

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
TIP FAKÜLTESİ
ADLİ TIP ANABİLİM DALI

**DOĞAL VE YAPAY YAŞLANDIRILMIŞ BELGELERDEKİ
TÜKENMEZ VE JEL KALEM MÜREKKEPLERİNİN YAŞ
TAYİNİNİN KİMYASAL YÖNTEMLERLE YAPILMASI VE
ADLİ BELGE İNCELEMELERİ AÇISINDAN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Dr. Berat BAYRAKTAR

UZMANLIK TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

ANKARA
2020

T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
TIP FAKÜLTESİ
ADLİ TIP ANABİLİM DALI

**DOĞAL VE YAPAY YAŞLANDIRILMIŞ BELGELERDEKİ
TÜKENMEZ VE JEL KALEM MÜREKKEPLERİNİN YAŞ
TAYİNİNİN KİMYASAL YÖNTEMLERLE YAPILMASI VE
ADLİ BELGE İNCELEMELERİ AÇISINDAN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Dr. Berat BAYRAKTAR

UZMANLIK TEZİ

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Aysun Balseven ODABAŞI

ANKARA

2020

TEŞEKKÜR

Mürekkep yaş tayini ile ilgili ülkemizde yeterli bilimsel çalışma olmamasına dikkat çekerek bu konuya yönelmemi sağlayan, akademik alanda mevcut olan bir eksikliğin giderilerek adalet sistemine katkı yapılması gerektiği gerçeğine vurgu yapan ve bu zorlu süreçte bilgi ve tecrübesini benden hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Aysun Balseven Odabaşı'na

Fikir ve görüşleriyle bana büyük destek olan sayın Arş. Gör. Dr. Dilek Salkım İşlek'e,

Laboratuvar çalışmalarımda tecrübe ve bilgi birikimiyle desteklerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Mukaddes Gürler'e,

Akademik ve sosyal alanda desteğini her zaman arkamda hissettiğim sayın bölüm başkanım Prof. Dr. Ali Rıza Tümer'e,

Eğitim sürecime değerli katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Ramazan Akçan'a ve Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Cavlak'a,

Beraber çalışmaktan her daim keyif aldığım kıymetli asistan arkadaşlarıma,

Her daim desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme,

Sabırla bana destek olan biricik eşim Esra Bayraktar'a,

Ona ayıramadığım vakitleri anlayışla karşılayan oğlum Aras Bayraktar'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dr. Berat Bayraktar

ÖZET

Doğal ve Yapay Yaşlandırılmış Belgelerdeki Tükenmez ve Jel Kalem Mürekkeplerinin Yaş Tayininin Kimyasal Yöntemlerle Yapılması ve Adli Belge İncelemeleri Açısından Değerlendirilmesi. Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi, Adli Tıp Uzmanlık Tezi, Ankara, 2020 Belge üzerine tatbik edilmiş bir yazı veya imzanın yaş tayinini yapabilmek için mürekkep bileşenlerinden olan fenoksietanolün zamana bağlı miktar değişim eğrisi belirlenerek mürekkep yaş tayini çalışmalarına katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Çalışmamızda; 12 ay boyunca her ay, aynı özellikteki A4 kâğıtlara, aynı kişi tarafından, farklı marka ve modellerde 10 adet mavi ve 10 adet siyah tükenmez, 5 adet mavi ve 5 adet siyah jel kalem ile çizgiler çizilmiştir. Çizgi çizilen kâğıtlar iklimlendirme kabiniinde %45-55 nem ve 20-23°C’de saklanmıştır. 0-12 aylık arşiv belgelerimiz, fenoksietanol miktar tayini için Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı ile analiz edilmiş olup fenoksietanol miktarlarına göre konsantrasyon-zaman grafiği çizilmiştir. Fenoksietanol miktarının 0 günlük belgelerde diğer aylardan daha yüksek düzeyde olduğu, 1 aylık belgelerde ise fenoksietanol kayıp oranının %90'lara ulaştığı, bu dönemin “hızlı kuruma” evresi olduğu, 2-6 aylık belgelerde ise fenoksietanol kayıp oranının giderek azaldığı, bu dönemin ise “yavaş kuruma” evresi olduğu tespit edilmiştir. Jel kalem mürekkep içeriklerinde ise fenoksietanol tespit edilememiş olup, çözücü olarak farklı bir madde kullanıldığı anlaşılmıştır. Deneyin 2. aşamasında sahtecilik simülasyonu amacıyla 0. gün belgelerimiz, gün ışığını simüle eden 300 watt ampul ile 50 saat ışık, iklimlendirme kabiniinde 60°C’de 10 saat ve 95°C’de ütü ile 20 saniye ısı ile yapay yaşlandırılmıştır. Işık ile yapay yaşlandırılan belgelerin 6-9 aylık, iklimlendirme kabiniinde ısı ile yapay yaşlandırılan belgelerin 5-6 aylık, ütü ile yapay yaşlandırılan belgelerin ise 6-7 aylık doğal yaşlandırılmış belgelerdeki fenoksietanol miktarları ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Doğal ve yapay olarak yaşlandırılmış belgelerin oluşturulma tarihi için kesin zaman dilimi belirtmek yerine tahmini zaman aralıkları verilebileceği, fenoksietanol miktarının bir belgedeki yazı ve imzaların oluşturulma zamanının kıyaslamasında kullanılabileceği görülmüş, mürekkep yaş tayini konusunda uçucu bileşenleri, boyar maddeleri ve reçineleri de içeren daha fazla çalışma yapılması gerektiği düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adli Tıp, Adli Belge İnceleme, Mürekkep yaşı, Yapay yaşlandırma, Fenoksietanol

ABSTRACT

Bayraktar, B., The Assessment of Ink Age Determination by Chemical Techniques on Naturally and Artificially Aged Papers with Regard to Forensic Document Examination, Hacettepe University Faculty of Medicine, Thesis of Forensic Medicine, Ankara, 2020. It is aimed to contribute to ink age determination studies by determining the quantity change curve with time of phenoxyethanol (PE), which is one of the ink components, in order to determine the age of a writing or signature applied on the document. In our study; each month for 12 months, lines were drawn on standart A4 papers by the same person using 10 blue and 10 black ballpoint pens, 5 blue and 5 black gel pens in different brand and models. Papers drawn in line were stored at 45-55% humidity and 20-23°C in the air conditioning cabinet. Our archive documents of 0-12 months were analyzed by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) device for PE quantitation and concentration-time graph was drawn according to the amounts of PE. It is observed that the amount of PE was higher in the 0-day documents than the other months and the loss rate of PE in the 1-month documents reached 90% so this period is determined as “fast drying” phase, and in 2-6 month documents, the loss rate of PE decreased gradually so this period is determined as “slow drying” phase. PE can not be determined in gel pen ink contents so it was understood that a different substance was used as solvent. In the second stage of the experiment, our 0-day documents were artificially aged with a 300 watt light bulb simulating daylight for 50 hours, 10 hours at 60°C in the air conditioning cabinet and 20 seconds with an iron at 95°C. It has been concluded that the documents aged artificially with light, heat and iron are compatible with the amounts of PE, respectively 6-9 months, 5-6 months and 6-7 months naturally aged documents. It was observed that instead of specifying the exact time frame for the creation date of natural and artificially aged documents, estimated time intervals can be given, and the amount of PE can be used to compare the time of creation of writings and signatures in a document. It was concluded that more studies should be done on ink age determination, including volatile components, dyestuffs and resins.

Keywords: Forensic Medicine, Forensic Document Examination, Ink age, Artificial aging, Phenoxyethanol,

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Hukuki Açıdan Belge.....	4
2.2. Belgeler Üzerinde Yapılan Sahtecilikler.....	4
2.3. Belgeyi Oluşturan Unsurlar.....	5
2.3.1. Kâğıt.....	5
2.3.2. Modern Anlamda Yazı Yazma Araçları	9
2.4. Mürekkep Analiz Yöntemleri.....	12
2.5. Mürekkeplerden Yazı Yaşı Tayini.....	13
2.5.1. Statik Yaklaşım	13
2.5.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım.....	14
2.5.3. Bağlı Dinamik Yaklaşım.....	14
2.6. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanma Süreçleri.....	15
2.6.1. Boyaların Solması.....	15
2.6.2. Çözücülerin Buharlaşması	15
2.6.3. Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi	17
2.7. Mürekkep Yapı ve Yaş Tayini ile İlgili Günümüze Kadar Yapılan Çalışmalar	18
2.8. Mürekkep Yaş Tayininde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri	29
2.8.1. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometrisi (GC-MS).....	30
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	33
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	33
3.2. Kalem ve Kâğıt Numuneleri	35
3.3. Arşiv oluşturma	36

3.4.	Kâğıt Belgelerin Fenoksietanol Analizi İçin Hazırlanması	37
3.5.	GC-MS’de Fenoksietanol Analizi	39
3.5.1.	Fenoksietanol Analizi İçin GC-MS Cihazının Kalibrasyonu.....	40
3.5.2.	Yöntem Validasyonu	41
3.6.	İstatistiksel Analiz	42
4.	BULGULAR	44
5.	TARTIŞMA	54
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
7.	KAYNAKLAR.....	77
8.	EKLER.....	83



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrad derece
µg	: Mikrogram
µl	: Mikrolitre
-CH	: Hidrokarbon
cm	: Santimetre
-CO	: Karbonil Grubu
DART-MS	: Gerçek Zamanlı Kütle Spektrometrisi
dk	: Dakika
ESI-MS	: Elektrosprey İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
FE	: Fenoksietanol
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
g	: Gram
GC	: Gaz Kromatografisi
GC-FID	: Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Detektörü
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPLC-DAD	: Diyot Dizi Algılaması ile Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPTLC	: Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi
HS-SPME	: Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
IP-HPLC	: İyon Eşleştirmeli Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LDI	: Lazer Desorpsiyon İyonizasyon
LOD	: Alt tayin limiti
LOQ	: Alt tespit limiti
M	: Molar
m	: Kütle
m/z	: Kütle/Yük
m²	: Metrekare

MALDI-MS	: Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon-Kütle Spektrometrisi
MALDI-TOF-MS	: Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon-Uçuş Zamanı Kütle Spektrometrisi
mg	: Miligram
MHS-SPME	: Çok Fazlı Mikro Ekstraksiyon
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MS	: Kütle Spektrometrisi
ng	: Nanogram
nm	: Nanometre
-OH	: Hidroksil Grubu
PE	: Phenoxyethanol
R²	: Belirleme katsayısı
RPA	: Bağlı Tepe Alanı
RSD	: Bağlı standart sapma
SPME	: Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
TCK	: Türk Ceza Kanunu
TD	: Termal Desorber
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TPR	: Tetrametil Pararozanilin
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Alan Spektroskopisi
UV-Vis-NIR	: Ultraviyole, Görünür ışık ve Yakın Kızılötesi Spektrofotometresi)
w	: watt
z	: Yük
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tükenmez kalem çalışma prensibi.	9
Şekil 2.2. Tükenmez Kalem bilye görünümü.	11
Şekil 2.3. Kâğıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci	16
Şekil 2.4. Yaşlanma Eğrisi.	17
Şekil 2.5. Humecki'nin yaş eğrisi-Humeck (35)'nden alınmıştır.	21
Şekil 2.6. Aginskynin yaş eğrisi-Aginsky (36)'den alınmıştır.	22
Şekil 2.7. Gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri.	30
Şekil 3.1. Vorteks Karıştırıcı.	33
Şekil 3.2. Çalışmamızda kullanılan GC-MS cihazı.	34
Şekil 3.3. Kâğıt belgelerin saklandığı iklimlendirme cihazı.	37
Şekil 3.4. Biyopsi Punch.	38
Şekil 3.5. Biyopsi Punch ile alınan 2 mm'lik kesitler.	38
Şekil 3.6. Eppendorf.	39
Şekil 3.7. İnsert Vial.	39
Şekil 3.8. Fenoksietanol alıkonma zamanı kromatogram görüntüsü.	40
Şekil 3.9. Fenoksietanol molekül ağırlığı kromatogram görüntüsü.	40
Şekil 3.10. Fenoksietanole ait kalibrasyon grafiği.	41
Şekil 4.1. 1 nolu Siyah Tükenmez kaleme ait konsantrasyon zaman grafiği.	44
Şekil 4.2. 5 nolu Mavi Tükenmez kaleme ait konsantrasyon zaman grafiği.	45
Şekil 4.3. Fenoksietanol konsantrasyon zaman grafiği.	45
Şekil 4.4. Ütünün sıcaklık ölçümü ve yapay yaşlandırma aşamaları.	47
Şekil 4.5. Ütü ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerden tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.	48
Şekil 4.6. İklimlendirme kabiniinde yapay yaşlandırma.	49
Şekil 4.7. İklimlendirme kabiniinde sabit ısı ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerde tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.	50
Şekil 4.8. Işık ile yapay yaşlandırma.	51
Şekil 4.9. Işık ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerde tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.	52
Şekil 4.10. Yapay yaşlandırma verilerinin grafiksel görünümü.	53

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. GC-MS sistemi ile ilgili özellikler.	34
Tablo 3.2. Fenoksietanolün alt tespit limiti, alt tayin limiti ve kalibrasyon eğrisinin doğrusallığı.	42
Tablo 3.3. Tekrarlanabilirlik testleri sonucunda elde edilen doğruluk ve kesinlik verileri.	42
Tablo 3.4. Tekrar üretilebilirlik testleri sonucunda elde edilen doğruluk ve kesinlik verileri.	42



1. GİRİŞ

Belge; bir gerçekliğe tanıklık eden yazı, fotoğraf, resim, film vb. materyaller olarak tanımlanmaktadır. Belgelerin amaç dışı kötüye kullanımı ise belge sahteciliği olarak nitelendirilmekte ve belge sahteciliği giderek yaygınlaşan bir suç türü olmaktadır.

Adli amaçla, çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanmak yardımıyla, belgedeki yazı ve/veya imzaların kime ait olduğunun belirlenmesi ve belgeler üzerinde sahtecilik yapıp yapılmadığının saptanabilmesi için yapılan incelemeler, “Adli Belge İncelemesi” olarak tanımlanmaktadır (1).

Adli belge sahteciliğine konu olan her türlü basılı ve yazılı belgenin bilimsel yöntemler ve analitik teknikler kullanılarak incelenmesi ise adli belge incelemesinin görev alanındadır.

Teknolojik gelişmelere paralel olarak, belgeler hazırlanırken kullanılan yöntem ve materyaller hızla değişmekte olsa da adli kanıt özelliği taşıyan belgelerin çoğu halen üzerinde tükenmez kalem yazıları bulunan belgelerdir (2).

Belge incelemesi, yazı ve imza karşılaştırmasının yanı sıra belgenin düzenlendiği kâğıdın yapısı, yazmakta kullanılan araç, mürekkebin tür ve içeriği, belge üzerinde yer alan kaşe, mühür ve pul gibi birçok unsuru içermektedir. Doğru bir değerlendirme için, tüm bu unsurların kendi aralarındaki etkileşimlerin irdelenmesi zorunludur (3).

Mürekkep analizine ilişkin olarak, yargı makamları tarafından adli belge inceleme uzmanlarına sorularak cevaplanması istenen sorular iki başlık altında toplanabilir. Bunlardan birincisi, belge metninde yer alan yazılarda mürekkep farklılıklarının aydınlatılmasıdır. Bunun için mürekkebin farklı dalga boylarına sahip kırmızı ötesi ve yoğunlaştırılmış ışık kaynakları altında spektral analizine dayanan fiziksel yöntemler çoğu kez yeterli olmaktadır. Sonuç alınamadığı durumlarda ise kaleme ait mürekkeplerin yapısal analizi yapılarak kimliklendirilmesine gereksinim duyulmaktadır.

İkinci talep edilen inceleme ise, belgenin hazırlandığı zamanın, düzenleme tarihinin veya belge üzerindeki bölümlerin aynı zamanda mı yoksa farklı zamanlarda mı yazılmış olup olmadığının tespiti, diğer ifade ile yazı veya mürekkep yaşının

tainidir. Bu durum için mürekkebin içeriğindeki uçucu ve boyar maddelerin miktarının tayini ve çeşitlenmesi ile esasına dayanan kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Günümüzde, gelişen teknolojik imkânlar sayesinde mürekkep yapı analizine ilişkin sorunlar büyük ölçüde çözümlenmiş olmasına karşın, mürekkep yaşına ilişkin çalışmalar deneysel düzeyde sürdürülmektedir (2).

