

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ
DANIŞMAN: Prof.Dr. SALİH CENGİZ

METİL KAYBEDEN PİGMENTLERDEN YARARLANARAK
MÜREKKEP YAŞ TAYİNİ

FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager ESRA İŞAT

İSTANBUL, 2017



Bu tez projesi İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 42313 no lu proje GP-10-11052006 projesi ile İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimime başladığım günden bu yana tez öncesi ve tez süresince zekası, yaratıcılığı, bilimsel yaklaşımı, pozitif bakış açısı ile her engelle başa çıkmamda katkısı olan; araştırmamla ilgili hem karşılaştığım sorunlar karşısında alternatif çözümler üreterek hem de olası sorunları önceden görerek bana rehberlik eden ve benim için süreci kolaylaştıran; yönlendirme ve destekleri ile bu tez çalışmasını mümkün kılan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Salih CENGİZ'e,

Bu tezin deneysel çalışmaları ve yazımı sırasında yaratıcı fikirleri, özverisi, geribildirimleri ile bana katkıda bulunan ve destek olan, tezin her aşamasında fikirlerini benimle paylaşarak sabır gösterdiği için ve bu süreçte karşılaştığım zorlu yolda hep yanımda varlığını hissettiğim değerli dostum Araş. Gör. Dr. Dilek SALKIM İŞLEK'e,

Anneme, sevgili kardeşim Ebru İŞAT'a ve bu tez çalışmasını kendisine atfettiğim rahmetli Babama en derin duygularla teşekkürlerimi bildiririm.

Esra İŞAT
İstanbul, 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Belgeyi Oluşturan Öğeler.....	4
2.2. Kağıt.....	4
2.2.1. Kağıdın Tarihçesi.....	4
2.2.2. Kağıdın Kimyasal Yapısı	5
2.2.3. Kağıt Üretimi.....	7
2.2.3.1. Kağıt Hamuru Üretimi	7
2.2.3.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	8
2.3 Kalem.....	9
2.3.1. Kalem Tarihçesi.....	9
2.3.2. Tükenmez Kalem	11
2.4. Mürekkep	12
2.4.1. Mürekkebin Tarihçesi	12
2.4.2. Mürekkebin Bileşenleri	13
2.4.2.1. Boyar Maddeler	13
2.4.3. Çözücüler.....	17
2.4.4. Reçineler.....	18
2.4.5. Yağlayıcı Maddeler	19
2.4.6. Diğer Katkı Maddeleri	19

2.4.7. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yapısı.....	20
2.5. Mürekkep Yaş Çalışmalarında Kullanılan Temel Kavramlar	22
2.5.1. Açık ve Kapalı Sistemler.....	22
2.5.2. Statik Yaklaşım.....	22
2.5.3. Dinamik Yaklaşım.....	23
2.6. Mürekkep Yaş Tayini Çalışmaları	26
2.7. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yapısındaki Boyaların Analiz Yöntemleri	30
2.7.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisine Giriş (HPLC)	30
2.7.2. HPLC' nin Kısımları ve Çalışma Sistemi.....	31
2.7.2.1. Hareketli Faz Hazneleri ve Çözücü Sistemleri Hazne.....	31
2.7.2.2. Pompa Sistemleri	32
2.7.2.3. Numune Enjeksiyon Sistemleri	32
2.7.2.4. Kolon	33
2.7.2.5. Dedektör	34
3. GEREÇ VE YÖNTEM	<u>35</u>
3.1. Kimyasal Maddeler.....	35
3.2 . Kalem Örnekleri	35
3.3. Örneklerin Hazırlanması.....	36
3.3.1. VB Çözeltilisinin ve Analiz Örneklerinin Hazırlanması	36
3.3.2 CV Çözeltilisinin ve Analiz Örneklerinin Hazırlanması	37
3.3.3. KALEM Örneklerinin Hazırlanması	37
3.3.4. Arşiv Numunelerinin Hazırlanması.....	37
3.5 Cihazlar	38
3.6. HPLC Cihaz Parametreleri.....	38
4. BULGULAR.....	<u>40</u>

4.1. Çalışmada Kullanılan Validasyon Verileri.....	40
4.2. Kalem Örneklerinin Analiz Sonuçları.....	42
4.3.Yapay Olarak Yaşlanmış Belgelerde saf VB Değerleri.....	43
4.4. Yapay Olarak Yaşlanmış Belgelerde saf CV Değerleri.....	57
4.5. Doğal Olarak Yaşlanmış Belgelerde Değişiminin İncelenmesi	67
4.5.1. Ofis Ortamında Saklanmış Belgelerin İncelenmesi.....	67
4.5.2. Arşiv Ortamında Saklanmış Belgelerin İncelenmesi.....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
ÖZET	79
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ.....	90

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Kalem ve mürekkeplerinin kronolojik gelişimi	10
Tablo 2.2. : Tükenmez Kalem Mürekkep Komponentleri ile ilgili Çalışmalar.....	20
Tablo 2.3. : Mürekkep Yaş Analiz Çalışmaları	28
Tablo 3.1.: Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
Tablo 3.2. : Piyasadan toplanan 20 adet tükenmez kalem	36
Tablo 3.3.: Kullanılan Cihazlar ve markaları	38
Tablo 3.4 : HPLC pompa koşulları	39
Tablo 4.1: Analitlerin Alıkonulma Zamanları	41
Tablo 4.2. : TPR,MV,CV ve VB standart çözeltilerine ait pik alanı	41
Tablo 4.3. : TPR, MV, CV ve VB'ye ait LOD ve LOQ değerleri	41
Tablo 4.4. : VBB ve VPBBO standard çözeltilerine ait pik alan , toplam alan	54
Tablo 4.5. : CV,MV ve TPR standard çözeltilerine ait pik alan , toplam alan ve oranı	66
Tablo 4.6. : Ofis Ortamından alınan örneklerin CV/MV ve VPBBO / VBB oranları.	71
Tablo 4.7.: Öğrenci arşivinden alınan doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede VPBBO / VBB oranları.....	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Selüloz zinciri ve sellobiyoz yapısı	6
Şekil 2.2 : Selülozun bozunma reaksiyonları	7
Şekil- 2.3. : Yapılan incelemelerin grafik olarak gösterimi.....	11
Şekil 2.4 : Tükenmez Kalem.....	12
Şekil 2.5: Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyalar	15
Şekil 2.6. : Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde en sık kullanılan Çözücüler	18
Şekil 2.7. : Oleik Asitin yapısal formülü	19
Şekil 2.8 : Triarilmetan boyaların kütle spektrumları.....	22
Şekil 2.9 : N-Demetilasyon reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.10.: Kristal viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması	25
Şekil 2.11 : Tükenmez Kalem mürekkebinde bulunan çözücülerin zamana bağlı fonksiyon grafiği.....	27
Şekil 2.12 : Tükenmez Kalem mürekkebinde bulunan boyanın yapay ve doğal yaşlanma süreçlerinin karşılaştırılması.....	28
Şekil 2.13 : HPLC Sistemi	30
Şekil 2.14 : HPLC cihazının şematik görünümü.....	31
Şekil 3.1. : 1.2 mmlık punch ve belge üzerinde alınan örnek numune kesiti	38
Şekil 4.1. : Metanol Çözücüsünün Kromatogramı.....	40
Şekil 4.2. : CV,MV,TPR ve VB'ye ait piklerin kromatogramı.....	40
Şekil 4.3. : Faber castell 1425 marka kaleme ait kromatogram	42
Şekil 4.4. : Faber castell 1440 marka kaleme ait kromatogram	42
Şekil 4.5. : BIC medium marka kaleme ait kromatogram	43
Şekil 4.6. : Pensan marka kaleme ait kromatogram	43
Şekil 4.7. : Saf VB ait taze mürekkebin kromatogramı	43
Şekil 4.8.:Saf VB ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonra kromatogramı	44
Şekil 4.9.: Saf VB ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	44

Şekil 4.10: Saf VB ait mürekkebin 3 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	44
Şekil 4.11.: Saf VB ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	45
Şekil 4.12.: Saf VB ait mürekkebin 5 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	45
Şekil 4.13.: Saf VB ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	45
Şekil 4.14.: Saf VB ait mürekkebin 7 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	46
Şekil 4.15: Saf VB ait mürekkebin 8 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	46
Şekil 4.16.: Saf VB ait mürekkebin 9 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	46
Şekil 4.17.: Saf VB ait mürekkebin 10 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	47
Şekil 4.18. : Saf VB ait mürekkebin 11 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	47
Şekil 4.19. : Saf VB ait mürekkebin 12 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	47
Şekil 4.20 : Saf VB ait mürekkebin 13 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	48
Şekil 4.21. : Saf VB ait mürekkebin 14 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	48
Şekil 4.22. : Saf VB ait mürekkebin 15 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	48
Şekil 4.23. : Saf VB ait mürekkebin 16 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	49
Şekil 4.24. : Saf VB ait mürekkebin 17 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	49
Şekil 4.25. : Saf VB ait mürekkebin 18 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	49
Şekil 4.26. : Saf VB ait mürekkebin 19 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	50
Şekil 4.27. : Saf VB ait mürekkebin 20 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	50

Şekil 4.28. : Saf VB ait mürekkebin 21 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	50
Şekil 4.29. : Saf VB ait mürekkebin 22 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	51
Şekil 4.30. : Saf VB ait mürekkebin 23 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	51
Şekil 4.31. : Saf VB ait mürekkebin 24 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	51
Şekil 4.32. : Saf VB ait mürekkebin 25 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	52
Şekil 4.33. : Saf VB ait mürekkebin 26 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	52
Şekil 4.34. : Saf VB ait mürekkebin 27 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	52
Şekil 4.35. : Saf VB ait mürekkebin 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	53
Şekil 4.36. : Saf VB ait mürekkebin taze ve 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması	53
Şekil 4.37. : VBB-Zaman grafiği	55
Şekil 4.38. : VPBBO-Zaman grafiği	55
Şekil 4.39. : Toplam alan-Zaman grafiği.....	56
Şekil 4.40. : VPBBO/VBB Oran grafiği	56
Şekil 4.41. : Saf CV ait taze mürekkebin kromatogramı	57
Şekil 4.42. : Saf CV ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	57
Şekil 4.43. : Saf CV ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	58
Şekil 4.44. : Saf CV ait mürekkebin 3 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	58
Şekil 4.45. : Saf CV ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	58
Şekil 4.46. : Saf CV ait mürekkebin 5 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	59

Şekil 4.47. : Saf CV ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	59
Şekil 4.48. : Saf CV ait mürekkebin 7 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	59
Şekil 4.49 : Saf CV ait mürekkebin 8 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	60
Şekil 4.50. : Saf CV ait mürekkebin 9 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	60
Şekil 4.51 : Saf CV ait mürekkebin 10 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	60
Şekil 4.52. : Saf CV ait mürekkebin 11 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	60
Şekil 4.53. : Saf CV ait mürekkebin 12 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	61
Şekil 4.54. : Saf CV ait mürekkebin 13 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	61
Şekil 4.55. : Saf CV ait mürekkebin 14 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	61
Şekil 4.56. : Saf CV ait mürekkebin 15 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	62
Şekil 4.57 : Saf CV ait mürekkebin 16 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	62
Şekil 4.58. : Saf CV ait mürekkebin 17 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	62
Şekil 4.59. : Saf CV ait mürekkebin 18 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	63
Şekil 4.60. : Saf CV ait mürekkebin 19 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	63
Şekil 4.61. : Saf CV ait mürekkebin 20 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	63
Şekil 4.62. : Saf CV ait mürekkebin 21 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	63
Şekil 4.63. : Saf CV ait mürekkebin 22 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	64
Şekil 4.64. : Saf CV ait mürekkebin 23 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	64

Şekil 4.65. : Saf CV ait mürekkebin 24 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	64
Şekil 4.66. : Saf CV ait mürekkebin 25 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı.....	64
Şekil 4.67. : Saf CV ait mürekkebin 26 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	65
Şekil 4.68. : Saf CV ait mürekkebin 27 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	65
Şekil 4.69. : Saf CV ait mürekkebin 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	65
Şekil 4.70. : CV/MV Oran grafiği.....	67
Şekil 4.71. : CV/TPR Oran grafiği.....	68
Şekil 4.72: MV/TPR Oran grafiği.....	68
Şekil 4.73 : Toplam Alan - zaman grafiği	69
Şekil 4.74. : CV/MV ve VPBBO/VBB - zaman grafiği.....	69
Şekil 4.75. : Ofis ortamından alınan belgelerden kromatogram örnekleri.....	71
Şekil 4.76. : Ofisten alınan örneklerde CV/MV Oran grafiği	72
Şekil 4.77. : Ofisten alınan örneklerde VPBBO/VBB Oran grafiği	72
Şekil 4.78. : Arşivden alınan belgelerden kromatogram örnekleri.....	74
Şekil 4.79.: Arşivden alınan örneklerde CV/MV Oran grafiği	74
Şekil 4.80. : Arşivden ve ofisten alınan örneklerde VPBBO/VBB Oran grafiği.....	75
Şekil 4.81. : Arşivden ve ofisten alınan örneklerde CV/ MV Oran grafiği.....	75
Şekil 4.82. : Arşivden ve ofisten alınan örneklerde VPBBO/VBB Oran grafiği.....	76

KISALTMALAR

CV : Kristal Viyole

MV : Metil Viyole

VB : Viktorya Mavisi

TPR : Tetrametil Para Rosanilin

VPBBO: Saf Viktorya mavisi

HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

CD : Kompakt disk

USB : Harici bellek

M.Ö. : Milattan önce

M.S. : Milattan sonra

UV : Ultraviyole

AKD : Alkil Keten Dimer

TLC : İnce Tabaka Kromatografisi

HPTLC : Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi

UV-Vıs : Ultra Viyole ve Görünür Işık

TOF - SIMS : Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi

VSC : Video Spektral Komprasörü

DESI-MS : Desorpsiyon Elektrosprey İyonizasyon Kütle Spektrometresi

PDA,DAD : Fotodiyot Array Detektörü

RP-HPLC : Ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi

CE : Kapiler elektroforez

GC-MS : Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometrisi

FID : Alev iyonizasyon dedektörü

IP : İyon çifti

dk : Dakika

g : Gram

m² : Metrekare

M : Molar

m : Kütle

µL : Mikrolitre

mL : Mililitre

mm : Milimetre

NaH₂PO₄ : Sodyum dihidrojen fosfat

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnceleme konusu şüpheli belge olan adli belge inceleme adli bilimlerin en eski dallarından biridir. Mürekkep yapı ve yaş analizi ise bu alanda önemli bir yer tutar. Geçtiğimiz 40 yıl boyunca, belge incelemesi alanında mürekkep analizi ile ilgili çalışmalar artarak günümüze kadar gelmiştir [1]. Mürekkebin yapısının ve yaşının incelenmesi sorgulanan bir belgedeki sahte içeriklerin tespit edilmesinde yardımcı olur.

Genel olarak yazı mürekkepleri renklendiriciler (boyalar ve pigmentler), çözücüler, reçineler ve diğer katkılardan oluşur [2]. Mürekkep yaş tayininin temeli mürekkebin kağıda aktarıldığı andan itibaren yapısında zamana bağlı olarak meydana gelen değişimlerin incelenmesine dayanmaktadır. Mürekkebin yapısında bulunan reçine, çözücü ve boyar maddelerdeki zamana bağlı değişimler ileri analitik yöntemlerle tespit edilmektedir. Daha açık ifade etmek gerekirse bu değişimler; boyar maddelerin bozulması, reçinelerin sertleşmesi ve çözücülerin buharlaşmasıdır.

Mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmalar 1904 yılına dayanmaktadır. Bu konuyla ilgili ilk araştırmalar dolma kalem mürekkebi ile başlamıştır. Bu çalışmalarda mürekkebin boyası zayıf ve kuvvetli çözücülerle ekstrakte edilip bulunan değerler oranlanarak mürekkep yaşı belirlenmiştir. 1950'lerde tükenmez kalemin piyasaya çıkması ile çalışmalar bu alana doğru kaymıştır. Mürekkebi oluşturan bileşenlerden boyanın bozulmasının uzun bir süreç olması nedeniyle 15 yıla kadar belgeleri değerlendirme imkanı doğurmaktadır. Bu nedenle literatürde mürekkebin boyar maddelerinin tespitine yönelik çalışmalar oldukça çoktur [3].

Tükenmez kalem mürekkebinin yapısında boyar madde olarak çoğunlukla kristal viyole (CV), metil viyole (MV) ve viktorya mavisi (VB) kullanılmaktadır. Kısaca viyole ailesi olarak adlandırılan bu boyar maddelerin üreticiler tarafından tercih edilme nedeni maliyetlerinin düşük olmasıdır. Dezavantajı ise ışığa karşı dirençlerinin düşük olmasıdır.

Kağıt üzerine uygulanan mürekkebin boyar maddelerinin solmasında kimyasal yapıları ve konsantrasyonları dışında çevresel faktörler de etkin rol oynamaktadır. Belgenin bulunduğu ortamın oksijen miktarı, nem, sıcaklık, hava kirliliğinden kaynaklanan sülfür dioksit ve azot oksitleri gibi faktörlerin yanı sıra bulunduğu ortamda belgenin maruz kaldığı ışığın dalga boyu da bozunma reaksiyonunu ve hızını etkileyen çevresel faktörlerdendir [4-6].

Yapılan çalışmalarda kristal viyolenin (CV) zamanla metil viyoleye (MV) ve MV'nin de tetrametil pararozaniline (TPR) dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu dönüşümden dolayı boya miktarındaki azalma ise mürekkebin renginde solma meydana getirdiği görülmüştür. Bu solmanın tespiti belgenin yaşı hakkında bilgi vermektedir[7-9]

Bu çalışmada tükenmez kalemelerin yapısında ana boyar madde olarak kullanılan viyole ailesinden kristal viyole ve viktorya mavisinin zamana bağlı değişimini incelenmesi amaçlandı. Bunun için;

a-) Standart Kristalviyole (CV) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti ile standart A4 kağıdına çizgi çizildi. İlk panç örneğinin alınmasından sonra çizgilerin bulunduğu kağıt 300 Watt 1760 Lux kxenon lamba kullanılarak 30 cm mesafeden 28 saat boyunca yapay yaşlandırmaya tabi tutuldu.

b-) Standart Viktorya Blue (VPBBO) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti ile standart A4 kağıdına çizgi çizildi. İlk panç örneğinin alınmasından sonra çizgilerin bulunduğu kağıt 300 Watt 1760 Lux kxenon lamba kullanılarak 30 cm mesafeden 28 saat boyunca yapay yaşlandırmaya tabi tutuldu.

Çalışmada yapay yaşlandırma modellemesi yapılırken ışık kaynağı olarak Xenon lamba tercih edildi. Xenon lambanın emisyon spektrumu güneş ışığı spektrumuna yakın olduğu ve günışığı taklit etmek amacıyla tercih edildi.

Her iki mürekkep örneğinden de başlangıçta ve her saat sonunda numuneler alınarak yüksek basınçlı sıvı kromatografi cihazıyla (HPLC) analizlendi. Elde edilen veriler değerlendirilerek her iki boyar madde için zamana bağlı değişim grafikleri çizildi.

Arşiv çalışmasında ise 2005-2013 yıllarına ait ofisde ve arşiv odası ortamında doğal olarak yaşlanmış iki ayrı ortamdan alınan mürekkep örnekleri aynı metotla analizlenerek boya oranlarının zamana bağlı değişim grafikleri çizildi.

Tüm bu analizler HPLC cihazında Dr. Dilek SALKIM İŞLEK'in doktora tezi çalışmalarında uygulanan validasyon parametrelerinin teyid edilerek uygulandığı şekliyle kullanılmıştır.

Bu çalışmada doğal ve yapay yaşlandırılmış belgelerdeki boya oranlarının mürekkep yaşı açısından verdiği sonuçlar değerlendirildiğinde bu oranların kullanılabilirliğinin tespiti amaçlandı.

Bu güne kadar yapılan çalışmalarda CV'nin zamanla değişimi incelenmiş ancak tükenmez kalem mürekkebinin yapısında bulunan VB 'nu zamana bağlı değişimi incelenmemiştir. Bu çalışmanın bir diğer amacı da VB'nun zamana bağlı değişimini incelenmektir [7-9].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Belgeyi Oluşturan Öğeler

Günümüzde bir belgeyi oluşturmanın birçok yöntemi vardır. Bilgisayar kullanılarak oluşturulan metin kompakt disk (CD), harici bellek (USB) vb. araçlara aktararak saklanabilmekte ve istenildiği zaman kağıt üzerine bilgisayar yazıcıları kullanılarak aktarılabilir. Ancak maliyet ve pratiklik düşünüldüğünde en çok tercih edilen kağıt ve kalem kullanılarak belgenin düzenlenmesidir ve belge sahteciliğinde sıklıkla karşılaşılan belgeler bu türdendir. Adli belge incelemeleri yapılırken belgeyi oluşturan kalem, kağıt ve mürekkep öğelerinin dikkatli incelenmesi gerekir.

2.2. Kağıt

2.2.1. Kağıdın Tarihçesi

Kağıt'ın icadı yazının icadıyla başlar. Yazının icadında milattan önce (M.Ö).3500 yıllarında Güney Mezopotamya'da yaşayan Sümerler tarafından bulunmuştur [10].

M.Ö.4000'de eski Mısırlılar kağıdın atası ve birçok dilde ona adını veren bugünkü şekliyle kağıt benzeri ilk maddeyi Papirüs'ü bulmuşlardır. Papirüs adı Nil nehri kıyısında yetişen Papyrus antiquorum bitkisinden gelmektedir[11].

Papirüs; dokunarak hasır haline getirilmiş saz kamışlarının dövülerek sert ve ince bir sayfa haline getirilmesiyle oluşmuştur. M.Ö.356-323 yıllarında Büyük İskender'in Mısır'ı fethetmesiyle Yunanlılar Papirus'u öğrenmişlerdir daha sonra, kağıt kullanımı İtalya'ya ve Akdeniz'e yayılmıştır[12].

Kağıt milattan sonra (M.S.)105'de Çinli bir askeri mahkeme memuru olan Ts'ai Lun tarafından bulunmuştur. İnanışa göre Ts'ai dut kütüğünün karışımı ve ufak bez parçalarını suyla karıştırmış bu karışımı ezerek bir kağıt hamuru haline getirmiş, suyunu çıkararak incelttiği karışımı güneşte kurumaya bırakmıştır. Böylelikle kağıt doğmuştur. Ancak, Çin'de 1978 yılında yapılan arkeolojik kazılarda bulunan kağıt parçalarının

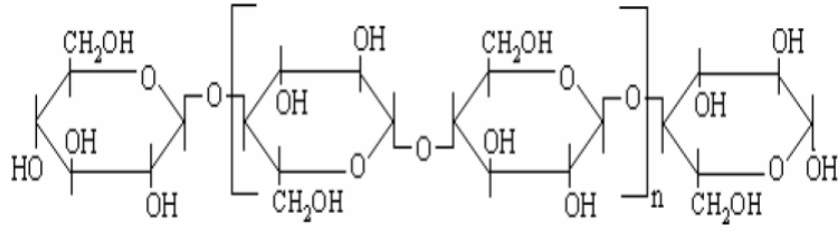
tarihi M.Ö. 73-49 yıllarına kadar gittiği bulunmuştur. Bu bulguya dayanılarak kağıdın icadının Batı Hun Hanedanına ait olduğu kabul edilmektedir [13].

İslam dünyasının kağıt ile tanışması, 751 yılında Talas Savaşı'nda Müslüman askerlerin Çinli kağıt ustalarını esir almaları ile gerçekleşmiştir. 8.yüzyıla ait Çin kağıtlarının dut, kağıt dutu ve rami gibi ağaçsı liflerden yapılmasına rağmen (bazen de kenevir, atık keten lifleri ve rami paçavraları eklenmekteydi), İslami kağıtların incelenmesinde paçavra lifinden yapıldığı, seyrek de olsa ham lifler eklendiği görülmüştür. Arap kağıt ustalarının kağıt üretimine en büyük katkısı yüzeyi yazmaya daha uygun hale getirmek için nişastayla kağıdı aharlamaları olmuştur[14].

2.2.2. Kağıdın Kimyasal Yapısı

Kâğıt, bitkisel liflerin suda şişirilmesiyle oluşturulan hamurun kalıp üzerinde kurutulmasıyla elde edilen materyaldir. Bitkisel lif kaynağı olarak günümüzde odun kullanılmakta ise de tarih boyunca bambu, pamuk, keten, kenevir, paçavra ve ipler yaygın olarak kullanılmıştır. 18. yüzyılda Schäffer, kâğıt yapımı üzerine yazdığı eserde kenevir, kabuk, saman, lahana sapı, yabanası yuvası, büyük su kamışı, diken kabuğu, dededikeni, çim, ebegümece, mısır yaprağı vb. birçok bitkiyi kâğıt hammaddesi olarak önermiştir [15]. Kâğıt üretiminde kullanılan hammaddelerin temel yapıtaşı ilk defa 19 yüzyılın ortalarında Amselme Payen tarafından kullanılan odundan saflaştırılabilen selülozdur[15].

Dünyada en yaygın bulunan organik maddelerden olan selüloz, bitki hücre duvarlarında mikro lifler halinde bulunur. Selüloz, endüstride pamuk, keten, kenevir ve odundan elde edilir. Selüloz ayrıca Acetobacter Xylinum adlı mutasyona uğratılmış bazı bakterilerce az miktarda da olsa laboratuvar ortamında üretilebilmektedir[16-17]. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, birbirlerine $\beta(1-4)$ glikozidik bağı ile bağlanmış glikoz ünitelerinden oluşan doğal bir polimerdir. Selüloz zincirinde yenilenen birim iki anhidroglikoz'dan oluşan sellobiyoz'dur. Şekil 2.1.'de bir selüloz zinciri ve parantez içerisinde sellobiyoz monomeri gösterilmektedir.



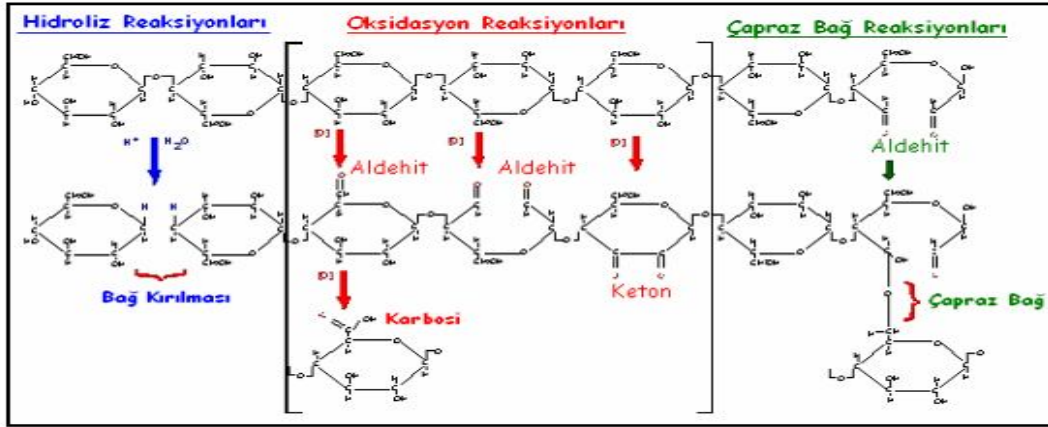
Şekil 2.1 : Selüloz zinciri ve sellobiyoz yapısı [18].

Selülozun kimyasal yapısını tersinmez olarak bozan üç reaksiyon vardır :

1- Hidroliz reaksiyonları : Selüloz zincirlerini oluşturan glikozidik bağların kırılması reaksiyonlarıdır. Selülozun hidrolizi asitler ve geçiş metallerince katalizlenir. Hidroliz reaksiyonları sonucu selülozun polimerizasyon derecesi düşer ve kâğıdın mekanik özellikleri zayıflar.

2- Oksitlenme reaksiyonları : Ultraviyole (UV) ışınları, yüksek sıcaklık veya yükseltgen kimyasallarla selülozdaki hidroksil gruplarının yükseltgenmesi reaksiyonlarıdır. Oksitlenme reaksiyonlarının birinci aşamasında anhidroglikozdaki 6. karbona bağlı olan primer alkol aldehit dönüşürken yeterli miktarda yükseltgen varlığında oluşan aldehit karboksil grubuna yükseltgenebilmektedir. Selülozun oksitlemesinin ikinci aşaması ise diğer iki hidroksil grubunun yükseltgenerek keton dönüşmesi veya C₂-C₃ bağının kırılmasıyla aldehit gruplarına yükseltgenmesidir. Oksitlenme reaksiyonları sonucu aldehit ve keton gibi karbonil gruplarının oluşması selülozu ışık adsorplar hale getirir. Bunun sonucu olarak kâğıdın rengi sararır ve giderek kahverengi tona yaklaşır.

3- Çapraz bağ oluşumu : Selülozun oksitlenmesi sonucu oluşan aldehit gruplarının diğer bir selüloz zincirindeki hidroksil grubuna saldırması sonucu zincirler arası bağlar oluşur. Bu bağların oluşumu kâğıdın esnekliğinin azalmasına ve kırılma dayanımına neden olur. Nem ve sıcaklık artışıyla hızlanan bozunma reaksiyonları sonucunda kâğıdın mekanik dayanımı düşer ve rengi sararır. Selülozun bozunma reaksiyonlarının genel gösterimi aşağıdaki şekilde görülmektedir [19].



Şekil 2.2 : Selülozun bozunma reaksiyonları[19]

2.2.3. Kağıt Üretimi

Kâğıt imalatı yapan fabrikalar; kâğıt hamuru fabrikaları bugün ise selüloz fabrikaları olarak bilinmektedir.

2.2.3.1. Kağıt Hamuru Üretimi:

Kağıt hamuru üretiminde Mekanik ve Kimyasal (pişirme) olmak üzere başlıca iki yöntem kullanılmaktadır.

Mekanik yöntem ile üretilen kağıt hamurundan daha düşük kalitede (gazete kağıdı gibi) kağıt üretilmektedir. Mekanik hamur hazırlama yönteminde daha çok yaprağını dökmeyen ağaçlar kullanılır. Bunun için ağaçlar kesilerek kütük haline getirilir ve ardından kütüklerin kabukları soyulur ve öğütücüde ufalanarak küçük parçalara ayrılır. Odun parçaları (lif) ve sudan oluşan karışıma kağıt hamuru denilmektedir.

Kimyasal (pişirme) yöntemde de, mekanik yöntemde olduğu gibi çok küçük parçalara ayrılır. Kimyasal yöntemi diğerinden ayıran özellik istenmeyen maddelerin ayrılmasında su yerine kimyasal madde kullanılmasıdır. Bu şekilde daha yüksek miktarda istenmeyen madde hamurdan uzaklaştırıldığı için daha kaliteli kağıt elde edilmektedir. Kimyasal yönteminde, asit şerbeti yöntemi ve alkali şerbeti yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemle pişirme işlemi uygulandıktan sonra, hamur içindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yıkama işlemi yapılır. Hamurun yıkanmasından sonra hamurun türüne ve kullanım amacına göre ağartma yapılır. Ağartma, yalnızca bir ağartma şerbetinin eklenmesinden,

çok aşamalı kimyasal işlemlerin uygulanmasına kadar değişen çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

Kimyasal pişirme yöntemi ile hazırlanan kağıt hamurlarına dövme işlemi uygulanır. Mekanik yöntem ile elde edilen hamurlar üretim sırasında dövmeye benzer bir etkiye uğradıklarından, bu yöntemle elde edilen hamurlara dövme işlemi uygulanmamaktadır. Dövme ile liflerin özel yüzeyi 4-6 kat artar, lifler incelir ve esneklik kazanır böylelikle kağıt yapmaya daha uygun hale gelir. Bu şekilde bitkisel liflere istenen fiziksel özellikler verilerek istenilen özellikte kağıt elde edilir. Dövme sırasında hamura, çeşitli boya ve dolgu maddeleri katılabilir. Dolgu maddeleri, kağıdın opaklık, yumuşaklık, beyazlık, renklilik, yüzey düzgünlüğü, mürekkep emme yeteneği gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla eklenir. Bunlar aynı zamanda kağıdı, boyutları açısından dengeli hale getirmeye ve iyi bir son görünüş verilmesine de yarar [19].

2.2.3.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kalsiyum Karbonat (CaCO_3): Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Kaolin: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olup Ca, Mg ve Fe bileşikleri bulunur. Kağıt hamurunda dolgu maddesi olarak elyaflar arasındaki boşlukları doldurmak amacıyla kullanılır. Kağıdın sathını düzgünleştirir ve kağıda muayyen bir renk verir.

