D. & Morris, K. B. (2009). Forensic discrimination of glass using cathodoluminescence and CIE LAB color coordinates: a feasibility study, *Forensic Science International*, 189, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.04.023>
- Buscaglia, J. (1994). Elemental analysis of small glass fragments in forensic science, *Analitic Chimica Acta*, 288, 17-24.
- Caddy, B. (2001) Forensic Examination of Glass and Paint (1. Baskı), Taylor & Francis, <https://doi.org/10.1201/9780203483589>
- Çakır, İ. (2003). *Enerji dağılımlı x-ışını analizörlü taramalı elektron mikroskopu (SEM-EDS) ile sıkça karşılaşılan katı adli delillerin incelenmesi*, [Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü].
- Corzo, R., Hoffman, T., Ernst, T., Weis, P., Stryjnik, A., Dorn, H., Pollock, E., Workman, S. M., Jones, P., Nytes, B., Scholz, T., Huifang, X., Igowsky, K., Nelson, R., Gates, K., Gonzalez, J., Voss, L.M. & Almirall, J. (2021). An interlaboratory study evaluating the interpretation of forensic glass evidence using refractive index measurements and elemental composition, *Forensic Chemistry*, 22, 100307. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100307>
- Destanoğlu, O. (2022). Discrimination and authentication of geographical origin of Turkish Taşköprü garlic by investigating volatile organosulfur compound profiles and multivariate analyses, *Turkish Journal of Chemistry*, 46 (4), 1152-1163. doi:10.55730/1300-0527.3423
- Doğan, N. (1996). *Sodali camların elektromanyetik radyasyon karşısındaki davranışı*, [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü].
- Doremus, R. H. (1994). *Glass science*, (2nd ed). , A Wiley-Interscience Publication.
- Grieve, M.C., Dunlop, J. & Haddock, P. (1988). An assessment of the value of blue, red, and black cotton fibers in forensic science investigations, *Journal of Forensic Sciences*, 33, 1332–1344. doi:10.1520/JFS12577J
- Hammond, D.L. (2007). Validation of LAB color mode as a nondestructive method to differentiate black ballpoint pen inks, *Journal of Forensic Sciences*, 52(4), 967–973. doi: 10.1111/j.1556-4029.2007.00469.x

- Hicks, T., Monard Sermier, F., T Goldmann, T., Brunelle, A., Champod, C. & Margot, P. (2003), The classification and discrimination of glass fragments using non destructive energy dispersive X-ray μ fluorescence, *Forensic Science International*, 137 (2-3), 107-118. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(03\)00278-0](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(03)00278-0)
- Hoffman, T., Corzo, R., Weis, P., Pollock, E., Es, A., Wiarda, W., Stryjnik, A., Dorn, H., Heydon, A., Hoise, E., Franc, S., Huifang, X., Pena, B., Scholz, T., Gonzalez, J. & Almirall, J. (2018). An inter-laboratory evaluation of LA-ICP-MS analysis of glass and the use of a database for the interpretation of glass evidence, *Forensic Chemistry*, 11, 65-76. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2018.10.00>
- Maeo, S., Sakai, I., Kuzushita, K. & Taniguchi K. (2007). Development of micro X-ray fluorescence spectrometer with multi excitation sources, *Spectrochimica Acta Part B*, 62, 562-566
- Martinez-Lopez, C., Ovide, O., Corzo, R., Andrews, Z., Almirall, J. & Trejos, T. (2022). Homogeneity assessment of the elemental composition of windshield glass by μ -XRF, LIBS and LA-ICP-MS analysis, *Forensic Chemistry*, 27, 100384. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2021.100384>
- O'Sullivan, S., T. Geddes, T. & Lovelock, J. (2011). The migration of fragments of glass from the pockets to the surfaces of clothing, *Forensic Science International*, 208 (1-3), 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2010.11.020>
- Özmerinoğlu, Y. (2008). *Adli olaylarda karşılaşılabilecek cam örneklerinin mikroanalitik yöntemler kullanılarak tanımlanması ve farklılandırılması*, [Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü].
- Saferstein, R. (2004). *Criminalistics: an introduction to forensic science*, (8th ed.). Pearson Prentice Hall.
- Suzuki, Y., Sugita, R., Suzuki, S. & Maruma, Y. (2000). Forensic Discrimination of Bottle Glass by Refractive Index Measurement and Analysis of Trace Elements with ICP-MS, *Analytical Sciences*, (16), 1195-1198.
- Suzuki, Y., Kasamatsu, M., Suzuki, S., Nakanishi, T., Takatsu, M., Muratsu, S., Shimoda, O., Watanabe, S., Nishiwaki, Y. & Miyamoto, N. (2005). Forensic discrimination of sheet glass by a refractive-index measurement and elemental analysis with synchrotron radiation x-ray spectrometry, *Analytical Science*, 21(7), 855-859. doi: 10.2116/analsci.21.855
- Trejos, T., Koons, R., Becker, S., Palenik, C., Berman, T., Buscaglia, J., Duecking, M., Eckert-Lumsdon, T., Ernst, T., Hanlon, C., Heydon, A., Mooney, K., Nelson, R., Olsson, K., Palenik, C., Pollock, E., Rudell, D., Ryland, S., Tarifa, A., Valadez, M., Weis, P. & Almirall, J. (2013). Cross-validation and evaluation of the performance of methods for the elemental analysis of forensic glass by μ -XRF, ICP-MS, and LA-ICP-MS, *Anal Bioanal Chem*, 405, 5393-5409. doi: 10.1007/s00216-013-6978-y
- Ustaer, C. (1995). *Cam bilimi'ne giriş*, 1. Baskı, I.Cilt. İstanbul Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu.
- Yatsuka, O., Kochb, L., Giannossac, L.C., Annarosa Mangone, A., Fiocoe, G., Malagodie, M., Gorghiniang, A., Ferrettih, M., Davita, P., Cristiano Iai, C. & Monica Gulminia, M. (2024). Back to black: Analysis of the earliest natron glass found in Italy, *Journal of Archaeological Science* (57). DOI: 10.1016/j.jasrep.2024.104648
- Zadora, G. (2001). Examination of the refractive index of selected samples of glass for forensic purposes, *Problems of Forensic Sciences*, 45, 36-51.
- Zadora, G. (2009). Classification of glass fragments based on elemental composition and refractive index, *Journal of Forensic Sciences*, 54(1), 49-59. doi: 10.1111/j.1556-4029.2008.00905.x