Mürekkep yaşı tayini için üç yaklaşım vardır: İlk yaklaşım olan statik yaklaşım; belirli bir zaman dilimine özgü bir mürekkebin kararlı bileşenlerinin analizine bağlıdır. İkinci yaklaşım "mutlak dinamik yaklaşım" olarak adlandırmaktadır. Bu yaklaşım, belgelerdeki mürekkebin yaşlanma süreçlerine dayanmaktadır. Mürekkebin kalemin kartuşunun içinde bulunduğu süre boyunca, kapalı sistem içerisinde kaldığı ve yaşlanmadığı varsayılmaktadır. Mürekkebin kâğıda tatbikinden sonra boyaların solması, çözücülerin difüzyonu, buharlaşma ve reçinelerin polimerizasyonu gibi mürekkebin yaşlanma süreçleri başlamaktadır (4).

Üçüncü yaklaşım ise; mürekkeplerin belge üzerindeki kronolojik sıralamasını belirlemeyi amaçlayan "göreceli dinamik yaklaşım"dır. Bu yöntem mürekkep yaşlanmasının kapsamının karşılaştırılması ve belgelerdeki mürekkep girişlerinin sırasının yeniden yapılandırılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak bu yöntemle çalışılacak mürekkeplerin aynı formüle sahip olması, aynı koşullar altında depolanması ve örneğin günlüklerdeki gibi aynı kâğıtlara ya da aynı sayfaya uygulanmış olması gerekmektedir (4).

Mürekkep yaş analizi çalışmaları 19. yüzyıl başlarında dolma kalem mürekkebi ile başlamış olup son yıllarda ise bu çalışmalar tükenmez kalem mürekkebi üzerine yoğunlaşmıştır. Mürekkebi oluşturan bileşenlerdeki zamana bağlı değişimlerin tespiti mürekkep yaş tayininin temelini oluşturmaktadır (5).

1980'lerde en umut verici yöntemler arasında İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) kullanılarak boyaların ardışık ekstraksiyonunun analizi ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemin deneysel vaka çalışmaları için kullanımı araştırmalarda bildirilmiş olup, akademik camia arasında bu yaklaşımın kısıtlamaları konusunda güçlü fikir ayrılıkları izlemiştir. Bazı araştırmacılar yöntemlerin güvenilirmez olduğunu bildirmiş olsa da geri kalan bilim adamları, vakalarda kullanılmadan önce laboratuvarlar arası validasyon gerekliliğini belirtmişlerdir (6,7).

Tükenmez kalemle ile oluşturulmuş belgelerde, belgenin ne zaman oluşturulduğunun tespiti oldukça zor bir süreçtir. Mürekkebi oluşturan bileşenlerin zaman içindeki fizikokimyasal değişimleri tespit edilmeye çalışılmaktadır. Yapılan bu çalışmalar neticesinde kesin bir yaş sunulamamakta ancak belirli yaş aralığı verilebilmektedir (8,9).

Son on yılda, mürekkep uçucu bileşenlerinin, Kütle Spektrometrisi (MS) veya güvenilirlik açısından daha parlak görünen alternatif dedektörlerle birleştirilmiş Gaz Kromatografisi (GC) ile sıralı ekstraksiyon ve analizine dayanan yöntemler adli bilim adamlarının ilgisini çekmiştir.

Ülkemizde mürekkep yaşı tayininin tespit edilmesi amacıyla fiziksel yöntemler kullanılmaya çalışılmışsa da dünyada uzun yıllardır kullanılan kimyasal yöntemler ülkemizde yeni yeni kullanıma girmiştir. Çalışmamızda, mürekkebi oluşturan bileşenlerdeki zamana bağlı değişimlerin tespiti bu incelemenin temelini oluşturmaktadır. Dünyada 1904 yılından beri bu alandaki çalışmalar hız kazanarak günümüze kadar gelirken ülkemizde bu alandaki çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Adli Belge Sahteciliğine konu belgelerdeki tükenmez ve jel kalem mürekkeplerinin içeriğinde bulunan fenoksietanolün (FE) kimyasal yöntemlerle analiz edilerek, miktarındaki zamana bağlı değişime göre mürekkep yaşı tayininin yapılması ayrıca oluşturulma tarihleri bilinen belgelerin ısı ve ışık ile yapay şekilde yaşlandırılması suretiyle daha önce zamana bağlı değişim grafikleri oluşturulmuş belgelerle mukayese edilerek yaş tayini yapılmıştır.

Geliştireceğimiz yöntem belgeden mavi ve siyah renkli tükenmez ve jel kalem mürekkeplerinin yapısında ana çözücü olarak kullanılan fenoksietanolün analizi temeline dayanmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda 0-12 aylık belgelerdeki yazıların yazım zamanlarının kıyaslanmasında kullanılmak üzere fenoksietanolün Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)'nde tayinine imkân veren yöntemin geliştirilerek uygulanmasını sağlamak, ayrıca oluşturulma tarihleri bilinen belgelerin ısı ve ışık ile yapay şekilde yaşlandırmak suretiyle daha önce zamana bağlı değişim grafikleri oluşturulmuş belgelerle mukayese edilerek yaş tayini yapılması amaçlanmıştır. Elde edilen veriler ile mürekkep yapı ve yaş analizlerinin standardizasyonu sağlanarak yargı sisteminde belge sahteciliği alanındaki boşluğun giderilmesi hedeflenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hukuki Açıdan Belge

Sahtecilik suçlarının maddi konusu belgedir. Adli bilimlerde belge; bir olguyu ya da bir savın doğruluğunu gösteren, yazılı veya basılı kanıttır.

Belge, 765 sayılı Türk Ceza Kanunu (TCK)’nda “kullanılan varaka” terimine karşılık olarak 5237 sayılı TCK ile yasal terim olarak hukukumuza girmiştir. Hukuki olarak belgenin resmiyet kazanması için yazılı olma, hukuki değer taşıyan anlaşılabilir bir içeriği olma, taşınabilir bir şeyin üzerine yazılma, hukuki değer taşıma ve hukuki sonuç doğurma gibi nitelikleri taşıması gerekmektedir.

5237 sayılı TCK’nın gerekçesinde; belge, eski dilimizde “evrak” kelimesi karşılığında kullanılmakta olup yazılı kâğıt anlamına gelmektedir. Bu bakımdan, yazılı kâğıt niteliğinde olmayan şey, ispat kuvveti ne olursa olsun belge niteliği taşımamaktadır, denilmektedir. 5237 sayılı kanun da olduğu gibi belgelerin; resmi belge, özel belge ve resmi belge hükmünde belgeler olarak üç türü olduğu kabul edilmiştir. (10).

2.2. Belgeler Üzerinde Yapılan Sahtecilikler

Sahtecilik kelimesi Türk Dil Kurumu Sözlüğünde; “sahte işler yapma, düzmecelik, sahtekarlık” olarak karşılık bulmaktadır. Belge sahteciliği ise “hakiki olmayan bir belgenin imali ve bunun hakiki bir belge gibi kullanılması ya da üzerinde değişiklik (tahrifat) yapılmış hakiki bir belgenin kullanılması” olarak tarif edilmektedir. Bilinen bazı sahtecilik yöntemleri(11);

Bütünü ile yapılan sahtecilik: Belgenin tamamen sahte olarak imalidir. (örneğin; boş bir nüfus cüzdanı, diploma, pasaport vb. matbu evrakın gerçeğe aykırı bilgilerle doldurularak, sahte mühür ve kaşe izi oluşturulması, imzalanması gibi) (11)

Kısmen yapılan sahtecilik: Asıl (gerçek) belge üzerinde oynayarak hukuktaki ifadesiyle belgenin tağyir edilmesi (değiştirilmesi) dir. Bu şekilde belge; değer, zaman ve anlam açısından değişikliğe uğratılmış olmaktadır.

Ekleme: Belge üzerindeki yazı veya rakam kısımlarında çeşitli oynama veya eklemelerle harf veya rakamların anlam verdiği zamanı veya miktarı değiştirmektir.

Silme, kazıma: Belge üzerinde fiziksel ya da kimyasal olarak silme ve kazıma işlemi yapılarak değer ve anlam bakımından değişiklik yapmak suretiyle yapılan sahteciliktir.

Sürşarj (değiştirme): Belge üzerinde harf, rakam veya kelimenin üzerinde oynayarak bunu başka bir harfe; rakam ise başka bir rakama dönüştürmek ve bu şekilde anlam, değer ve zaman bakımından değişikliğe uğratmaktır.

Lekeleme: Sürşarj ve silme-kazıma ile yapılan sahteciliklerde değişikliklerin göze çarpmaması ve dikkat çekmemesi için belgeye mürekkep, boya vs. dökülmek suretiyle lekelemedir.

Isıtma (Yakma)-eskitme: Yeni düzenlenmiş belgelere eski görünümü vermek üzere fırında ya da bir iki gün güneş ışığında bekletilerek kısmen sarartılması sonrasında nemli ortamda bekletilip belgenin yıllar önce düzenlendiği izlenimi verilmesidir.

Bakarak kopya yöntemi: Gerçek imzaya bakılarak serbest taklit yöntemi kullanılmasıdır.

Üstten kopya yöntemi: Gerçek bir imzanın izinden yararlanılarak, üstten hat ve çizgiler takip edilerek imzaların taklit edilmesidir.

İmza (yazı) transferi yöntemi: Orijinal imzaların bulunduğu bir belgeden fotokopi, fotoğraf veya bilgisayar yardımı ile ortamından alınarak istenilen belgenin altına gelecek şekilde aktararak hazırlanan imzalıdır.

İnkâr kastıyla imza atma yöntemi: Bu yöntem belge tanzim edildikten sonra sahteciliği yapacak kişi, ileride imzasını inkâr etme kastıyla imzalama yöntemidir (12).

Uydurma imza atma yöntemi: Sahteciliği yapan kişinin elinde taklit edilecek imzaya ait model bulunmadığında tamamen uydurma imza oluşturulmasıdır (11).

2.3. Belgeyi Oluşturan Unsurlar

Belge sahteciliğinin aydınlatılmasında belgeyi oluşturan unsurların detaylı incelenmesi gerekir. Bunlar: kâğıt, modern yazı yazma araçları ve mürekkeptir (1).

2.3.1. Kâğıt

Milattan önce (MÖ) 4000 yıllarında Mısır'da bulunan Cyperius (papirüs) denilen bitkinin sapı uygun boyutlarda kesilip bir tahta üzerine dizilip, sulu vaziyette

tokmaklanarak bir çeşit kâğıt üretilmekteydi. Yapılışı ve özelliği bakımından bugünkü kâğıttan farklı olmakla beraber, kâğıt ismi bu papirüs kâğıdından kalmıştır (13).

Bugünkü kâğıt hamuru ile elde edilen kâğıdın ilk modeli Milattan sonra (MS) 105'te Çin'de Ts'ai Lun adında bir saray görevlisi tarafından yapıldığı kabul edilmektedir. Ts'ai Lun ağaç kabukları, bez parçaları ve diğer lifli malzemeleri özlü ve yumuşak bir hamur haline gelinceye kadar dövüp, elde ettiği hamuru geniş bir tekne içinde suyla karıştırarak ilk mekanik odun hamurunu elde etmiştir. Daha sonra gözenekli bir kalıbı, hamurun içine daldırılıp yukarıya kaldırıldığında, su gözeneklerden süzülerek aşağıya akıyor, kalıbın yüzeyinde lifli bir tabaka kalıyordu. Bu tabaka kalıp üzerinden alınıp kurutulduğunda ve üzerinden el yapımı silindirlerle ilkel kalenderlemeden sonra kullanıma hazır hale geliyordu (5).

Çin'de binlerce yıl önce imalatına başlanan kâğıt, zamanla daha yeni metotlarla üretilmiş ve 18. yüzyılda Fransa'da ilk defa kâğıt makinesi yapılmıştır. Kâğıt makinelerinde de sürekli olarak teknolojik gelişmelere paralel olarak değişiklikler olmuş ve bugünkü çok motorlu tahrik sistemli, hamurun kesafet (yoğunluk), sıcaklık, pH, gramaj ve rutubet gibi özelliklerini kontrol altında tutabilen otomatik kâğıt makineleri ortaya çıkmıştır (5,13)

2.3.1.1. Kâğıt Hamuru Üretimi

Kâğıdın yapısının ana iskelet elemanı olan ve türüne göre kâğıt içerisinde %70-100'lere varan oranda bulunan selüloz; odunsu, otsu gibi yüksek organizasyonlu bitkiler ile algler, yosun ve eğrelti otu gibi ilkel bitki kaynaklarından alınabilir ya da kimyasal yöntemlerle sentezlenebilir. Ekonomik açıdan kâğıt endüstrisinde kimyasal özelliklerini muhafaza etmesi, geniş yayılım göstermesi ve kolay elde edilebilmesi açısından bitkisel kaynaklı selüloz tercih edilmektedir.

Odunsu ve otsu bitkilerin gövde, kabuk, tohum ve çekirdek kısımlarının ham madde olarak kullanıldığı kâğıt hamuru (selüloz) üretiminde, teknolojik yaklaşımlara bağlı olarak, kimyasal ve mekanik olmak üzere iki tür kâğıt hamuru üretim yöntemi tercih edilmektedir.

Mekanik kâğıt hamuru üretimi; saflık derecesinin önemli olmadığı fiziksel ve mekanik özellikleri düşük, ucuz kâğıt ve karton ürünlerinin üretiminde tercih edilmektedir. Kullanılan bu yöntemde amaç hücre çeperinden suyu iten bir madde olan

ligninin uzaklaştırılması olmayıp ezme, ovma, makaslama vb. gibi mekanik etkiler yardımıyla bitkisel liflerin bireysel hale getirilmesidir.

Kimyasal kâğıt hamuru üretiminde ise kaliteli kâğıt ve karton ürünlerinin üretiminin temel şartlarından biri, bitki hücrelerinde, selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan ligninin tam ve etkili şekilde uzaklaştırılmasıdır. Bu ise ancak tam kimyasal proseslerin ve devamında çok basamaklı ağartma işlemlerinin uygulanması ile mümkündür (14).

Kimyasal (pişirme) yönteminde, mekanik yöntemde olduğu gibi odun parçaları (lif) ve sudan oluşan kâğıt hamuru birçok kez elekten geçirilerek, büyük parçaların küçültülmesi için işleme tabi tutulmakta çok küçük parçalara ayrılmaktadır. Kimyasal yöntemin ayırıcı olan başlıca özelliği, istenmeyen maddelerin ayrıştırılmasında su yerine kimyasal madde kullanılmasıdır. Bu şekilde daha yüksek miktarda istenmeyen madde hamurdan uzaklaştırıldığı için daha kaliteli kâğıt elde edilmektedir. Kimyasal yöntemde, asidik sülfat tam kimyasal kâğıt hamuru (selüloz) üretim metodu ve alkali sülfat (kraft) tam kimyasal kâğıt hamuru (selüloz) üretim metodu olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemle pişirme işleminden sonra, hamur içindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yıkama işlemi yapılmaktadır. Hamurun yıkanmasından sonra hamurun kullanım amacı ve türüne göre ağartma yapılmaktadır. Ağartma, yalnızca bir ağartma şerbetinin eklenmesinden çok aşamalı kimyasal işlemlerin uygulanmasına kadar değişen çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

Kimyasal pişirme ile hazırlanan kâğıt hamurlarına dövme işlemi uygulanırken mekanik yöntem ile elde edilen hamurlara zaten üretim aşamasında dövmeye benzer bir etkiye uğradıklarından dövme işlemi uygulanmamaktadır. Dövme işlemi ile lifler incelik, esneklik kazanır, yüzey alanı 4-6 kat artar böylelikle kâğıt yapmaya daha elverişli hale gelir. Böylece istenilen özellikte kâğıt elde edilmesi sağlanır. Dövme işlemi sırasında hamura, çeşitli boya ve dolgu maddeleri eklenebilir. Dolgu maddelerinin amacı, kâğıdın opaklık, yumuşaklık, beyazlık, renklilik, yüzey düzgünlüğü, mürekkep emme yeteneği gibi özelliklerini iyileştirmek ve ayrıca kâğıda satışa ve kullanıma hazır bir son görünüm vermektir. Kil, titan dioksit ve tebeşir gibi maddeler kâğıt hamurunu beyazlatmak için kullanılırken, kâğıdın suya karşı direncinin artırılması amacıyla da kâğıt hamuruna reçineler katılmaktadır. Ayrıca kâğıt hamuruna renklendirme için çeşitli renk pigmentleri ve boya maddeleri de eklenmektedir (15).