Talk: Yaklaşık formülü $\text{H}_2\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4$ olan hidratlı bir magnezyum silikattır. Kağıda karakteristik sabunlu ve yağlı hissi verdiği için kullanılır.

Alkil Keten Dimer Reçinesi (AKD): Bu madde selülozla reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturur. Genellikle selülozda ki hidksil gruplarıyla reaksiyona girerek ester bağları oluşturur. Düşük katyonik yük yoğunlukta değiştirilmiş bir yağlı Alkil Diketen' in sulu emülsiyonudur. Kaynağı yağ asitleridir. Tipik olarak ticari stearik asitten yapılır.

Tutkallama Nişastası: Kağıdın mukavemetini arttıran kimyasal maddelerdir. Elyaf yollanması tozlaşmanın önlenmesi ve kül tutumunun arttırılması için kullanılır. Kağıttaki bağ miktarını arttırır.

Reçine: İç tutkallamanın sağlanması için kullanılır. Elyafar arası boşluğu dolduran ve kurutma silindirlerinden geçerken eriyen reçine bir tabaka halinde yayılarak suyun ve boyaların emilmesine engel olur. Suda çözülmez. Çözünür hale gelmesi için reçinenin sodyum rezinata çevrilmesi gerekir

Boyalar ve Optik Beyazlatıcılar: Boyalar, kimyasal yapısına bağlı olarak ışığı belirli bir dalga boyunda absorbe ederek materyallere renk verebilen maddelerdir. Optik beyazlatıcılar, UV – bölgesindeki ışığı (enerjiyi) absorbe edip görünen bölgede tekrar yansıtan maddelerdir. Boyalar, kağıt endüstrisinde kağıda belli bir renk vermek veya tamamen beyaz olmayan bir kağıdın rengini kompanse etmek için kullanılır [21].

2.3 Kalem

2.3.1. Kalem Tarihçesi

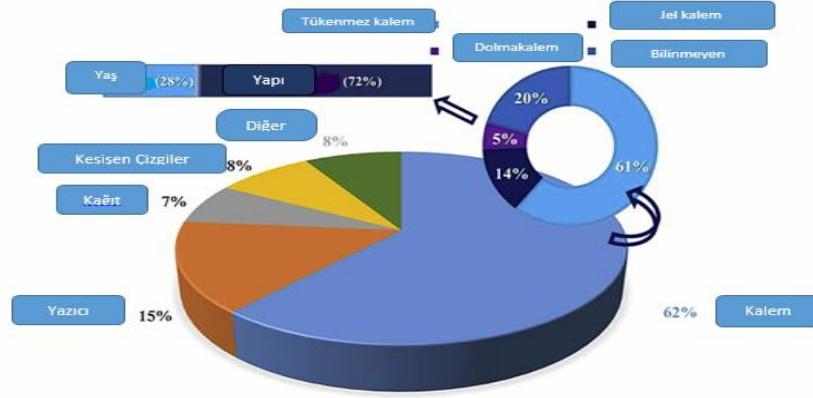
Kalemin tarihi çok eskiye dayanmaktadır. Atalarımızın işaret parmaklarıyla toprağa ya da kuma ilk işareti çizdiği zaman kalem kullanımı başlamıştı ki bu tarih yazının icadından bin yıllar öncesidir. Sümerlerin düzgün tabletler üzerine yazmak için çivi ve keskin objeleri kullanması ile parmakların yerini kalemler almaya başlamıştır. Parmak ve çividen sonrası; kamış fırçalar, şimşir veya metal levhalar, fildişi kalemler, kuş tüyleri, mürekkepli kalem, kurşunkalem, tükenmez kalem vb. günümüze gelir.

İlk mürekkep, MÖ 2697'de Çinli filozof Tien-Lcheu tarafından bulunmuştur. İs, gaz yağı, misk ve eşek derisinden elde edilen bir tür yapışkan maddeyle yapılan bu mürekkep, ilk başta hiyerogliflerin siyaha boyanmasında kullanılırken, sonraları hem kağıdın hem de mürekkepli kalemlerin icat edilmesine yardımcı olmuştur. Romalıların geliştirdiği kamış kalem, tüp şeklindeki bambu veya sazlardan yapılıyordu. Tüpün bir ucu kesilip içi mürekkeple dolduruluyordu. MS 400'lü yıllarda bulunan yeni mürekkep demir tozu, meşe palamudu tozu ve reçine gibi maddelerden oluşuyordu. Bu formülden üç yüzyıl sonra tüy kalemler geliştirilerek kullanıldı. Tablo.2.1'de kalem ve mürekkeplerinin geçmişten günümüze kronolojik gelişimi özet olarak verilmiştir [22].

Tablo 2.1: Kalem ve mürekkeplerinin kronolojik gelişimi [3].

Olay	Tarih
Hint /Karbon Mürekkebi	618 – 906
Demir Gallotannatlı Mürekkepler	600
Dolma Kalem • Gallotannatlı Mürekkep • Blue Black • Modern Washable Mürekkep	• 1980 • 1880 • 1940
Tükenmez kalem • Yağ bazlı çözünürlü mürekkep • Glikol bazlı çözünürlü mürekkep • Bakır ftalosiyanın boya • Silinebilir mürekkep	1939 (Avrupa) • 1945 (ABD) • 1951 • 1954 • 1963
Fiber uçlu kalemler	1962
Rolerpen kalemler	1968
Jel Kalemler	1980'lerin ortası

Adli belge incelemelerinde kullanılan kalemleri mürekkep yapılarına çeşitlerine göre sınıflamak gerekirse; su bazlı mürekkebe sahip dolma kalemler, yağ bazlı mürekkep yapısına sahip tükenmez kalemler ve su bazlı veya jel bazlı mürekkep yapısına sahip jel kalemler olarak ayırabiliriz. Günlük yaşamda ucuz olması nedeniyle tükenmez kalemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitekim son yıllarda yayınlanan adli belge incelemeleriyle ilgili literatürler incelendiğinde çalışmaların %60'ının kalem mürekkebi üzerine yoğunlaştığı kalem mürekkebi analizi ile ilgili çalışmaların ise %60'ının tükenmez kalem üzerine yoğunlaştığı Şekil 2.3'de görülmektedir [23].



Sekil 2.3. : Yapılan incelemelerin grafik olarak gösterimi [23].

2.3.2. Tükenmez Kalem

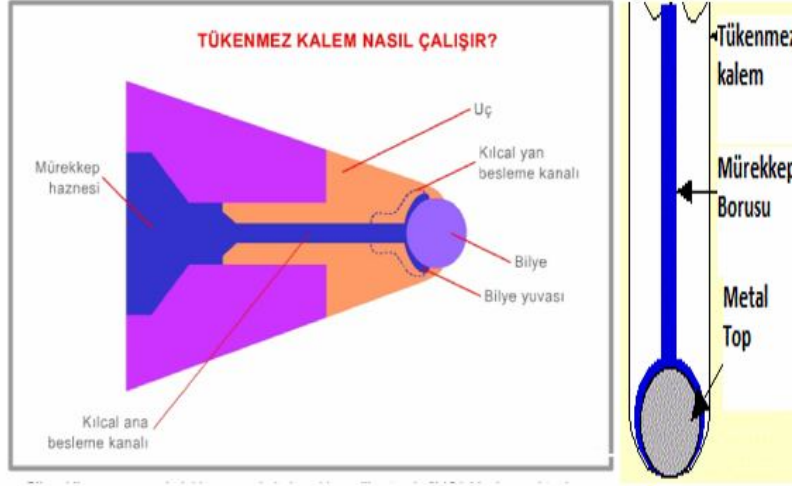
Tükenmez kalemın ilk modeli 1880’li yıllarda ortaya çıkmıştır. Amerikalı derici John Loud hayvan derilerini işaretlemek için, yuvarlak top uçlu bir kalem yaptı ve patentini aldı ancak modelin üretimi gerçekleşmemiştir. Çünkü o yılların teknik imkanları seri şekilde imalata elverişli değildi. Aynı zamanda hem uzun süre dayanabilecek, hem de çıkış deliğini tıkamayacak yoğunlukta bir mürekkep mevcut değildi.

Yaklaşık elli yıl sonra 1935 yılında Macar Ladislas Biro ve kardeşi Georg, Loud’un kaleminin daha gelişmişini üretirler. Bu kalemin mürekkebi daha iyi ve daha kullanışlıdır. 1943 yılına gelindiğinde Biro kardeşler tükenmez kalemın patentini Avrupa Patent Bürosundan aldılar ve ilk ticari modelleri olan Biro markalı kalemleri ürettirler. 1945 yılında Milton Reynolds tükenmez kalemi, Amerika’ya tanıttı 1950 yılında ise Fransız Marcel Bich tükenmez kalemın maliyetlerini aşırı derecede düşürerek BIC markası adı altında Avrupa’da satışa sundu.

İlk Tükenmez kalemlerde yağ bazlı çözücüler kullanılmıştır. 1950 yılına gelindiğinde tükenmez kalemlerin mürekkebinde glikol bazlı çözücüler kullanılmıştır. 1954 yılında ise tükenmez kalemlerde bakır ftalosiyanın gibi şellatlı boyalar kullanılmıştır [3].

Tükenmez kalemın çalışma mekanizmasına bakacak olursak; mürekkep dolu bir tüp ile (genellikle ince plastik bir tüp) bunun ucuna monte edilmiş bir bilyeden oluşur. Bilye kalemın ucundaki sokete sıkıca oturmuştur. Bilye sadece kağıdın üstüne akacak kadar mürekkebin akmasına izin verir.

Tükenmez kalem kağıt üstünde hareket ettikçe, bilye yuvası içinde döner. Bu dönme ile tüpten aldığı mürekkebi kağıdın üstüne taşır. Böylelikle yazı yazılmış olur [24].



Şekil 2.4 : Tükenmez Kalem [24].

2.4. Mürekkep

2.4.1. Mürekkebin Tarihçesi

Mürekkepler renklendirilmiş, yazı yazmak ve basmak için kullanılan maddelerdir. M.Ö 2,500 yıllarında bulunan Çin mürekkebi bir yana, Mısırlılar da aşağı yukarı aynı çağlarda mürekkep kullanmışlardır. Asurlular, Mısırlılar, hatta Yunanlılardan kalma, pişirilmiş toprak levhalar veya taş üzerine yazılmış pek çok yazıt, günümüze kadar ulaştığı gibi, Mısırlıların yeraltı mezarlarında da, mürekkeple (siyah ve kırmızı) yazılmış papirüsler bulunmuştur. Balmumu tabletler ve kazı kalemi dışında Yunanlar ve Romalılar düşüncelerini yazı halinde ifade etmek için mürekkep kullanmışlardır [25].

M.Ö. 1300'e doğru Çinliler ve Mısırlılar, kandillerde yakılan yağdan çıkan is, su ve bitki zamklarıyla karıştırarak mürekkep hazırlamışlardır. Ardından, aşiboyası gibi toprakta bulunan boyarmaddeleri karışıma katma yoluyla, çeşitli renklerde mürekkepler yapmayı öğrenmişlerdir. Eski çağda demir tannatlı mürekkepler biliniyordu; bu mürekkeplerin el yazmalarını kopya eden sanatçılar tarafından kullanıldığı sanılmaktadır.

Ortaçağ el yazmalarında, altın ve gümüş yıldızlı çeşitli mürekkeplere rastlanmaktadır. Bu çağda siyah mürekkep yapımında, özellikle mazıdan yararlanılırdı. Fakat bu yapım usulünün çok ilkel olması ve oluşan mürekkebin kalitesiz olması gibi sebeplerden dolayı, bugün elde bulunan yazmalar ya soluk, ya da tamamen renksizdir. 18. yy'da mürekkep yapımında bir gelişme görülmüştür ve daha bilimsel usullere başvurulmuştur. Yeniçağda çok çeşitli ve renkte mürekkepler ortaya çıkmıştır. Daha sonra dolmakalem mürekkebi, tükenmez kalem mürekkebi, tükenmez kalem olmayan kalem mürekkepleri, kopya mürekkebi, marka mürekkebi matbaa mürekkepleri yapılmıştır [3].

Üreticiler 1945 yılından itibaren ihtiyaçları da göz önünde bulundurarak çeşitli kalemler piyasaya sürmüşlerdir. Üretilen kalemin çeşidi ne olursa olsun kullanılan mürekkep birçok kimyasal madde içeren bir karışımdır. Bu maddelerin çoğu organik bileşiklerdir.

2.4.2. Mürekkebin Bileşenleri

Yazı mürekkeplerinin yapısında boyar maddeler, organik çözücüler ve reçineler bulunmaktadır[26,27].

Az miktarlarda ise diğer katkı maddelerine sahiptir. Bunlar kayganlaştırıcılar, korozyon önleyiciler, emülsiyonlaştırıcılar, tamponlar, kalemin tıkanmasını önleyen katkıları, mikrobiyolojik üremeyi önleyen katkıları, pH ayarlayıcılar vb. dir [9,24,26,28].

2.4.2.1. Boyar Maddeler

Boyalar organik çözücülerde çözünebilen aromatik renklendirici maddelerdir. Bir kimyasal maddenin boyarmadde olarak değerlendirilmesi için:

-Elektromanyetik spektrum görünür bölgesinde (400-700 nm) absorplama/yansıtma özelliği göstermesi

- En az bir adet renk sağlayıcı (kromofor grup) gruba sahip olması
- Konjuge bağ sistemine sahip olması (yapıda çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı)
- Elektronlarda rezonans sergilemesi gerekmektedir.

Boyanın rengi görünür bölgede elektromanyetik radyasyonun absorblanması sonucu kromoforun enerji seviyesini değiştirmesi ile oluşur. Boyar maddelerde renk

sağlayıcı grup (kromofor) yanında elde edilen renge katkı sağlayan grup (oksokrom: sülfonik asit, amino, hidroksil vb.) bulunması durumunda renk derinliği yada farklı renklerin elde edilmesi sağlanmaktadır.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Boyarmadde üreticileri için kimyasal yapılarına göre sınıflandırma tercih edilirken, boyarmadde kullanıcıları açısından uygulama yöntemlerine göre sınıflandırma tercih edilir. Boyarmaddeler ilk olarak renk indeksi (Colour Index) denilen yayında sınıflandırılmıştır. Bu kaynak 1925 yılında İngiltere’de ve Amerika’da yayınlanmış daha sonraki yıllarda güncellemeler yapılarak genişletilen uluslararası referans olarak kabul edilmiştir. Renk indeksinde boyarmaddelerin yapısı, haslık özellikleri, üreticisi ve uygulamaları ile ilgili bilgiler verilmektedir [3,9,26,27,29]. Yazı mürekkep incelemelerini yapan kişileri ilgilendiren dört sınıf boya vardır:

- Triarilmetan Boyalar,
- Azo boyalar,
- Ftalosiyenin Boyalar,
- Nitro Boyalar.

Azo Boyalar : En önemli kromofor, yani renk veren grubu azo boyaları oluşturmaktadır. Azoboyaların molekül yapısında bir veya birkaç azo grubu bulunur. Azo gruplar genel olarak, aromatik radikaller arasında olup, aromatik radikali heterosiklik, alifatik veya iki heterosiklik radikalle birleştirir.

Azoboyalar aromatik aminlerin diazolanma reaksiyonu ve sonra elde edilen diazo bileşiklerinin amin veya oksi bileşiklerle reaksiyonu sonucu elde edilir. Diazolama için kullanılan aromatik aminlerin yapısında halojen, sulfo, oksi, karboksil, nitro grupları gibi bazı gruplar olabilir [3,9,26,27,29].

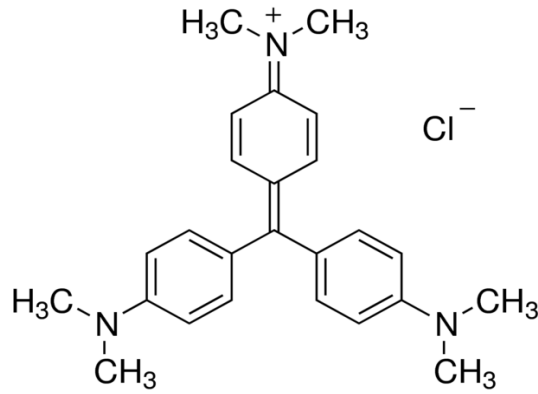
Ftalosiyenin Boyalar : Ftalosiyenin kromofor grubu 20. yüzyılda keşfedilen en önemli kromofor grup olarak kabul edilmektedir. Hem boyarmaddelerde hem de pigmentlerde önemlidir. Temel ftalosiyenin yapısı Şekil 2.5’de görülmektedir. Metal

ftalosiyeninler parlak ve keskin renk verme kabiliyetine sahiptirler. Güçlü renk verme kabiliyetleri ftalosiyenin kromoforları ekonomik olarak cazip hale getirmektedir. Metal ftalosiyeninlerde maksimum absorpsiyon noktası kompleks oluşturduğu metal atomuna bağlı olarak değişmektedir. En çok kullanılan metal atomları bakırdır.1960 yılından itibaren mavi tükenmez kalemelerin yapısında bakır ftalosiyenin boyalar kullanılmaktadır [3,9,26,27,29].

Nitro Boyalar : Nitro boyalar yapısında nitro grubu olan fenol, naftol veya aromatik amin türevleridir. Bu grup boyalar en eski sentetik boyalardandır. Nitro boyalar teknik sınıflandırmaya göre asidik boyalara aittir [3,9,26,27,29].

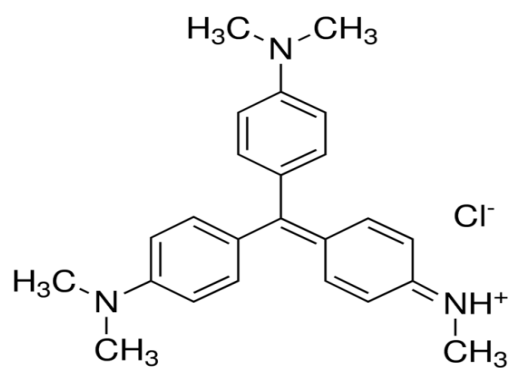
Triarilmetan Boyaları : Triarilmetan boyaları renksiz trifenilmetan türevleridir. Boyaların aril gruplarında merkezi karbon atomuna göre para konumunda elektron çekici veya elektron verici gruplar bulunmaktadır. Triarilmetan boyaları parlak ancak ışığa stabilitesi düşüktür [3,9,26,27,29].

Tükenmez kalem mürekkeplerinde de kullanılan boyar maddeler triarilmetan boyalardır. Bu boyalar; Kristal Viyole (CV), Metil viyole (MV), Bazik Mavi 26 (viktorya mavi VBB), Bazik Mavi 7 (VPBBO), ve bakır ftalosiyenin türevleridir [3,9,26,27,29].

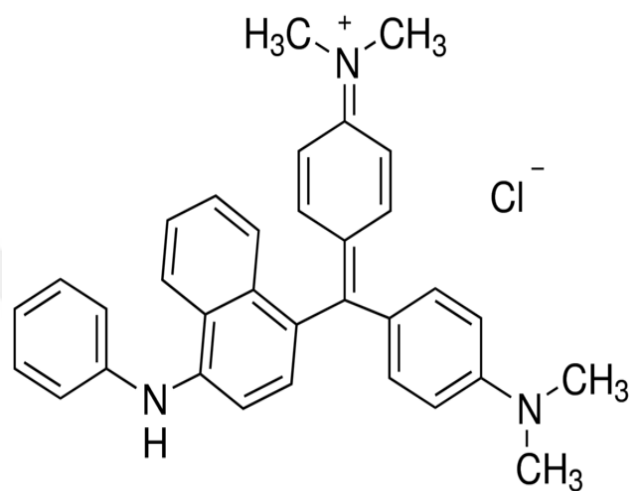
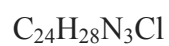


Kristal viyole (CV)

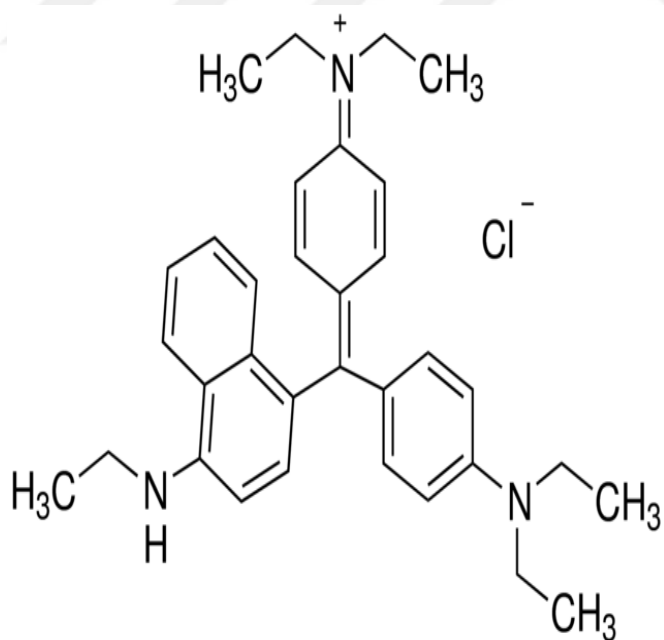




Metil viyole (MV)

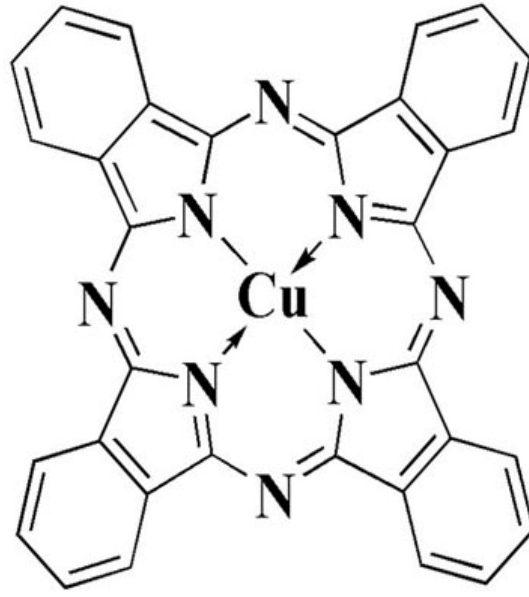


Viktorya blueB
(VBB)



Viktorya pure blue
(VPBBO)





Bakır ftalasiyanin

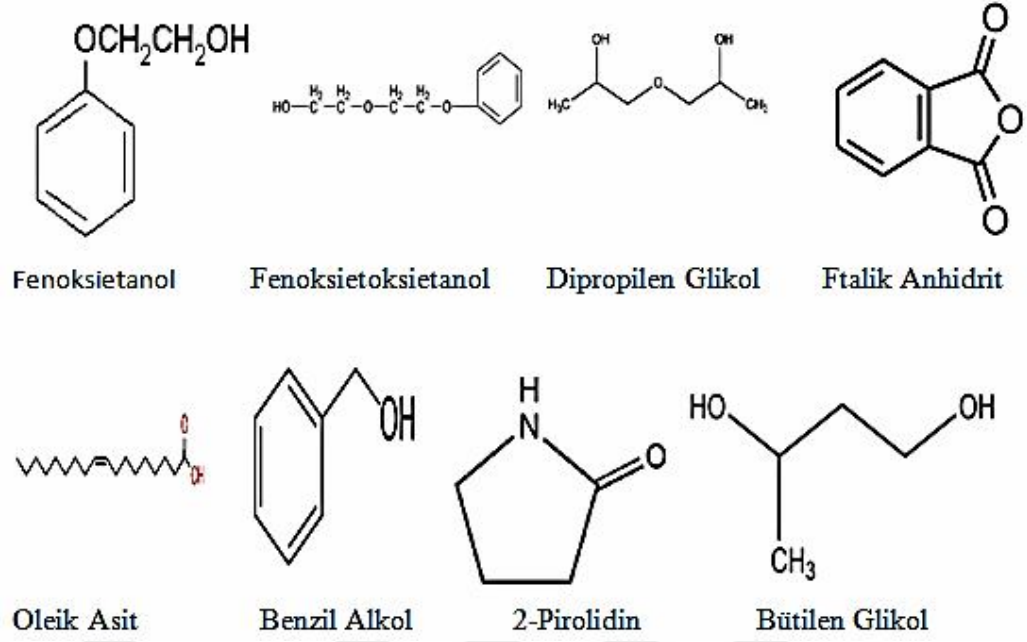


Şekil 2.5: Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyalar[3,9,26]

2.4.3. Çözücüler

Mürekkepte çözücü madde denilince kromofor ve bağlayıcı maddeyi çözen her türlü sıvı akla gelir. Çözücü madde ile bağlayıcı ve diğer çözünen maddelerin karışımından kıvamlı akışkan bir sıvı oluşur. Bu sıvı mürekkep haznesinde kolaylıkla kullanılabilir kıvamdadır.

Çözücü maddeler çeşitli şekillerde gruplandırılabilir; kullanıldıkları yerlere, özelliklerine ve kimyasal bileşiklerine göre “polar, zayıf polar ve polar olmayan” türlerde gruplandırmak mümkündür. Bu gruplandırmada önemli olan hangi bağlayıcı maddenin, hangi çözücü madde için daha uygun olacağının belirlenmesidir. Yazı gereçlerinin mürekkeplerinde kullanılan çözücüler su bazlı ya da organik bazlı çözücülerdir. Su bazlı çözücüler dolma kalem mürekkebinde kullanılır. Tükenmez kalemlerde ise ilk olarak yağ bazlı çözücüler kullanıldı. Daha sonra yağ bazlı çözücüler yerini glikol bazlı çözücülere bıraktı. Glikol bazlı çözücüler, genellikle alkoller ve etilen glikole çeşitli alkil grupların bağlanmasıyla oluşan eterlerdir[26]. Günümüzde ise yaygın olarak Fenoksietanol, Fenoksietoksi etanol, dipropilen glikol, ftalik anhidrid, oleik asit, benzil alkol, 2-pirolidin, butilen glikol vb. çözücüler kullanılmaktadır [9,26,28].



Şekil 2.6. : Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde en sık kullanılan çözücüler[8,9,26]

2.4.4. Reçineler

Reçineler yüksek molekül ağırlığına sahip katı veya yarı katı maddelerdir. Organik çözücülerde çözünürler ancak suda kesinlikle çözünmezler. Reçineler birçok görevi yerine getirir. Bunlar:

- Kullanılabilen bir boya karışımı oluşturmak,
- Renk pigmentlerini sarmak ve yapıştırmak,
- Boya maddesini(pigmenti) kâğıt üzerine aktarmak,
- Mekanik sürtünmeye karşı bir koruyucu görevi üstlenmek,
- Boyaya gerekli kurutucu özelliği vermektir.

Reçineler ağaçlardan doğal olarak elde edilebileceği gibi monomerlerin polimerizasyonu ile de elde edilir. Mürekkebinin viskozitesini ayarlamak ve mürekkebin bilyeden kağıda aktarılırken yağlama kalitesini arttırmak için mürekkebin yapısına katılırlar. Reçine kuruma aşamasında polimerleşerek mürekkep ile kağıt arasında bir bağ oluşturur.

Tükenmez kalem yapısında kullanılan reçinelerin sınıflaması:

1978 : Kömür katranı, kumaron, kumaron-inden, fenol-modifiye-kumaron, fenol-modifiye-kumaron-inden, heksantriol ftalat reçinesi, keton kondensatı, keton-aldehit kondensatı, çam katran, polivinilpirolidon ve zein.15

1994 : Keton reçineleri; Aldehit reçine, örneğin asetofenon / formaldehit reçineler; Fenolik reçineler

1999 : Keton, sülfonamid, maleik, ksilen, alkid reçineleri. Fenol ve rosin reçineleri. Ester zamlar [3,29].

2.4.5. Yağlayıcı Maddeler

Tükenmez kalemin ucundaki topun yuvada rahat hareket etmesini sağlamak için kullanılır. Son yirmi yıldır tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında bu amaçla oleik asit kullanılmaktadır [3,29].



Şekil 2.7. : Oleik Asitin yapısal formülü

2.4.6. Diğer Katkı Maddeleri

Biyositler mürekkep bileşimine mikrobiyeyel oluşumu engellemek için ,yüzey aktif maddeler tükenmez kalemin ucundaki metalin ıslanarak yüzey geriliminin ayarlaması için,korozyon önleyiciler kalemin ucundaki metal topu ve yuvayı korumak için ve kenetleyiciler mürekkep içerisinde suda çözünen polimerik yapıyı stabilize etmek için eklenmiştir [9,26,29].

2.4.7. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yapısı

Tükenmez kalem mürekkeplerinin temel bileşenleri; çözücüler (% 50), boyalar ve pigmentler (% 25) ve reçineler (% 25) şeklindedir [30,31]. Çok az miktarda ise kayganlaştırıcılar, korozyon önleyiciler, emülsiyonlaştırıcılar, tamponlar, kalemin tıkanmasını önleyen katkıları, mikrobiyolojik üremeyi önleyen katkıları, pH ayarlayıcılarıdır [3,26,30,31].

Mavi ve siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin kompozisyonunun ayırma teknikleriyle analizi üzerine odaklanan çalışmalar Tablo-2.2’de özetlenmiştir. Yaş tahminiyle ilgili çalışmaların aksine mürekkep numunelerinin ayrımı klasik olarak İnce Tabaka Kromatografisi(TLC) [32-51] ve daha yakın zamanlarda Yüksek Performanslı İnce Tabaka kromatografisi (HPTLC) ile gerçekleştirilmiştir [33,48,52,53].

TLC, 60’lı yıllardan beri mürekkep örnekleri arasında ayırım yapmak için kullanılan yöntemdir. ABD uluslararası mürekkep kütüphanesi oluşturulurken mürekkep örneklerinin ayrıştırılmasında TLC verileri kullanılmıştır[51]. Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis), Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (TOF-SIMS) veya Raman spektroskopisi gibi diğer teknikler de son dönemlerde mürekkeplerin bileşenlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerdir [44]. Yapılan çalışmalarda siyah ve mavi tükenmez kalemler en çok analiz edilen kalemler olmuştur. Örnekleri analize hazırlarken çözücü ekstraksiyonu ile ön işlem yapılır (çoğu durumda çözücü olarak metilalkol kullanılarak örnekler hazırlanmıştır).

Tablo 2.2. : Tükenmez Kalem Mürekkep Bileşenleri ile ilgili çalışmalar

Örnek	Analit	Teknik-Dedektör	Bulgular	Ref.
Mavi tükenmez kalem	Boya	TLC-UV	115/126 numunesi ayırt edildi (% 95.8). Elüsyon çözümü optimize edilmiştir.	33
Standart Boya ve 4 kırmızı tükenmez kalem	Boya	TLC-Floresans	2 kalem aynı 4 bileşiği içeriyordu. RhodaminB ve Rodamin6G bazı kırmızı tükenmez kalemlerde olduğu tespit edilmiştir.	34
53 Siyah,31 mavi, 14 kırmızı ve 2 yeşil kalem	Boya	VSC	Pigment esaslı (15/100) analiz edilemedi. 82/85 mürekkep kütüphanede tanımlandı.	35

19 mavi,9 siyah Tükenmez kalem	Boya	UV-Vis Floresans	% 82 mavi mürekkep ve% 92 siyah mürekkep ayrıştırıldı.	37
41 mavi tükenmez kalem	Boya	İmaj analizi	Yöntem optimizasyonu. 59/820 çifti çözülmedi. % 92.8 DP. Benzerlik>% 94.5, örneklerin aynı olduğunu gösterir	38
13 mavi tükenmez kalem	Boya	HPTLC	Dijital olarak kaydedilen noktaların konumu, rengi ve yoğunluğu. Dalga boyu ile karakterizasyon, her noktanın mesafesi ve emilen yoğunluk. Farklı tarayıcı ölçümleri, plakalar, çözücü grupları ve incelemeciler için tekrarlanabilirlik incelendi.Örneklerin otomatik ve nesnel karşılaştırılması.	41
Standart boyalar	Boya	TLC DESI-MS	Tarama örnekleme modu (otomatik) optimum numuneyi tutar. DESI tamamen homojen değil, ancak tüm boyalar ayırt edildi. MS'den daha düşük LOD'ler tespit edildi.	47
8 mavi,7 siyah tükenmez kalem	Boya	HPLC -RP - PDAD	4 dalga boyu kullanıldı. Siyah kalemler 4 grupta toplandı. Mavi örnekler (87.5 DP), siyah kalemlerden daha kolay ayırt edilebilir.	48
Standart boyalar, siyah tükenmez kalem	Boya	CE – DAD	Tüm örneklerin boyaları ayrıştırılmıştır.	50
Standart boyalar, mavi tükenmez kalem	Boya	DAD	Metod validasyonu yapılmıştır ve tüm örnekler ayrıştırılmıştır.	51
Standart boyalar, mavi tükenmez kalem	Boya	PDA	Yöntemin optimizasyonu (LOD: 7.1-126.5 mg / L ve RSD <% 3.5). Kalemler 6 grupta toplandı	54
Standart boyalar, mavi tükenmez kalem	Boya	UV	yöntem optimizasyonu. 5 dakika ekstraksiyon zamanı 570, 620 ve 670 nm dalga boyu analizlerde kullanıldı.	55

Tablo-2.2'de yapılan çalışmalar incelendiğinde tükenmez kalemin mürekkebinde kullanılan 6 adet triarilmetan boyasının bulunduğu görülmüştür. Şekil 2.8 'de bu boyalara ait kütle spektrumları görülmektedir.