2.3.1.2. Mürekkebin Kâğıda Geçişini Etkileyen Parametreler

Kalınlık: Bir tek kâğıt parçasının alt ve üst yüzeyi arasındaki mesafenin mikron cinsinden ifadesidir. Kâğıdın kalınlığı uygulanan mürekkebin kâğıt üzerinde ton farkı oluşturmada dağılması ve mürekkebin dengeli bir basınçla uygulanması için oldukça homojen olmalıdır.

Nem: Kâğıdın içeriğinde bulunan su miktarıdır. Nem oranı kâğıt kalitesini doğrudan etkilemektedir. İdeal nem oranı %55'tir. Bu oranın azalması kâğıda kırılğan bir yapı kazandırırken, fazlalığında ise mürekkebin kuruması gecikerek yazı kalitesi olumsuz etkilenmektedir. Kâğıt hidrofil bir yapıda olduğundan uygun olmayan saklama koşullarında çevresi ile nem alışverişinde bulunmaktadır. Bu nem alışverişi sonucunda kâğıdın düz yapısı bozulmakta, yazım esnasında titreşim ve kıvrımlara yol açmaktadır.

Cobb değeri: Kâğıt yüzeyinin suya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Belirli bir süre içerisinde 1 m² kâğıt yüzeyi tarafından emilen su miktarının g/m² cinsinden ifadesidir. Emilim süresi dünya standartlarında ofset, fotokopi ve kuşe kâğıtlarda 60 saniyedir. Cobb değerinin düşük veya yüksek olması yazı kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Dayanıklılık: Kâğıdın kopmadan önce dayandığı birim genişlik başına düşen en büyük kopma direncidir. Mürekkep kâğıda uygulandıktan sonra dayanıklılık değerinde artış olması gerekir, bu artış %100 seviyelerine kadar çıkabilmektedir. Eğer herhangi bir artış gözlenmiyorsa kâğıt ile mürekkep arasında bir dengesizlik var demektir.

Porozite: Birim zamanda ve birim basınç farkı altında birim alandan geçen ortalama hava akış miktarıdır. Birimi ml/dk olarak ifade edilmektedir. Porozite değerinin yüksek olması kâğıdın hava geçirgenliğinin iyi olduğunun göstergesidir. Bu değerinin beklenenden yüksek olması mürekkebin kâğıda nüfuz etmesi sırasında yazı kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

pH değeri: Yazı yazarken mürekkebin kâğıdın yapısını bozmaması, ton farkı oluşmaması ve kuruma sorunlarının yaşanmaması için pH değerinin uygun değerlerde olması gerekir.

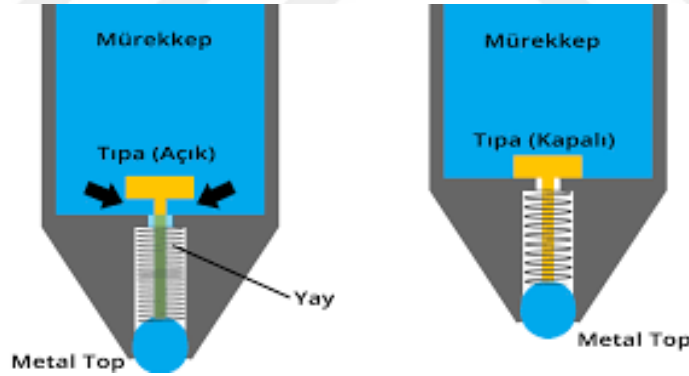
Yüzey düzgünlüğü (perdah): Kâğıt yüzeyinin pürüzsüzlük oranı arttıkça örtücülük için gerekli mürekkep ihtiyacı azalmakta, yazı kalitesi ve yazı parlaklığı ise artmaktadır (16).

2.3.2. Modern Anlamda Yazı Yazma Araçları

Kurşun Kalem: Yazma işlemini sağlayan bölümün temel bileşeni olan karbon maddesi imalat aşamasında kil ve mum ile karıştırılarak fırınlama işlemine tabi tutulduktan sonra sertlik kazanır ve kullanılabilecek düzeye gelmektedir.

Dolma kalemler: Bir uçtan verilen su bazlı sıvı mürekkep kullanılmaktadır. Mürekkep, hazneden "besleme" yoluyla uca, sonra da uçtan kılcal etki ve yerçekimi etkisiyle kâğıda akmaktadır.

Tükenmez kalemler: Ucundaki çelik bilye yuvası içinde dönerken, dönüş rotasında bir taraftan mürekkep takviyesi yaparken diğer taraftan viskoz yağ bazlı mürekkebi dağıtmaktadır (Şekil 2.1). Mürekkep, kâğıtla temas ettiğinde hemen kurur. Bu tür kalem genellikle ucuzdur ve dolma kalemi günlük yazı için en popüler araç olmaktan çıkarmıştır.



Şekil 2.1 Tükenmez kalem çalışma prensibi.

Pilot kalemler: Tükenmez kalemlerde bulunan yağ bazlı viskoz mürekkeplerin aksine, su bazlı sıvı veya jel mürekkepli tükenmez yazma mekanizmaları kullanan kalemlerdir. Diğer mürekkep türlerine göre kâğıda daha derin ve daha fazla doygunluk gösteren bu daha az viskoz mürekkepler, pilot kalemlere ayırt edici yazma nitelikleri vermektedir. Yazma noktası genellikle 0,5 veya 0,7 mm çapında, kalem hareket ettikçe mürekkebi rezervuardan kâğıda aktaran küçük bir toptur. Kalem kâğıt yüzeyinde oldukça rahat hareket eder (17).

Diğer Kalemler: Yazma araçları arasında farklı amaçlarla kullanılan keçeli kalemler, boya kalemleri, ambalaj kutularını yazmakta kullanılan kalemler, fırça kalemler, pastel boya kalemleri, renkli mürekkep içeren kalemler de bulunmaktadır (18). Öte yandan, piyasadaki yazıcı teknolojileri aşağıdaki gibi bölünebilir;

Toner tabanlı yazıcılar: bir kserografik baskı işlemi uygular, ancak görüntünün bir lazer ışınının yazıcının foto reseptörüne doğrudan taranmasıyla üretilmesi nedeniyle analog fotokopi makinelerinden farklıdır.

Sıvı mürekkep püskürtmeli yazıcılar: değişken boyutlu sıvı veya mürekkep damlacıkları iterek çalışmaktadır.

Katı mürekkepli yazıcılar: (faz değiştiren yazıcılar), eritilen dört ana renkli mürekkeplerin katı çubuklarını kullanan bir tür termal transfer yazıcıdır. Boya süblimasyon yazıcıları ve mürekkepsiz yazıcılar gibi daha az sıklıkla kullanılanları vardır.

Bununla birlikte, çoğu araştırma, toner bazlı ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar en çok kullanılanlar olduğu için ilk iki teknolojiye odaklanmıştır. Bu örneklerin yanı sıra, pullar, diğer mürekkeplerden oluşanlar, makbuzlar, faturalar veya banknotlar gibi daha karmaşık belgeler de vardır (17).

2.3.2.1. Tükenmez Kalem

Ucundaki çelik bilye yuvası içinde dönerken, içindeki borucukta bulunan mürekkebi bilye yardımıyla kâğıda aktaran modern bir yazı yazma aracıdır (Şekil 2.2). Kolay ulaşılabilmesi ve ucuz olması ile gündelik yaşamda yaygın olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan renkleri ise mavi ve siyahtır. Tükenmez kaleme "tükenmez" denmesinin nedeni ise onunla yaklaşık iki-üç kilometre uzunluğunda bir çizgi çizilebilmesidir. Tükenmez kalemler de kapalı sistem; haznenin (kartuş veya kalem tüpü) içindeki mürekkebi tanımlarken, açık sistem ise kâğıdın üzerine uygulanmış ve çevre koşullarına açık mürekkebi tanımlamaktadır (18).



Şekil 2.2. Tükenmez Kalem bilye görünümü.

2.3.2.1.1. Tükenmez Kalem Tarihçesi

30 Ekim 1888 tarihinde ABD'li denizci John Loud, hayvan derilerini işaretlemek için ucunda bilye bulunan mürekkepli kalemi icat edip, ilk patentini almıştır. 1935 yılında gazete editörü olan Macar Ladislao Biro ve kimyager kardeşi bu buluşu geliştirmiştir. Biro Kardeşler, buldukları kalemi tanıştıkları Arjantin Başkanı Augustine Justo'ya göstermiş ve başkanın teşvik etmesiyle kardeşler, Arjantin'de fabrika kurmuşlardır. Yapılan ikinci denemede başarılı oldular. Chicago'lu Milton Reynolds, Arjantin'de gördüğü bu kalemleri, Amerika Birleşik Devletleri'nde perakende olarak satmaya başlamıştır. 1940'larda artan tükenmez kalem üreticileri arasında rekabet oluşmaya başlamıştır (19).

2.3.2.1.2. Tükenmez Kalem Mürekkebi

Tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında organik çözücüler, boyar maddeler ve reçineler bulunmaktadır (20). Bunlara ek olarak emülsiyonlaştırıcılar, tamponlar, kayganlaştırıcılar, korozyon önleyiciler, kalemin tıkanmasını önleyen katkıları, antimikrobiyal ajanlar, pH ayarlayıcılar vb. gibi az miktarda diğer katkı maddelerine de sahiptirler (1,18).

2.3.2.1.2.1. Boyar Maddeler

Mürekkebe rengini veren inorganik veya organik yapıya sahip maddelerdir. Gözümüz, boya moleküllerin yapısında bulunan kromoforun enerji seviyelerini değiştirmesi sonucu 400-800 nm aralığı olan görünür bölgede oluşan absorpsiyonu renk olarak algılamaktadır. Az bulunmaları nedeniyle maliyeti yüksek olan inorganik boyalar çok fazla tercih edilmezken ucuz olan organik boyalar daha çok tercih

edilmektedir. Tükenmez kalem mürekkeplerinde en sık kullanılan boyar maddeler; kristal viyole, metil viyole, viktorya mavisi ve bakır ftalosiyanın türevleridir (1,16,18).

2.3.2.1.2.2. Çözücüler

Çözücülerin mürekkebe katılmasının temel amacı renklendiricinin seyreltilmesi ve kâğıda kolay uygulanmasının sağlanmasıdır.

Tükenmez kalem mürekkebinde ilk olarak yağ bazlı çözücüler tercih edilirken sonraları yağ bazlı çözücüler yerini glikol bazlı çözücülere bırakmıştır (18).

Glikol bazlı çözücüler mürekkebin kalemin kartuşunda kurumadan sıvı olarak kalmasını ve kâğıda uygulandıktan sonra mürekkebin hızlı bir şekilde kurumasını sağlamaktadırlar. Günümüzde yaygın olarak fenoksietanol, fenoksietoksi etanol, dipropilen glikol, ftalik anhidrid, oleik asit, benzil alkol, 2-prolidon, butilen glikol vb. çözücüler kullanılmaktadır (1). Mürekkebin kâğıda tatbiki sonrasında çözücülerin kimyasal değişimi başlamaktadır. Bu değişim kimyasal analiz yöntemleriyle incelenebilmekte ve bize çözücü bileşenlerinin zamana bağlı miktar değişimleri hakkında bilgi vererek mürekkep yaşı tayinine imkân sağlamaktadır (21).

2.3.2.1.2.3. Reçineler

Reçineler mürekkebin diğer bileşenlerine göre daha büyük molekül ağırlığına sahip, doğal ve sentetik maddelerdir. Reçineler, mürekkebinin viskozitesini ayarlamak, mürekkebin bilyeden kâğıda aktarma aşamasındaki yağlama kalitesini arttırmak, mürekkebin kuruma aşamasında polimerleşerek kâğıt ile arasında bir bağ oluşturmak için mürekkebin yapısına katılırlar. Kâğıda tatbik edildiklerinde sıvıdırlar ancak zamanla sertleşirler. Suda çözünmezler ancak mürekkep içerisinde bulunan organik çözücülerde çözünürler. Tükenmez kalem mürekkep bileşeni olarak en sık kullanılan reçineler; alkid reçine, poliester reçine, kolofon reçine, fenolik reçineler, klorür ve polivinil asetat, oleylamin, etoksilat, ftalik asit ester, hidrojenlenmiş asetofenon ve kondense formaldehittir (1,16,22).

2.4. Mürekkep Analiz Yöntemleri

Fiziksel Yöntemler: Mürekkebin çeşitli ışık kaynakları altında spektral analizine dayanır. Belli bir noktadaki mürekkebin, bu amaca yönelik tasarlanmış

cihazlarda reflektans ve absorbands ölçümlerine dayanan spektral analizi sonucunda elde edilen grafiklerin karşılaştırılmasıdır.

Kimyasal Yöntemler: Kimyasal analiz mürekkebin içeriğindeki uçucu maddelerin kantitasyonu (miktar tayini), boyaların ekstraksiyonu ve boyaların kromatografik yöntemlerle ayrıştırılarak bilinen mürekkep boyaları ile karşılaştırılması esasına dayanır. Uçucu maddeler zamanla buharlaşarak azalır ancak hiçbir zaman tamamen kaybolmazlar (23).

2.5. Mürekkeplerden Yazı Yaşı Tayini

Mürekkep analizi ile belge yaşı tayini oldukça karmaşık ve zor bir süreçtir. Bunun için mürekkep bileşenlerinin zaman içindeki fiziksel ve kimyasal değişimlerinin nicel olarak ölçülebilir olması gerekmektedir. Bileşenler arasında zamana bağlı meydana gelen değişimler mürekkep yaş tayini için ihtiyaç duyulan gereksinimleri karşılamaktadır. Kimyasal değişimlerinin analiz aşamasında 3 farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar:

- Statik Yaklaşım,
- Mutlak Dinamik Yaklaşım,
- Bağıl Dinamik Yaklaşım'dır (24).

2.5.1. Statik Yaklaşım

Mürekkep içerisinde zamana bağlı olarak değişmeyen bileşenlerin (nadir toprak elementleri vb.) analizine dayanmakta olup, bu bileşenlerin karakterizasyonu, tanımlanması ve bir referans koleksiyonuyla karşılaştırılması esasına dayanmaktadır.

Statik yaklaşımda, bilinen üretim geçmişine sahip mürekkepler görsel, mikroskopik ve kimyasal yöntemlerle tanımlanarak sorgulanan mürekkeple karşılaştırılmaktadır. Statik yaklaşım, standart referans mürekkep numunelerinin bilinen üreticinin bilgileri ve ilk üretim tarihi ile izlenebilir olmasını gerektirir. Statik yaklaşım, mürekkebin ölçülen profillerinin zaman içinde değişmediğini varsaydığından, karşılaştırma standartlarının temsili ve kararlı olması önemlidir. Daha kapsamlı ve kapsamlı mürekkep toplama setleri kullanıldığında yaş tahminlerinde üstün bir doğruluk mümkündür. Benzer şekilde, inceleme için son derece bilgilendirici ve ayırt edici analitik yöntemler kullanıldığında mürekkeple ilgili belirsizlikler ortaya

çıkılmaktadır. Veri tabanlarının sürekli güncellenememesi ve tüm mürekkepleri kapsayamaması statik yaklaşım ile mürekkebin tarihinin belirlenmesinde en büyük dezavantajdır (1,23).

2.5.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım

Dinamik profil ile ilgili olarak, çeşitli çalışmalar mürekkebin kâğıt üzerinde ne kadar süredir kalacağını ve mürekkebin kâğıt üzerindeki yaşlanma süreçlerini tahmin etme tekniklerini esas almaktadır. Bu teknikler;

a) Boyaların Bozulması: Boyalar mürekkep üzerinde hafif bir çevresel maruziyet altında bozunur. Teorik olarak, kalem kartuşunun içindeki veya son yazıdaki bozulmamış boyaları, bir süre kâğıt üzerindeki boyalarla karşılaştırmak mümkündür.

b) Çözücü Buharlaşması: Tüm kalem mürekkepleri kâğıt üzerinde mürekkep biriktikten hemen sonra uçucu bileşikler içerdiğinden, bu çözücüler buharlaşmaya başlar. Bu işlem kalemin kartuşunun içinde gerçekleşmez. Mürekkep, kartuşta iken değil ancak kâğıda uygulandıktan sonra yaşlanmaya başlamaktadır. Mürekkep kâğıda uygulandıktan sonra çözücü miktarı zamanla azalmaktadır.

c) Reçine Polimerizasyonu: Mürekkebin kâğıt üzerinde olduğu anda çözünürlüğü azalmaya başlar ve geçen süre ile bu bileşikler kâğıttan çıkarmak daha zorlaşır. Çoğu durumda mürekkebin mutlak yaşının belirlenmesini güçleştirmektedir. Bu yüzden zaman yerine zaman aralıkları kullanılmaktadır (23,25).

2.5.3. Bağlı Dinamik Yaklaşım

Bağlı dinamik yaklaşım yazılardaki mürekkeplerin yaşlarının karşılaştırılmasını esas almaktadır. Bu yolla yazıların yaşı kronolojik olarak sıralanabilmektedir. Bağlı mürekkep yaşı karşılaştırması ancak aynı formüle sahip, aynı kâğıda uygulanmış ve aynı saklama koşullarında tutulmuş belgelerde mümkün olmaktadır. Bu belgelere verilebilecek en iyi örnek günlüklerdir. Başka bir ifadeyle, bağlı yaş tespiti belgedeki yazılar arasındaki tek farkın yazılma zamanları olduğu durumlarda uygulanabilmektedir (1,23).

2.6. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanma Süreçleri

Mürekkebin kâğıda uygulanmadığı sürece tükenmez kalemin kartuşunda değişime uğramadan kaldığı genel olarak kabul edilen bir görüştür. Mürekkebin yaşlanma süreci kâğıda uygulanmasından itibaren başlamaktadır. Bu süreçte çözücüler kâğıda nüfuz etmekte, buharlaşma başlamakta, boyalar solmakta ve reçineler ise polimerleşmektedir. Yaşlanma süreci ışık ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir. Mürekkep bileşenlerinden olmaları hususiyetiyle boyaların ışık etkisiyle solması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin sertleşip polimerleşmesinin mürekkep yaşlanması üzerine olan etkileri detaylı olarak incelenmiştir (1,25,26).

Mürekkep bileşenlerinin yaşlanmaya etkisi ayrıntılı olarak incelenmiş olanlar; boyaların ışık etkisiyle solması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin sertleşip polimerleşmesidir (1,15,17).

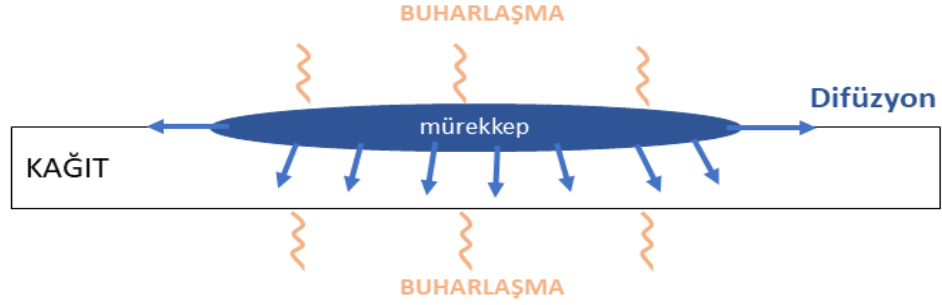
2.6.1. Boyaların Solması

Ultraviyole (UV) veya görünür ışığa maruziyet sonrası organik bir molekülün bir fotonu absorblamasıyla fotokimyasal reaksiyonlar tetiklenerek boyalar solmaktadır.

Kristal viyole en sık kullanılan boyar maddelerden olup, bu boyanın ışığa maruziyet ile zaman içerisinde renklerinin koyuluğu azalmakta ve solmaktadır. Boyaların solması kimyasal yapılarının yanı sıra oksijen, nem, sıcaklık ve ışığın dalga boyu gibi çevresel etmenlerden de etkilenmektedir. Boyaların solması yalnızca ışığa bağlı olmayıp kâğıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey özellikleri, gözenek yapısı ve kâğıdın içerisinde kalan çözücüler de solma üzerinde önemli ölçüde etkindirler (1).

2.6.2. Çözücülerin Buharlaşması

Mürekkebin kâğıda tatbikinin ardından hızlıca kurumaya başlaması; çözücülerin yüzeye tutunmasını, kâğıt içine diffüze olmasını ve çözücülerin buharlaşmasını içeren kompleks bir olaylar bütünüdür (Şekil 2.3). Mürekkep kâğıda uygulandıktan sonra çözücüsünün bir kısmı hızlıca buharlaşırken bir kısmı kâğıt üzerinde dik ve yatay olarak diffüze olur. Dikey olarak diffüzlenen ve selüloza tutunamayan bir kısım çözücüde kâğıdın arka tarafından buharlaşmaktadır (25).



Şekil 2.3. Kâğıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci.

Buharlaşma süreci sıcaklık, nem ve kâğıdın çözücü ile yayılma ve tutunma ilişkisini belirleyen yapısal özelliklerden doğrudan etkilenmektedir.

1990'lar sonunda Prof. Dr. Atakan Avcı ve arkadaşları uçucu çözücülerin uçucu olmayan çözücülerden buharlaşmasının zamana göre değişimini açıklayan eşitliği bulmuşlardır (27).

$$y(t) = m_0 + m_f e^{-(t/t_f)^{1/2}} + m_s e^{-(t/t_s)^{1/2}}$$

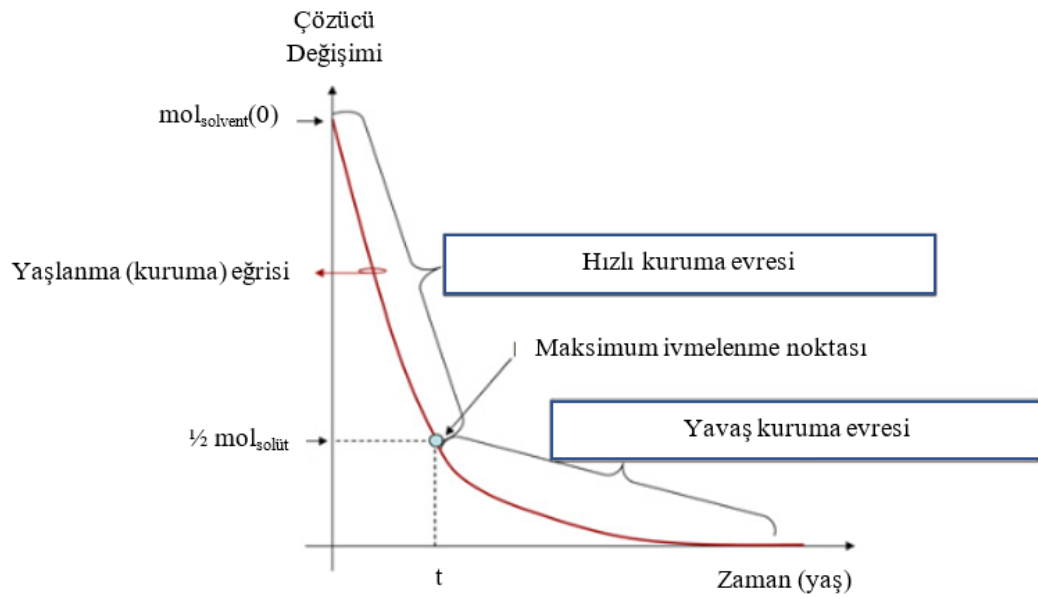
Bu eşitlikte (y) çözücünün zamanla azalma miktarı (yaşlanma), (m_0) bir sabit (değişmez), (m_f) hızlı buharlaşan kısmın kütlesi (m_s) yavaş buharlaşan kısmın kütlesi (t) ile ilgili zamanlardır (21,27).

Cantu 2012 yılında yayınladığı makalede Avcının oluşturduğu bu eşitliği temel olarak uçucu olmayan çözücünün yerine kâğıdın selülozu ve uçucu çözücünün yerine mürekkebin çözücüsü olan fenoksietanolün konmasıyla elde edilen mürekkep yaşlanma eğrisinin modeldeki matematiksel eşitliğe uygun olduğunu göstermiştir.

Cantu ve arkadaşları buharlaşma hızının çözeltinin buhar basıncı ve çözeltinin maruz bırakılan yüzey alanı ile orantılı olduğunu, çözelti buhar basıncının çözücü buhar basıncı ile orantılı olduğunu ve buharlaşma sona erdikten sonra çözücünün küçük bir kısmının çözünende hapsolmuş olarak kaldığını varsayarak çözücü ağırlığını veren diferansiyel bir denklem elde etmişlerdir (21).

Fenoksietanolün kaynama noktasının yüksek olması ve kâğıt yapısında bulunan selüloz içerisinde yüksek oranda çözünbilmesi sayesinde yukarıda bahsedilen eşitlikle birlikte değerlendirildiğinde, uygun saklama koşullarında kâğıttan tam anlamıyla buharlaşıp uzaklaşması 1-2 yılı bulmaktadır (20,21).

Eşitliğe uygun olarak elde edilen eğride (Şekil 2.4), çözücülerin kuruma süreci iki evreye ayrılmaktadır. İlk evrede çözücünün kâğıt yüzeye uygulandığı andaki miktarı fazla olduğundan buharlaşma çok hızlı olacaktır. Bu yüzden bu evreye hızlı kuruma evresi adı verilmiştir. İkinci evrede ise; çözücünün yüzeydeki miktarı azaldığı, selüloz matriks içerisinde hapsedilerek yüzeye çıkması zorlaştığı ve böylece buharlaşma hızı yavaşladığı için bu evreye yavaş kuruma evresi denmektedir (21).



Şekil 2.4. Yaşlanma Eğrisi.

2.6.3. Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi

Mürekkebin kâğıda uygulanması ile reçinelerin sertleşmesi ve polimerizasyonu sonucu mürekkep katılaşmaya başlamaktadır. Reçinelerin katılaşması veya sertleşmesi, polimerizasyon, moleküller arası mesafelerin azalması, çapraz bağlar vb. içeren karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Reçineler sertleştikçe çözünürlükleri azalır. Reçineler boya ve uçucu bileşenleri yapılarında hapsederek kâğıt yüzeyinden ekstraksiyonlarına engel olmaktadır. Reçinelerin kâğıt yüzeyinde polimerleşip sertleşmesi 8 ay ile 2 yıl arasında bir zaman almaktadır. Reçinelerin sertleşmesinden kaynaklanan mürekkep çeşitlenebilirliğindeki değişimler, asitlerdeki çözünme oranları ölçülerek gözlenmiş olup bu konuda yapılan çalışmalar giderek hız kazanmıştır (1,18).

2.7. Mürekkep Yapı ve Yaş Tayini ile İlgili Günümüze Kadar Yapılan Çalışmalar

Adli belge inceleme uzmanları sahtecilik olaylarını aydınlatmak için temel olarak kâğıt ve mürekkebi gelişmiş metotlarla incelemektedirler. Bu metotlar yaklaşım olarak Brunelle tarafından ikiye ayırmıştır.

Geleneksel olarak nitelendirilen bu metotların başında, belgeye zarar vermeden incelenmesine imkân tanıyan, mürekkebi değişik dalga boyları ve infrared spektroskopisi altında inceleyen optik yöntemler gelmektedir. Optik yöntemlerle sadece farklı formülasyona sahip mürekkepler ayırt edilebilirken aynı bileşenlere sahip üretim reçeteleri farklı mürekkepler ayırt edilememektedir. Bu nedenle 1950'lere kadar adli belge inceleme uzmanlarının belgeye zarar vermek istememeleri ve bazı istisnalar hariç kâğıt ve mürekkep ile ilgili yeterli bilimsel donanımına sahip olunmaması nedeni ile yavaş bir şekilde gelişen ancak ellilerden sonra ivmelenen ve belgeye çok az zarar veren kromatografik metotlar geliştirilmiştir.

1950 yılına kadar yapılan çalışmalara bakılırsa, mürekkep yapı ve yaş tayini ile ilgili ilk çalışma Mitchell ve Thomas tarafından 1904 yılında farklı mürekkep türleri ve mürekkep içeriklerinin incelenmesi üzerine yapılmış olup, çalışmalarını "Inks and Their Composition And Manufacture" adlı bir kitap olarak yayınlamışlardır (28).

1920 yılında ise yine Mitchell "Examination of the Age of ink in Writing" başlığı ile The Analyst dergisinde yaşla ilgili başka bir çalışmasını yayınlamıştır (29).

1930 yılında Mitchell ve arkadaşları dolma kalem mürekkebinin yapısındaki klorür ve sülfat iyonlarının göçünü baz alarak bağl yaş analizi hesaplamışlardır. 1937 yılında Mitchell daha önce yayınladığı çalışmayı geliştirerek oluşturulma tarihi bilinen standartla sorgulanan mürekkebin mavi renginin kaybolmasını kıyaslamıştır. Çalışması sonucunda demir gallotanatlı taze mürekkebe oksalik asit uyguladığında mavi rengin yayıldığını ancak 3-4 yıllık belgelerde ise bu yayılmanın daha az ve yavaş olduğunu tespit etmiştir. Bu çalışmasıyla kâğıt belge üzerindeki dolma kalem mürekkebinin inceleyen ilk araştırmacı olmuştur (24,26).

1950'lere gelindiğinde ise adli belge inceleme uzmanları belge üzerindeki mürekkepleri incelenmeye başlamışlardır. 1950 yılında ise Linton Godawn ilk defa

mürekkep analizi için İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)'nin kullanılabileceğini dile getiren araştırmacı olmuştur.

1952 yılında Brown ve Kirk tükenmez kalem mürekkebinin boyar maddelerini elektroforez ile ayırmayı başarmışlardır. Yine 1952 yılında Somerford ve Souder mürekkeplerin mukayese edilebilmesi için kâğıt kromatografisi ile çalışarak, belgeye olabildiğince az zarar verip minimum numunelerle çalışılabileceğini göstermişlerdir. 1952'de tükenmez kalem kullanımının yaygınlaşmasıyla beraber konuyla ilgili araştırmalar hız kazanmıştır.

Demir-mazı mürekkebinin oksalik asit ile bir nokta testinde dağılımını incelemiş, çözünme süresinin ne kadar uzun olduğunu, mürekkebin çözünürlüğünün yaşla azalmasına bağlı olarak mürekkep miktarının çok olduğunu göz önünde bulundurarak, boş kâğıdın ağırlığını hatta kenar boşluklarını bile dikkate almıştır. Yaşlanma eğrilerini oluştururken geçen süre (ay) yerine erime süresini kullanmıştır. Bu nedenle, çözünmenin başlama zamanının mürekkebin yaşının bir fonksiyonu olduğunu belirtmiş, daha sonra tekniğinin uygulanmasını tükenmez kalem mürekkeplerine genişletmiş ve mürekkep vuruşunun bir noktasına bir damla seyreltilmiş hidroklorik asit ekleyerek mürekkebin renk değişikliğini ölçmüştür. Bizim çalışmamızda ise mürekkebin bileşenlerinden, uçucu özellikle olan fenoksietanolün çözünme hızı 0-12 aylık arşiv belgelerinde tespit edilmeye çalışılmıştır.