Mürekkebin kararlı özellikleri yani zamanla değişmeyen analitik özelliklerinin tespit edilmesine statik yaklaşım denir. Statik profil aynı stabil özelliklere sahip mürekkebin analitik profili olarak tanımlanır. Mürekkebin statik profilleri genellikle optik özelliklerinin ve mürekkebi oluşturan farklı renklendiricilerin varlığını belirlemeye olanak sağlar.

Statik yaklaşım aşağıdakileri belirlemeye olanak sağlar :

Statik özelliklerin karşılaştırılmasıyla bir mürekkebin başka bir mürekkeple farklılık gösterip göstermediği ya da aynı kompozisyona sahip olup olmadığı,

1- Mürekkep kütüphanesindeki analizi yapılmış örneklerle sorgulanan

örneğin karşılaştırılmasıyla bir mürekkep için kaynağının tanımlanması veya dışlanması,

2- Her mürekkep üreticisi yıllara göre mürekkebin yapısına işaretleyiciler

katar ve her beş yılda bir bu maddeyi değiştirir. Mürekkep üreticilerinin her yıl mürekkep formülasyonlarını adli laboratuarlara bildirmesi ile bir veri tabanı oluşturulabilir. Eğer araştırmacılar çeşitli mürekkeplerin , bileşenlerinin , etiketlerinin ve üretim yıllarının geniş bir veri tabanına ulaşabilirlerse , bir mürekkebi tanımlamaktaki zaman aralığını sınırlandırabilirler ve tarih hatasını tespit ederek, belge üzerinde yapılan uygunsuzluklar belirlenir.

2.5.3. Dinamik Yaklaşım

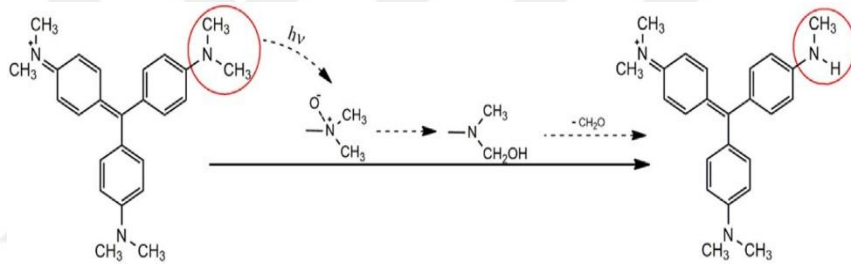
Mürekkebin kağıda uygulandığı andan itibaren hava, ışık ve bağıl nemle temasından dolayı mürekkebin farklı bileşenlerinin zamana bağlı olarak değişimi meydana gelir. Bu değişimlerin incelenmesiyle mürekkep yaşının belirlenmesi dinamik yaklaşım olarak adlandırılır.

Mürekkep kağıda girdiği zaman takip eden fiziko kimyasal süreçler başlar. Bunlar: boyaların bozunması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin sertleşmesi-polimerleşmesidir.

Boyaların Solması

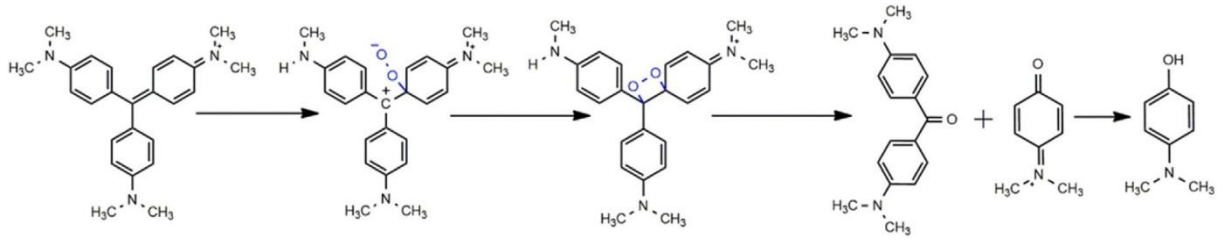
Yazma araçlar için mürekkep üretim endüstrisinde tipik olarak en çok kullanılan renklendiricilerin bazıları zamanla bozunur. Mürekkep bileşiminde bulunan ve ışığa karşı stabil olmayan triarilmetan boyalar ışığa maruz kaldığı zaman bozunmaya başlar. Boyaların bozunması diğer birçok işlemde çok daha yavaştır. Bu işlem, görünür veya ultraviyole ışığın emilmesi sırasında oluşan foto-kimyasal reaksiyonlardan dolayı doğal koşullar altında birkaç yıl sürebilir. Bir fotonun bir organik molekül tarafından absorbe edilmesi, elektronik olarak uyarılan halin oluşumuna neden olur ve bu da boyanın fotokimyasal bozunmasına neden olur [26,61]. Boyaların bozunmasının fotokimyasal süreci çeşitli yollardan olmaktadır:

A-) N - demetilasyon ışık maruz kaldığında bir boyanın metil grubu ardışık olarak hidrojen kaybeder [25,62].



Şekil 2.9 : N-Demetilasyon reaksiyon mekanizması [62].

B-) Oksijen aracılığıyla boyaların merkez C- Fenil bağlarının ayrıldığı reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların sonucunda fenoller ve benzofenonlar oluşur. Triaril metan boyalarının kağıt üzerinde ışığa maruziyetleri sonucu tekli oksijen oluşturdıkları kanıtlanmıştır. Sudaki tekli oksijenlerden oluşan OH radikallerinin de bağların ayrılmasını sağladığı görülür[26,63]



Şekil 2.10: Kristal viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması [62].

C-) Boya kationunun elektron eklenmesi ya da fotokimyasal hidrojenasyonu sonucunda renksiz löko boya formuna dönüştürüldüğü reaksiyonlardır[26,64].

Çözücülerin buharlaşması

Mürekkebin uçucu bileşenleri (çözücüler) zaman içerisinde azalır. Kağıda aktarıldıktan hemen sonra mürekkebin uçucu bileşenlerinin çoğu buharlaşır. Bu ilk kayıp % 90 lara kadar olacak ve sonra buharlaşan bileşenler azalıp bir süre sonra, tükenmez kalem için 1 ila 2 yıl arasında olabilir, var olan solvent miktarı sabitleşir. Uçucu bileşenlerin stabil olması için geçen süre mürekkebin formülüne ve saklama koşullarına bağlıdır [26,31].

Reçinelerin Polimerizasyonu

Mürekkep kağıda girer girmez mürekkebin içerisinde var olan reçine polimerleşmeye başlar. Reçinenin polimerizasyonu, moleküller arası uzaklıkların, çapraz bağların vs. azalması, içeren kompleks bir fizikokimyasal süreçtir. Reçinelerin polimerizasyonu sırasında çözünürlükleri azalır fakat daha da önemlisi renklendiricileri ve uçucu bileşenleri tuzaklarlar mürekkep kağıtta ne kadar uzun kalırsa ekstrakt etmesi o kadar zordur. Bu proses 8 ila 2 yıl arasındaki bir zaman aralığında reçinelerin sertleşmesinden dolayı sınırlıdır. (8,26)

Bu yüzden bir mürekkebi tarihlemek için ölçülebilir ve tekrarlanabilir parametrelerle tanımlanan bir fiziko kimyasal süreç bağıntısı belirlenmelidir. Bu parametrelerin zamanla değişiminin tespiti verilen bir mürekkebi tarihlemek için gerekli bilgiyi sağlar.

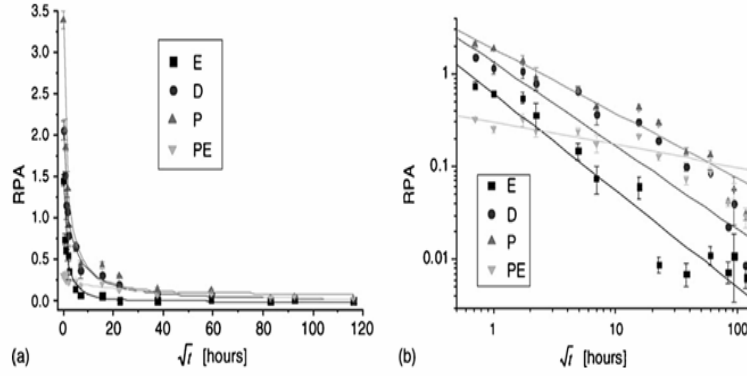
2.6. MÜREKKEP YAŞ TAYİNİ ÇALIŞMALARI

Bir belge üzerindeki mürekkebe kimyasal analiz yapılırken iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlardan ilki sorgulanan mürekkebin yaşının belirlenebilmesi için yapısında zamana bağlı olarak bozunan bileşenlerin tespiti. İkinci yaklaşım ise belge üzerindeki mürekkeplerin karakterize edilmesi için yapısının tespiti ve karşılaştırılmasıdır.

Bu alanda yapılan birçok çalışma mevcuttur. 2000-2014 yılları arasında mürekkep yaş analizi ile ilgili yapılan çalışmalar Tablo 2.3 'de özetlenmiştir. Bu çalışmalarda hem yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) hem de Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılmıştır HPTLC ise mürekkep bileşenlerini belirlemek amaçlı kullanılmıştır [65].

Mürekkep yaş tayini çalışmalarında HPLC mürekkebin yapısındaki boyalara odaklanmıştır (tanımlama olsun veya olmasın) farklı boyalardaki bozulma ürünlerini saptamak için kullanılmıştır. Bu çalışmalarda hem doğal hem de yapay yaşlandırılmış belgeler kullanılmıştır. Çalışmalarda hem doğal hem de yapay yaşlanmış örneklerin analizi sonucu elde edilen sonuçlardan boya oranına bakılmış ve karşılaştırılmıştır [52,53,66]. Bu dönemde yapılan çalışmalarda genellikle siyah ve mavi tükenmez kalemli yoğunluk kazanmıştır [53]. Siyah ve mavi jel kalemli [52,67] ile ilgili bazı araştırmalar yayınlanmıştır.

Tükenmez kalem mürekkebinin yapısındaki çözücülerin zamana bağlı kuruma sürecini belirlemek, ölçmek ve incelemek için Gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır [68]. Bu konuda nicel çalışmalar yapılmıştır [7,71] ve mutlak yaşı belirleyebilmek için solventlerin analizinden elde edilen kromatogramların alanlarına ilişkin oranlar kullanılmıştır. Literatürde Alev iyonizasyon dedektör (FID) de bazı çalışmalarda kullanılmış ancak kütle spektrometresi (MS) dedektör çalışmaların çoğunda tercih edilmiştir [72,73]. Şekil 2.11'de, tükenmez kalemde bulunan farklı çözücülerin miktarının zamanın bir fonksiyonu olarak iki grafiği gösterilmiştir.



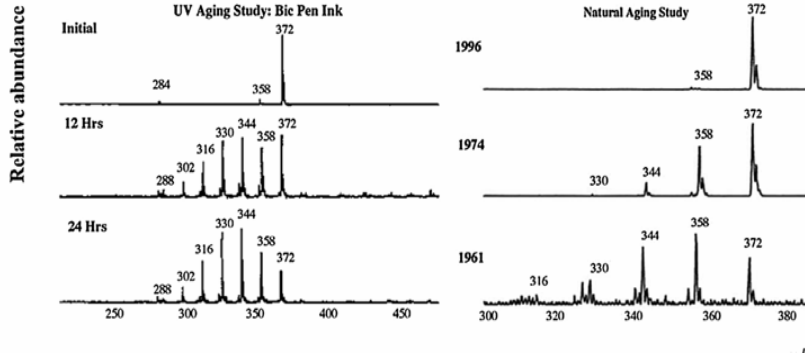
Şekil 2.11 : Tükenmez Kalem mürekkebinde bulunan çözücülerin zamana bağlı fonksiyon grafiği

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi solventlerin buharlaşması ve difüzyonu ilk kullanım saatleri süresince hızlıdır, ancak tüm çözücülerin nispi miktarı 2-3 gün sonra neredeyse sabit kalır [20]. Örnek hazırlama ile ilgili olarak, katı faz mikro ekstraksiyon [70] ve termal desorpsiyon tercih edilen yöntemler olmuştur [25,26,74].

Daha az tercih edilmekle beraber yaşlandırma çalışmalarında spektrometrik teknikler de kullanılmıştır ve literatürdeki bu çalışmalar Tablo 3’de özet olarak verilmiştir.

Tablo 2.3’de görüldüğü gibi bu çalışmalarda infrared (IR) ve UV-vis dedektör kullanılmıştır [72,75,76,77], ancak LDI-MS en çok kullanılan spektrometrik teknik olmuştur. Bazı araştırmalar rollerpen ve jel kalemlere odaklanmış olsa da, çoğunlukla mavi ve siyah tükenmez kalemler en çok analiz edilen örnekler olmuştur [67,72,78]. CV ve MV gibi boyalar incelenen analitlerdir, ancak yüzey aktif maddeler veya reçineler gibi mürekkeplerdeki diğer maddelerin bozunma süreçleri de araştırılmıştır [77,78].

Yapay ve doğal yaşlanma süreçlerinin incelenmesi mürekkebin yaşının tahmininde kullanılan bir strateji olmuştur. Şekil 2.12’de, mavi renkli tükenmez kalem mürekkebinin hem yapay hem de doğal eskime/ bozunma süreçlerini karşılaştıran MS spektrumları görülmektedir.[79].



Şekil 2.12 : Tükenmez Kalem mürekkebinde bulunan boyanın yapay ve doğal yaşlanma süreçlerinin karşılaştırılması [79].

Şekil 2.12’deki her iki işlem için de mavi bir tükenmez kalemın hem yapay olarak yaşlanmasından elde edilen bozunma ürünleri hem de doğal yaşlanmadan elde edilen bozunma ürünleri benzer bir eğilim (parçalanma ürünleri) göstermektedir [79].

Tablo 2.3. : Mürekkep Yaş Analiz Çalışmaları

Örnek	Analit	Teknik-Dedektör	Bulgular	Ref.
1mavi tükenmez kalem	Boya	RP- DAD HPLC	Doğal ve yapay yaşlandırılmış örnek analiz edilmiştir. Işığın mürekkebin boyasında meydana getirdiği bozunma tespit edilmiştir. Bozunma ışıksızda daha hızlı olmuştur.	7
1mavi tükenmez kalem	Boya	RP- DAD HPLC	Gerçek bir vakada boya oranı kullanılarak çalışma yapılmış ve yazı yaşı bulunmuştur.	66
Standart boya, mavi ve siyah tükenmez kalem	Boya	RP- DAD HPLC	Metod validasyonu yapılmıştır. $r > 0.996$, $RSD < \% 10$, $LOQ = 0.2-6$ ng	80
50 adet jel kalem	Boya	RP- UV IP HPLC	40 mmol TBABr, pH 7.0 (optimize edilmiştir). Doğal yaşlanma, yapay yaşlanmadan daha yavaştır 0.5-1 yıllık belgeler çalışıldı	52
27 adet jel kalem	Boya	RP- UV IP HPLC	10 mmol TBA, pH 7.0, optimize koşullar. Doğal yaşlanma daha yavaş 0.5-1 yıllık belgeler çalışıldı	81

12 siyah,6 kırmızı dolmakalem	Boya	RP- UV IP HPLC	40 mmol TBABr, pH 7.0 (optimize edilmiş). Mürekkep zamanla doğrusal olarak bozundu. Sonuç: 2-3 yıllık örneklerle faydalı.	53
Roler ve jel kalem	Boya Çözücü	FID GC	Pik alanları ve oranlarından yola çıkarak mürekkep yaşı belirlenmiştir. 0.5-1 yıllık belgelerde sonuç elde edilmiştir.	72
Jel Kalem	Çözücü	FID GC	Doğal ve yapay yaşlanmış belgeler çalışılmıştır.Boyalar 4 grup sınıflandırıldı. 100 gün sonra (doğal yaşlanma) 2-4 saat sonra (UV ışık altında yaşlanma) tespiti yapılamamıştır.	73
Tükenmez kalem	Çözücü	FID GC	Siyah tükenmez kalemlerde % 85 ve mavi tükenmez kalem örneklerin% 83'ünde. Fenoksi etanol (PE) tespit edilmiştir.	68
Tükenmez kalem	Çözücü	FID	Mürekkep çözücüsüne ilişkin teorik bir çalışma	69
Tükenmez kalem	Çözücü	GC MS	Örnekler SPME kullanılarak hazırlanmıştır. 6 aydan daha fazla / daha eski olan numunelerde sonuç alınmıştır.	70
Tükenmez kalem	Çözücü Reçine	GC MS	Mürekkebin% 54'ü solventtir vakaların% 94'ünde PE. Reçinede farklılaşma yazı yaşı 4 haftadan daha az mürekkep. Bozunması çözücüye bağlıdır.	82
Tükenmez Kalem	Çözücü Reçine	GC MS	Doğal ve yapay yaşlanmaya uğramış belgeler kullanılmıştır. Işığın ve yoğunluğunun sonucu etkilediği görülmüştür.	83
Tükenmez kalem	Çözücü	GC MS	Yaş analizinde % V oran kullanılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.	76
Tükenmez kalem	Çözücü	GC MS	Doğal ve yapay yaşlanma süreçleri değerlendirildi	74
Tükenmez Kalem	Boya Çözücü	HPLC UV GC MS	Boya ve çözücü analiz metod validasyonu. boya oranından ve %V solvent miktarından mürek yaşı çalışması.	26
Tükenmez Kalem	Boya	HPLC UV	Yapay yaşlandırılmış siyah tükenmez kalemlerle yapılan çalışma.Işığa maruz kalan belgelrin analizinde sonucun etkilendiği görülmüştür.	84

2.7. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yapısındaki Boyaların Analiz Yöntemleri

2.7.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisine Giriş (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi bütün analitik ayırma teknikleri arasında, bir milyar dolara yaklaşan yıllık satışıyla, en yaygın olanıdır. Yöntemin bu kadar yaygın olmasının sebepleri, duyarlılığı, doğru kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasına uygun olması, ve hepsinden de önemlisi sanayinin, birçok bilim dalının ve halkın birinci derece ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir [85].

HPLC analizlerinde sıvı veya katı bir örnek uygun bir solvent içerisinde çözülerek veya uygun bir ekstraksiyon tekniği ile ilgili bileşenler ekstrakte edilerek kolona verildikten sonra bir mobil faz ile bileşenler ayrılmaktadır. Kolonda bileşiklerin seperasyonu, katı- sıvı adsorpsiyonu, sıvı-sıvı partisyonu, iyon değişimi, moleküler eleme ve çözünen- çözücü etkileşimleri gibi mekanizmalar sayesinde olmaktadır [86].

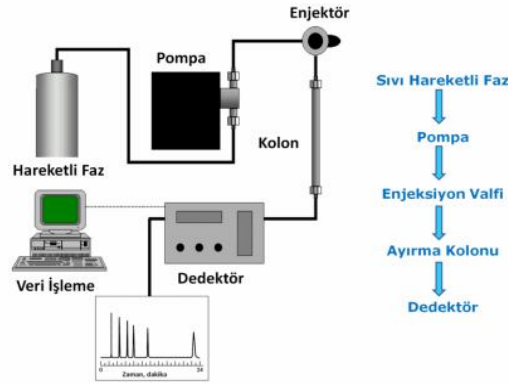


Şekil 2.13 : HPLC Sistemi

HPLC'nin kullanılmasındaki en önemli sebepler:

- Duyarlıdır
- Doğruluğu yüksektir
- Uygulanması kolaydır
- Hızlı sonuç alınır
- Değişik bilim dallarına uygulanabilir
- Birçok maddenin tayinine olanak sağlar [87].

2.7.2. HPLC' nin Kısımları ve Çalışma Sistemi



Şekil 2.14 : HPLC cihazının şematik görünümü

Tipik bir HPLC sistemi şematik olarak Şekil 2.14.'de gösterilmektedir. Sistem, sıvı hareketli faz, pompa, örnek enjeksiyon sistemi, kolon, dedektör ve verilerin işlendiği bir bilgisayardan oluşmaktadır.

2.7.2.1. Hareketli Faz Hazneleri ve Çözücü Sistemleri Hazne:

Camdan veya çelikten yapılabilir. 200-1000 mL hacminde çözücü içermeye elverişli yapıdır. Hazne çoğu zaman gaz giderici ve süzme düzeneği denilen ancak ana parça olmayan cihazlarla donatılmış olabilir. Gaz giderici, kolonda ve dedektörde gaz oluşturarak bant genişlemesi, dedektör performansına olumsuz etki gibi bozucu etkilere sebep olan çözünmüş gazların giderilmesini sağlar [89,90,91-93].

Gaz giderme düzeneği: Vakum pompa sistemi, damıtma sistemi, çözücüü ısıtıp karıştıran bir sistem, çözünmüş gazları inert bir gazın küçük kabarcıkları yardımıyla üfleyen bir sistem ve süzme düzeneğinden oluşan bir yapıya sahip olabilir. Süzme düzeneği, çözücü içinde bulunabilecek toz ve partiküllerin pompaya veya enjeksiyon sistemine zarar vermemesi için kullanılır.

İzokraktik elüsyon: Sabit bileşimde tek bir çözücü veya çözücü karışımı kullanılarak yapılan ayırma yöntemidir.

Gradyent elüsyon: Ayırma etkinliği izokraktik elüsyona göre daha fazla olan bu yöntemde iki yada üç çözücü kullanılmaktadır ve bu çözücülerin polariteleri birbirinden

farklıdır. Ayırım başladıktan sonra çözücülerin oranı ve cinsleri belli bir programa göre değiştirilir. Böylece karışım halinde bulunan maddelerin birbirlerinden kolayca ayrılmaları sağlanmış olur. Modern HPLC cihazlarında, çözücülerin hacimsel oranları üstel ya da doğrusal olarak değiştirilebilecek şekilde iki veya daha fazla hazneden aldığı çözücülerini bir karıştırma odasında sürekli olarak değişen hızlarda bir araya getiren sistemler görmek mümkündür [89,90,91].

2.7.2.2. Pompa Sistemleri

Bir HPLC pompa sisteminde;

- * 400 atm'e kadar basınç üretimi
- * Puls içermeyen basınç çıkışı
- * 0,1-10 mL / dakika aralığında akış hızları
- * %0,5 veya daha iyi bir bağıl tekrarlanabilirlikte akış kontrolü
- * Korozyona dayanıklı parçalar (Paslanmaz çelik veya teflondan yapılmış sızdırmazlık.) şartlarının sağlanmış olması gereklidir. Ayrıca HPLC pompaları tarafından üretilen basıncın patlama tehlikesi oluşturmaması da önemlidir.

Pompa Çeşitleri:

- 1) Pistonlu Pompalar
- 2) Sürgülü Pompalar
- 3) Pnömatik Pompalar

2.7.2.3. Numune Enjeksiyon Sistemleri

Sıvı Kromatografik ölçümlerin kesinliği, kolon dolgu maddesine aşırı yükleme yapmadan dolayısıyla bant genişlemesine neden olmadan, ayrıca sistemin basıncını düşürmeden numune sevkini tekrarlanabilirliğiyle bağlantılıdır. İlk ve en basit numune verme düzeneği elastomerik septumlardan şırınga ile enjeksiyon sistemiydi. Bu sistem basit olmasından dolayı avantajlı olmasına rağmen tekrarlanabilirlik oranının düşük olması nedeniyle yeni yöntemlerin gelişmesine sebep olmuştur. Sıvı kromatografisinde numune vermek için kullanılan en yaygın yöntem değiştirilebilir nitelikte numune giriş

sarımlarının kullanılması yöntemidir. Bu sarımlarda numune hacmi 5 µL den 500 µL ye kadar olabilir. Ayrıca mikronumune enjeksiyon muslukları da mevcuttur.

2.7.2.4. Kolon

Sıvı kromatografi kolonları normal olarak düzgün iç çaplı paslanmaz çelik borulardan yapılır, ancak ara sıra kalın cidarlı cam borular da kullanılır. İkincisinin çalışma basıncı, yaklaşık 600 psi ile sınırlıdır. (84). HPLC'nin kalbi sayılabilecek kolon sisteminin yüksek basınca dayanıklı ve ayırma kabiliyetinin çok yüksek olması istenir (85). Kullanılan HPLC ayırma modülleri arasında normal faz (NP-HPLC), ters faz (RP HPLC) ve jel geçirgen sıvı kromatografisi (SEC) bulunmaktadır. HPLC ayırma modüllerinden RP-HPLC % 80-90 daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Analizlerin birçoğu için uygulanan HPLC yönteminde de ters faz (RP) seçici ayırmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda geliştirilen ters faz kolonları ayırmayı hızlı, seçici, etkili ve verimli bir şekilde yaparak çözücü tüketimini düşürmekte kimyasal ve termal etkilere karşı daha kararlı yapıda olmaktadır. Günümüzde en fazla kullanılan ters faz HPLC kolonları silika esaslıdır. Silika esaslı kolonların ayırma gücünün fazla olması çözücülere karşı yüksek mekanik özellik göstermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek pH ve sıcaklık etkisinde çözünmeye uğraması istenmeyen özelliğidir. Bu durumun önüne geçmek için silika temelli sabit fazlara organik polimerler sentezlenerek modifiye edilmekte kimyasal ve termal yönden daha kararlı yapı kazandırılmaktadır. Ayrıca çeşitli deney şartlarında daha kararlı olan zirkona ve alümina esaslı sabit faz üzerinde de çalışılmaktadır. Analiz edilecek maddelerin asidik, bazik ve nötral özelliklerine, kolonların bağlantı şekillerine, uzunluğuna, iç çapına, tanecik boyutuna ve omurga yapısına göre RP kolonları üretilmektedir. Organik moleküllerin çoğu non-polar yapıya sahip oldukları için, yüzeyinde non-polar fonksiyonel gruplar olan sorbentlerde ayrılan maddenin alıkonulmasında non-polar etkileşimlerden yararlanılabilir. Kromatografik şartlar altında, alkil bağlı kısımlar kısmen veya tamamen mobil fazdaki organik molekülleri ile solvate edilmiş olabildiğinden ODS materyalindeki serbest silanol grupları hidrat haldedir. Sulu organik mobil fazlar kullanıldığı zaman sabit fazın alkil bağlı grupları ile analitin dispersif etkileşimi ve analitin hidrofilik etkisi nedeniyle alıkonulması kolaylaşır. Bileşiklerin alıkonulması pH'ya, sıcaklığa, katı fazla etkileşime ve mobil fazın bileşimine bağlıdır [88].

2.7.2.5. Dedektör

İdeal bir dedektör, yüksek derecede hassasiyete, doğrusal cevap aralığına, değişik konsantrasyon ve çeşitteki bileşikleri belirleyebilme özelliğine sahip olmalıdır [86]. HPLC'de kullanılan dedektörler;

1. Absorbans dedektörleri
 - a. Filtreli ultraviyole absorbans dedektörleri
 - b. Monokromatörlü ultraviyole absorbans dedektörleri
 - c. PDA=DAD
 - d. İnfrared absorbans dedektörleri
2. Floresans dedektörler
3. Kırma indisi dedektörü
4. Buharlaştırılmalı ışık saçma dedektörleri
5. Elektrokimyasal dedektörler
6. Kütle spektrometrik dedektörler olarak sınıflandırmak mümkündür [85].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışması İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü Adli Bilimler Laboratuvarı Toksikoloji birimindeki Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazında gerçekleştirildi. Bu çalışmada kristal viyole ve viktorya mavisi boyar maddelerinin standard çözeltileri hazırlanarak kağıda tatbik edildi. Bu numunlere yapay yaşlandırma tekniği uygulandı.

3.1. Kimyasal Maddeler

Bu çalışma boyunca kullanılan kimyasal maddeler ve markaları Tablo 3.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Temin edildiği yer
Kristal Viyole	Merck(Almanya)
Metil Viyole	Sigma Aldrich(Almanya)
Viktorya Mavisi	Sigma Aldrich(Almanya)
Asetonitril (HPLC Grade)	Sigma Aldrich(Almanya)
Metanol (HPLC Grade)	Merck(Almanya)
Sodyum Dihidrojen fosfat di hidrat	Merck(Almanya)
Fosforik Asit (%85 derişim)	Merck(Almanya)

3.2 . Kalem Örnekleri

Kullanılan kağıt Standard ofis A4 (80g /m²) kağıdıdır.

Piyasadan farklı marka ve modellerden seçilmiş 20 adet mavi tükenmez kalemlerin markaları ve hangi ülkeye ait olduğu Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 : Piyasadan toplanan 20 adet tükenmez kalem

Sıra No	Marka	Ülke
1	Art Ballpoint pen	İtalya
2	Pensan Mv Pen Vision	Türkiye
3	Fibracolor Hı Text 660	İtalya
4	1425 Faber Castell	Türkiye
5	Bic Bu ²	Fransa
6	Reynolds Medium	ABD
7	Mondo A One	İtalya
8	Stabilo Liner	Almanya
9	Ticon	Türkiye
10	Adel Fix111	Türkiye
11	Bic Medium	Fransa
12	Faber Castell Ball Pen 1423G	Almanya
13	Faber Castell 1424 Auto	Almanya
14	Schneider	Almanya
15	Atlas	Türkiye
16	Tratto	İtalya
17	Pilot BPS-GP	Türkiye
18	Adel Auto Fix 121	Türkiye
19	Pensan Ofis Pen	Türkiye
20	1440 Faber Castell	Almanya

3.3 Örneklerin Hazırlanması

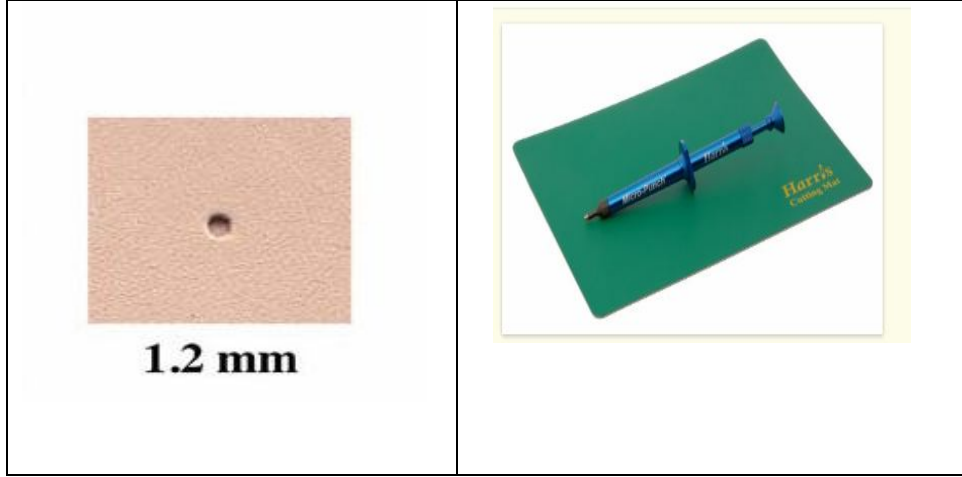
3.3.1 VB Çözeltisinin ve Analiz Örneklerinin Hazırlanması

VB'nun zaman içindeki dönüşümünün incelenmesi amacıyla 0.16g saf Viktorya Pure Blue (VPBBO) tartıldı 10 ml metanolde çözülerek bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu

3.3.2 CV Çözeltisinin ve Analiz Örneklerinin Hazırlanması

3.3.3. Kalem Örneklerinin Hazırlanması

3.3.4. Arşiv Örneklerinin Hazırlanması



Şekil 3.1 : 1.2 mmlık punch ve belge üzerinde alınan örnek numune kesiti

3.5 Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve markaları Tablo 3.3’ de verilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan Cihazlar ve markaları

Cihaz Adı	Markası ve Modeli
pH metre	Thermo Orion 3 star pH Benchtop
Ultrasonic Banyo	Bandelin Sonarex
Otomatik pipet ve uçları(2-20µL pipet ve uçları, 10-100 µL pipet ve uçları, 100-1000 µL pipet ve uçları, 500-5000 µL pipet ve uçları)	Eppendorf Research
HPLC Sistemi	Thermo Scientific Degazer Spectra System SCM 1000, Pompa Spectra System P1000, Autosampler Spectra System AS3000, UV dedektör 1000
HPLC Kolon	Phenomenex Onyx C ₁₈ Monolitik kolon(100X4.6mm)
HPLC otosampler vialı insert	Agilent
HPLC otosampler vialı(2.0 mL)	Agilent
Balon Joje	Isolab
±0.1 mg duyarlılıkta hassas dijital terazi	Precisa XB 220 A
Vortex Karıştırıcı	Heidolph
Bidistile Su cihazı	Milli Direct Q3
Punch	Harris 1.2 mm

3.6. HPLC Cihaz Parametreleri

Bu çalışmada boyar maddelerin HPLC de tespiti için kullanılan yöntem İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 29341 no lu proje kapsamında oluşturularak valide edilmiştir. Kullanılan yönteme ait bilgiler aşağıdaki gibidir.