1959,1960 ve 1963 yıllarında Kikuchi, daha önce Mitchell tarafından geliştirilen tekniği temel alarak günümüzde kullanılan çözücü ekstraksiyon tekniklerinin temelini atmıştır. Çalışmasında mavi ve siyah mürekkep vuruşlarının bir noktasına bir damla seyreltilmiş hidroklorik asit ekleyerek mürekkebin renk değişikliğini ölçerek yaşlanma eğrilerini oluştururken, geçen süre (ay) yerine erime süresini kullanarak çözünmenin başlama zamanının mürekkebin yaşının bir fonksiyonu olduğunu belirtmiştir (30–32).

1960'lı yılların başında Werner Hoffman Zürih Kanton Polis Laboratuvarı'nda bulunan standart mürekkep referans koleksiyonunu tükenmez kalemlerin üretim tarihlerini belirlemek için kullandı. Werner Hoffman çalışmasında, sorgulanan mürekkebi üretim tarihi bilinen mürekkeple kıyaslaraken Kâğıt Kromatografisi, İnce Tabaka Kromatografisi, Spektrofotometri ve belgeye zarar vermeyen testleri kullanmıştır (26).

1961 yılında Crown ve arkadaşları tükenmez kalemelerde boyar maddelerin farklılıklarını ortaya koyan kimyasal spot testini sunmuşlardır. 1963 yılında ise Witte kâğıt üzerine uygulanmış mürekkebin analizi için direkt belgeden örnek alma teknikleri geliştirmiştir. Brunelle 1968’de Witte’nin çalışmalarını temel alarak belgeye fazlaca zarar vermediği için önemli olan bir örnekleme tekniği geliştirmiştir. 1965 yılında Nakamura ve Shimoda tükenmez kalem mürekkeplerini TLC’de analizleyerek metil viyole ailesini ayırmayı başarmışlardır (26).

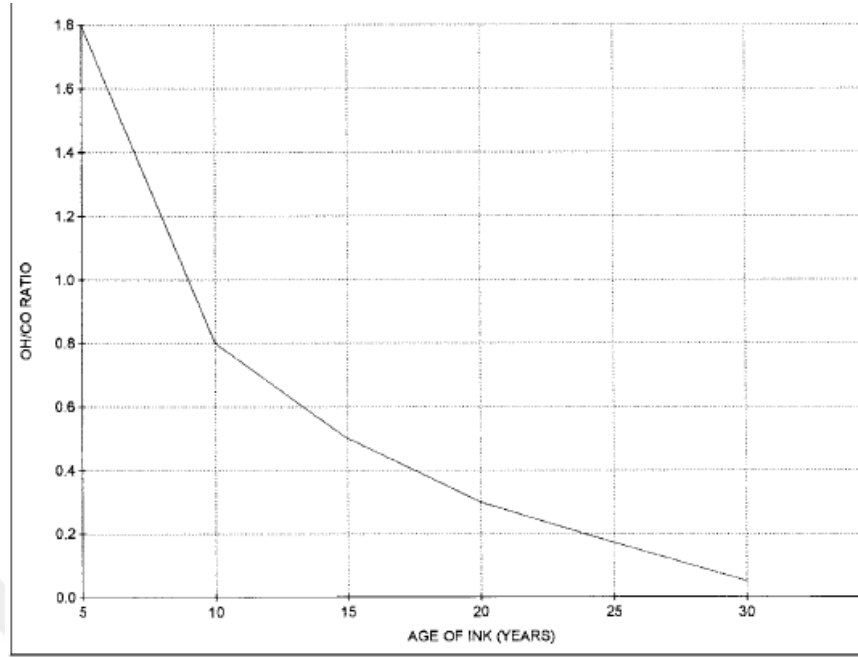
1966 yılında ise Tholl, mürekkep analizlerinde TLC’nin mikrogram düzeyindeki miktarlarda bile etkin bir ayırma yapabildiğini tespit etmiştir (26).

1975 yılında Brunelle ve Cantu, ABD’de Alkol, Tütün ve Ateşli Silahlar Bürosu’nda mürekkep etiketleme programını geliştirerek, mürekkebin üretim yılını tespit ederek şüpheli belgedeki yazıların zamanı hakkında fikir yürütebilmeyi amaçlamışlardır. Bu çalışma statik yaklaşımın temellerini oluşturmuştur (18).

1976 yılında Crown ve ark., farklı markalara ait 720 adet mürekkebi ekstraksiyon aşamasında iki farklı çözücü kullanarak TLC sistemi ile etkin ve başarılı bir şekilde incelemişlerdir (33).

1982 yılında Stewart, mürekkebin yapısındaki çözücülerle ilgili öncü bir çalışma ortaya koymuştur. Çalışmasında mürekkebin kâğıda tatbikinden sonra mürekkep uçucu bileşiklerinin oranının zamanla azaldığını Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Detektörü (GC-FID) kullanarak tespit etmiştir (34).

1985 yılında Humeck, tükenmez kalem mürekkeplerinin zaman içindeki davranışını incelemek ve hidroksil (-OH), karbonil (-CO) ve hidrokarbon (-CH) bandının azalmasını ölçmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisini (FTIR) kullanmıştır. Çalışmasında 22 yıllık bir belge ve o belgeden alınan örnekleri kullanarak. Yıllar içinde mürekkebin yaşına karşı OH/CO absorpsiyon oranını çizen bir yaşlanma eğrisi oluşturmuştur (Şekil 2.5). Oransal değişimin ilk yıllarda daha hızlı azaldığını ve daha sonra azalmasının yavaşladığını tespit etmiştir (18).



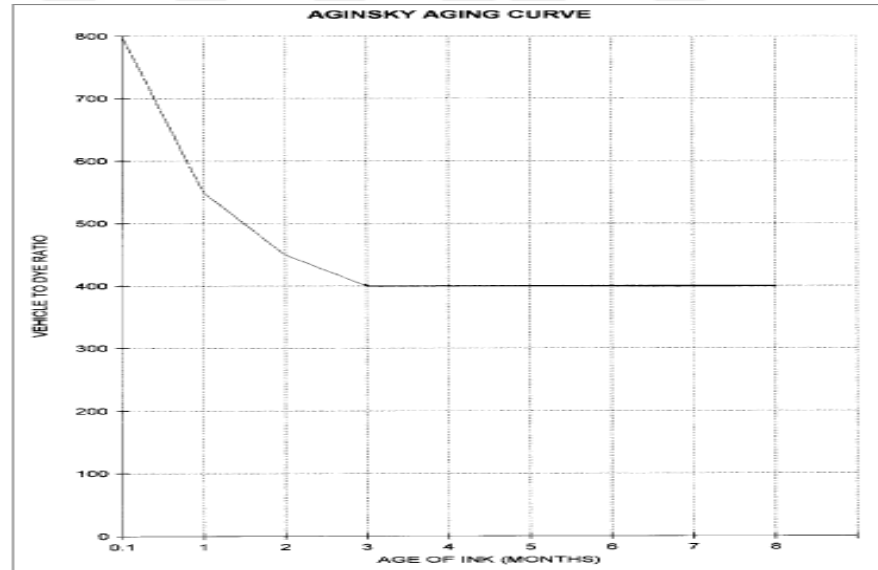
Şekil 2.5. Humecki'nin yaş eğrisi-Humeck (35)'ndan alınmıştır.

1988 yılında Cantu, mürekkebin tarihlendirmesinde; mürekkebin kendisiyle karşılaştırılması ve mürekkebin yapay yaşlandırılması fikirlerini ortaya atarak mürekkep yaş tayini alanında nitel bir adım atmıştır. Yapay yaşlandırma yöntemiyle normal yaşlandırmadaki değişimlerin de öngörülebileceğini savunmuştur. Mürekkebin 100 derecede 4 dakika ısıtılmasının, bu mürekkebin 20 santigrad derecede ($^{\circ}\text{C}$) 3 aylık doğal yaşlanmaya eşdeğer olacağını söylemiştir. Çalışmasında mürekkebin 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 dakika ısıtılmasının normal koşullarda 20 $^{\circ}\text{C}$ 'de 3 ay kalmasına denk geldiğini tespit etmiştir (18).

1990'da Isaacs ve Clayton, birkaç ay boyunca aynı kalemler tarafından oluşturulan tükenmez kalem mürekkep vuruşlarını, kâğıttan mürekkebi polar çözücülerle çıkararak göreceli yaşlanmasını Diode Array Ultraviyole Görünür Alan Spektrometresiyle (UV-Vis) değerlendirerek ekstraksiyon eğrileri çizmişlerdir. 4 aylık bir süre boyunca iki ile üç günlük aralıklarla kâğıda düzenli olarak mürekkep uygulanmasıyla oluşturulan arşivi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı ile analiz etmişlerdir. Taze mürekkep izlerinin, eski mürekkep izlerine nazaran tamamıyla ekstrakte edilebilir olduğunu, ancak güvenilir yaşlanma bulguları hakkında tatmin edici sonuçlar elde edemediklerini belirtmişlerdir (18).

Aynı yıllarda Aginsky, kendi yaşlarına göre azalan mürekkeplerin “uçucu bileşikleri/boyaları” kütle oranını belirlemek için Gaz Kromatografisi (GC) ve spektrofotometrik yöntemlerin bir kombinasyonunu kullanmıştır. Mürekkep kâğıt üzerinde yaşlandıkça mürekkeplerin azalan uçucu bileşiklerini gaz kromatografisi kullanılarak tespit etmeye çalışmıştır. Kâğıt üzerinde biriken mürekkepten elde edilebilen tüm uçucu bileşenlerin ve tüm boyaların miktarının ölçülmesine ve ilgili tüm oranların (uçucu/uçucu, uçucu/boya) belirlenmesine çalışmıştır. Mürekkebin yaşına bağlı uçucu ve boya bileşenlerinin oranlamasının birer değişken olabileceğini ve bu değişkenin zaman bağımlı olabileceğini bulmuştur (36).

1993 yılında, Aginsky mürekkeplerdeki reçinelerin ve diğer uçucu olmayan, renksiz bileşiklerin yaşlarındaki değişiklikleri belirlemek için ince tabaka kromatografisi yöntemini özetlemiştir. Bu değişiklikler ince tabaka kromatogram sonuçlarının UV ışık altında gözlenmesi ve dansitometre tarayıcısı ile değerlendirilmesini kapsamaktaydı (Şekil 2.6) (36).



Şekil 2.6. Aginsky'nin yaş eğrisi-Aginsky (36)'den alınmıştır.

1994 yılında Aginsky, tükenmez mürekkep yaşı tayini için farklı bir prosedür geliştirmiştir. Bu yaklaşım, bir mürekkebin uçucu bileşenlerinin hızlandırılmış yaşlanma tekniği ile GC de tespit edilmesine dayanmaktadır. Bu prosedür, aynı mürekkep formülasyonuna sahip fenoksietanol veya fenoksietoksietanol gibi bileşenleri içeren farklı zamanlarda uygulanmış iki tükenmez kalemin kıyaslamasında

kullanılmıştır. Bu yöntemin katkıda bulunduğu en büyük avantaj, referans örnek gerektirmemesi ve mürekkebin kendisiyle karşılaştırılmasıdır (37).

1995 yılında Brunelle, aynı mürekkepten iki örnek alarak örneklerden birini oda koşullarında diğerini ise ısıtarak yapay yaşlandırmıştır. Numuneleri ince tabaka kromatografisi ile analiz etmiş ve elde edilen verileri karşılaştırmıştır (38).

1997'de Aginsky, mürekkep içeriğindeki boyaları analiz eden Brunelle yöntemi ile mürekkep içeriğindeki uçucu komponentleri değerlendiren kendi geliştirdiği yöntemi karşılaştırmıştır. Bunun için, bazıları taze, bazıları eski, mavi ve siyah mürekkepli yedi farklı tükenmez kalem kullanılmıştır. Bu çalışmada Aginsky boya çalışmalarının, esas olarak üç hata kaynağı nedeniyle uçucu bileşiklerin çalışmaları kadar tatmin edici olmadığı sonucuna varmıştır (39).

2000 yılında Brazeau ve Gaudreau, tükenmez kalem mürekkeplerin uçucu bileşiklerinin, GC-MS'den önce Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (SPME) tekniğini uygulayarak, kâğıt üzerinde doğrudan, belgeye zarar veren çözücülerle ekstraksiyon oluşturulması gereken yöntemlerden farklı olarak analizle ölçülebildiğini göstermişlerdir. Bu yöntemle mürekkebin belge üzerinde yaşlandıkça uçucu bileşenlerinin tespit edilebildiğini belirtmişlerdir (40).

2004 yılında Locicero ve ark., mürekkebi kâğıt üzerinden çözücü yardımıyla ekstre ederek GC-MS cihazı ile analiz etmişlerdir. Numunedeki çözücü içeriğini belirleyerek, zaman içinde stabil olduğu gözlenen tanımlanmamış bir mürekkep bileşiği miktarıyla ilişkilendirmişlerdir. Ancak, çözücü içeriğindeki azalma niceleme hatasından daha küçük olduğu için bu yaklaşım kullanılarak mürekkep yaş tayini yapmanın imkânsız olduğu sonucuna varmışlardır (41).

2005 ve 2006 yıllarında Kirsch ve ark., mürekkep içeriğinde bulunan reçinelerin miktarını ve türünü Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon-Kütle Spektrometresi (MALDI-MS) ve Elektrosprey İyonizasyon-Kütle Spektrometresi (ESI-MS) sistemleri ile inceleyerek, mürekkep üretim tarihlerinin ve ayrıca mürekkep yaşlanma ürünlerinin tespit edilebildiği bir metot geliştirmişlerdir. (18,42).

2007 yılında Weyermann ve ark., tükenmez kalem mürekkebinin kâğıt üzerindeki kuruma mekanizmasını, mürekkep içeriğindeki çözücünün zaman içinde nasıl kaybolduğunu mürekkebin buharlaşma ve difüzyonunu da göz önünde

bulundurarak ölçmek suretiyle nicel olarak karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında laboratuvar saklama koşullarında, taze mürekkep (kâğıt üzerinde <2 hafta) ve daha eski mürekkepler arasında ayırım yapabilmenin mümkün olduğunu, fenoksietanolün iyi muhafaza edilmiş kâğıtlarda bir kâğıttan diğerine geçerek diffüze olabileceğini, bu nedenle daha fazla parametre üzerinde çalışılması gerektiğini, uzun erimli belgelerde incelenen numunelerin %90'dan fazlasında fenoksietanolü tespit edebildiklerini, mürekkep yaşının belgenin saklama koşulları ile birlikte kâğıt çeşidine de bağlı olduğunu, kesin yaş tayininin mümkün olmadığını ancak yaş aralığı tespit edilebileceğini belirtmişlerdir (43).

2010 yılında Magdalena Ezcurra ve ark. farklı modern yazı araçlarından mürekkeplerin adli tarihlendirilmesi alanında önerilen farklı analitik yöntemleri gözden geçirdiklerini, bildirilen çalışmaları inceleyerek yazı aracına göre sınıflandırdıklarını ve mürekkep bileşeninin yaşlanma ile ilgili olarak analiz edildiğini, kronolojik olarak yapılan çalışmaları ve son on yılda mürekkep yaşı tayini alanında yaşanan ilerlemeleri gösterdiklerini belirtmişlerdir (18).

2011 yılında Weyermann ve ark. son yıllarda GC-MS kullanılarak çözücü analizine dayanan birkaç mürekkep yaş tayini yöntemi önerildiğini, bu yöntemlerin kâğıt üzerindeki tükenmez kalem mürekkeplerine ait çözücülerin kuruması prensibine dayandığı ve çalışmaların umut verici olduğunu, ancak son birkaç yılda, sorgulanan doküman inceleyicileri arasında önerilen tekniklerin şeffaflığı ve tekrarlanabilirliği ile ilgili çeşitli sorunlar ortaya çıktığını, metodolojinin vaka çalışmalarında doğru ve etik uygulaması için dikkatle incelenmesi gerektiğini, mürekkep yaş tayini konusunun yaşlanma süreçleri, tarihlendirme yöntemleri, doğrulama prosedürleri ve veri yorumlama açısından dört ana başlıkta ele alındığını, mürekkep yaş tayini alanının geniş bir resmini sunarak, potansiyel eksiklikler hakkında uyardıklarını ve mahkemede hatalı kanaat bildirmekten kaçınmak için bazı çözümler önerdiklerini belirtmişlerdir (25).