Mobil Faz A: 0.05 M Fosfat Tamponu(pH=3)

Mobil Faz B: Metanol

Mobil Faz C: Asetonitril

Kolon: C₁₈ monolitik kolon(100X4.6mm)

Dedeksiyon Dalgaboyu : 570 nm

HPLC pompa koşulları Tablo 3.4 UV dedektörünün değerleri Tablo 3.5’ da verilmiştir.

Tablo 3.4 : HPLC pompa koşulları

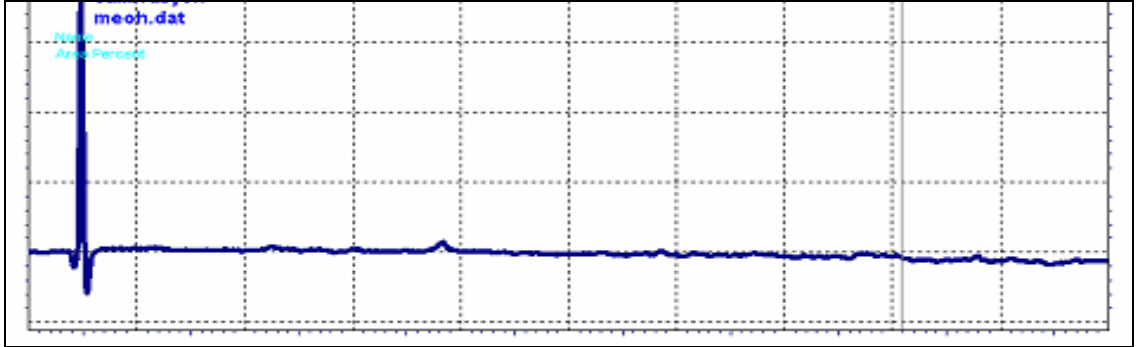
Zaman(dk)	Mobil Faz A	Mobil Faz B	Mobil FazC	Akış Hızı(ml/dk)
0	50	30	20	3
0.2	50	30	20	3.5
8	30	40	30	3.5
10	50	30	20	3

Tüm bu çalışmalar HPLC cihazında Dr. Dilek SALKIM İŞLEK’in doktora tezi çalışmalarında uygulanan validasyon parametrelerinin teyid edilerek uygulandığı şekliyle kullanılmıştır[26].

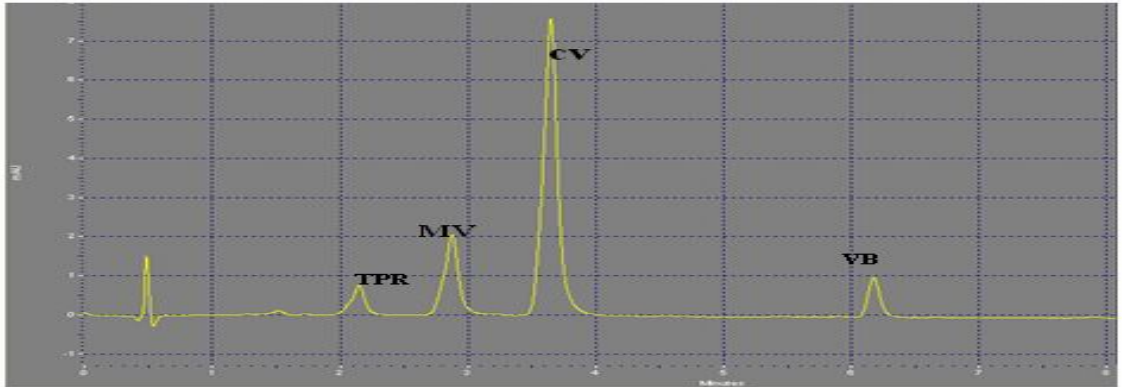
4. BULGULAR

4.1. Çalışmada Kullanılan Metod Validasyon Verileri:

Analitlerin standardlarından hazırlanan CV,MV,TPR ve VB karışım çözeltilerine ait kromatogramlardaki piklerin alıkonma zamanlarında çözücünden veya kağıttan kaynaklanan ve 570 nm absorbansı olan herhangi bir girişim olmadığı gözlemlendi. (Şekil 4.1) CV, MV, TPR ve VB analizi için geliştirilen metotda bu analitlerin alıkonma zamanlarına bakıldığında ayırıcılığın 1 in çok üzerinde olduğu ve yöntemin her analite karşı 570 nm de seçici olduğu tespit edildi. Kromatogram Şekil 4.2’de gösterilmektedir. CV, MV, TPR ve VB’nun alıkonma zamanları ise Tablo 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1: Metanol Çözücüsünün Kromatogramı



Şekil 4.2: CV, MV, TPR ve VB’ya ait piklerin kromatogramı

Tablo 4.1:Analitlerin alıkonma zamanları

Analit	Alıkonma Zamanı(dk)
TPR	2.08
MV	2.70
CV	3.38
VB	6.20

10ng/ml, 8ng/ml, 6ng/ml, 4ng/ml, 2ng/ml, 1ng/ml 0.5ng/ml ve 0.05 ng/ml kalibrasyon çözeltilerinin kromatogram veriler Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.2: TPR,MV,CV ve VB standard çözeltilerine ait pik alan ve %Alanları

Konsantrasyon(ng/ml)	TPR Alan	TPR %Alan	MV Alan	MV %Alan	CV Alan	CV %Alan	VB Alan	VB %Alan
0.5	-	-	869	18.81	3751	81.18	-	-
1	623	6.22	1852	15.72	6980	71.98	666	6.85
2	1130	5.73	3508	17.81	13724	69.71	1327	6.72
4	2220	5.72	6599	17.00	27346	70.46	2635	6,79
6	3530	4.63	10401	17.67	42038	69.62	4180	6.901
8	4638	5.89	13999	17.63	54465	69.69	5109	6.78

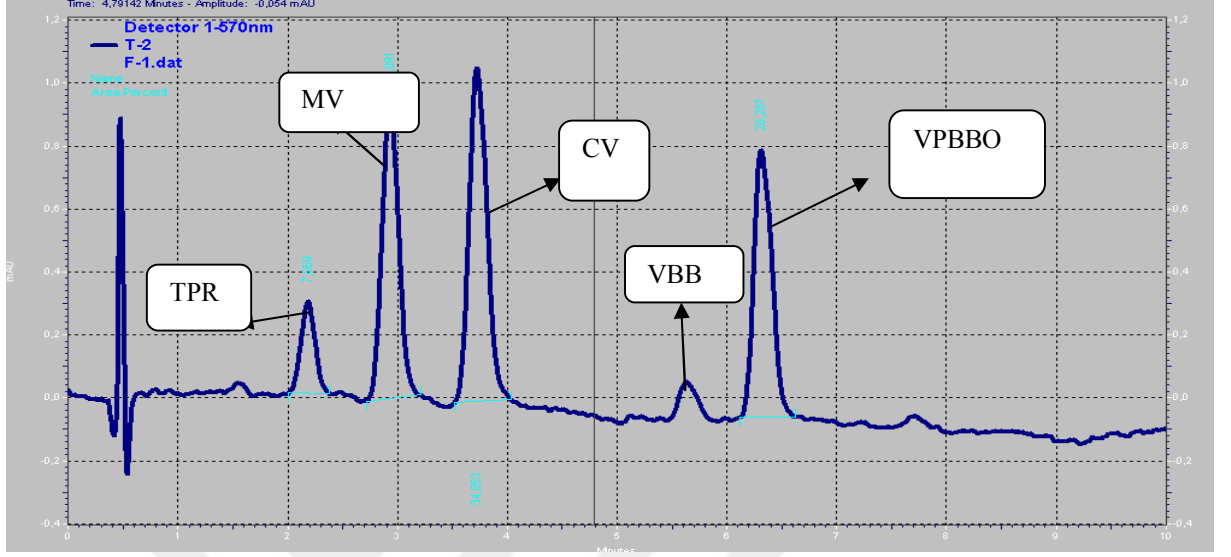
TPR,MV,CV ve VB’ya ait LOD ve LOQ değerleri Tablo 4.3’ de verilmektedir.

Tablo 4.3:TPR,MV,CV ve VB Ya ait LOD ve LOQ Değerleri(n=6)

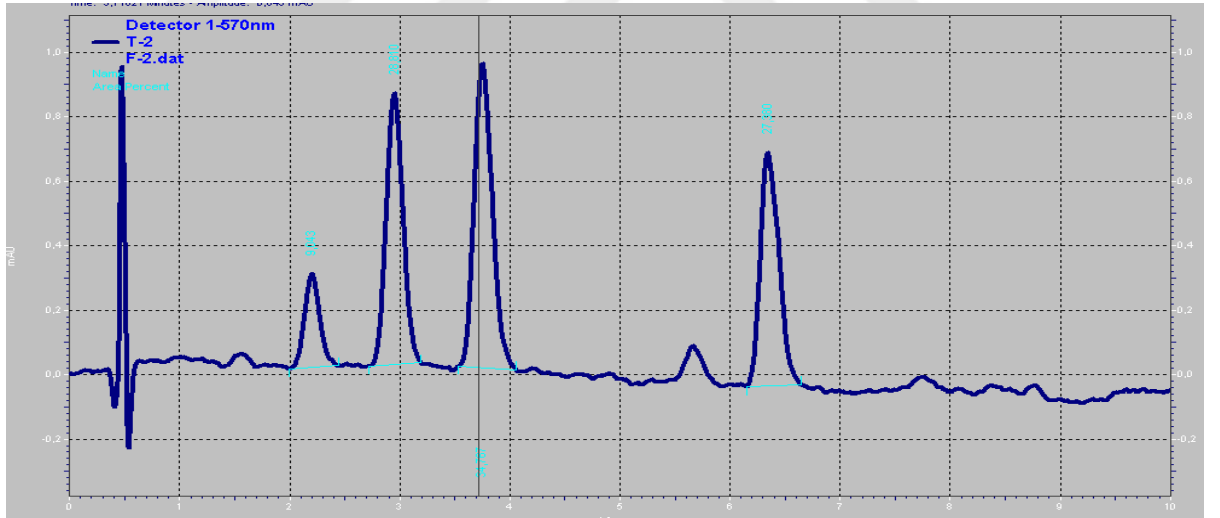
	En Düşük Derişim (ng/ml)	Ortalama	STD	LOD	LOQ	%RSD
TPR	2.00	2	0.20	0.61	2.03	13.97
MV	0.50	0.502	0.021	0.06	0.21	4.26
CV	0.05	0.049	0.0055	0.02	0.06	11.36
VB	1.00	0.99	0.139	0.42	1.39	10.15

4.2. Kalem Örneklerinin Analiz Sonuçları:

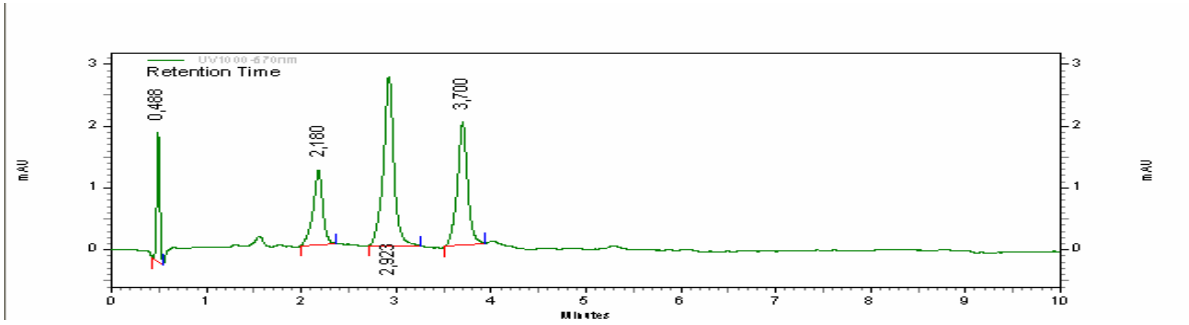
Piyasadan marka ve modelleri farklı 20 adet mavi tükenmez kalemın mürekkebi 2015 yılında analiz edildi. Analizlerden dört tanesine ait kromatogram aşağıdadır.



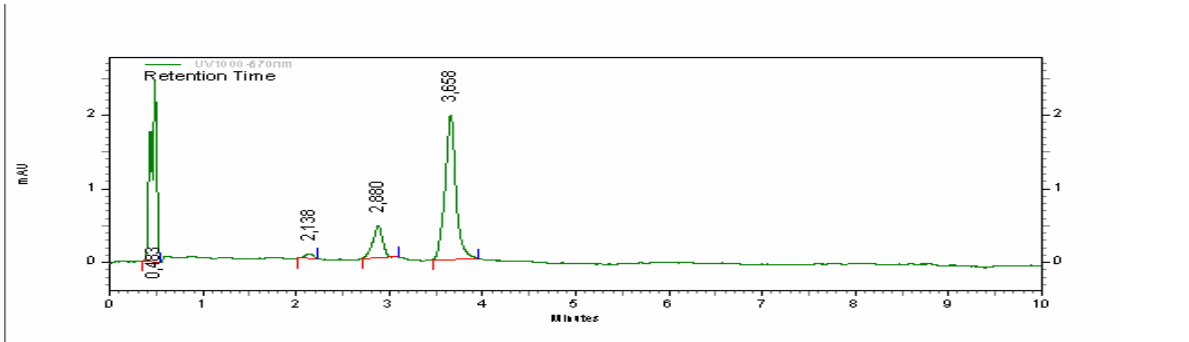
Şekil 4.3. : Faber-kastell 1425 markalı kaleme ait kromatogramı



Şekil 4.4. : Faber-kastell 1440 markalı kaleme ait kromatogramı



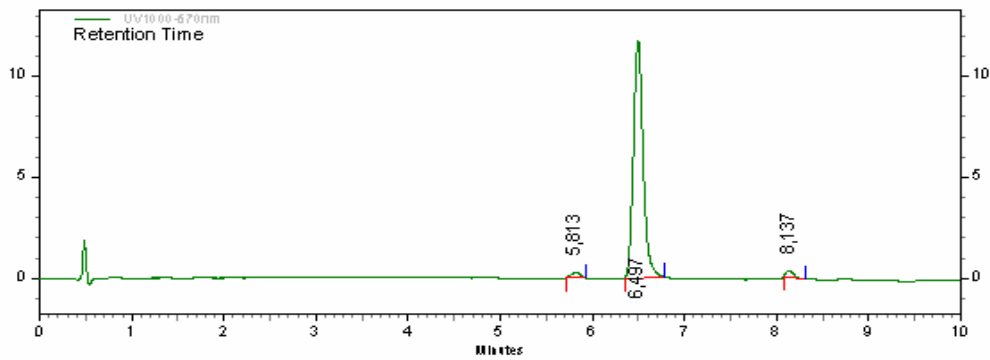
Şekil 4.5. : Bıc medium markalı kaleme ait kromatogramı



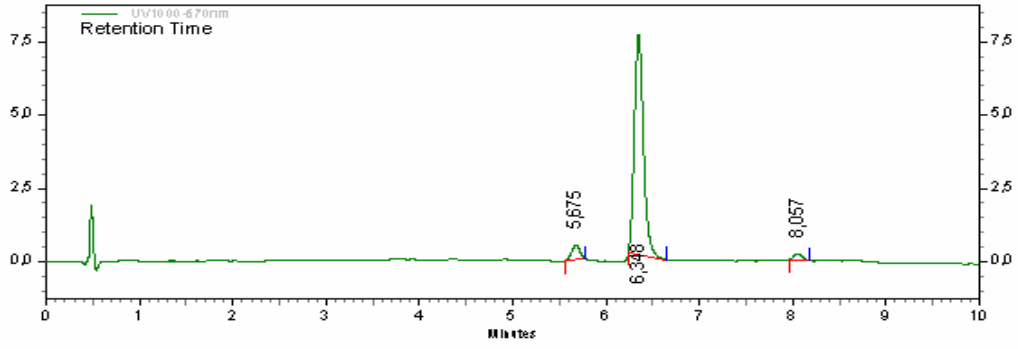
Şekil 4.6. : Pensan ofis markalı kaleme ait kromatogramı

4.3. Yapay Olarak Yaşlanmış Belgelerde saf VB Değerleri

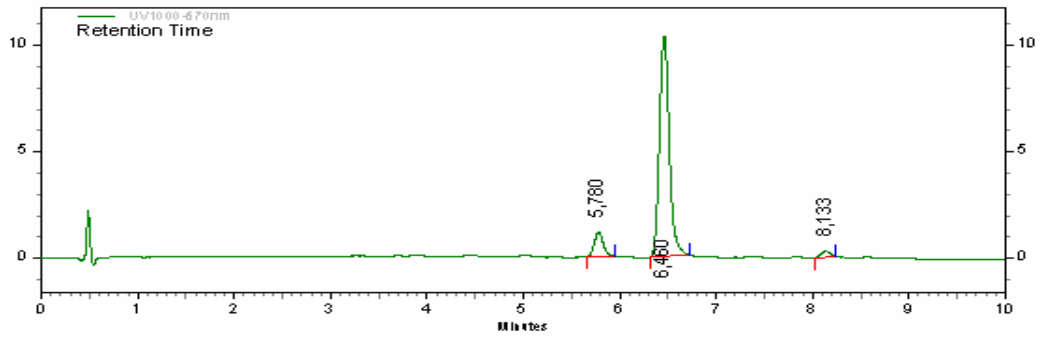
VB çözeltisi kağıda aktarıldı. Belge 300 Watt 1760 Lux 30 cm mesafeden 28 saat yapay yaşlandırmaya tabii tutuldu. İlk uygulama anındaki numunenin kromatogramı ve her saat başı alınan numunenin verileri aşağıda verilmiştir.



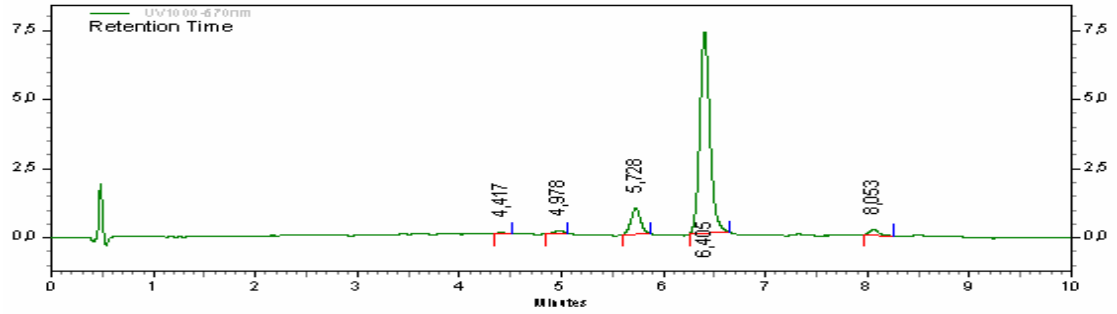
Şekil 4.7. : Saf VB ait taze mürekkebin kromatogramı



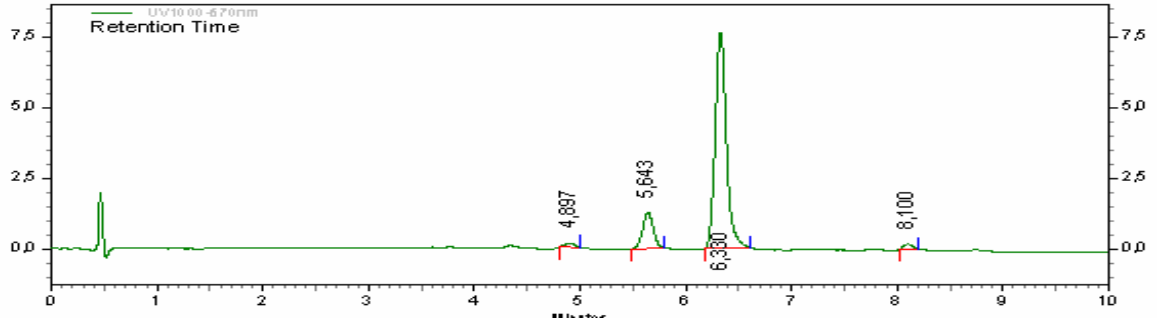
Şekil 4.8.: Saf VB ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



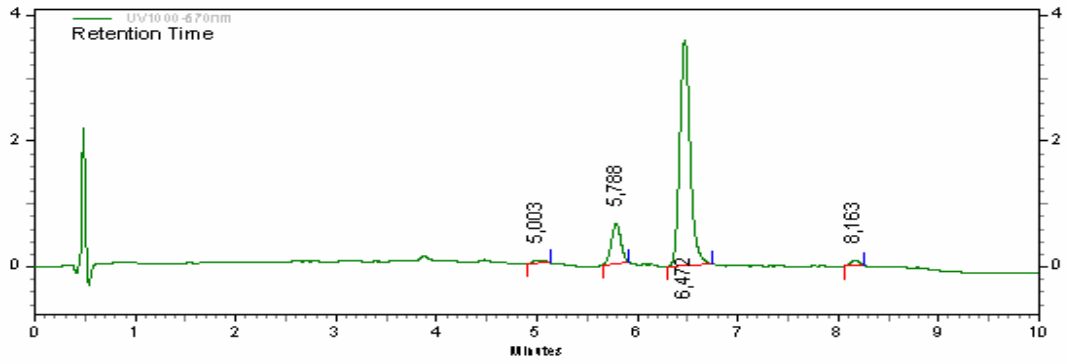
Şekil 4.9.: Saf VB ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



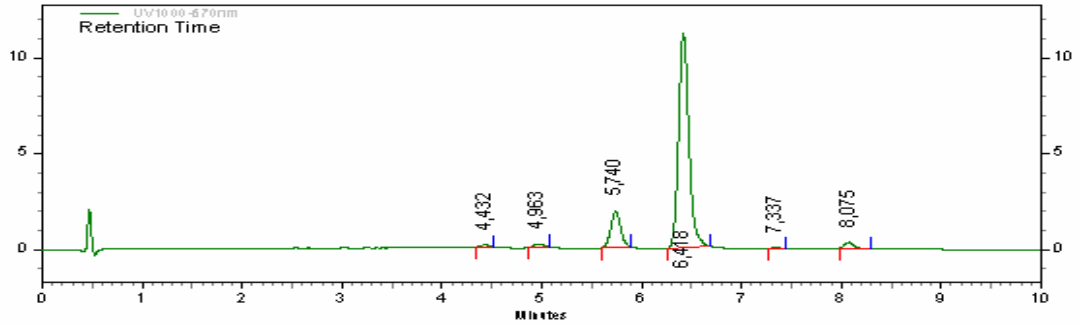
Şekil 4.10.: Saf VB ait mürekkebin 3 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



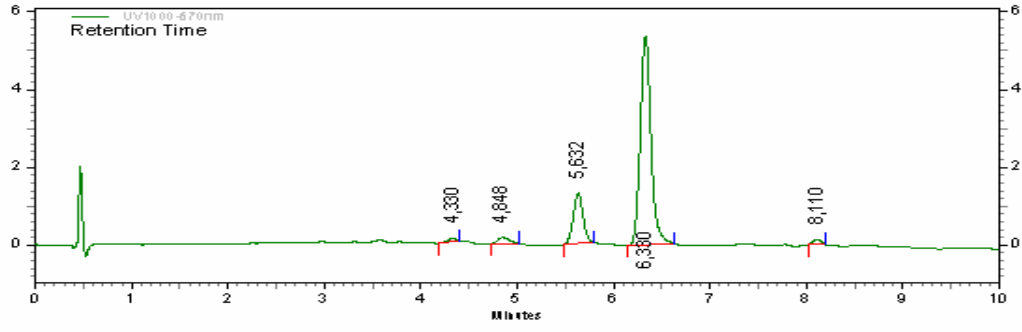
Şekil 4.11.: Saf VB ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



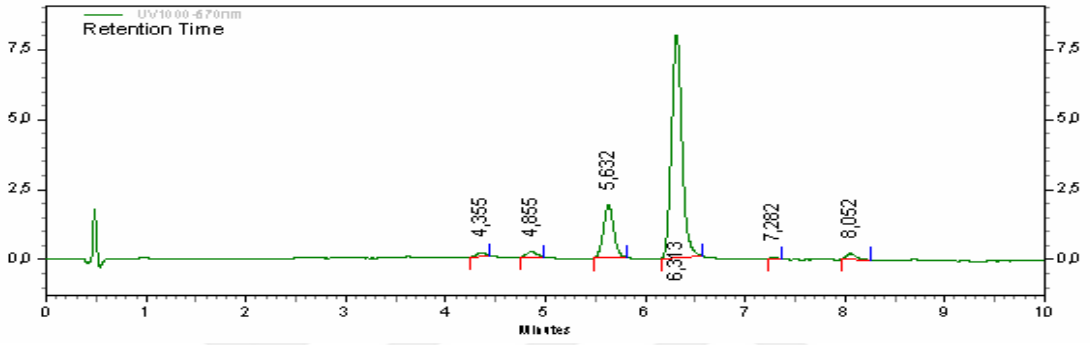
Şekil 4.12.: Saf VB ait mürekkebin 5 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



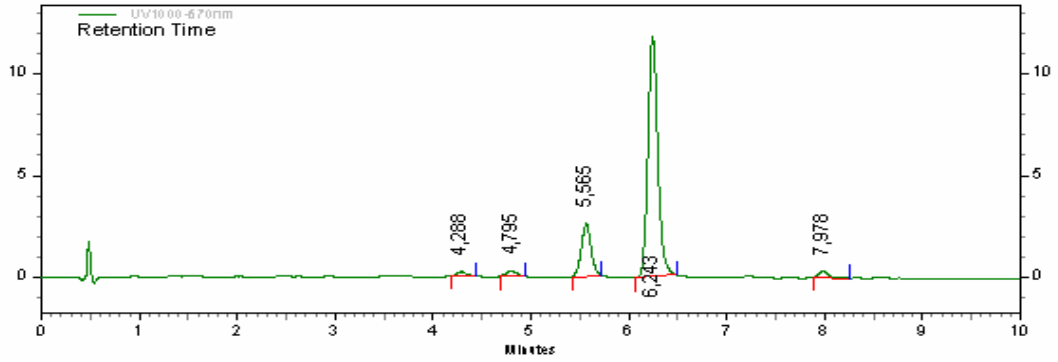
Şekil 4.13.: Saf VB ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



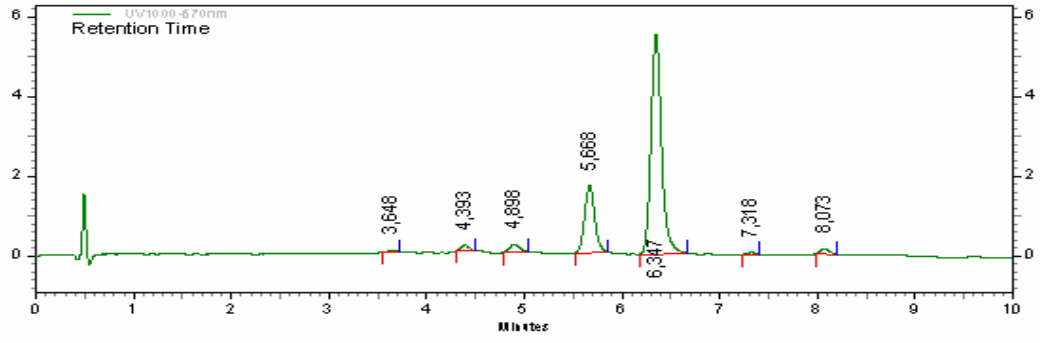
Şekil 4.14.: Saf VB ait mürekkebin 7 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



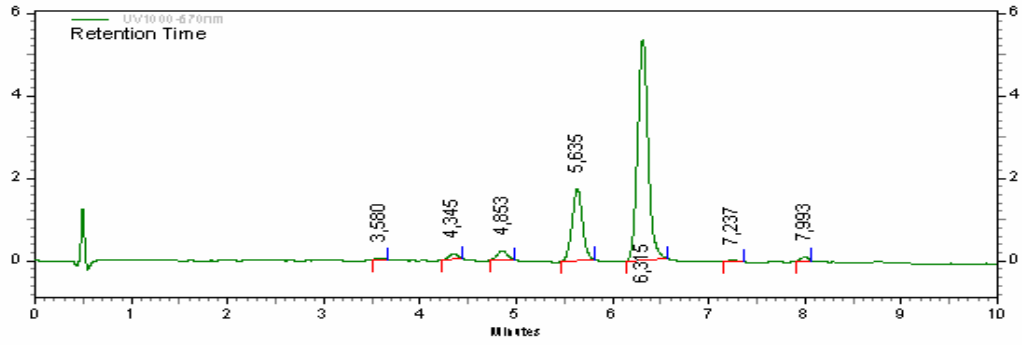
Şekil 4.15: Saf VB ait mürekkebin 8 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



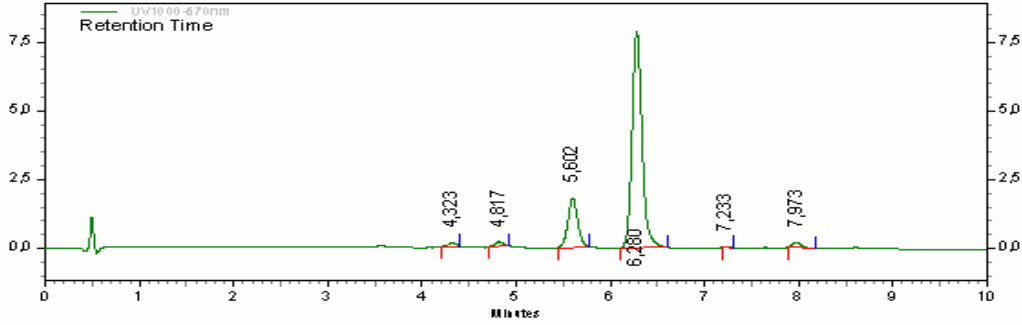
Şekil 4.16.: Saf VB ait mürekkebin 9 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



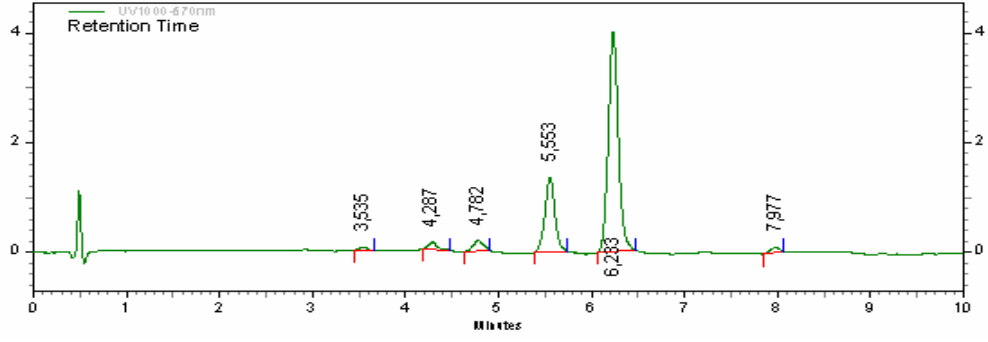
Şekil 4.17. : Saf VB ait mürekkebin 10 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