2012 yılında Antonio A. Cantu, kâğıda aktarılan mürekkebin kuruma işlemi için farklı ve oldukça basit bir modele dayanan bir denklem geliştirdiğini, bu modelin bir çözeltinin açılmış bir dikey kapta buharlaşmasını göz önünde bulundurduğunu ve içinde çözünmüş bir uçucu olmayan çözünürlüğe sahip uçucunun, higroskopik olmayan bir çözücünden oluştuğunu belirtmiştir. Bu konuda üç varsayım

yapılabileceğini: (a) buharlaşma hızının, çözeltinin buhar basıncı ve çözeltinin maruz kalan yüzey alanı ile orantılı olduğunu, (b) bu çözeltinin buhar basıncının, çözücü buhar basıncı ile orantılı olduğu ve orantı sabitinin çözücü mol fraksiyonu olduğu (Raoult yasası) ve (c) çözücünün küçük bir kısmının buharlaşma sona erdikten sonra çözünen madde içinde hapsolmuş olarak kaldığını, çözüldüğünde, örtülü bir fonksiyon olarak çözücü ağırlığını $W(t)$ veren bir diferansiyel denklem olduğunu, buradan doğal olarak ortaya çıkan sonucun, $W(t)$ fonksiyonunun maksimum hızlanma noktasına sahip olduğunu ifade etmiştir. Bu noktadan önce kuruma işlemini hızlı ve bu noktadan sonra kuruma işleminin yavaş olduğunu, biri hızlı kuruma bölgesini ve ikincisi müteakip yavaş kuruma bölgesini tarif eden iki üstel fonksiyonun toplamının $W(t)$ 'ye bir yaklaşım olarak alınabileceğini, bir katkı sabitinin dahil edilmesinden sonra, bu yaklaşımın Locicero ve ark. tarafından belirtilen uygulamaya benzediği ancak aynıysa olmadığını, bununla birlikte, daha sonra Locicero ve ark. (41) tarafından Bic ve Staedtler mavi tükenmez kalem mürekkebinin kurutulması denkliklerinin gösterildiğini belirtmiştir (21).

2015 yılında Matías Calcerrada ve Carmen García-Ruiz, 2000-2014 yılları arasında adli belge analizi ile ilgili birçok yayın yapıldığını ve adli vakaların üstesinden gelmek için yeni teknikler ve metodolojiler kullanıldığını ifade etmişlerdir. Çalışmalarında; yaş tayini çalışmaları, kalem ve yazıcılardan mürekkep analizi, kâğıt analizi, sorgulanan belgelerle ilgili diğer örneklerin analizi ve kesişen çizgiler üzerindeki çalışmalar da dahil olmak üzere bu konuya odaklanan çalışmaların kapsamlı bir koleksiyonunu incelediklerini, çok çeşitli analitik tekniklerle birlikte en ilgili analitik çalışmaları vurguladıklarını, ayırma ve spektrometrik teknikleri eleştirel olarak tartışıp karşılaştırdıklarını, her birinin avantajları ve dezavantajlarını vurguladıklarını belirtmişlerdir (17).

2015 yılında Agne's Koenig ve ark., on yıldan uzun bir süredir bilim adamlarının, zamanla fenoksietanol kaybını izleyerek mürekkep yaş tayini yeteneğine sahip yöntemler geliştirmeye çalıştıklarını, literatürde birçok yöntem önerilmiş olsa da pratik vakaları çözmek için çok azının kullanıldığını ve bunların hala akademik camia içinde endişeyle karşılandığını ifade etmişlerdir. Aslında, mürekkep kuruma eyleminin karmaşıklığı nedeniyle, mürekkep yaşlanma sürecini tekrarlanabilir bir şekilde yeniden kurgulamak için güvenilir bir yaşlanma parametresi bulmanın özellikle zor

olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca, farklı faktörlerin sonuçları zaman içinde nasıl etkilendiğini değerlendirmek için sistematik deneyler gerektiğini, bu nedenle, bu çalışmanın, dört farklı yaşlanma parametresinin mürekkep yaşlanmasını zaman içinde güvenilir bir şekilde takip etme kapasitesini değerlendirmeyi amaçladığını belirtmişlerdir. Bu dört yöntemin; (1) bir mürekkep hattındaki çözücü FE miktarı, (2) mürekkep formülasyonunda bulunan kararlı uçucu bileşikler kullanılarak FE sonuçlarını normalleştiren Bağlı Tepe Alanı (RPA), (3) doğal ve yapay olarak yaşlandırılmış örneklerin analizleri ile elde edilen FE sonuçlarından hesaplanan çözücü kaybı oranı (%R), (4) RPA sonuçlarından hesaplanan değiştirilmiş bir çözücü kaybı oranı versiyonu (%R) olduğunu, ayrıca analitik yöntemin güvenilir ölçümlerinin sınırlarının belirlenmesinden sonra, farklı yaşlanma parametrelerinin tekrarlanabilirliği ve ayrıca mürekkep bileşimi, yazma basıncı ve saklama koşullarının sonuçlar üzerindeki etkisinin değerlendirildiğini ortaya koymuşlardır. Şaşırtıcı bir şekilde, sonuçların en yüksek standart sapmayı gösterdiğinden % R'nin en güvenilir parametre olmadığını gösterdiğini, sonuçların mürekkep tarihleme perspektifinde tartışılması, RPA değerleri gibi önerilen diğer parametrelerin zaman içinde mürekkep yaşlanmasını takip etmek için daha uygun olabileceğini düşündürdüğünü belirtmişlerdir (44).

2015 yılında San Roman ve ark., multiple Katı Fazlı Mikro Ekstraksiyon yöntemi (SPME) ve GC-MS analizi ile iki adet mavi ve iki adet tükenmez kalem mürekkebi üzerinde çalışarak, tükenmez kalem mürekkeplerinin uçucu bileşenlerinin HS-SPME tekniği ile kolayca izlenebileceğini göstermişlerdir (45).

2016 yılında Vitalijs Freidenfelds ve Certova J. and Mekss P., dört farklı tükenmez kalem mürekkebi üzerinde HPLC, SPME, GC-MS yöntemlerini kullanarak bir çalışma gerçekleştirdiklerini, farklı tükenmez kalem üreticilerine ait iki adet mavi ve iki adet mor mürekkebin araştırma için seçildiğini belirtmişlerdir. Kâğıt üzerinde doğal olarak yaşlandırılmış mürekkep örneklerinin çeşitli koşullar altında saklandığı ve karşılaştırmalı örneklerin ışık, sıcaklık ve ozonun agresif etkisine maruz bırakıldığını, yapay ve doğal olarak yaşlanmış örneklerin incelenmesi sırasında, mürekkebin kimyasal bileşimindeki farklılıkların tespit edildiğini, mavi ve mor tükenmez kalem mürekkepleriyle yapılan kayıtlarda ve imzalarda olası hızlandırılmış yaşlanma belirtilerinin tespit edildiğini belirtmişlerdir (46).

Cantu'nun 2017 yılında yayınladığı makalede; yazılı belgelerdeki fenoksietanolü GC-MS sistemleri ile analiz etmiş, düşüş beklenen durumlarda düşüş olmadığını, şaşırtıcı bir şekilde yükselme ya da farklı zamanlarda oluşturulmuş belgelerde aynı değerlerde fenoksietanol tespit ettiğini bildirmiştir. Cantu aynı kalem kullanılarak ve aynı özellikteki kâğıttaki farklı yaştaki mürekkeplerdeki fenoksietanol miktarlarındaki beklenmeyen bu davranışa neden olabilecek durumları; bazı ekstraksiyonların tam olmamasına, bası farkına, kâğıdın yeterince homojen olmaması durumuna, mürekkep çözücülerin kâğıda geçme durumuna, yazılı belgelerin depolama ve çevre koşullarına bağlı olabileceğini bildirmiştir (47).

2018 yılında Oscar Díaz-Santana ve ark., bir mürekkebin bir belgeye bırakıldığı yaklaşık tarihi belirlemenin, giderek daha acil bir yargı gereksinimi olduğunu, bunun için mürekkeplerin tarihlendirilmesine izin veren standart analitik yöntemlerin gerekli olduğunu ifade etmişlerdir. Mevcut yöntemlerin farklı mürekkep türleri için bir karşılaştırma ve doğrulama gerektirdiğini, bu doğrulama ve karşılaştırmanın, kontrollü depolama koşullarında muhafaza edilmiş bilinen yaştaki gerçek numuneler kullanılarak yapılması gerektiğini, çalışmalarında adli laboratuvarlarda kullanılan mevcut temel tarihleme yöntemlerini sunacaklarını, yöntemlerinin 0 ila 2 yıllık bir sürede biriken, kontrollü koşullarda saklanan Inoxcrom®, Montblanc® ve Sigma® markalarına ait altı farklı mavi ve siyah mürekkeplere uygulanacağını, mürekkeplerin her ay analiz edileceğini, bu yöntemlerin sırasıyla GC-MS ve Diyot Dizi Algılaması ile Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC-DAD) kullanılarak çözücü ve boyaların belirlenmesine dayandığını bildirmişlerdir. Tarihleme yöntemlerinin, tek bir parametre veya çoklu parametreler kullanılarak basit veya birleştirilebilir olduğunu, bu da numunenin miktarından bağımsız olarak konsantrasyon oranlarının belirlenmesini sağladığını, hem çözücüleri hem de boyaları belirleyen kombine yöntemlerin, mürekkep bırakıldıktan sonra daha uzun süreler boyunca en tekrarlanabilir sonuçları sunan yöntemler olduğunu belirtmişlerdir (48).

2019 yılında Carina M. B. de Carvalho ve ark., Brezilya'da en yaygın markaların 15 mavi ve 15 siyah tükenmez kalemli ile, beyaz ve geri dönüştürülmüş kâğıt üzerine yazılmış, 4, 18, 27 ve 36 aylık belgelerde, 2-FE miktarını belirlemek için GC-MS ile çalışma yaptıklarını, bulgularda tükenmez kalemli benzer yaşlanma

davranışına sahip olmasına rağmen kalemlerin başlangıçtaki 2-FE'nin miktarlarının Avrupa'dan daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ışık ve ısı ile yaşlanmanın hızlandığını, bazı mürekkeplerin 18, 27 ve 36. aylarda yaşlanmayı bıraktığını, elde edilen sonuçların tropik havalarda kalem mürekkep çizgilerinin yaşlanma davranışının aydınlatılması için umut verici olduğunu belirtmişlerdir (49,50).

2019 yılında M.M.B. EL-Sabbah ve ark., Mısır'da yaygın olarak kullanılanlar sekiz tükenmez kalem seçerek, GC-MS ile zamana bağlı çözücü 2-FE'nin konsantrasyonu ölçülerek kinetik olarak incelendiğini, mürekkep yaşlanma eğrilerinin çizildiğini, çözücü uçuculuk oranı kullanılarak tükenmez kalem mürekkeplerinin kronolojik yaşını belirlemenin etkili bir yöntem olduğunu belirlediklerini, geliştirilen yöntemin bankaya ibraz edilen iki resmi belge üzerinde denendiği, yöntemin geçerli ve güvenilir olduğunu bulduklarını, mürekkep yaşının tahmini için uygulanabilecek basit bir denklemin önerdiklerini belirtmişlerdir (4).

2019 yılında Roberta Petry Gorziza ve ark., son on yılda tükenmez mürekkep karakterizasyonu ve tarihlendirmesi ile ilgili çalışmaların kapsamlı bir sistematik incelemesini sunmayı amaçladıklarını, statik yaklaşıma uygulanabilirlik gösteren mavi ve siyah tükenmez kalemleri karakterize edebilen ve ayırt edebilen çeşitli yıkıcı ve tahribatsız yöntemler olduğunu, dinamik tarihleme yöntemleri ile ilgili olarak, çoğu çalışmada GC-MS kullanarak zamanla 2-FE çözücüsünün kaybını ölçüldüğünü veya farklı yöntemlerle boya bozunmasının incelendiğini, mürekkep tarihleme yaklaşımlarının nispeten iyi bir doğruluk sunsa da, belgelerin saklama koşulları, farklı kalem markaları ve yazıyı yazan el, kalem kartuşundan ilk çıkan mürekkep miktarı ve kâğıt türü gibi değişkenlerin etkisiyle ilgili daha fazla araştırma yapılması gerektiğini belirtmişlerdir (23).

2019 yılında Jan Andrasko & Ludmila Lagesson-Andrasko, yaptıkları çalışmada adli inceleme amaçlı mürekkep yaşı tayini için yararlı ölçümlerin elde edilebildiği basitleştirilmiş bir prosedür sunduklarını bildirmişlerdir. GC-MS ile bir termal mikrodessorpsiyon cihazı kullandıklarını, fenoksietanolün kâğıt üzerindeki mürekkep yazılarından salınmasını, tek bir analiz ile bir çok sıcaklıkta incelediklerini, ayrı bir termal desorpsiyon ünitesinin gerekli olmadığını, dört ve iki sıcaklıkta açığa çıkan fenoksietanol miktarını ölçen iki yöntem önerdiklerini, ısının eski ve yeni mürekkep örnekleri üzerindeki etkisini, örnekleri 30 dakika boyunca 70°C'ye kadar

ısıtarak araştırdıklarını, aralarında iki aylık zaman dilimi olan aynı mürekkebe ait eski ve yeni yazı örneklerinin analizi ile numuneler arasında nasıl ayırım yapılacağını gösterebildiklerini belirtmişlerdir (51).

2020 yılında Yunchang Ni ve ark., Çin'de genellikle sözleşmeler, kredi makbuzları, vasiyetname ve kâğıt testleri gibi resmi yazı ve imzalar için karbon bazlı siyah jel kalemelerin sık kullanıldığını, adli belge inceleyicileri için karbon bazlı siyah jel mürekkeplerin yaşını analiz etmenin önemli olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında GC-MS ve GC-FID kullanılarak, üç yeni karbon bazlı siyah jelden trietilen glikolün kaybına göre mürekkep tarihlendirme için yöntem önerdiklerini, mürekkep yaşlanma eğrileri oluşturduklarını, bu yaklaşımın 9 aydan daha erken veya 9 aydan daha geç şeklinde incelenen mürekkep örneklerini ayırt edebileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu sonucun aslında bir ay içinde yazılan ancak yıllar önce yazılan belgeymiş gibi iletilen bazı adli belgelerin tanımlanmasına yardımcı olabileceğini bildirmişlerdir (52).

2020 yılında Salkım İşlek ve ark., 1996 tarihli bir ajandanın sayfalarındaki şüpheli metinlerin 2 yıl içinde veya daha önce yazılıp yazılmadığını 2017 yılında mahkeme tarafından cevaplamalarının istendiğini, tüm şüpheli mürekkep numunelerinin bileşiminde bulunan fenoksietanol ve boyaların incelendiğini belirtmişlerdir. Sonuçta tükenmez kalemle yazılmış belgelerde boyaların ayrışma ve fenoksietanolün buharlaşma süreci incelendiğinde belgeye yazıların sonradan eklendiğinin tespit edilebildiğini bildirmişlerdir (53).

2.8. Mürekkep Yaş Tayininde Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Mürekkep yaş tayini analizinde kullanılan kimyasal yöntemler tahribatlı ve tahribatsız yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tahribatsız yöntemlerde belge bütünlüğü bozulmayacak şekilde belge yüzeyi analiz edilmektedir. Tahribatsız yöntemler içinde UV-Görünür Alan Spektrometresi, Kızıl Ötesi ve Raman Spektroskopisi, Direkt Gerçek Zamanlı Analiz (DART) gibi yöntemler bulunmaktadır. Tahribatlı yöntem uygulamaları ise örnek hazırlama aşaması gerektiren yöntemlerdir. Bunlar arasında; İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ve Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC), Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS), Matriks ile Desteklenmiş Lazer

Desorpsiyon/İyonizasyon-Uçuş Zamanlı/Kütle Spektrometrisi (MALDI-TOF/MS) ve Kapiler Elektroforez (CE) gibi yöntemler bulunmaktadır (23).

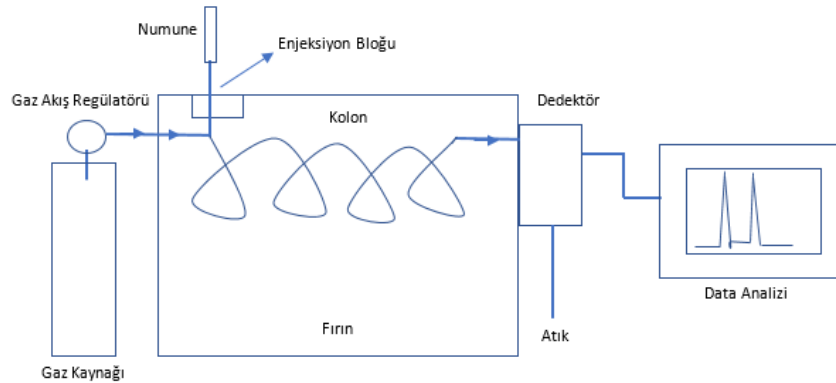
2.8.1. Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometrisi (GC-MS)

2.8.1.1. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi: Uçucu veya uçucu hale getirilebilen organik ve inorganik maddelerin analiz ve ayırımında kullanılan önemli bir tekniktir. Uçucu çözücüler içerisinde çözünebilen gaz, sıvı ve katıların analizinde kullanılmaktadır. 2'den 1000 daltona kadar olan molekül ağırlıklarını ayırt edebilmektedir. Bugün üretilen sabit fazların, dayanabileceği maksimum sıcaklık yaklaşık 500°C olduğundan, kaynama dereceleri bu sıcaklığa kadar olan bileşikler analiz edilebilmekte, diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz kromatografisinde analiz edilen maddeler ile hareketli faz arasında hiçbir etkileşme olmamaktadır (54).

Gaz kromatografisinde ayrılacak karışım, bir enjektör yardımıyla ısıtılmış durumda bulunan kolona verilmektedir. Karışım bu kısımda hemen buharlaşır ve taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girmektedir. Kolonda her bir bileşik, sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek, devamlı taşınmak suretiyle birbirlerinden ayrılarak, farklı zamanlarda kolonu terk etmektedir. Kolonun çıkışına konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilmektedir (55).

Gaz Kromatografisi cihazı (Şekil 2.7) temel olarak numune enjeksiyon bölgesi, kolon, fırın, ayırma kolonu, dedektör ve bilgisayar bölümlerinden oluşmaktadır (56).



Şekil 2.7. Gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri.

Taşıyıcı Gaz: Gaz Kromatografisinde, mobil faz olarak maddeyi sürüklemek amacıyla, ayrılması planlanan bileşikle ve sabit fazla reaksiyona girmeyen, gaz difüzyonunu en düşük düzeyde tutabilen, saf, kolay bulunabilen ve ucuz olan, kullanılan detektöre uygun olan helyum, azot ve argon gibi inert gazlar kullanılmaktadır. Bunlar arasında yanıcı olmaması ve çok sayıda dedektörle çalışılabilmesi nedeniyle helyum en sık tercih edilen gazdır (57).

Enjeksiyon Bölümü: Sıvı ya da gaz halindeki örnek manuel olarak veya oto örnekleyici ile yüksek sıcaklıkta tutulan bu bölümden sisteme verilir ve buradan taşıyıcı gaz akışı ile kolona geçmektedir (54)

Kolon: Ayırma işleminin gerçekleştiği kolon, kromatografik sistemlerin en önemli kısmıdır. Cam veya metal boru gibi sabit bir desteğin iç çeperine kaplanmış özel bir polimerden oluşmaktadır. Doğru kolon seçimi ayırma işleminin başarılı olmasında en büyük etmendir. Gaz kromatografisinde dolgu ve kapiller kolon olmak üzere iki tip kolon kullanılmaktadır.

Dedektör: Gaz kromatografisinde farklı dedektörler kullanılabilmektedir.

Başlıca dedektörler şunlardır:

- a) Termal İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Detector, TCD)
- b) Elektron Yakalama Dedektörü (Electron Capture Dedector, ECD)
- c) Alev İyonlaşma Dedektörü (Flame Ionization Detector, FID)
- d) Kütle Seçici Dedektör (Mass Selective Detector, MSD) (55)

Bizim çalışmamızda Kütle Seçici Dedektör (Mass selective detector) kullanılmıştır.

2.8.1.2. Kütle Seçici Dedektör (Spektrometresi) MSD

Kütle spektrometresi gibi özel olarak üretilen sistemler, gaz kromatograf ile (ve HPLC sistemleri ile) birlikte dedektör olarak kullanılmaktadır. Kütle dedektörü, gaz kromatografadan gelen örnekleri gaz halinde yüklü ve hareketli iyonlarına dönüştürerek, bunları kütle/yük oranlarına göre ayırmaktadır. Böylece elde edilen spektrum maddenin teşhis ve tayinini sağlamaktadır. Burada yüklü bir parçacığın kütlesi m , yükü de z 'dir. Bir maddeden m/z oranları birbirinden farklı birçok parçacık meydana gelebilmektedir. Cihaz, m/z değerleri aynı olan tanecik demetleri için birer pik çizmektedir.

İyonlar parçalanarak “parçalanma ürünlerini” oluşturmaktadırlar. Parçalanma ürünleri kütle seçici analizörden geçerken m/z oranlarına göre ayrılır, çoğaltılır ve sayılırlar. Bu şekilde ilgili maddeye ait kütle spektrumu oluşturulmaktadır. Basit bileşiklerin spektrumlarında bile, farklı yükseklikte çok sayıda pik görülebilmektedir. Piklerin sayısı; bileşiğin yapısına, iyonlaşma potansiyeline ve kullanılan cihazın yapısına bağlıdır.

Kütle spektrometrisinin önemli basamaklarından biri olan iyonlaştırma aşaması da elektron impakt iyonizasyonu ve kimyasal iyonizasyon olmak üzere en sık kullanılan iki yöntem vardır (54).

Bizim çalışmamızda kullandığımız iyonlaştırma tekniği ise elektron impakt iyonizasyonudur. Bu teknikte, moleküller yüksek enerjili elektronlar tarafından bombardıman edilmektedir. Çarpışma sonucunda molekülden bir elektron kopar ve oluşan iyon moleküler iyon adı verilmektedir. Moleküler iyon elektron bombardımanı altında daha da parçalanarak, parçalanma iyonları adı verilen, daha düşük kütle/yük oranına sahip iyonlara bölünmektedir. Elektron impakt iyonizasyon modunda oluşan bu iyonların çoğunluğu pozitif yüklüdür. Bu parçalanma ürünlerinden elde edilen kütle spektrumu, her madde için spesifiktir ve molekülün parmak izi olarak değerlendirilir. Negatif yüklü parçalanma ürünleri ise miktar olarak az sayıda ve küçük olduklarından molekül hakkında yeterince bilgi sağlayamazlar. Elde edilen kütle spektrumu, ticari amaçla hazırlanmış dijital kütle spektrumu kütüphaneleri ile karşılaştırılarak, parçalanma ürünlerinin değerlendirilmesi yolu ile molekülün yapısı belirlenebilmektedir. Elektron impakt iyonizasyon yöntemi, uçucu, ısıya dayanıklı ve düşük molekül ağırlıklı maddelerin kütle analizlerinde en sık kullanılan yöntemdir (54,55).

GC ve MS metodolojilerinin bir pakette birleştirilmesi, çok yönlü ve güçlü bir analitik yöntem sağlamaktadır. GC-MS tekniklerinin, numune analizi için kısa süre gereksinimi, numune bileşenlerinin tanımlanmasında daha fazla hassasiyet, klasik izolasyon adımlarının ortadan kaldırılması, sonuç olarak kirlilikler nedeniyle numune kontaminasyonu riskinin azalması, analiz prosedürlerinin standart hale getirildikten sonra otomasyon yoluyla rutin analizlerde tatbiki uygunluk ve bilgisayar yardımıyla bir iş istasyonu tarafından üretilen verilerin alınması ve işlenmesi için çok kısa bir süre gereksinimi gibi avantajları bulunmaktadır (56).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışması, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Adli Tıp Anabilim Dalı'nda ve Adli Tıp Anabilim Dalı bünyesinde hizmet veren Adli Toksikoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Çalışmamızda; 12 ay boyunca her ay, aynı özellikteki 80gr/m² A4 kâğıtlara, aynı kişi tarafından, farklı marka ve modellerde 10 adet mavi ve 10 adet siyah tükenmez, 5 adet mavi ve 5 adet siyah jel kalem ile çizgiler çizildi. Çizilen kâğıtlar oda sıcaklığına benzer şekilde olacak şekilde iklimlendirme kabiniinde %45-55 nem ve 20-23°C'de saklandı. Daha sonra belgede sahtecilik simülasyonu amacıyla 0. gün arşiv belgelerimiz, gün ışığını simüle eden 300 watt ampul ile 50 saat ışık, iklimlendirme kabiniinde 60°C de 10 saat ve ayrıca ütü ile 95°C'de 20 saniye olmak üzere ısı ile yapay yaşlandırıldı. Doğal ve yapay olarak yaşlandırdığımız arşiv numunelerimiz içerdikleri FE miktarının tayini için GC-MS cihazı ile analiz edildi.

Çalışmamız, Hacettepe Üniversite Senatosu Etik Komisyonu'nun 15 Ekim 2019 tarihinde yapmış olduğu toplantıda incelenmiş olup, 35853172-900 sayılı toplantı karar onayı ile etik açıdan uygun bulunmuştur.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Çalışma boyunca analitik saflıkta FE (Fluka©) ve metanol (Merck©) kullanılmıştır. Ayrıca örneklerin hazırlanması basamağında VWR international marka vorteks karıştırıcı (Şekil 3.1) ve kromatografik analiz basamağında ise GC-MS cihazı (Şekil 3.2) kullanılmıştır. GC-MS sistemi ile ilgili özellikler ve çalışma koşulları Tablo 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Vorteks Karıştırıcı.



Şekil 3.2. Çalışmamızda kullanılan GC-MS cihazı.

Tablo 3.1. GC-MS sistemi ile ilgili özellikler.

Bileşenler	Parametreler	Gereksinimler
GC-MS sistemi	Agilent Technologies	7890B GC System, 5977A MSD
Girişler	Isıtıcı	270°C
	Enjektör bloğu sıcaklığı	270°C
	Basınç	7,6522 psi
	Enjeksiyon modu ve hacmi	Bölünmesiz (splitless), 1 µL
	Septum arındırma akışı	3 ml/dakika
	Bölünme oranı	60 ml/dakika
Kolon	19091S-433UILTM	30m×250µm×0,25µm film kalınlığı
	Akış	1 ml/dakika
	Ortalama hız	36,445 cm/saniye
	Fırın sıcaklık programı	3 dakika 50°C 25°C/dakika 110°C 45°C/dakika 300°C 3 dakika 300°C
	Eşitleme süresi	0,5 dakika
	İyonlaşma modu	Elektron Çarpması
Dedektör	İyon kaynağı sıcaklığı	230°C
	Tarama modu ve kütle aralığı	Hedef İyon, 94-138 m/z
	İyonlaşma modu	Elektron Çarpması
	Transfer Hattı Sıcaklığı	250°C
	Taşıyıcı gas ve akış hızı	Helyum, 1 mL/dk

1 µL'lik enjeksiyon hacimli, enjektör bloğu ve iyon kaynağı sıcaklığı 270 °C olan, taşıyıcı gaz olarak helyum seçilen, 30 m uzunluk, 0,25 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı olan kolon kullanılarak, 94-138 m/z aralığındaki maddeleri tarayabilen, elektron çarpması iyonlaşma modunun kullanıldığı, Agilent 7890B GC ve 5977A MSD marka ve modeldeki GC- MS sistemi SIM modda çalışılmıştır. GC sıcaklık programı ise analizin ilk 3 dakikasında 50 °C, sonrasında devam eden her dakikada sıcaklık 45°C artarak 110 dereceden 300°C'ye ulaşan ve devamında 3 dakika 300°C'de kalan ve de toplam 12,6 dakika süren bir sıcaklık programı kullanılmıştır.

3.2. Kalem ve Kâğıt Numuneleri

Kalem numunelerinin uygulandığı kâğıt standard ofis A4 (80gr/m2) kâğıdıdır. Piyasadan farklı marka ve modellerden rastgele seçilmiş 10 adet mavi, 10 adet siyah renkli tükenmez ve 5 adet mavi ve 5 adet siyah renkli jel kalem temin edilmiştir. Bu kalemler;

Mavi Tükenmez Kalemler;

- Faber Castel 1425
- Faber Castell Speedx 10 Cushion
- Faber Castel Auto 1425
- Bic Bu2 1.0
- Bic Round Stick M
- Bic Cristal Medium Blue
- Bic Cristal fine blue
- Bic Cristal 1.6 mm
- Bic Atlantis
- Pensan Triball

Siyah Tükenmez Kalemler;

- Caretta Focus Liner 35
- Caretta Colour Liner 95-01
- ART BallPoint Pen M 1,0 mm
- Pensan Ofispen 1010
- Pensan Triball
- Bic Cristal 1.6 mm

Bic Round Stick M
 Bic Medium
 Bic Bu2 1.0
 Bic Cristal fine black

Mavi Jel Kalemler;

Pensan Gel Pen My Sign 1.0 mm
 Uni-ball fine DX WaterproofUM-151(07)
 M&G Expert Gel broad AGP13672
 Faber CAstel Super Tech Point 1420 1.0 mm
 My-Gel Dong-A No:38 Metal Clip 0.5 mm

Siyah Jel Kalemler;

Uni-ball Sign UM100(07) 0.7 H81
 Faber Castel Duro Jel 141899 (Fine 0.7 mm)
 Uni Click-Gel Mitsubishi Pencil 0.7 XSG-R7 UN
 Srikss Office FITT Jel Pen 0.7 mm
 Jetstream uni 1.0 SX-210 Black Mitsubishi Pencil

3.3. Arşiv oluşturma

Araştırma sürecince her ay düzenli olarak bası farkını ortadan kaldırmak için aynı zeminde aynı kişi tarafından aynı özellikteki 80gr/m² Ve-Ge marka A4 standart ofis kâğıtlarına, farklı marka ve modellerden seçilmiş 10 adet mavi tükenmez, 10 adet siyah tükenmez, 5 adet mavi jel ve 5 adet siyah jel kalemler ile, FE içeriklerinin kâğıt yüzeyindeki göçünden dolayı birbirlerine karışmaması amacı ile, aralarında 5'er cm mesafe bulunan çizgiler çizildi, çizilen kâğıtlar arasına FE'nin yüzeyel göçünü önlemek amacıyla 5'er adet boş A4 kâğıdı yerleştirilmek suretiyle üst üste konularak muhafaza edilmiştir. Benzer şekilde en üstteki arşiv belgelerimizin üstüne ve en alttaki arşiv belgelerimizin altına da 5'er adet A4 kâğıt yerleştirilmiştir.

Oluşturulan belgeler çevresel koşulların etkilerini ortadan kaldırmak için nemi %45-65, sıcaklığı 20-23°C olan 120 Litre hacimli "Microtest® MIT 120" iklimlendirme kabini (Şekil 3.3) içinde kontrollü şartlar altında doğal yaşlanmaya bırakıldı.



Şekil 3.3. Kâğıt belgelerin saklandığı iklimlendirme cihazı.

On iki aylık arşiv oluşturma çalışması sonrasında, en yaşlısı 12 aylık, en yenisi 0 günlük olan toplam 72 adet çizgiden örnekler alınarak ekstraksiyon aşamasından sonra FE miktar tayini için GC-MS cihazı ile analiz edildi. Konsantrasyon zaman grafiği oluşturuldu. Ayrıca oluşturulma tarihleri bilinen belgeler ısı ve ışık ile yapay şekilde yaşlandırmak suretiyle daha önce zamana bağlı değişim grafikleri oluşturulmuş belgelerle FE kayıp oranları açısından mukayese edilmiştir.