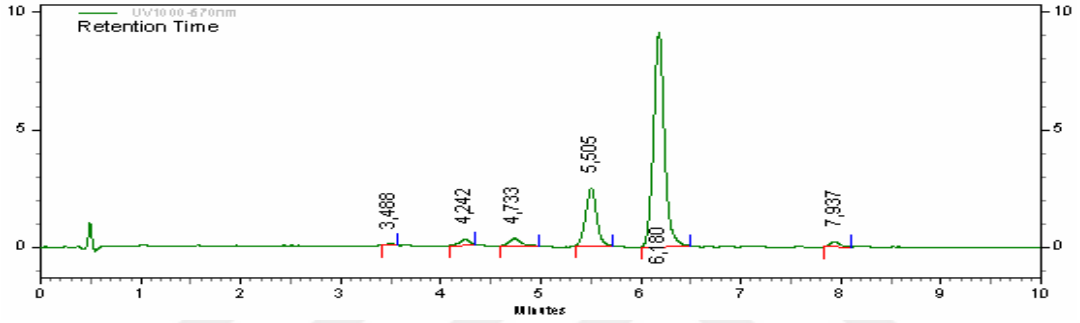
Şekil 4.18. : Saf VB ait mürekkebin 11 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



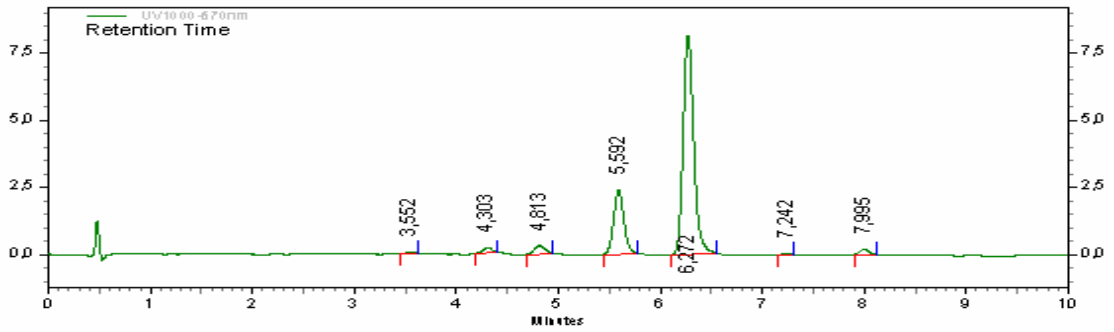
Şekil 4.19. : Saf VB ait mürekkebin 12 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



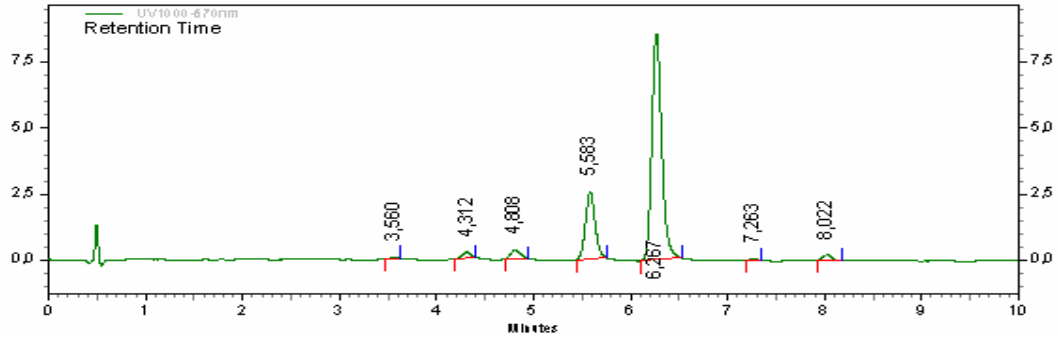
Şekil 4.20. : Saf VB ait mürekkebin 13 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



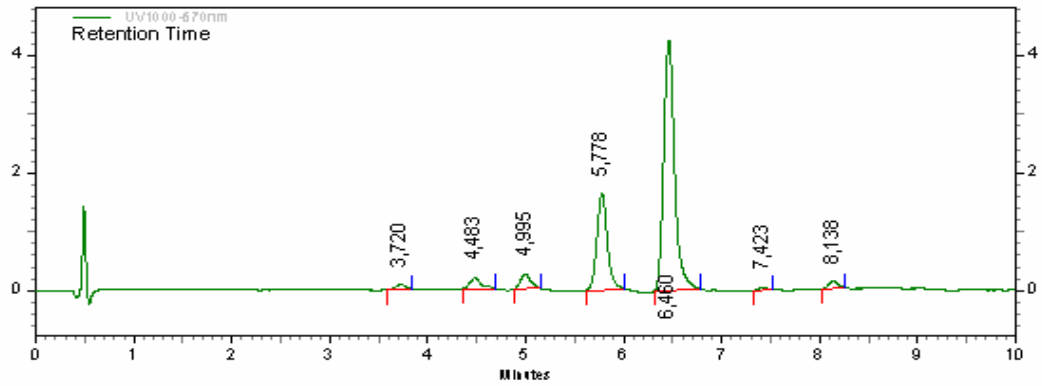
Şekil 4.21. : Saf VB ait mürekkebin 14 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



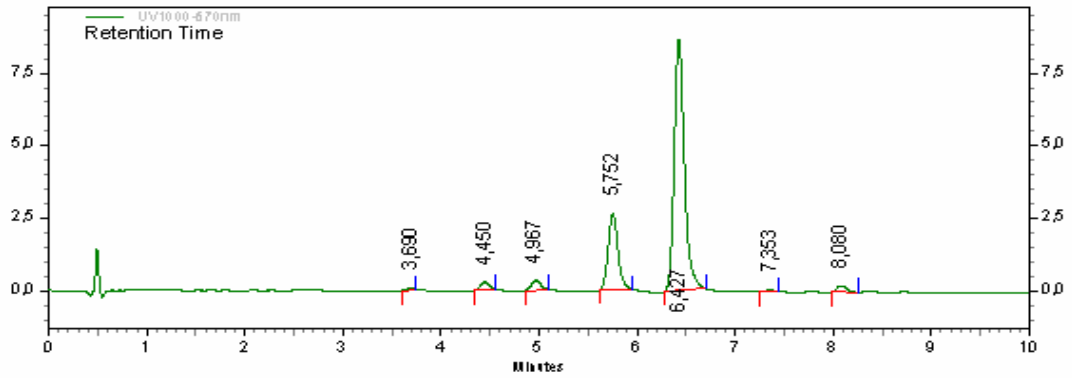
Şekil 4.22. : Saf VB ait mürekkebin 15 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



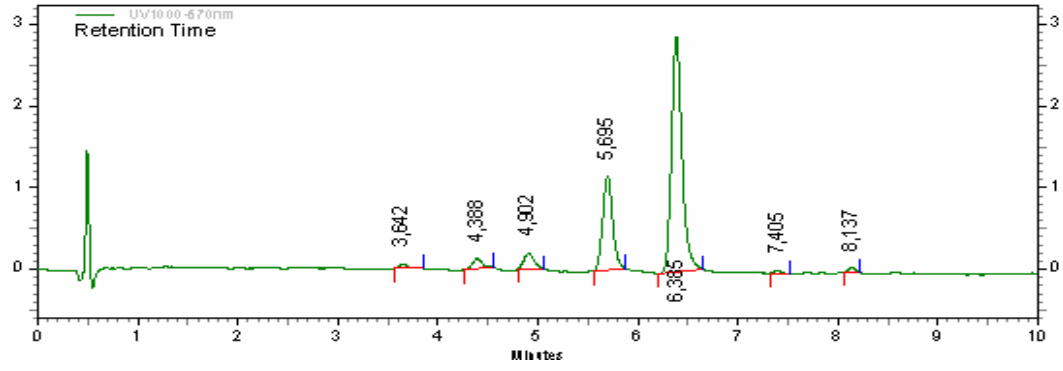
Şekil 4.23. : Saf VB ait mürekkebin 16 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



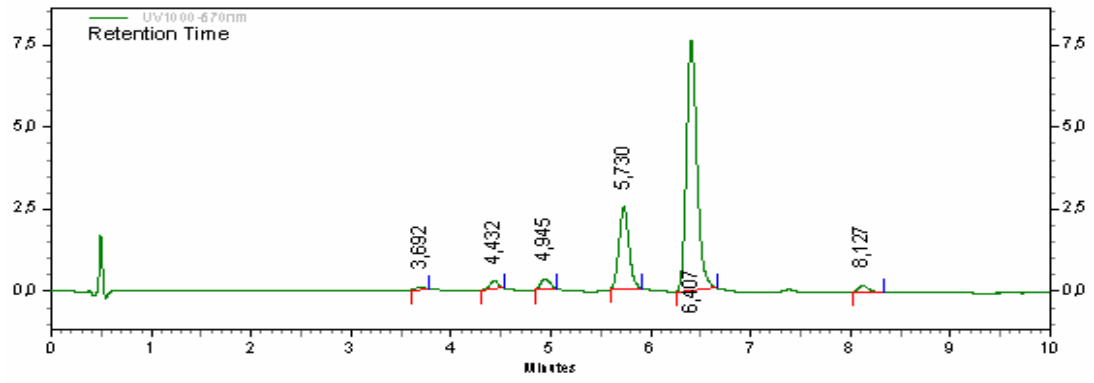
Şekil 4.24. : Saf VB ait mürekkebin 17 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



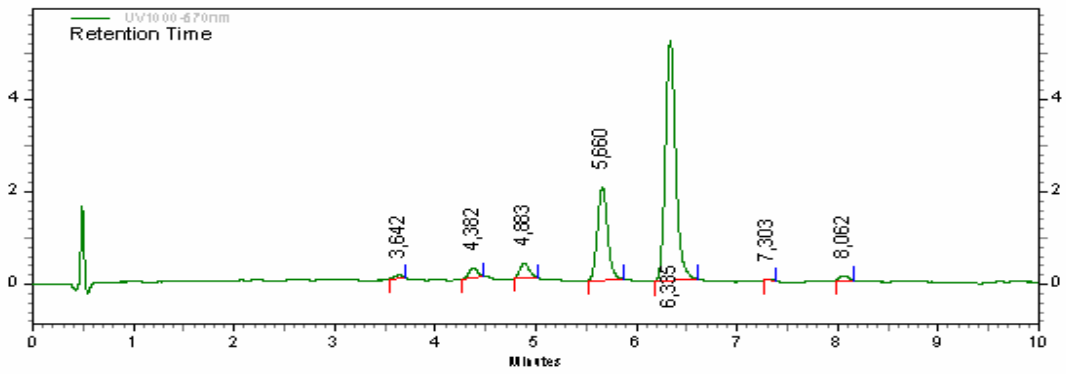
Şekil 4.25. : Saf VB ait mürekkebin 18 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



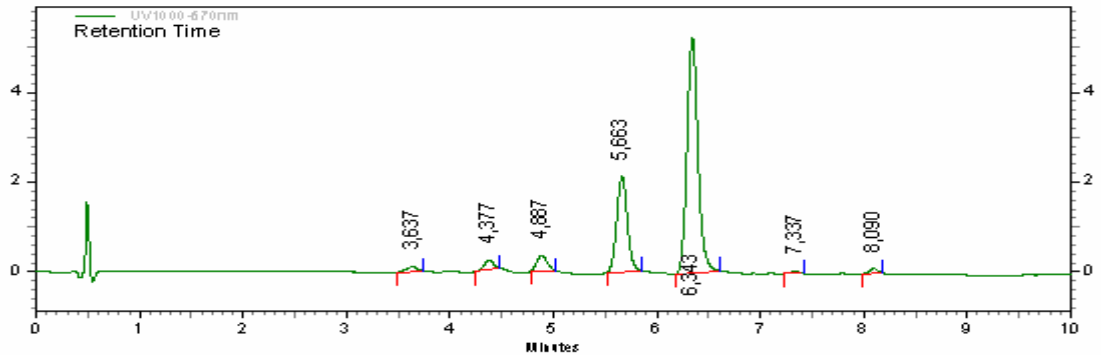
Şekil 4.26. : Saf VB ait mürekkebin 19 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



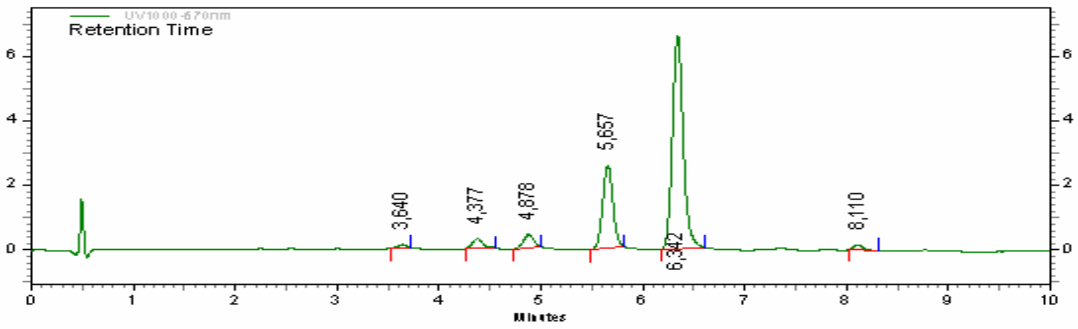
Şekil 4.27. : Saf VB ait mürekkebin 20 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



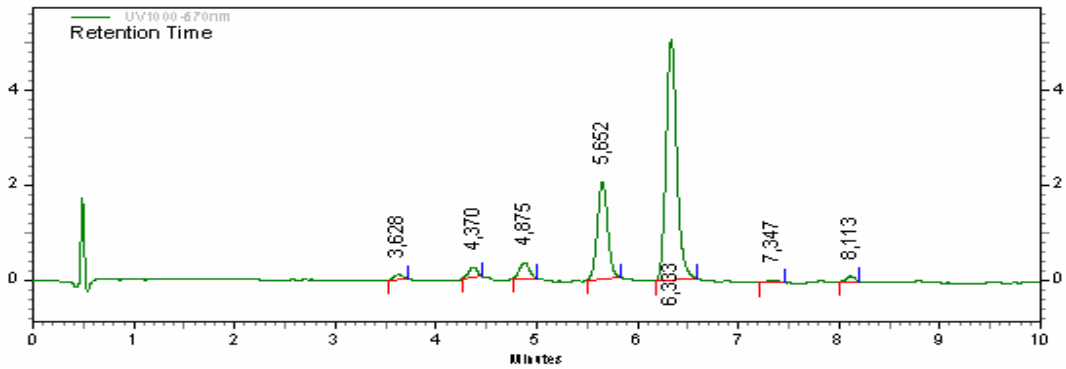
Şekil 4.28. : Saf VB ait mürekkebin 21 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



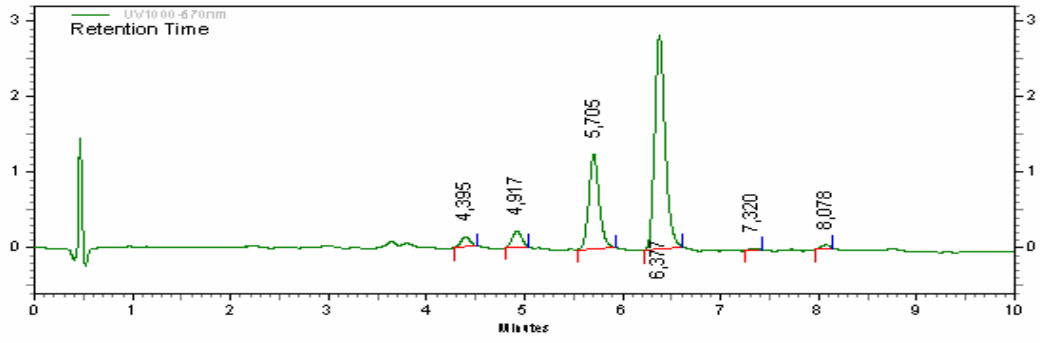
Şekil 4.29. : Saf VB ait mürekkebin 22 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



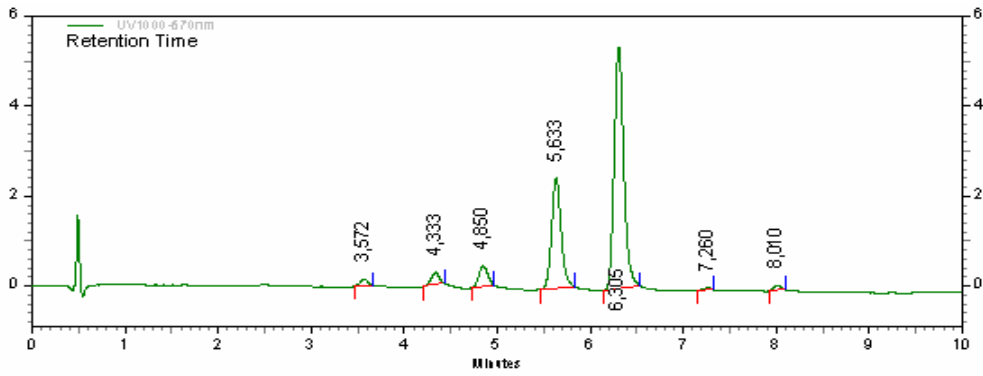
Şekil 4.30. : Saf VB ait mürekkebin 23 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



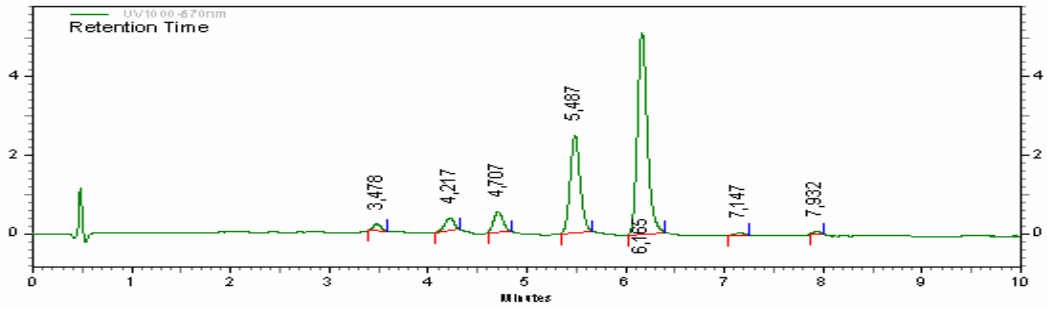
Şekil 4.31. : Saf VB ait mürekkebin 24 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



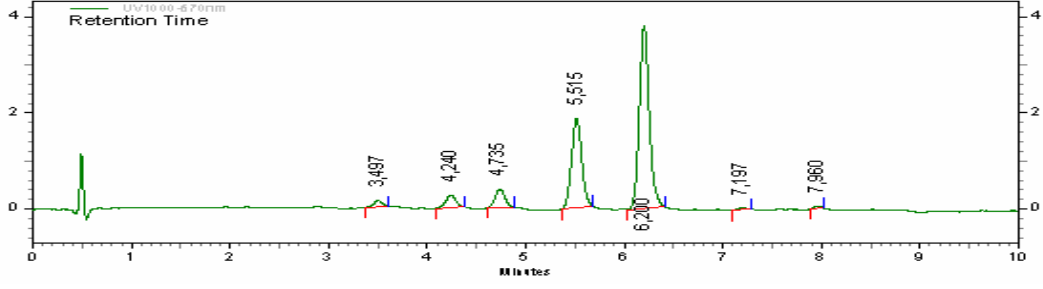
Şekil 4.32. : Saf VB ait mürekkebin 25 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



Şekil 4.33. : Saf VB ait mürekkebin 26 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı

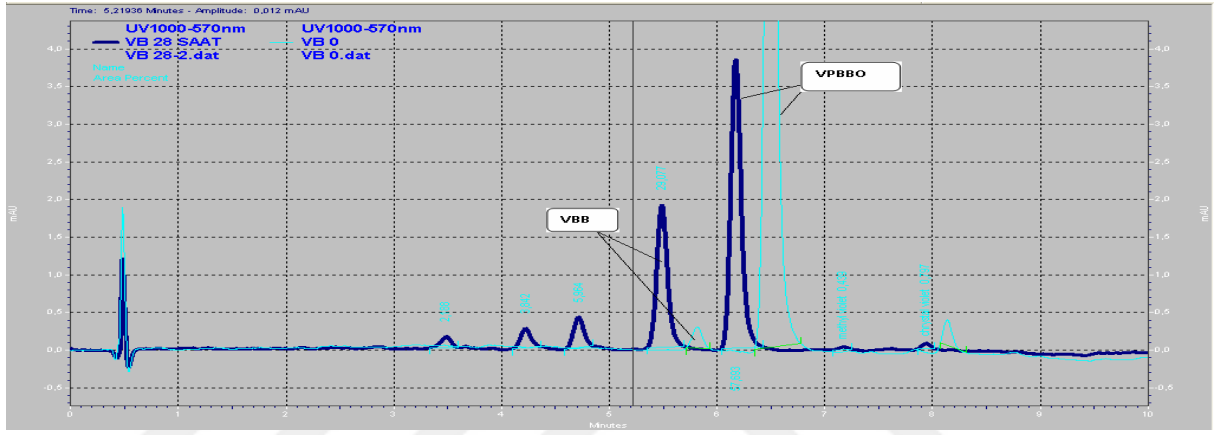


Şekil 4.34. : Saf VB ait mürekkebin 27 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



Şekil 4.35. : Saf VB ait mürekkebin 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı

VB nun 0-28 saate ait kromtogramlar Şekil 4.36' da verilmiştir.

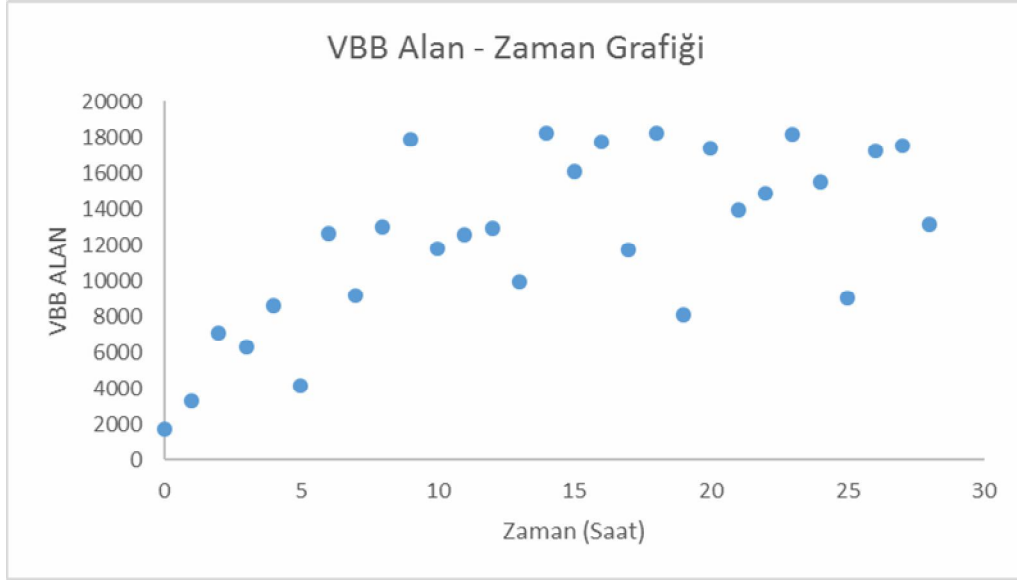


Şekil 4.36. : Saf VB ait mürekkebin taze ve 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması

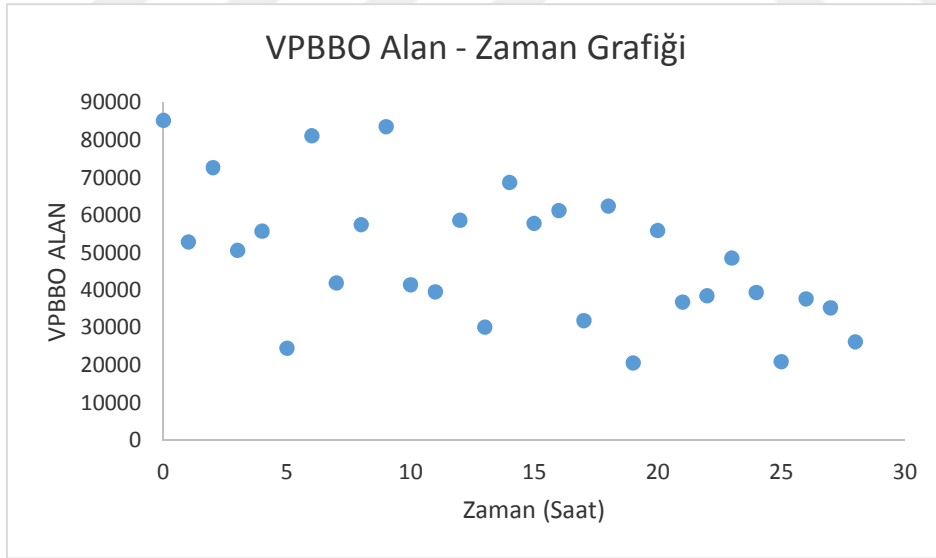
Tablo 4.4: VBB ve VPBBO standard çözeltilerine ait pik alan , toplam alan ve oranı

ZAMAN	VBB	VPBBO	TOPLAM ALAN	VPBBO/VBB
0	1772	85273	87047	48,1
1	3324	52957	56281	15,9
2	7135	72709	79844	10,2
3	6289	50645	56934	8,1
4	8607	55772	64379	6,5
5	4206	24649	28855	5,9
6	12672	81159	93831	6,4
7	9179	41924	51103	4,6
8	13010	57506	70516	4,4
9	17847	83598	101445	4,7
10	11814	41509	53323	3,5
11	12571	39657	52228	3,2
12	12952	58622	71574	4,5
13	9986	30232	40218	3,0
14	18247	68719	86966	3,8
15	16081	57904	73985	3,6
16	17703	61245	78948	3,5
17	11742	32036	43778	2,7
18	18270	62470	80740	3,4
19	8134	20696	28830	2,5
20	17378	55921	73299	3,2
21	13961	36957	50918	2,7
22	14867	38568	53435	2,6
23	18163	48630	66793	2,7
24	15541	39521	55062	2,5
25	9037	21075	30112	2,3
26	17203	37831	55034	2,2
27	17499	35382	52881	2,0
28	13193	26339	39532	2,0

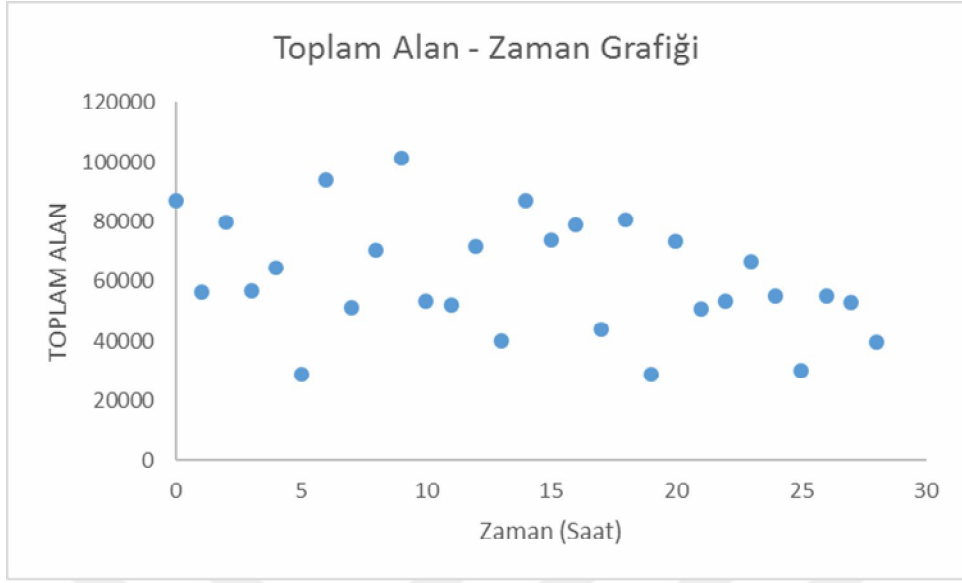
VB ve ürünü VPBBO ya ait alan-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 4.37,38,39 ve 40 da verilmiştir.



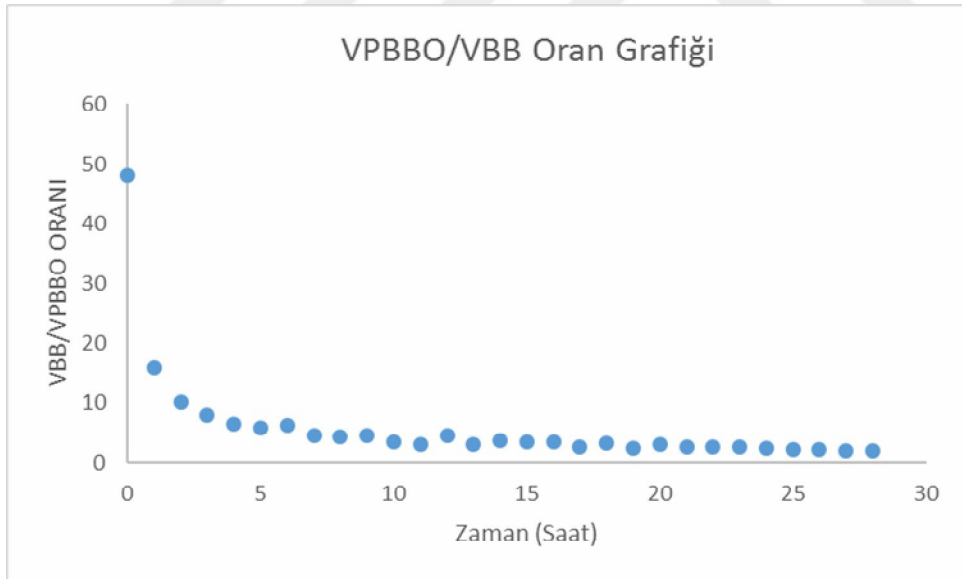
Şekil 4.37. : VBB-Zaman grafiği



Şekil 4.38. : VPBBO-Zaman grafiği



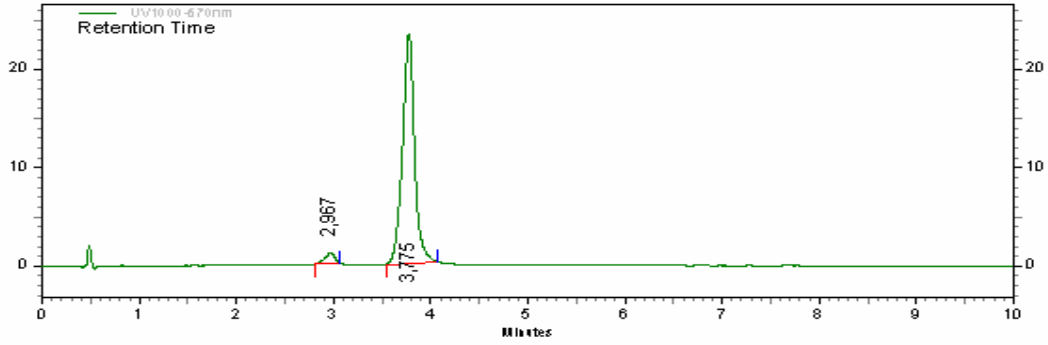
Şekil 4.39. : Toplam alan-Zaman grafiği



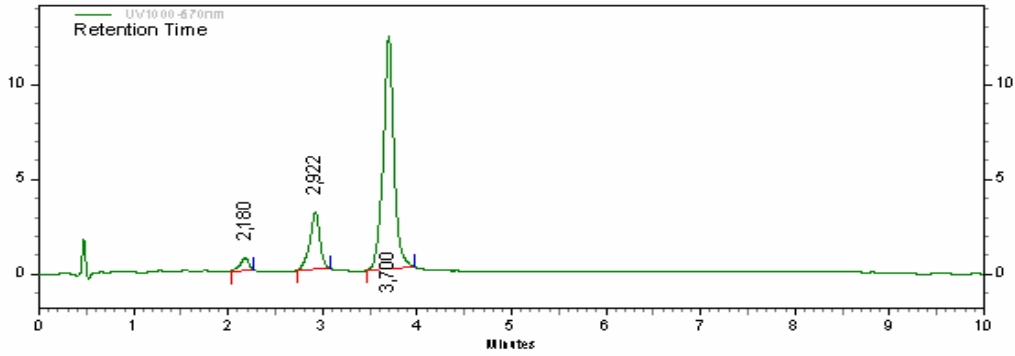
Şekil 4.40. : VPBBO/VBB Oran grafiği

4.2. Yapay Olarak Yaşlanmış Belgelerde saf CV Değerleri

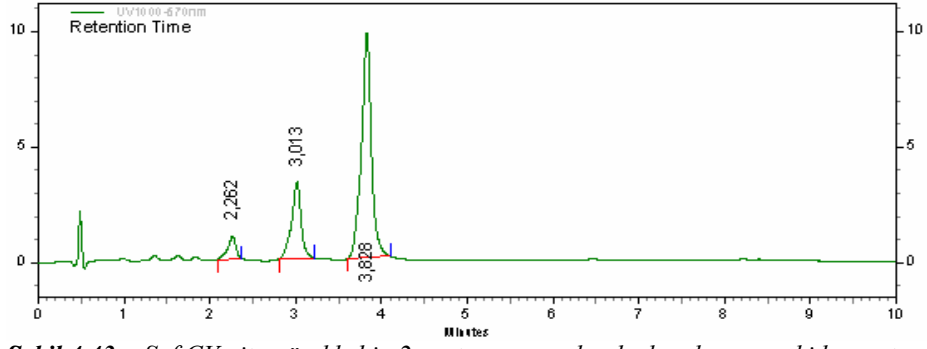
CV çözeltisi kağıda aktarıldıktan sonra 300 Watt 1760 Lux 30 cm mesafeden 28 saat yapay yaşlandırmaya tabii tutuldu. İlk uygulama anındaki numuneninkromatogramı ve her saat başı alınan numunenin verileri aşağıda verilmiştir.



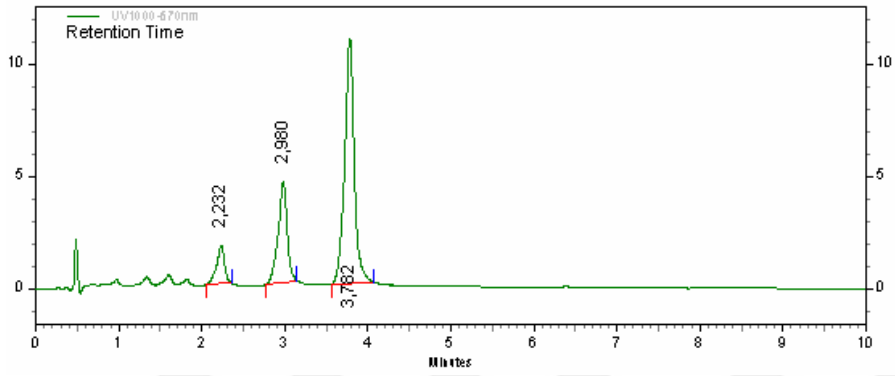
Şekil 4.41. : Saf CV ait taze mürekkebin kromatogramı



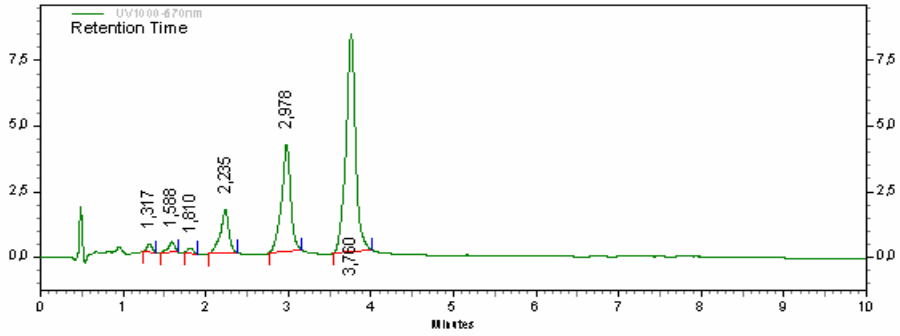
Şekil 4.42. : Saf CV ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



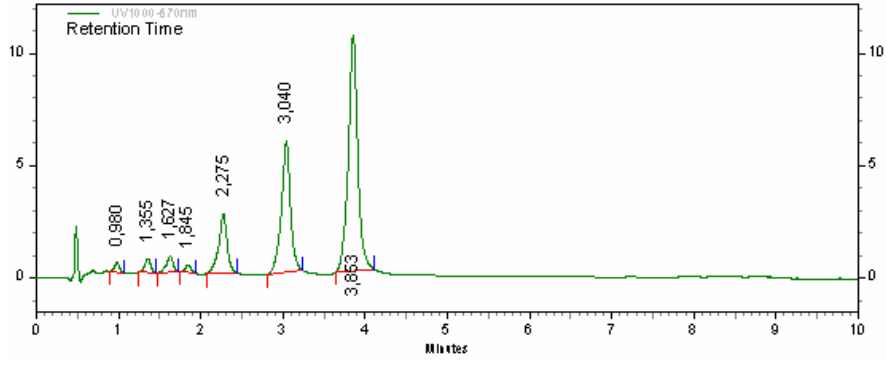
Şekil 4.43. : Saf CV ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



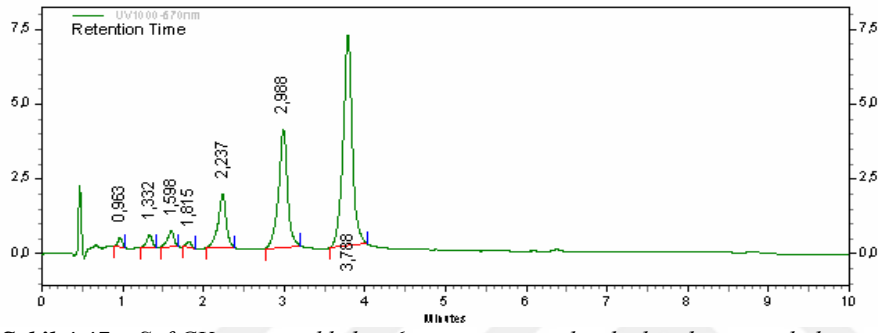
Şekil 4.44. : Saf CV ait mürekkebin 3 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



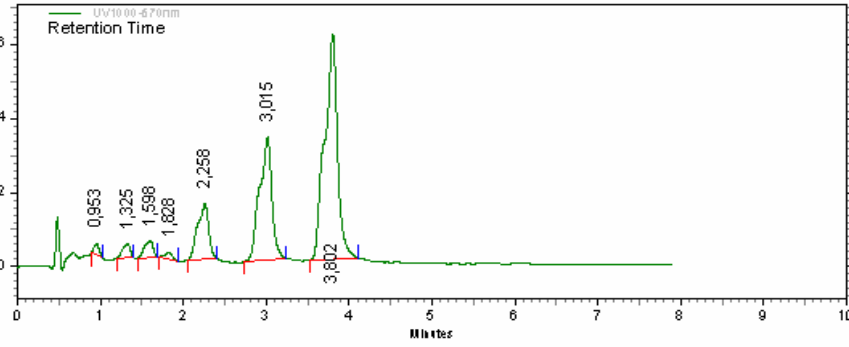
Şekil 4.45. : Saf CV ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



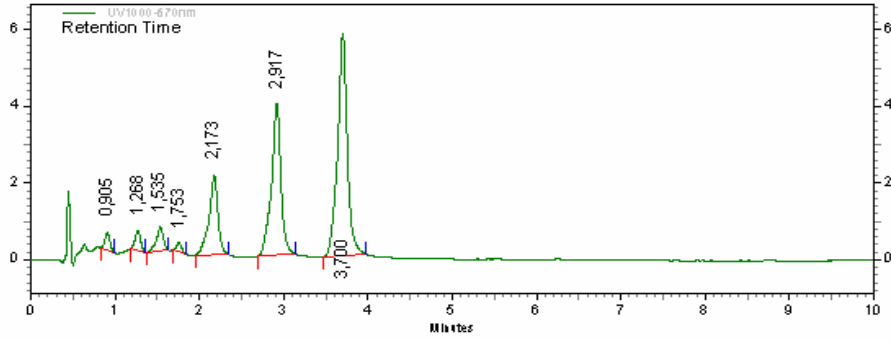
Şekil 4.46. : Saf CV ait mürekkebin 5 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



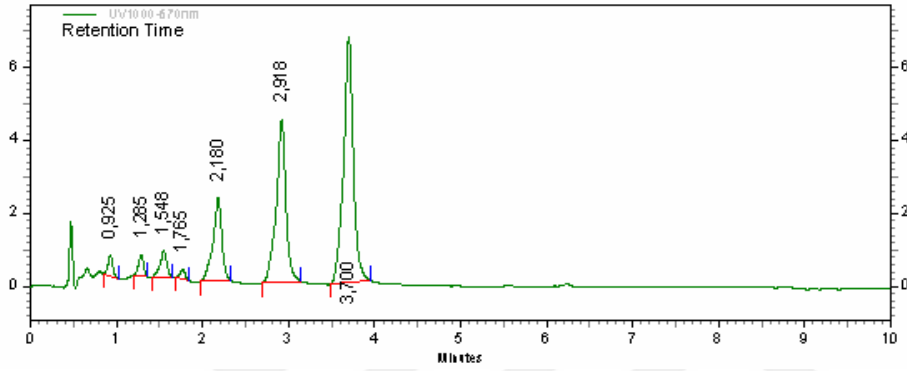
Şekil 4.47. : Saf CV ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



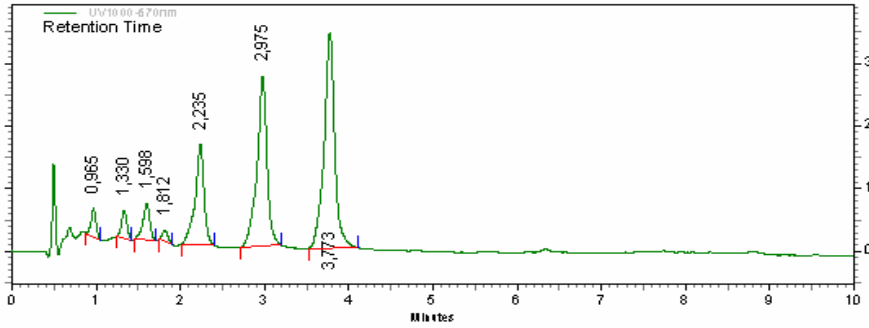
Şekil 4.48. : Saf CV ait mürekkebin 7 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



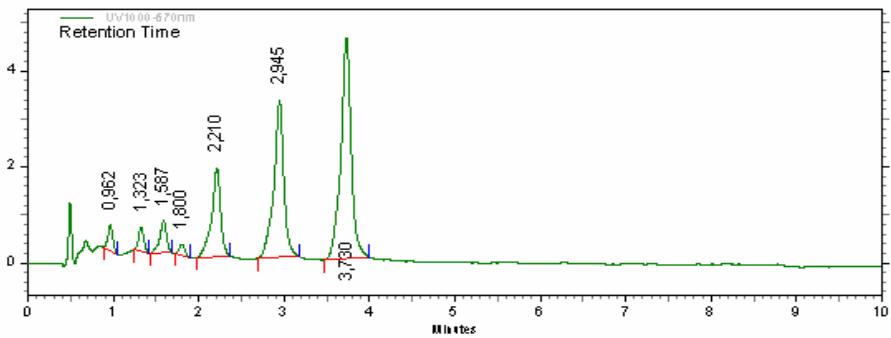
Şekil 4.49. : Saf CV ait mürekkebin 8 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



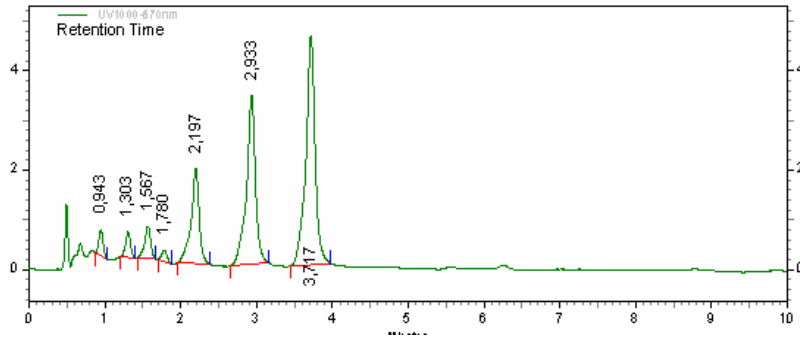
Şekil 4.50. : Saf CV ait mürekkebin 9 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



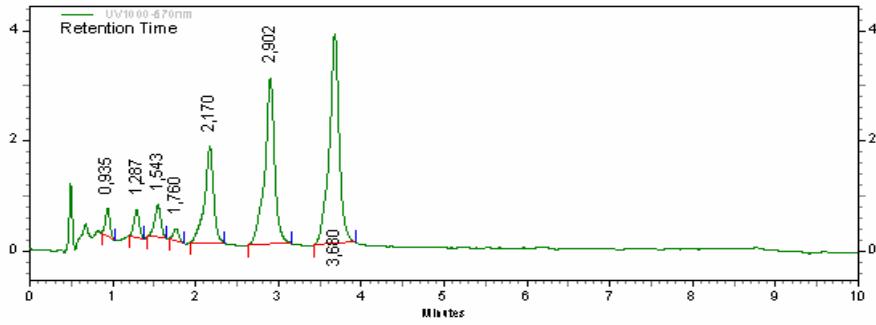
Şekil 4.51. : Saf CV ait mürekkebin 10 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



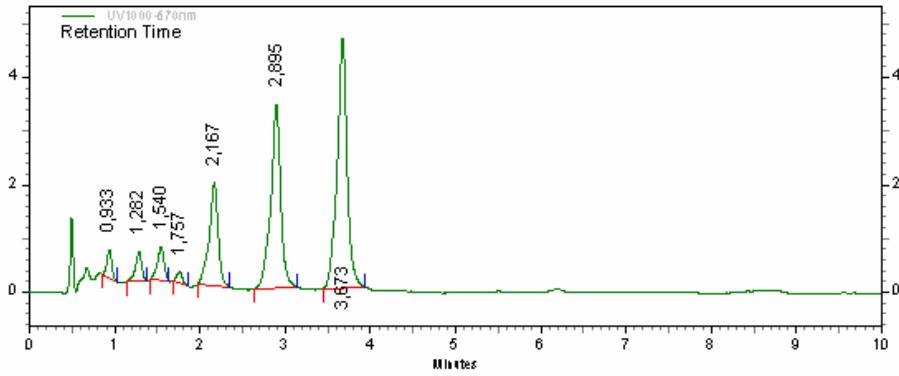
Şekil 4.52. : Saf CV ait mürekkebin 11 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



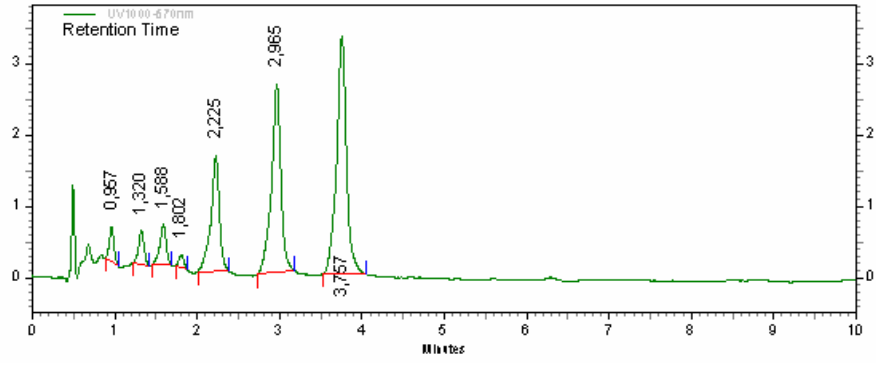
Şekil 4.53. : Saf CV ait mürekkebin 12 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



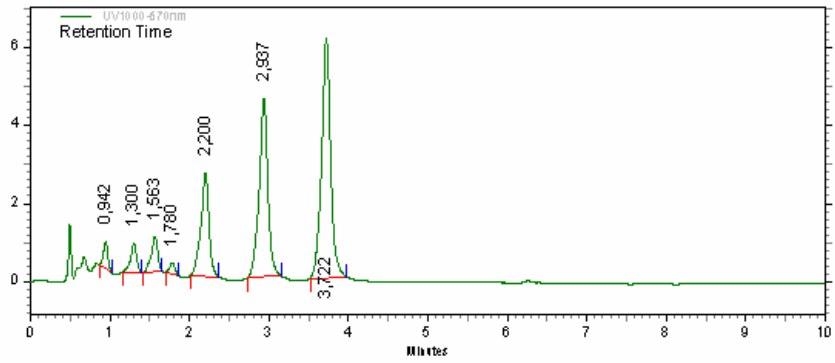
Şekil 4.54. : Saf CV ait mürekkebin 13 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



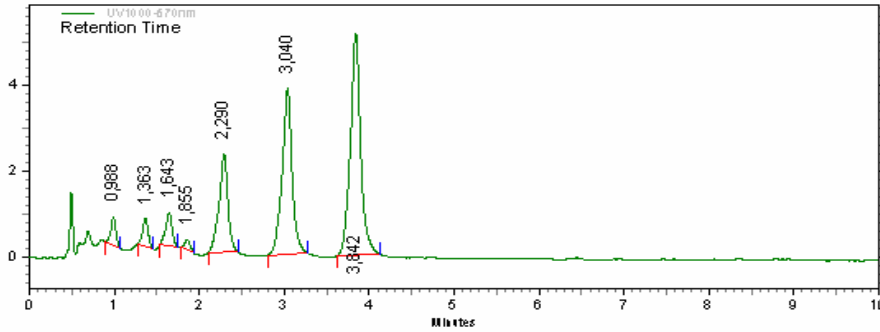
Şekil 4.55. : Saf CV ait mürekkebin 14 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



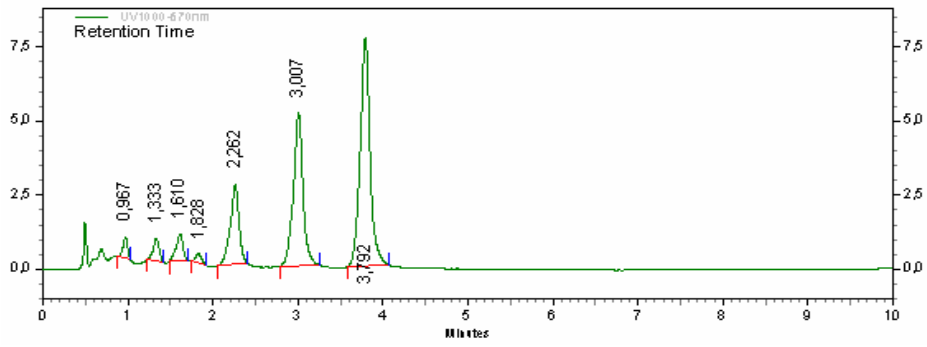
Şekil 4.56. : Saf CV ait mürekkebin 15 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



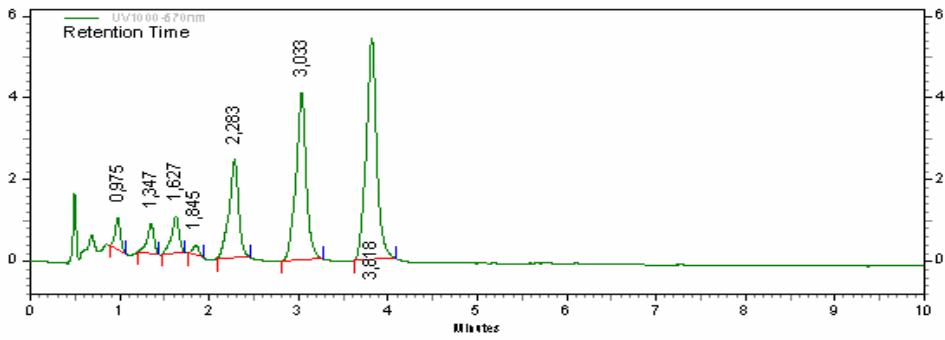
Şekil 4.57. : Saf CV ait mürekkebin 16 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



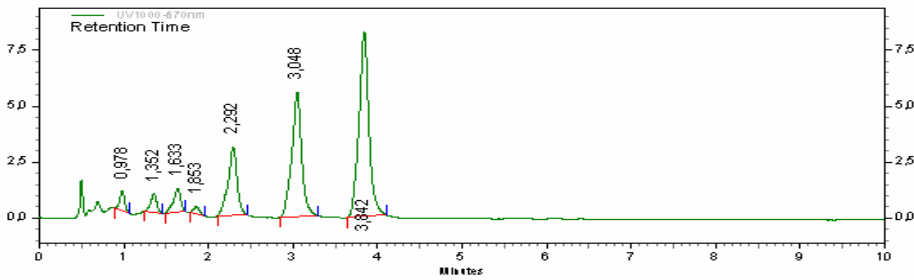
Şekil 4.58. : Saf CV ait mürekkebin 17 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



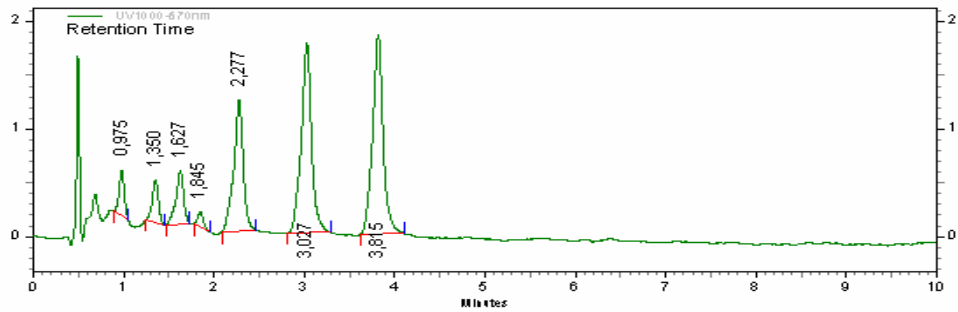
Şekil 4.59. : Saf CV ait mürekkebin 18 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



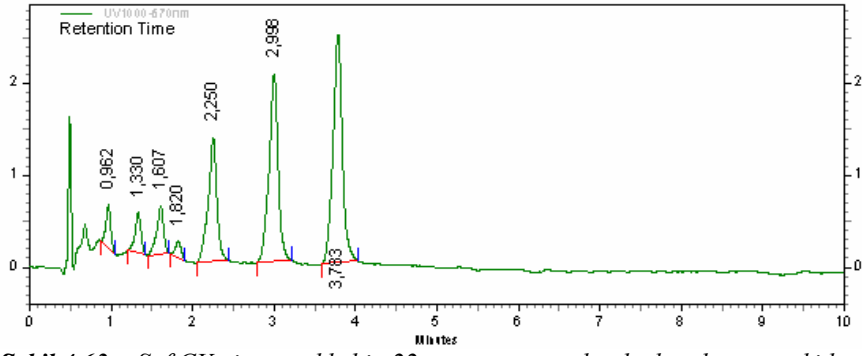
Şekil 4.60. : Saf CV ait mürekkebin 19 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



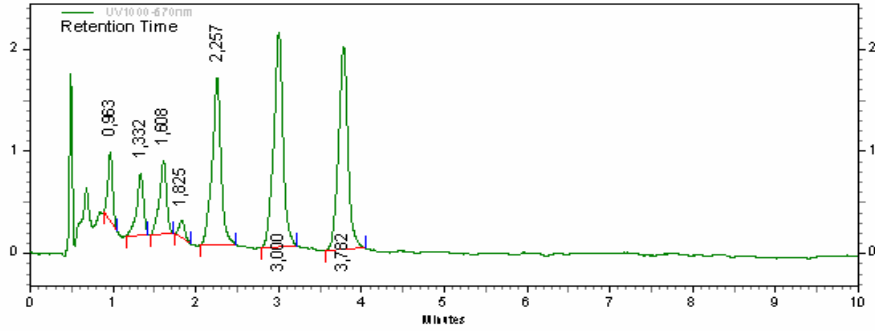
Şekil 4.61. : Saf CV ait mürekkebin 20 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



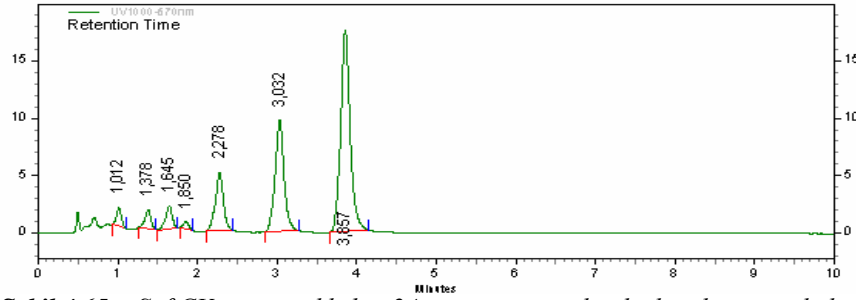
Şekil 4.62. : Saf CV ait mürekkebin 21 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



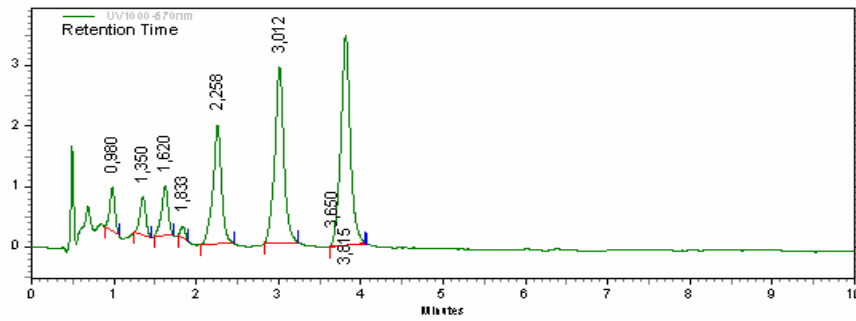
Şekil 4.63. : Saf CV ait mürekkebin 22 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



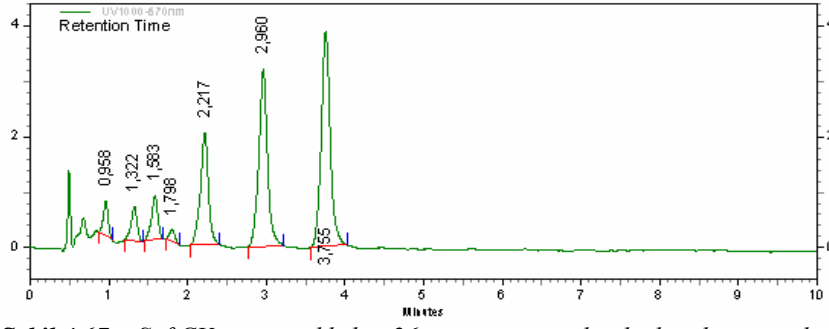
Şekil 4.64. : Saf CV ait mürekkebin 23 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



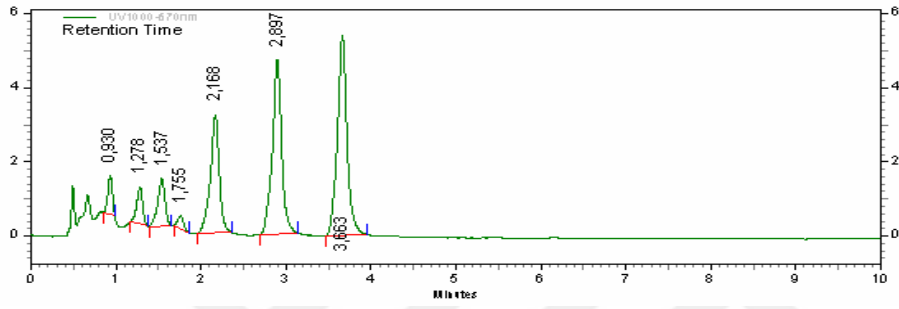
Şekil 4.65. : Saf CV ait mürekkebin 24 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



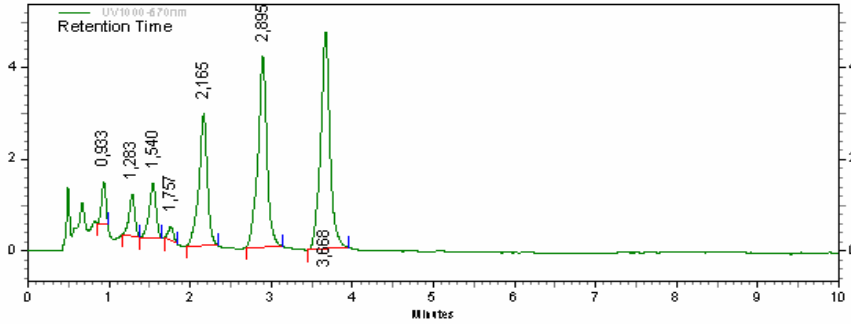
Şekil 4.66. : Saf CV ait mürekkebin 25 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



Şekil 4.67. : Saf CV ait mürekkebin 26 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



Şekil 4.68. : Saf CV ait mürekkebin 27 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



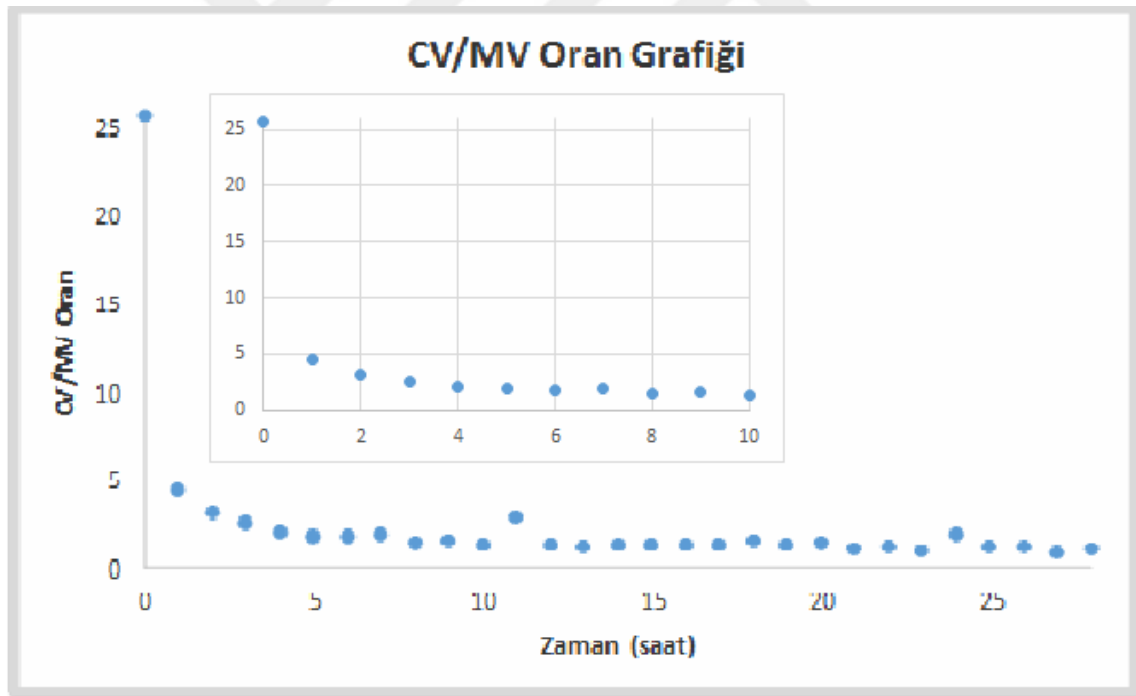
Şekil 4.69. : Saf CV ait mürekkebin 28 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı

Tablo 4.5. : CV,MV ve TPR standard çözeltilerine ait pik alan , toplam alan ve oranı

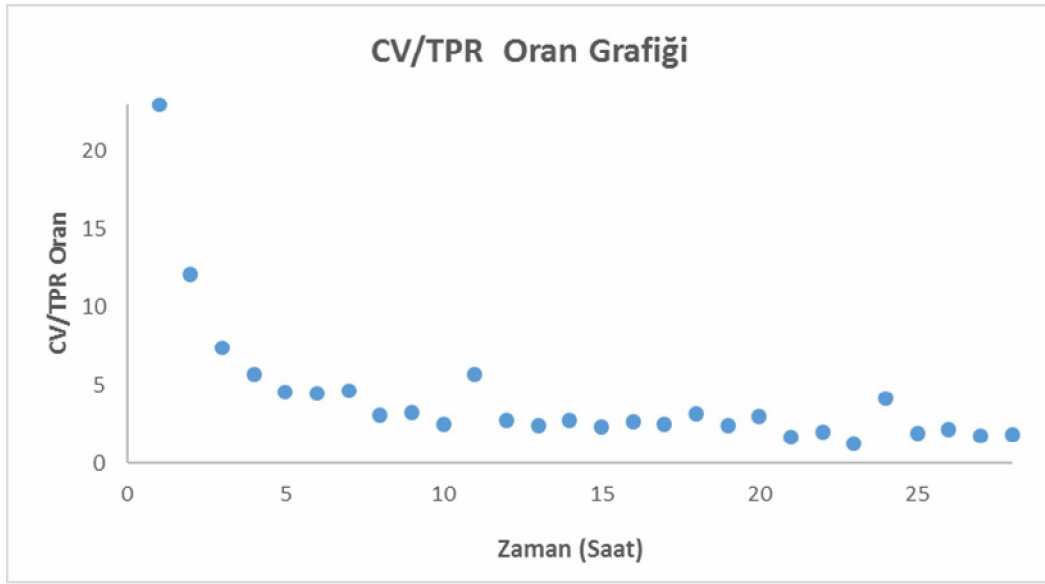
ZAMAN	TPR	MV	CV	TOPLAM ALAN	CV/MV	CV/TPR	MV/TPR
0	-	7629.5	196195.5	203825	25,71	-	-
1	4222	21763	97105.5	123090	4,46	22,99	5,15
2	6493.5	25277.5	78642.5	110413	3,11	12,11	3,89
3	11619	33822	86126	131567	2,54	7,41	2,91
4	11507.5	31338.5	66053.5	108899	2,10	5,74	2,72
5	18204.5	44498.5	83103.5	145806	1,86	4,56	2,44
6	12537.5	30467	55791.5	98796	1,83	4,45	2,43
7	14263	33845.5	65675	113783	1,94	4,60	2,37
8	15328.5	31558	46937	93823	1,48	3,06	2,05
9	16282.5	34370	53413	104065	1,55	3,28	2,11
10	11861.5	22336.5	29859	64057	1,33	2,52	1,88
11	13609.5	26262.5	77500	117372	2,95	5,69	1,92
12	14178	27596.5	39141.5	80916	1,41	2,76	1,94
13	13248.5	24966.5	32307.5	70522	1,29	2,44	1,88
14	13672	27499	38102.5	79273	1,38	2,78	2,01
15	11775.5	21135.5	27642	60553	1,30	2,34	1,79
16	18610	35292	48998.5	102890	1,38	2,63	1,89
17	16677.5	30566	42461.5	89705	1,38	2,54	1,83
18	19669	39983	61726.5	121378	1,54	3,14	2,03
19	17872.5	32026	43566	93465	1,36	2,43	1,79
20	23198.5	45423	68887.5	137509	1,51	2,96	1,95
21	9078	13901.5	15022	38001	1,08	1,65	1,53

22	9875	16161	19521.5	45557	1,2	1,97	1,63
23	12152	16359.5	15639.5	44151	0,95	1,28	1,35
24	35360.5	74483.5	146034	255878	1,96	4,12	2,11
25	13963.5	22178	27440.5	63582	1,23	1,96	1,58
26	14191.5	24208	30525	68924	1,26	2,15	1,70
27	22686	34952	41879	99517	0,83	1,80	1,54
28	20457.5	31869	37160	89486	1,16	1,81	1,56

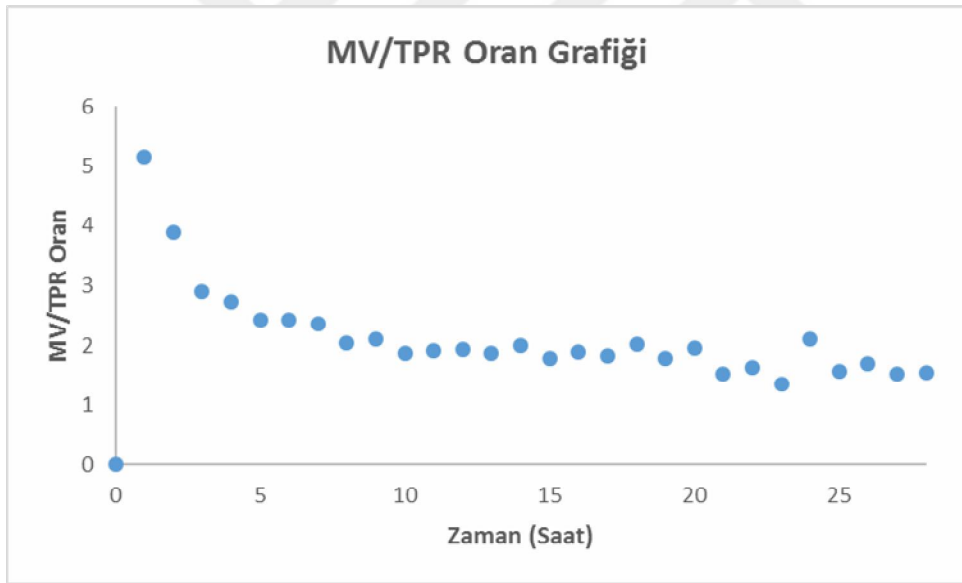
CV,MV,TPR alan zaman eğrileri ve CV/MV oran zaman eğrisi sırasıyla Şekil 4. 70,71,72 ve 73’ de verilmektedir.



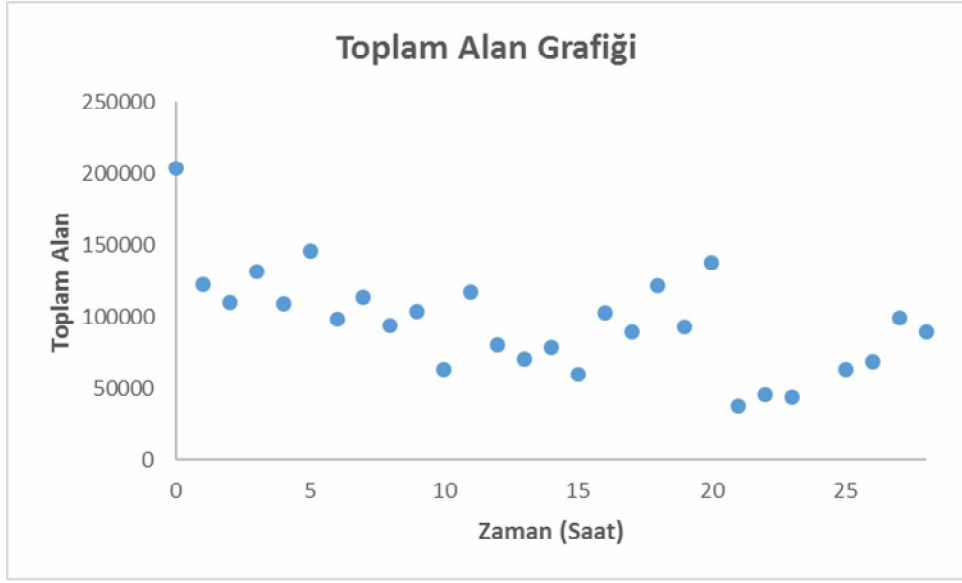
Şekil 4.70. : CV/MV Oran grafiği



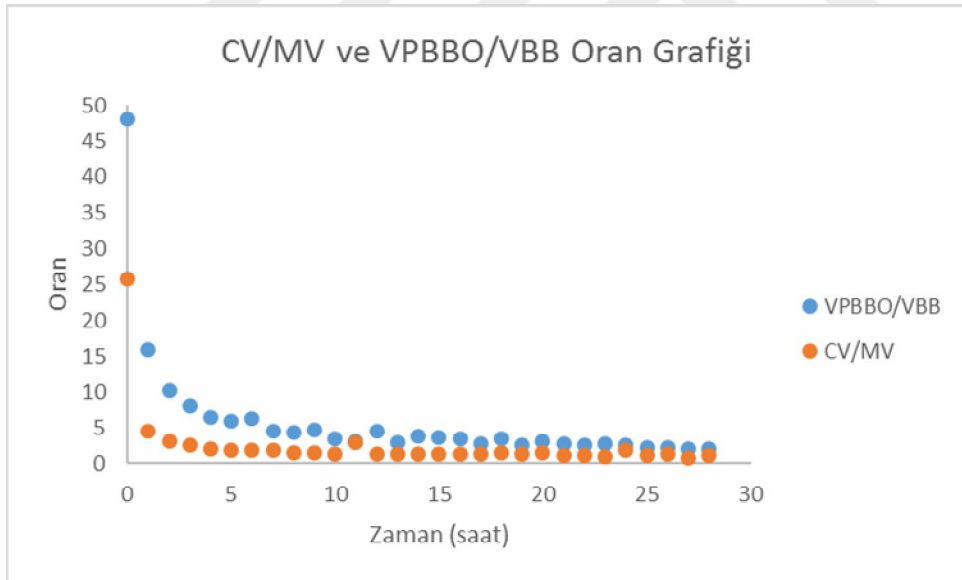
Şekil 4.71. : CV/TPR Oran grafiği



Şekil 4.72. : MV/TPR Oran grafiği



Şekil 4.73. : Toplam Alan - zaman grafiği

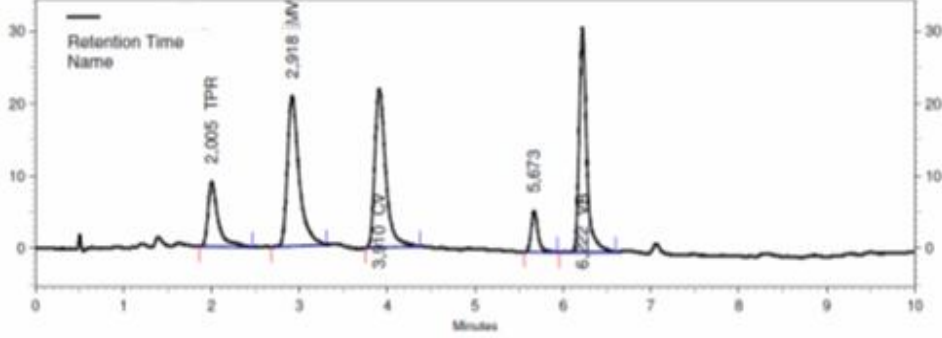
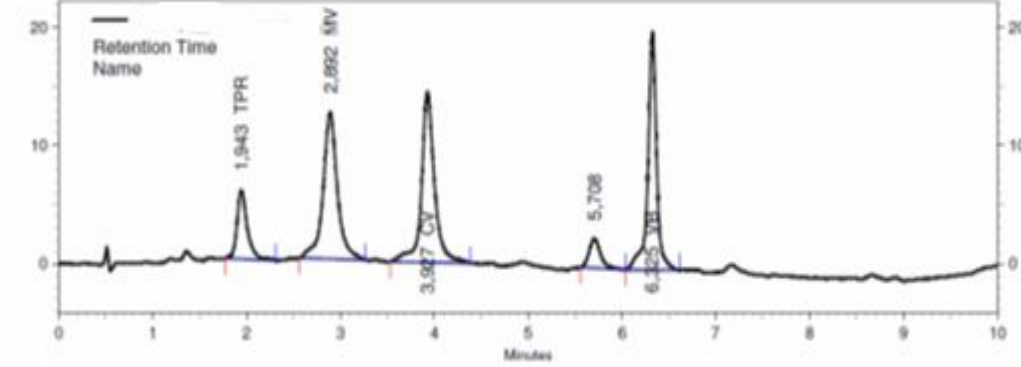
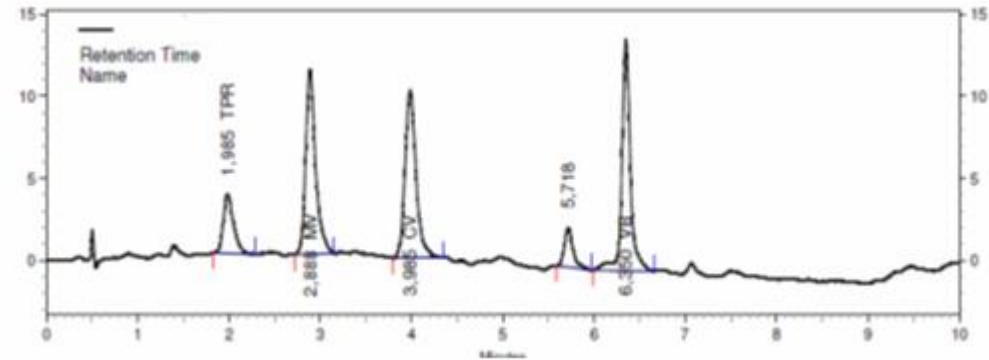


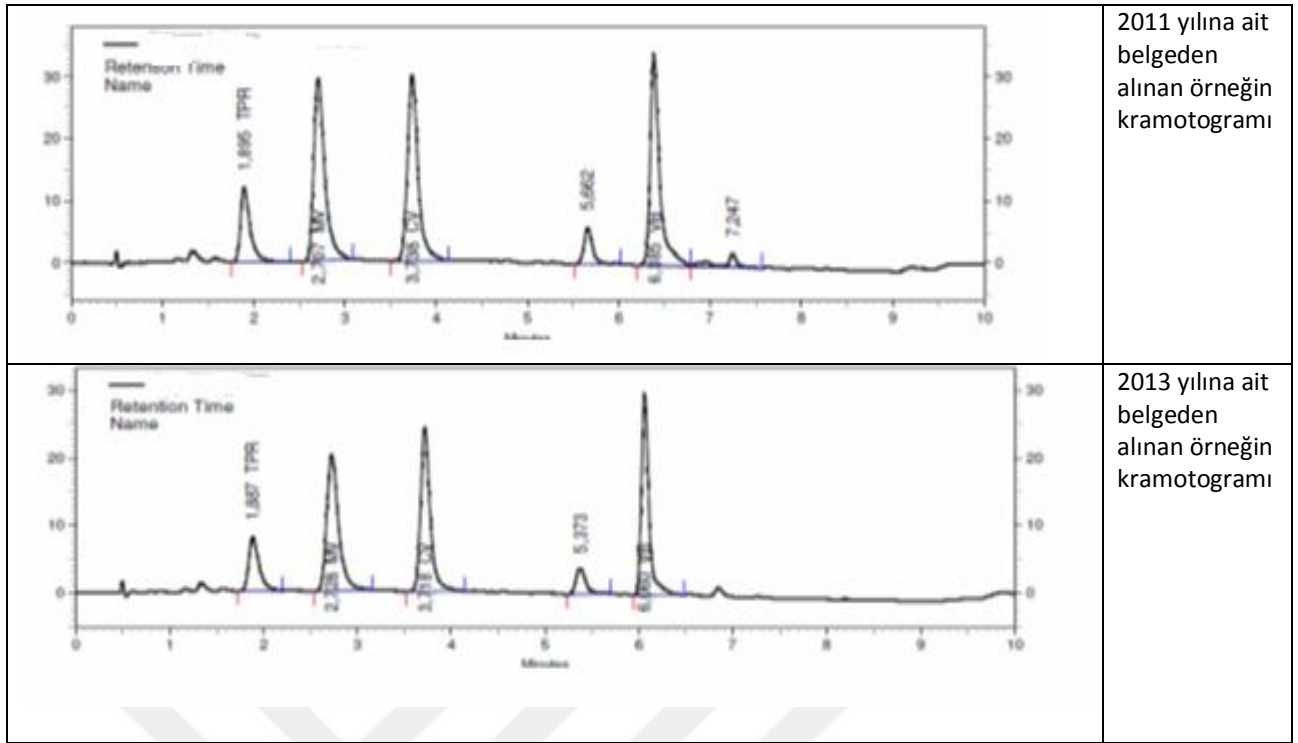
Şekil 4.74. : CV/MV ve VPBBO/VBB - zaman grafiği

4.3. Doğal Olarak Yaşlanmış Belgelerde Değişiminin İncelenmesi

4.3.1. Ofis Ortamında Saklanmış Belgelerin İncelenmesi

Ofis ortamında saklanmış 2005, 2007, 2009, 2011 ve 2013 yıllarına ait belgeler seçildi. Her yıl için eylül ekim aylarına ait belgelerden beşer örnek seçilerek 2015 yılında analizlenmiş ve incelenmiştir. Belgelere ait CV/MV oranı ve VPBBO / VBB oranına ait değerler verileri aşağıda verilmiştir.

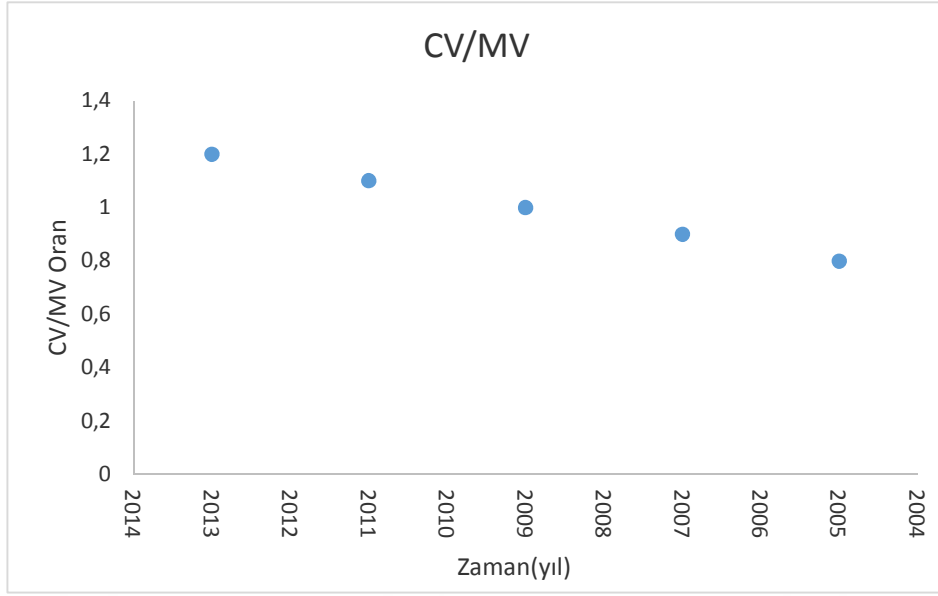
	2005 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı
	2007 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı
	2009 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı



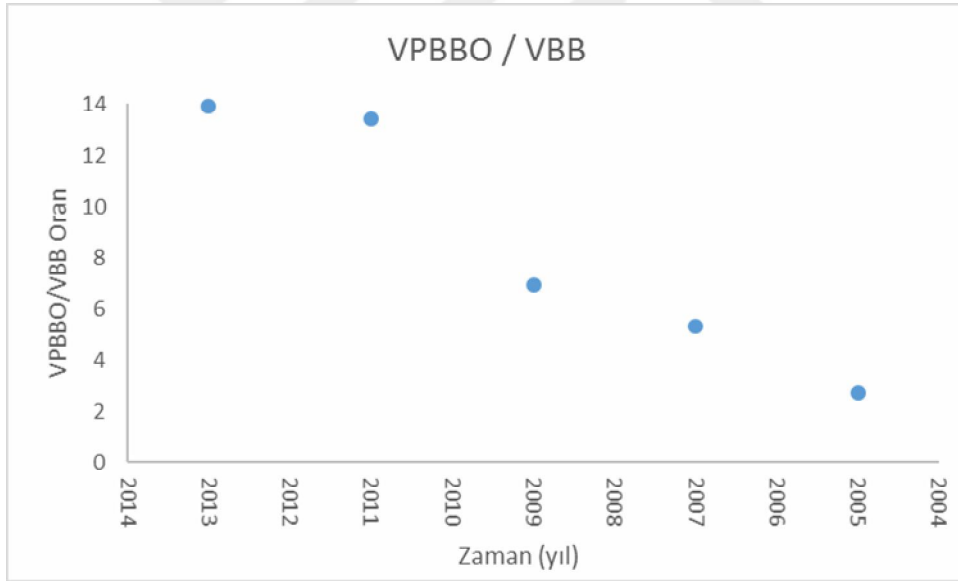
Şekil 4.75. : Ofis ortamından alınan belgelerden örnek kromatogramlar

Tablo 4.5. : Ofis ortamından alınan örneklerin CV/MV ve VPBBO/VBB oranları

ZAMAN	CV/MV	VPBBO / VBB
2005	0,8±0,01	2,7±0,82
2007	0,9±0,01	5,3±0,66
2009	1±0,01	6,9±0,70
2011	1,1±0,01	13,4±0,80
2013	1,2±0,01	13,9±0,82



Şekil 4.76. : Ofisten alınan örneklerde CV/MV Oran grafiği

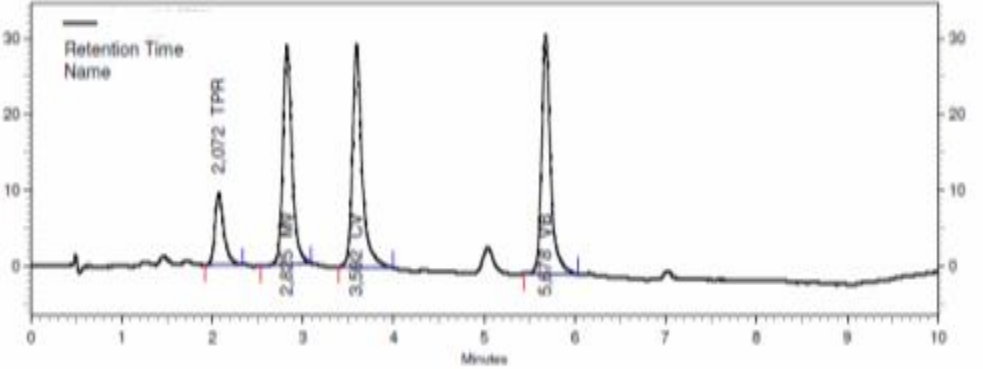
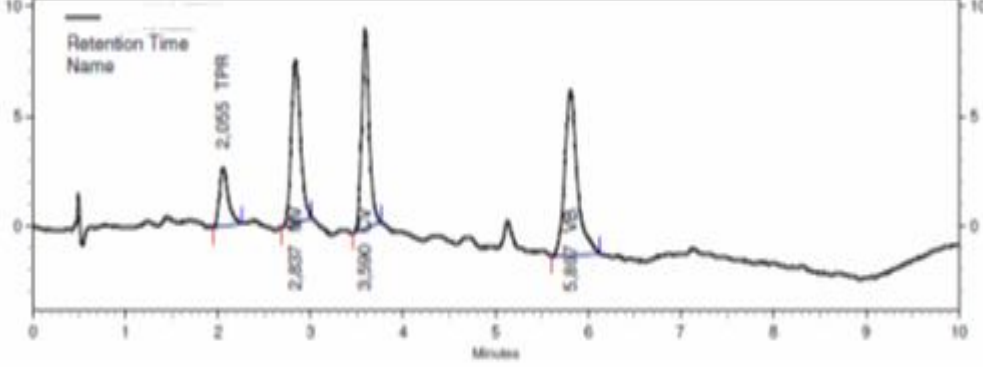
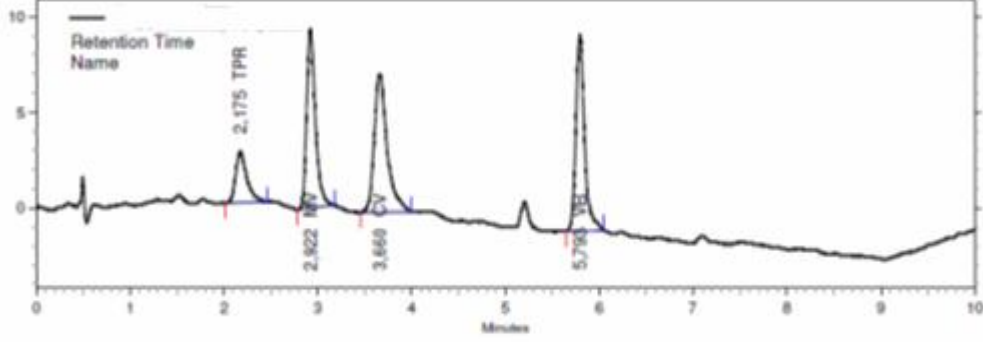
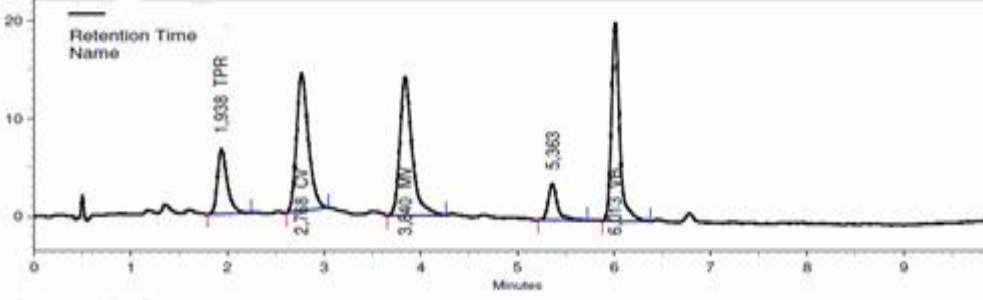


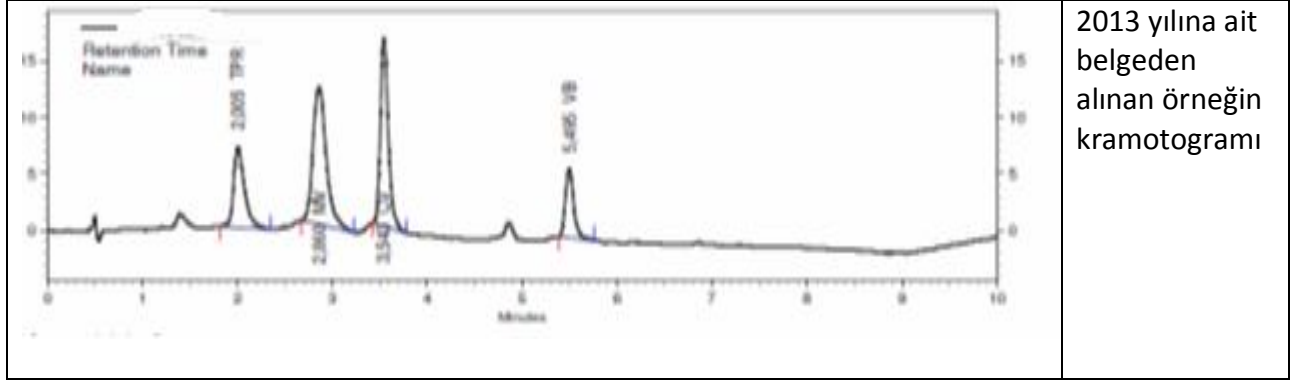
Şekil 4.77. : Ofisten alınan örneklerde VPBBO/VBB Oran grafiği

4.3.2. Arşiv Ortamında Saklanmış Belgelerin İncelenmesi

İSTANBUL Üniversitesi öğrenci arşivinden alınan 2005, 2007, 2009, 2011 ve 2013 yıllarına ait belgeler seçildi. Her yıl için eylül ekim aylarına ait belgelerden beşer

örnek seçilerek 2015 yılında analizlenerek sonuçlar incelenmiştir. Belgelere ait CV/MV oranı ve VPBBO / VBB oranına ait değerler verileri aşağıda verilmiştir.

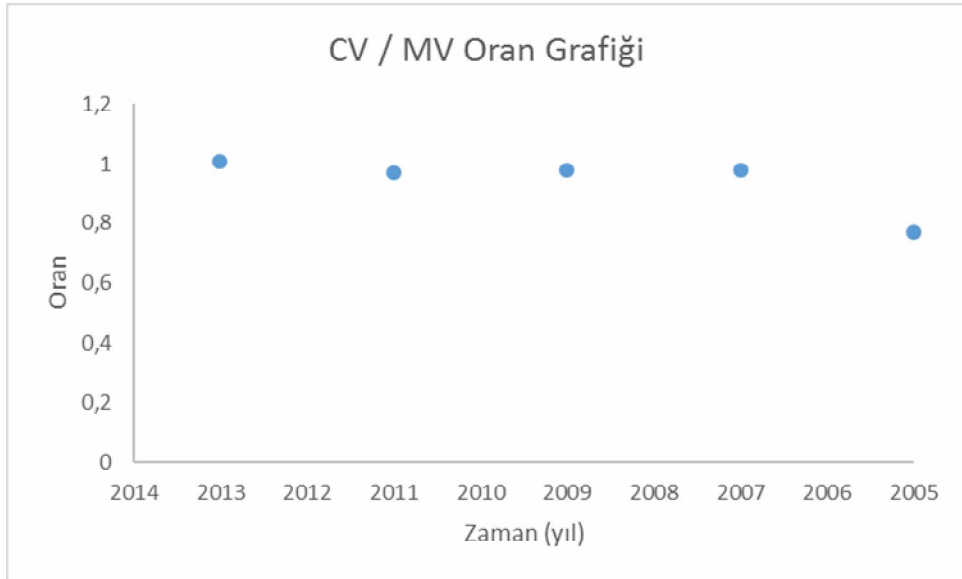
	2005 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı
	2007 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı
	2009 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı
	2011 yılına ait belgeden alınan örneğin kromatogramı



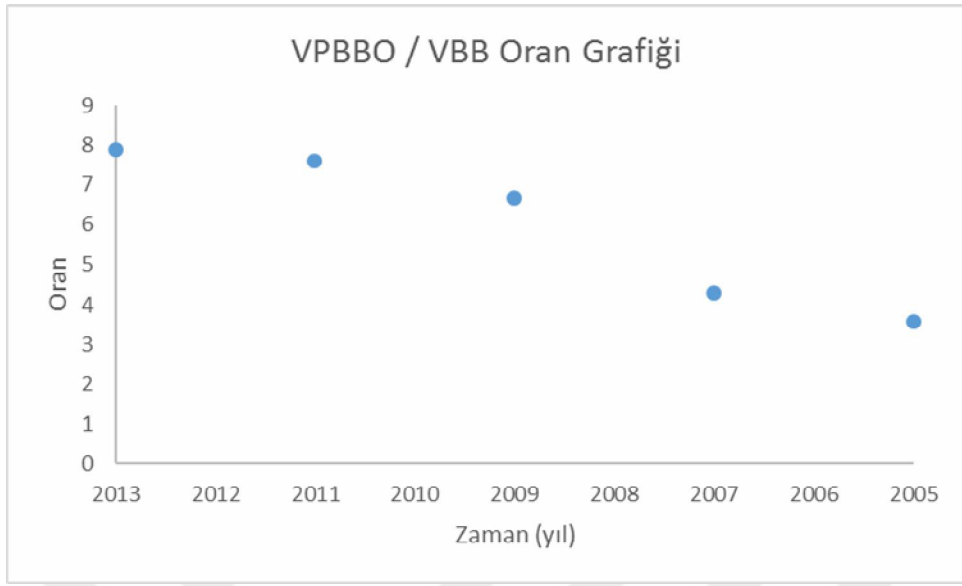
Şekil 4.78. : Arşiv ortamından alınan belgelerden örnek kromatogramlar

Tablo 4.6.: Arşivinden alınan doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede VPBBO / VBB oranları

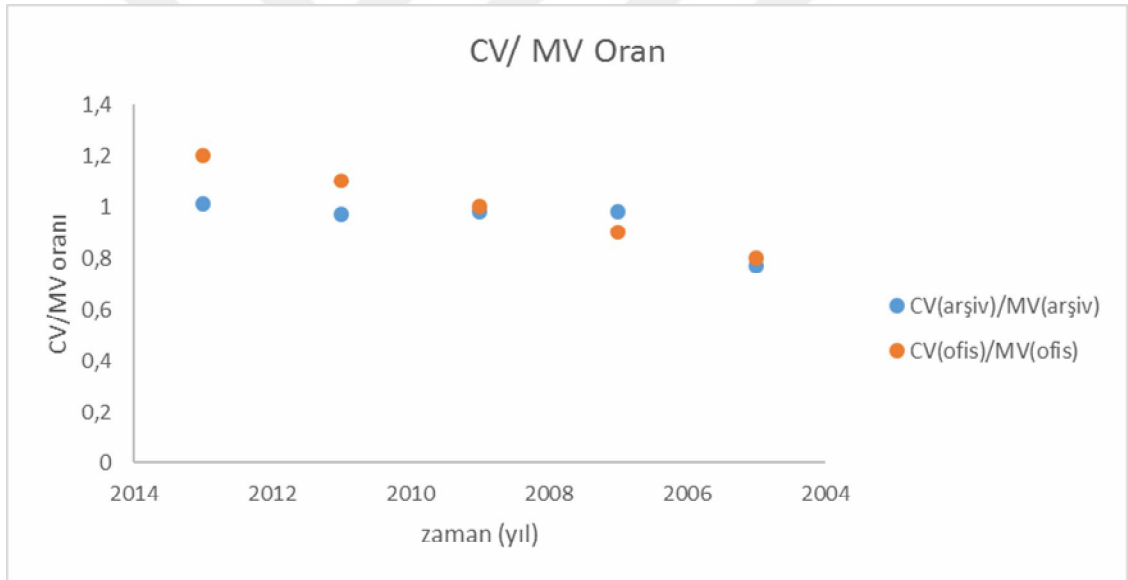
ZAMAN	CV/MV	VPBBO / VBB
2005	0,77±0,07	3,57±0,65
2007	0,98±0,1	4,15±0,80
2009	0,98±0,1	6,65±0,85
2011	0,97±0,1	7,61±0,89
2013	1,01±0,1	7,95±0,89



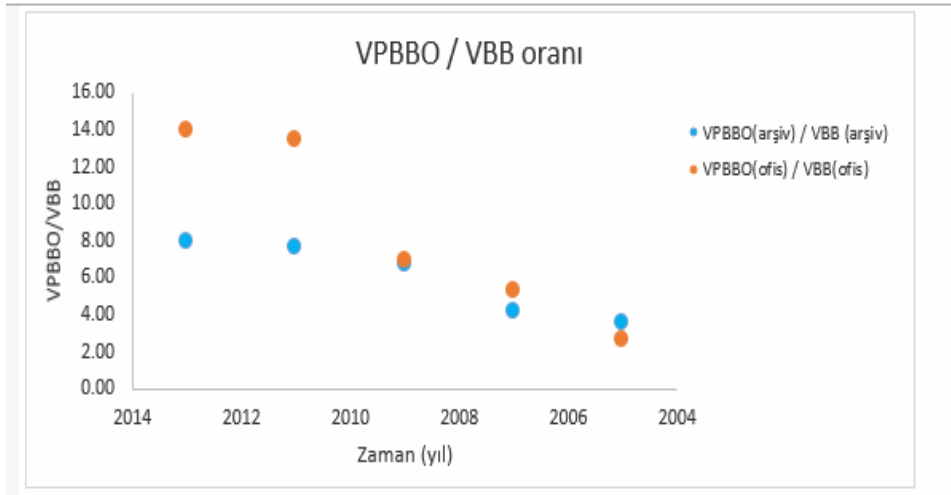
Şekil 4.79. : Arşivden alınan örneklerde CV/MV Oran grafiği



Şekil 4.80. : Arşivden alınan örneklerde VPBBO/ VBB Oran grafiği



Şekil 4.81. : Arşivden ve ofisten alınan örneklerde CV/ MV Oran grafiği



Şekil 4.82 : Arşivden ve ofisten alınan örneklerde VPBBO/ VBB Oran grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Belgenin tanımı; bir gerçeğe tanıklık eden ya da bir olguyu gösteren yazı, fotoğraf, resim vb. kanıtlardır [93]. Adli açıdan ise” belge “ bir hakkın doğmasına veya bir olayın ispatına yarayan anlam, bilgi veya mesaj iletecek şekilde herhangi bir sembol, şekil veya işaret içeren herhangi bir nesne şeklinde tanımlanmaktadır. Bu anlamda senet, çek, tehdit mektubu, intihar notu, kartvizit arkasına yazılmış hesap pusulası gibi sayılamayacak kadar çok sayıda evrak adli belge olarak tanımlanabilir[95].

Belge sahteciliği, günümüzde kişilerin ve kurumların haklarını gasp eden bir suç olarak giderek artan bir sorun haline gelmiştir. Adli belgeler üzerinde yapılan kimyasal incelemeler ise, teknolojik gelişmelerle günden güne artan bu sorunun çözülmesi amacıyla ortaya çıkan ve adalete hizmet eden bir alan haline dönüşmüştür.

Adli soruşturmaya konu olmuş tehdit mektubu veya şantaj mektubu gibi doğrudan doğruya suç ile ilişkili olan yazıların yanı sıra, kendi başına suç ile ilgisi olmayan ancak olayın gelişimine göre suçun aydınlatılması için yazı yaşı tespiti gerektiren belgelerin (çek veya senetler üzerindeki yazılar, imzalar gibi) ne zaman yazıldığının tespiti ancak mürekkebin kimyasal yapısındaki değişimlerin analiziyle mümkün olmaktadır. Bu da adli bilimlerde mürekkep yaş tayini olarak nitelendirilmektedir.

Kalem mürekkebi ile yapılan çalışmalar da belgenin hem fiziksel özelliklerinin (hem kağıda (kalınlık, doku) hem de mürekkebin analizi yoluyla yapılmaktadır. Günümüzde bu tekniklerden bazıları, özel optik yöntemler kullanılarak belgeye zarar vermeden yapılması, hızı, basitliği ve kolay yorumlanması nedeniyle laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Bununla birlikte, günümüzde mürekkeplerin optik olarak benzer özelliklere sahip olması nedeniyle analitik ayırım teknikleri son yıllarda daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca çeşitli analitik tekniklerin kullanılması (klasik ve yeni yaklaşımlar), tamamlayıcı sonuçlar vermektedir [33].

Mürekkep yaş tayini; mürekkebin kağıda uygulanmasıyla beraber yapısındaki boyar madde, çözücü ve reçine bileşenlerinin zamana bağlı olarak değişimlerin

incelenmesidir. Bu süreçte boyar maddelerin zamanla uğradığı fizikokimyasal değişimlerin tespiti ile ilgili birçok çalışma literatürde mevcuttur [6,25,52,53,66,72,81].

Tükenmez kalem mürekkebin yapısında boyar madde olarak triarilmetan grubuna ait maddeler kullanılmaktadır [33-56]. Triarilmetan boyalarından olan kristal viyolenin çevresel koşulların etkisiyle zaman içerisinde metil viyoleye ve metil viyoleninde tetrametil pararozaniline dönüştüğü ve bu dönüşümden yola çıkılarak yapılan boya oranlarından belge üzerindeki mürekkeplerin yazım zamanları hakkında yorum yapılabilirdiği tespit edilmiştir[6,25,52,53,66]. Ancak tükenmez kalem mürekkebinin yapısında bulunan aynı gruba ait diğer boyar madde VB'nun tayini ise sadece belgedeki mürekkep yapılarının farklı olup olmadığının tespitinde kullanılmıştır [62]. Bu çalışmada ise VB yapay yaşlandırmaya tabii tutularak bozunması tespit edilmiştir.

Yapay yaşlandırma ile doğal yaşlandırma modellemesi yapılan çalışmalarda LDI-TOF-MS , GC/MS ve HPLC yöntemleri kullanılmıştır [7,52,81,83]. Mürekkep boyalarının farklı ışık koşullarındaki değişimlerini inceleyen ve HPLC cihazında yürütülen ilk çalışma 2001 yılında yapılmıştır [8]. Bu çalışmada da hem yapay yaşlandırılmış hem de doğal yaşlandırılmış belgeler HPLC de analizlenmiştir. Yapay yaşlandırma işlemi için ışık kaynağı olarak Xenon lamba kullanıldı. Xenon lambanın tercih edilme nedeni ise emisyon spektrumunun güneş ışığı spektrumuna yakın olması ve günışığını taklit etmek içindir.

Bu çalışmada hem CV hem de VB nun saf çözeltileri hazırlandı. A₄ kağıt üzerine çizgiler çizilerek 1760 Lüks ışık altında yapay yaşlandırmaya tabii tutuldu. Çizgi çizildikten hemen sonra ve belgeler yapay yaşlandırmaya tabii tutulmaya başladığı an itibari ile her saat başı olmak üzere 28 saat boyunca numunler alınarak HPLC de analizlendi.

Saf olarak hazırlanan CV çözeltisinin %3.14'ünün MV'ye dönüşmüş olduğu analizler sonucu tespit edilmiştir. Bu durumdaki CV'den oluşturulmuş mürekkeple A₄ kağıt üzerine çizilen çizgiler 1760 lüks şiddetindeki ışık altında yapay yaşlandırmaya tabii tutulduğunda CV'nin demetilasyona uğraması sonucu bozunma ürünü olarak MV'nin miktarı artarken CV miktarında zamanla azalma gözlemlenmiştir. Bu azalma ilk 2 saatte %50'ler düzeyinde iken deneyin son saatlerinde azalmanın hızının düştüğü gözlemlenmiştir.

Çalışmamızda saf olarak hazırlanan VPBBO çözeltisinin % 2.06'sının VBB'ya dönüşmüş olduğu analizler sonucu tespit edilmiştir Bu durumdaki VPBBO'den

oluşturulmuş mürekkeple A4 kağıt üzerine çizilen çizgiler 1760 lüks şiddetindeki ışık altında yapay yaşlandırmaya tabii tutulduğunda VPOBB'nun demetilasyona uğraması sonucu bozunma ürünü olarak VBB'nin miktarı artarken VPOBB'nin miktarında zamanla azalma gözlemlenmiştir. Bu azalma ilk 2 saatte %50'ler düzeyinde iken deneyin son saatlerinde azalmanın hızının düştüğü gözlemlenmiştir. VPBBO/VBB oranının zamana bağlı değişimini gösteren grafik çizildi.

Hem CV/MV hem de VPBBO/VBB oranlarındaki başlangıçta hızlı daha sonra yavaş olarak gözlemlenen azalmanın Cantu ve arkadaşlarının organik çözücülerin uçucu olmayan bir ortamdan uçuşma hızlarında görülen iki fazlı buharlaşma eğrisini andırdığı yani önce hızlı ardından yavaş solduğu görülmüştür [96,97].

Bu tez çalışmasında piyasadan rasgele seçilen 20 mavi tükenmez kalemin mürekkebi analiz edilmiş hepsinde CV ve %50 'sinde ise CV nin yanında VB da tespit edilmiştir. Mürekkebin yapısında bulunan CV ve VB'nun ışık etkisi altında değişiminin incelenmesi amacıyla her iki bileşen için ayrı ayrı mürekkep modellemesi yapılarak yapay yaşlandırmaya tabii tutuldu. Işığın etkisiyle oluşan fizikokimyasal değişimleri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışma HPLC yöntemi ile mavi tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısındaki VB'nun zamana bağlı değişiminin incelendiği ve mürekkep yaşı açısından değerlendirildiği ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır.

Çalışmamız boyunca deneysel bulguları değerlendirdiğimizde CV / MV'nin ve VPBOO/VBB'nin zamana bağlı olarak değişiminin de yaşlanma eğrisine benzer eğriyle uyumlu olduğu görüldü.

Ofis ortamından ve arşiv odasından doğal yaşlanmayla elde ettiğimiz mürekkep verileri incelendiğinde (Şekil 4.81, Şekil 4.82.) 2 sene içinde anlamlı bir azalmayla aynı eğri tipine benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. CV/MV ve VPBBO /VBB oranları kullanılarak şüpheli yazıların kıyaslanıp, yazılma zamanları arasında fark olup olmadığının tespit edilebildiği görülmüştür.

ÖZET

Belgelerde sahtecilik en çok işlenen suç türlerindendir. Mürekkebi oluşturan bileşenlerdeki zamana bağlı değişimlerin tespiti mürekkep yaş tayininin temelini oluşturmaktadır. Mürekkep yaş analizi çalışmaları 1904 yılında dolma kalem mürekkep kalemiyle başlamış son yıllarda ise tükenmez kalem mürekkebi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu güne kadar yapılan mürekkep yaş tayini çalışmalarında mürekkebin yapısında bulunan reçine, çözücü ve boyar maddedeki değişimler ileri analitik yöntemlerle detaylı incelenerek bunların zamana bağlı olarak değişimleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kristal viyolenin (CV) zamanla metil viyole (MV) ve tetrametil pararozaniline (TPR) dönüşmesi miktarındaki azalma nedeniyle mürekkep renginde solma meydana geldiği görülmüştür. Bu solmanın tespiti belgenin yaşı hakkında bilgi vermektedir.

Bu çalışmada mavi tükenmez kalemlerin yapısında ana boyar madde olarak CV ve MV'nin bütün mavi tükenmez kalemlerde bulunduğu görülmüştür. VB'nun ise mavi tükenmez kalemlerin %50'sinin yapısında bulunduğu görülmüştür.

Yaptığımız çalışmada CV'nin ve VB'nun zamana bağlı değişimini ayrı ayrı incelemek için sadece bu boyar maddeleri içeren mürekkep oluşturuldu. Hazırlanan CV 'den ibaret mürekkep 28 saat yapay yaşlandırmaya tabi tutularak yaşlandırıldı ve her saat başı alınan örnekler HPLC sisteminde analiz edildi. Elde edilen sonuçlardan CV/MV oranının zamanla ilişkisi incelendi.

Aynı şekilde Saf VPBBO'dan ibaret mürekkep 28 saat yapay yaşlandırmaya tabi tutularak yaşlandırıldı ve her saat başı alınan örnekler HPLC sisteminde analiz edildi. Elde edilen sonuçlardan VPBBO/VBB oranının zamanla ilişkisine bakıldı.

Paralel çalışmada ise 2005-2013 yılları arasında ikişer yıl arayla doğal yaşlanmış iki ayrı arşivden alınan belgelerin mürekkepleri aynı metotla analizlenerek CV/MV ve VPBBO/VBB oranına bakıldı ve zamana bağlı eğrileri çizildi. Bu eğrilerden CV/MV ve VPBBO/VBB oranının belgenin yaşı hakkında bilgi verdiği görüldü.

Anahtar Kelimeler : Mürekkep yaş analizi, Kristalviyole, Viktorya mavisi, HPLC

SUMMARY

Forgery is the most common type of crime in documents. The determination of time-dependent changes of ink-forming components forms the basis of ink age determination. Ink age analysis studies began in 1904 with a fountain pen ink, in recent years it has focused on ballpoint pen ink.

The changes in resin, solvent and stain which are found in the structure of ink at the age of ink making up to this day have been investigated by analytical methods and the changes depending on the time have been determined. Crystal studies of the Viola (CV) over time methyl violet (MV) and tetramethyl pararosaniline (TPR) the reduction in the amount of the conversion that occurred due to fading in the color of the ink was observed. This document provides information about the age of the fade detection.

In this study, CV and MV were found in all blue ballpoint pens. VB was found in 50% of blue ballpoint pens.

In our work, only ink containing these staining elements was created to examine the time-dependent change of CV and VB separately. The ink consisted of CV prepared was aged by artificial aging for 28 hours and samples taken every hour were analyzed by HPLC system. The relationship between CV / MV ratio and time was analyzed.

Likewise, pure VPBBO ink was aged by artificial aging for 28 hours and samples taken every hour were analyzed on the HPLC system. The relationship between VPBBO / VBB ratio and time was analyzed.

In the parallel study, the documents taken from two archives aged naturally for two years between 2005 and 2013 were analyzed with the same method and the CV / MV and VPBBO / VBB ratios were examined and the time dependent curves were drawn. From these curves, it was seen that the ratio of CV / MV and VPBBO / VBB could give information about the age of the document.

KAYNAKLAR

- [1]. Fatma A. Morsy, Samya I. El-Sherbiny, Awadalla M., A systematic approach to Egyptian ballpoint ink analysis for forensic science application, Forensic Sci Journal 4, 2005, p. 1
- [2]. Ezcurra M., J.M.G. Gongora, I. Maguregui, R. Alonso, Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, Forensic Sci. Int. 197 (1-3) (2010) 1–20.
- [3] Brunelle R.L., Crawford K. R. (2003) Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink, Charles C Thomas Publisher Ltd., Springfield, Illinois.
- [4] Egerton G. S. Morgan A. G. (1970) The Photochemistry of Dyes II – Some Aspects of the Fading Process, Review, J Soc Dyers Colourists, 86: 242-249.
- [5] Keuch P. (2003) Einfluss der Auxochrome auf die Licht absorption der Triphenylfarbstoffe, University Regensburg, Institute of Organic Chemistry, Didaktik.
- [6] Keuch P. (2004) Kinetics: Fading of Triphenylmethanes Dyes- Pseudo First Order Reaction, University Regensburg, Institute of Organic Chemistry,
- [7] Andrasko J., HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions, Journal of Forensic Sciences 46 (1) (2001) 21–30.
- [8] Andrasko J., Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness, Journal of Forensic Sciences 47 (2) (2002) 324–327.
- [9] Weyermann, C., Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents, Inaugural dissertation for the Doctor degree, September 2005, Giessen, Germany.
- [10] İlyasoğlu, E. 2000. www.net.yorum.com.htm (Prof.Dr.Eyüp İlyasoğlu) - 2000.10.05.
- [11] Arıbert, M. 1954. La Fabrication du Papier et des Pates a Papier. EFP. Grenoble. 34 pp .
- [12] Kağıtçı, M.A. 1977. Kağıdın gelişimi. Eczacıbaşı Dergisi. Sayı:4 . Ekim .s. 6-11 .
- [13] Mc Govern, 1982. Fiber Used in Early Writing Papers. TAPPI. Vol.:65. No: 12. P. 57.
- [14] Bloom, M. J. (2003). Kâğıda İşlenen Uygarlık Kağıdın Tarihi ve İslam Dünyasına Etkisi, (Z. Kılıç, Çev.), İstanbul: Kitap Yayınevi. (2001).
- [15] Bloom, Jonathon M. 2003 Kâğıda İşlenen Uygarlık: Kâğıdın Tarihi ve İslam Dünyasına Etkisi. Çev. Zühal Kılıç, İstanbul.

- [16] Forng, E. R., T. S. Anderson, ve R. E. Cannon 1989 “Synthetic Medium For Acetobacter Xylinum That Can Be Used for Isolation of Auxotrophic Mutants and Study of Cellulose Biosynthesis”, Applied and Environmental Microbiology, 1317-1319.
- [17] Inder, M., R. Saxena ve M. Brown 2005 “Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts”, Annals of Botany 96: 9–21.
- [18] Bakır, Temelkan 2002 Karboksimetilselülozun Asit ve Tek Değerlikli Tuzlarının Sulu Çözeltilerde Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Y.L. Tezi, İstanbul.
- [19] Konuklar M. Kağıt Eserlerin Tahribat Nedenleri ve Kontrolü: Milli Kütüphane Yazma Eser Koleksiyon Uygulaması 2008 Uzmanlık tezi.
- [20] <http://www.bilgiustam.com/kagit-uretimi-nasil-yapilir/> Çiğdem KOCAYEL 05.11.2016 Saat:14:30
- [21] <http://www.e-kimya.com/kagit-hammadesi-ve-hamurunun-uretimi.html> 05.11.2016 Saat:14:30
- [22] Uludağ O. Uygarlığa Giden Yolun En Büyük Aracı: Kalem,Atlas Dergisi Kasım 2016
- [23] M.Calcerrada, C. Garcia-ruiz,Analysis of questioned documends,Analytica Chimia Acta 853 (2015)143-166
- [24] www.renklinot.com. 5.11.2016 Saat 14:20
- [25] LEEDHAM E., 2004. Early Modern Handwriting : An Introduction. [http : //english.cam.ac.uk/eres/ehoc/intro.html](http://english.cam.ac.uk/eres/ehoc/intro.html)).
- [26] İşlek S.D. Belgeden Mavi Renkli Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapı ve Yaş Tayini, Doktora Tezi 2015 İstanbul.
- [27] Bugler J., Buchner H., (2008) Age Determination of Ballpoint ink by Thermal Desorption and gas Chromatography-mass Spectrometry, *J.For.Sci.* (53) 982-988
- [28] Ezcurra M., Góngora, J. M. G., Maguregui, I., Alonso, R. (2010) Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, *Forensic Science International*, 197(1-3): 1-20.
- [29] Brunelle R.L., Crawford K. R. (2003) Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink, Charles C Thomas Publisher Ltd., Springfield, Illinois.
- [30] Bugler J., Buchner H., Dallmayer A. (2005) Age determination of ballpoint ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, Annual ASQDE Meeting, Montreal, Canada.

- [31] Bügler J., Buchner H., Dallmayer A. (2005) Age determination of ballpoint ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, Annual ASQDE Meeting, Montreal, Canada.
- [32] Fabianska E., Trzcinska B.M. , Differentiation of ball-point and liquid inks – a comparison of methods in use, *Z Zagadnien Nauk Sadowych* 46 (2001) 383–400.
- [33] KUNIKI M., Differentiating blue ball point-pen inks, *Zagadien Nauk Z., Sadowych s.*, 51 (2002) 56-70
- [34] Chen H.S. , Analyses of four ballpoint pen inks and two dyes by thin-layer chromatography with fluorescence detection and matrix assisted laser desorption time of- flight and electrospray ionization mass spectrometry, *Forensic Sci. J.* 4 (2005) 15–27.
- [35] Laporte G.M. , Arredondo M.D. , McConnell T.S., Stephens J.C., Cantu A.A., Shaffer D.K. , An evaluation of matching unknown writing inks with the United States International Ink Library, *J. Forensic Sci.* 51 (2006) 689–692.
- [36] Bell S.E.J., Stewart S.P., Ho Y.C., Craythorne B.W., Speers S.J., Comparison of the discriminating power of Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy with established techniques for the examination of liquid and gel inks, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 509–517.
- [37] Payne G., Wallace C., Reedy B., Lennard C., Schuler R., Exline D., Roux C., Visible and near-infrared chemical imaging methods for the analysis of selected forensic samples, *Talanta* 67 (2005) 334–344.
- [38] Djozan D., Baheri T., Karimian G., Shahidi M., Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis, *Forensic Sci. Int.* 179 (2008) 199–205.
- [39] Causin V., Casamassima R., Marega C., Maida P., Schiavone S., Marigo A., Villari A., The discrimination potential of ultraviolet-visible spectrophotometry thin layer chromatography, and Fourier transform infrared spectroscopy for the forensic analysis of black and blue ballpoint inks, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 1468–1475.
- [40] Weyermann C., Marquis R., Mazzella W. , Spengler B., Differentiation of blue ballpoint pen inks by laser desorption ionization mass spectrometry and high-performance thin-layer chromatography, *J. Forensic Sci.* 52 (2007) 216–220.
- [41] Neumann C. Margot, P. , New perspectives in the use of ink evidence in forensic science: part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC, *Forensic Sci. Int.* 185 (2009) 29–37.

- [42] Neumann C. , Margot P. , New perspectives in the use of ink evidence in forensic science part III: operational applications and evaluation, *Forensic Sci. Int.* 192 (2009) 29–42.
- [43] Neumann C. , Margot P. , New perspectives in the use of ink evidence in forensic science part II. Development and testing of mathematical algorithms for the automatic comparison of ink samples analysed by HPTLC, *Forensic Sci. Int.* 185 (2009) 38–50.
- [44] Neumann C., Ramotowskib R., Genessay T., Forensic examination of ink by high-performance thin layer chromatography. The United States Secret Service Digital Ink Library, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 2793–2811.
- [45] Van Berkel G.J. , Kertesz V. , Automated sampling and imaging of analytes separated on thin-layer chromatography plates using desorption electro-spray ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4938–4944.
- [46] Van Berkel G.J., Ford M.J., M.A. Deibel, Thin-layer chromatography and mass spectrometry coupled using desorption electrospray ionization, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1207–1215.
- [47] Van Berkel G.J., Sanchez A.D., J.M.E. Quirke, Thin-layer chromatography and electrospray mass spectrometry coupled using a surface sampling probe, *Anal. Chem.* 74 (2002) 6216–6223.
- [48] Kher A. , Green E.V. , Mulholland M.I. , Evaluation of principal components analysis with high-performance liquid chromatography and photodiode array detection for the forensic differentiation of ballpoint pen inks, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 878–883.
- [49] Kher A., Mulholland M., Green E., Reedy B., Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis, *Vib. Spectrosc.* 40 (2006) 270–277.
- [50] Egan J.M., Brewer J.D., Hagan K.A., Forensic analysis of black ballpoint pen inks using capillary electrophoresis, *Forensic Sci. Comm.* 7 (2005) .
- [51 Brewer] J.D., Hagan K.A., Egan J.M., Forensic analysis of blue ballpoint pen inks using capillary electrophoresis, *Forensic Sci. Comm.* 7 (2005) .
- [52] Liu Y.Z., Yub J., Xiea M. , Liua Y., Hana J., Jing T., Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1135 (2006) 57–64.

- [53] Wang X.F. , Identification and dating of the fountain pen ink entries on documents by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *Forensic Sci. Int.* 180 (2008) 43–49.
- [54] Zou H., Wang Z., Ye N., Xu R., Zhu R., Wang B., Gu X., NACE discrimination of black ballpoint pen inks, *Chromatographia* 67 (2008) 483–486.
- [55] Arráez-Román D. , Efremov E. , Ariesse F. , Segura-Carretero A. , C. Gooijer, Interfacing capillary electrophoresis and surface-enhanced resonance Raman spectroscopy for the determination of dye compounds, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 180–185.
- [56] Sun Q., Luo Y., Yang X., Xiang Detect P., on and identification of dyes in blue writing ink by LD-DAD-orbitrag MS *Forensic Sciences International* 2016 71-81
- [57] Grim D., Does ink age inside of a print cartridge? *Journal Forensic Sciences* 47 (November (6)) (2002) 1294–1297.
- [58] Andrasko J., Kunicki R., Inhomogeneity, Aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges, *Journal of Forensic Sciences* 50 (May (3)) (2005) 542–547.
- [59] Hargett J., The International Ink Library, *Scientific Police R.I.P.C.* (July–August) (1990) 33–34.
- [60] Cantu´ , A., Agu´ r´ Palomo, A.L. Ana´ lisis Forense de Tintas. Curso de Avances en Criminali´stica y Gene´ tica Forense. Instituto de Medicina Legal de Valencia 2006
- [61] Stepanov BI. Introduction to chemistry and technology of organic dyes. Moscow: Chemistry; 1984.
- [62] Caine MA, McCabe RW, Wang L, Brown RG, Hepworth JD. The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays. *Dye Pigment* 2001;49:135e43.
- [63] Borodkin WF. Chemistry of dyes. Moscow: Chemistry; 1981.
- [64] Caine MA, McCabe RW, Wang L, Brown RG, Hepworth JD. The influence of singlet oxygen in the fading of carbonless copy paper primary dyes on clays. *Dye Pigment* 2001;49:135e43, Weyermann C, Kirsch D, Vera CC, Spengler B. Evaluation of the photo- degradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *J Forensic Sci* 2009;54:339e45

- [65] Berger-Karin C., Hendriks U., J. Geyer-Lippmann, Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 989–992.
- [66] Hofer R., Dating of ballpoint pen ink, *J. Forensic Sci.* 49 (2004) 1353–1357.
- [67] Liu Y.Z., Yu J., Xie M.X., Chen Y., Jiang G.-Y., Y. Gao, Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1125 (2006)95–103.
- [68] LaPorte G.M. , Wilson J.D. , Cantu A.A. , S.A. Mancke, S.L. Fortunato, The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry – relevance to ink dating, *J. Forensic Sci.* 49 (2004) 155–159.
- [69] Locicero S., Dujourdl. Y, Mazzella W., Margot P., Lock E., Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS, *Sci. Justice* 44 (2004) 165–171.
- [70] Brazeau L., Gaudreau M., Ballpoint pen inks: the quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction, *J. Forensic Sci.* 52 (2007)209–215.
- [71] Maing S., Kumar S.A., Chattopadhyay N., Gandhi C., Sudersanan M., Analysis of Indianblue ballpoint pen inks tagged with rare-earth thenoyltrifluoroacetates by inductively coupled plasma-mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis, *Forensic Sci. Int.* 159 (2006) 32–42.
- [72] Xu Y., Wang J., Yao L., Dating the writing age of black roller and gel inks by gas chromatography and UV–vis spectrophotometer, *Forensic Sci. Int.* 162 (2006) 140–143.
- [73] Li B., Xie P. , Guo Y., Fei Q. , GC analysis of black gel pen ink stored under different conditions, *J. Forensic Sci.* 59 (2014) 543–549.
- [74] Berger-Karin C., Hendriks U., Geyer-Lippmann J., Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks, *J. Forensic Sci.* 53 (2008) 989–992.
- [75] Weyermann C., Kirsch D. , Vera C.C., Spengler B., Evaluation of the photo-degradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods, *J. Forensic Sci.* 54 (2009) 339–347.
- [76] Wang J., Luo G., Sun S., Wang Z., Wang Y., Systematic analysis of bulk blue ballpoint pen ink by FTIR spectrometry, *J. Forensic Sci.* 46 (2001) 1093–1097.

- [77] Senior S., Hamed E., Masoud M. , Shehata E., Characterization and dating of blue ballpoint pen inks using principal component analysis of UV–vis absorption spectra IR spectroscopy, and HPTLC, *J. Forensic Sci.* 57 (2012) 1087–1093.
- [78] Wu Y., Zhou C.X., Yu J., Liu H.L., Xie M.X., Differentiation and dating of gel pen ink entries on paper by laser desorption ionization- and quadruple-time of flight mass spectrometry, *Dyes Pigm.* 94 (2012) 525–532.
- [79] Siegel J., Allison J., Mohr D., Dunn J., The use of laser desorption/ionization mass spectrometry in the analysis of inks in questioned documents, *Talanta* 67 (2005) 425–429.
- [80] Samanidou V., Nikolaidou K.I., Papadoyannis, I.N. Development and validation of a gradient-HPLC-PDAD method for the identification of ballpoint pen ink components: study of their decomposition on aging for forensic science applications, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 27 (2004) 215–235.
- [81] Liu Y.Z., Yu J., Xie M.X., Chen Y., Jiang G.-Y., Gao Y., Studies on the degradation of blue gel pen dyes by ion-pairing high performance liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1125 (2006) 95–103.
- [82] Weyermann C., D. Kirsch, C.C. Vera, B. Spengler, A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper, *Forensic Sci. Int.* 168 (2007) 119–127.
- [83] Weyermann C., B. Spengler, The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink, *Forensic Sci. Int.* 180 (2008) 23–31.
- [84] Güngör B., (2013) Siyah Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Fotokimyasal Dönüşümlerinin HPLC ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi
- [85] Douglas A., Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi. In: Enstrümental Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, çeviri: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998: 726-739
- [86] Yetim H., Çam M., Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC). In: Enstrümental Gıda Analizleri, Birinci Baskı, Erciyes Üniversitesi Matbaası, Kayseri, 2009: 225-234
- [87] Karapınar S., Bazı gıdaların Aflatoksin İçeriğinin HPLC Metodu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman 2013:17
- [88] Konanç M., Fenollerin Spektrofotometrik HPLC Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun 2013: 28-32
- [89] Kılıç E., F.Köseoğlu, 1999. Analitik Kimya Temelleri, 7. Baskı,

- [90] Christian G.D, 2004. Analytical Chemistry, 6a Edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey.
- [91] Kissinger P.T., Heineman W.R., 1996, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2nd Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York.
- [92] Adamovics J.A., 1997. Chromatographic Analysis of Pharmaceuticals, 2nd Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York.
- [93] Synder L.R., Kirkland J.J., Glajch J.L., 1997 Practical HPLC Method Development. 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [94] Türkçe Sözlük I, Türk Dil Kurumu, Ankara, 1998, s. 260
- [95] www.abider.org 23.04.2017
- [96]Cantu A. A. (2012) A study of the evaporation of a solvent from a solution- Application to writing ink aging, Forensic Science International, 219: 119-128.
- [96]Avcı A., Can M., Etemoglu A. B. (2001) A Theoretical Approach to the Drying Process of Thin Film Layers, Applied Thermal Engineering, 21: 465-479.

6. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı: Esra İŞAT

İletişim Adresi: Türbedar Sok. Namıkkemal Mah. No:17 D:4 Eseneveler
Ümraniye/İstanbul

Telefon: 0532 3658072

Mail: isatesra@gmail.com

EĞİTİM DURUMU

Ankara Üniversitesi,Fen Fakültesi Kimya Lisans,Ankara

Mimar Sinan Lisesi, Ankara

Demetevler Ortaokulu,Ankara

İsmail Erez İlkokulu,Ankara

MESLEKİ DENEYİM

- Van Jandarma Kriminal Laboratuvarı;
 - Uyuşturucu Madde Analizi
 - Olay yerinden gelen örneklerden patlayıcı madde Analizi
 - Atış artığı Analizi
- İstanbul Deniz Müzesi Komutanlığı (Deniz Kuvvetleri);
 - Metal, Ahşap ve Kağıt tarihi eserler üzerinde restorasyon ve konservasyon çalışmaları
- İstanbul Tersanesi Komutanlığı (Deniz Kuvvetleri);
 - Kullanılmış Yağ Analizi
- Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Hastahanesi; Amino asit, Organik Asit ve Uzunzincirli yağ asidi analizleri