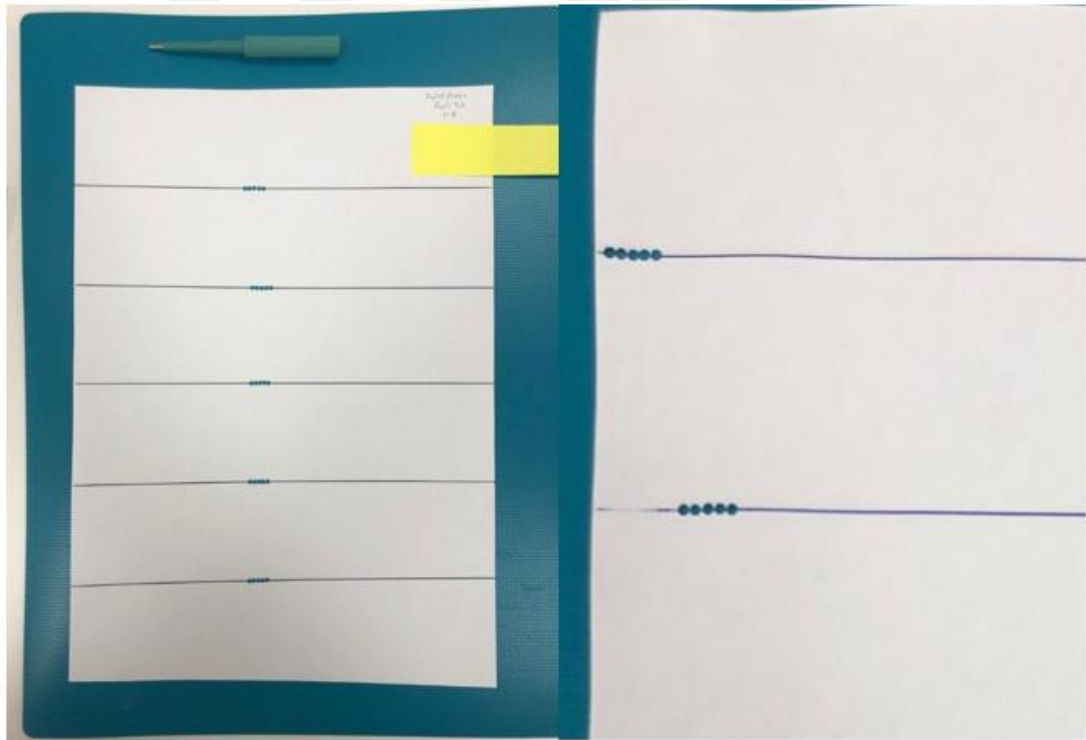
3.4. Kâğıt Belgelerin Fenoksietanol Analizi İçin Hazırlanması

Kâğıt belgelerdeki doğal yaşlandırılmış çizgilerin punch (Şekil 3.4) yardımı ile ilk 0-12 aylık belgelerden 2 mm biyopsi punch (Şekil 3.6) ile toplamda 1 cm olacak şekilde 2 mm çapında 5 adet (şekil 3.5) kesit alındı. Punch kullanılması ile kişiden kaynaklanabilecek numune alma hatalarının önüne geçilerek her seferinde standart numune alınmıştır.

Alınan kesit numuneler 2 ml'lik eppendorfa (şekil 3.7) konuldu. Ardından eppendorf içerisine 60 µl metanol ilave edilerek kâğıt yüzeyindeki mürekkebin çözülmesi sağlanmıştır. 2500 devir (rpm)'de 5dk vorteks ile karıştırılmış daha sonra 20 µl'lik kısım 2 ml'lik viyale (Şekil 48) alınmıştır. Numune cihaza verilerek, oto enjektör yardımıyla çekilen 1 µl'lik kısım GC-MS ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.4. Biyopsi Punch.



Şekil 3.5. Biyopsi Punch ile alınan 2 mm'lik kesitler.



Şekil 3.6. Eppendorf.

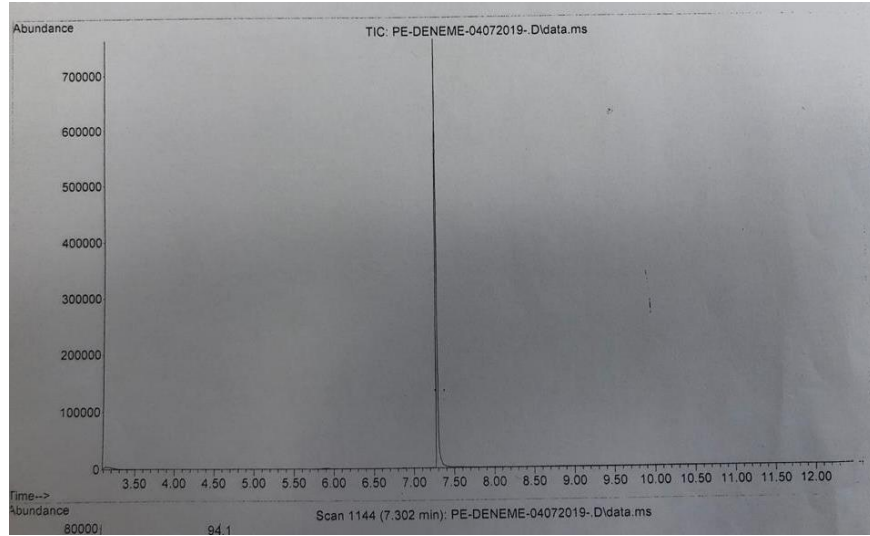


Şekil 3.7. Insert Vial.

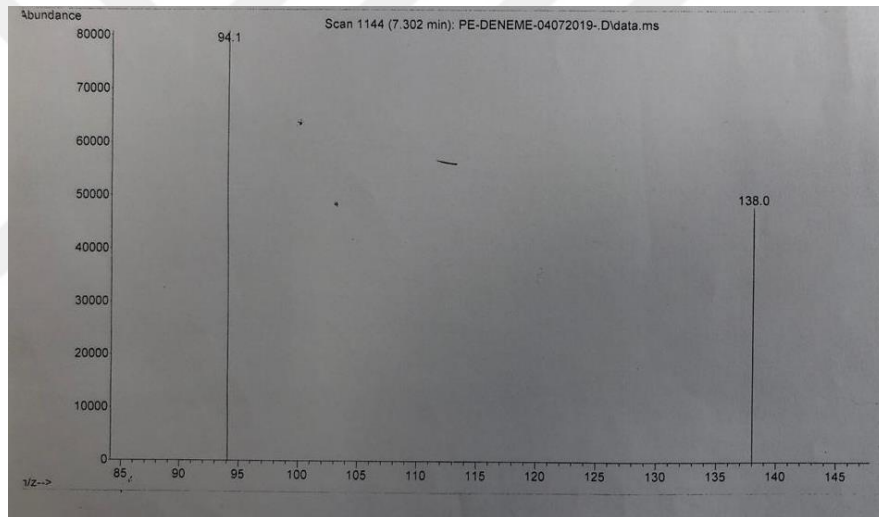
3.5. GC-MS’de Fenoksietanol Analizi

Özgünlük çalışması için FE analizlenerek seçilen yöntemin her bir analiti tayin edebilme yeteneği tespit edilmiştir. Seçilen SIM parametresi $m=138$ özgün olarak FE’den kaynaklanan bir iyon olduğu ve kâğıttan gelen herhangi bir diğer maddeden kaynaklanmadığı teyit edilmiştir.

Seçicilik çalışmasında standart FE’den hazırlanan çözelti, boş kâğıt ve mürekkep numunesi sisteme verildi. $M=138$ FE’nin alıkonma zamanında mürekkep ve matriksten kaynaklanan bir girişim olmadığı gözlenmiştir. (Şekil 3.8 ve 3.9)



Şekil 3.8. Fenoksietanol alıkonma zamanı kromatogram görüntüsü.

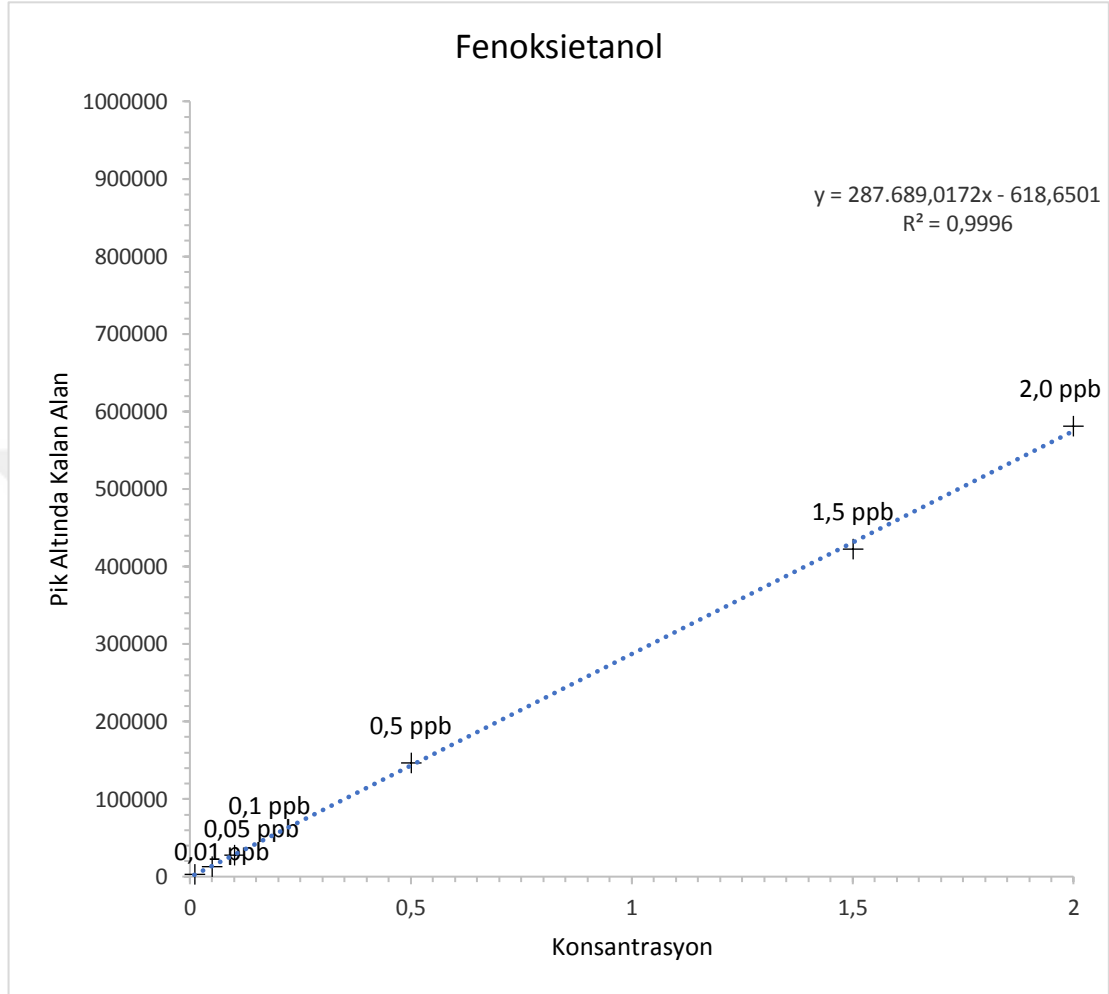


Şekil 3.9. Fenoksietanol moleköl ağırlığı kromatogram görüntüsü.

3.5.1. Fenoksietanol Analizi İçin GC-MS Cihazının Kalibrasyonu

1 ml standart FE'nin 100 ml'ye tamamlanmasıyla 11ng/μl derişime sahip ana stok çözelti elde edilerek, stok çözeltiden hazırlanan 0,01 ng/μl, 0,05 ng/μl, 0,1 ng/μl, 0,5 ng/μl, 1,5 ng/μl, 2 ng/μl konsantrasyonlardaki çözeltiler GC-MS ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından elde edilen FE'ye ait pik alanı değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek FE için kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Doğrusallık, kalibrasyon eğrileri yoluyla değerlendirilmiş ve

belirleme katsayısı (R^2) ile ifade edilmiştir. FE için oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Fenoksietanole ait kalibrasyon grafiği.

3.5.2. Yöntem Validasyonu

Optimizasyonun tamamlanıp altı noktalı kalibrasyon grafiğinin tamamlanmasının ardından alt tayin limiti ve alt tespit limitlerinin belirlenmesi için 0,01 ng/µl konsantrasyonundaki çözelti cihazda 10 defa okutulmuştur. Tekrarlanabilirlik için ardışık 5 gün boyunca günler içinde ve günler arasında 0,01 ng/µl ve 1,5 ng/µl olmak üzere 2 farklı konsantrasyonda 5 tekrarlı okumalar yapılarak FE analizleri yapılmıştır. Sonuçlar bağıl standart sapma (RSD) olarak hesaplanmıştır. %20 dahilinde olan değerler kabul edilebilir bir tekrarlanabilirlik olarak değerlendirilmiştir. Tekrar üretilebilirlik için birer hafta aralıkla iki farklı konsantrasyonda analizler tekrarlanmıştır. Yapılan tekrarlı analizler sonrasında elde

edilen değerler ile yöntemin doğruluk ve kesinliği test edilmiştir. En düşük kalibratöre yakın konsantrasyonlarda (0,01 ng/μl) hazırlanan kontrol örneğinin art arda (n=10) analiz edilmesi ile metodun LOD (Limit of Detection) örnekteki varlığı tespit edilebilen ancak kesin miktarının ölçülemeyişi analit konsantrasyonu ve LOQ (Limit of Quantification) miktarsal olarak tespit edilebilen en düşük analit konsantrasyonu değerleri hesaplanmıştır. [$LOD = 3 \times (\text{standart sapma} / \sqrt{n})$, $LOQ = 10 \times (\text{standart sapma} / \sqrt{n})$]. Metot validasyonuna ait veriler Tablo 3.2, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te paylaşılmıştır.

Tablo 3.2. Fenoksietanolün alt tespit limiti, alt tayin limiti ve kalibrasyon eğrisinin doğrusallığı.

	Alt tespit limiti (LOD)	Alt tayin limiti (LOQ)	Doğrusallık (r^2)
Fenoksietanol	0,0048 ng/ μl	0,0109 ng/ μl	0.9996

Tablo 3.3. Tekrarlanabilirlik testleri sonucunda elde edilen doğruluk ve kesinlik verileri.

	Konsantrason 1 (0,01 ng/ μl)		Konsantrason 2 (1,5 ng/ μl)	
	RSD (%)	BIAS (%)	RSD (%)	BIAS (%)
Fenoksietanol	10,31	1,89	5,31	6,87

Tablo 3.4. Tekrar üretilebilirlik testleri sonucunda elde edilen doğruluk ve kesinlik verileri.

	Konsantrason 1 (0,01 ng/ μl)		Konsantrason 2 (1,5 ng/ μl)	
	RSD (%)	BIAS (%)	RSD (%)	BIAS (%)
Fenoksietanol	6,08	1,28	1,08	9,81

3.6. İstatistiksel Analiz

Nicel analizler, seçilen kalemlerden elde edilen FE alanlarının, FE standartları için oluşturulan analitik eğri ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. İstatistiksel analiz için Minitab 19 İstatistiksel Yazılım ve Microsoft Excel 2019 kullanılarak Doğrusal Regresyon, Varyans Analizi (ANOVA) ve Fisher LSD Testleri uygulanmıştır.

Kalemlerin yaşlanma davranışını değerlendirmek için, zamana karşı FE regresyon eğrisi oluşturulmuş ve kalemleri karşılaştırmak için regresyon eğimi kullanılmıştır. Ortalama ayrımlar için farklı istatistiksel yaklaşımlar test edilmiş ve Fisher LSD testi numuneler için daha iyi bir ayrım gücüne sahip olduğu için seçilmiştir.

Veri yapısı incelendiğinde çalışmada kullanılan mürekkep içeriklerinin homojen olması, FE miktarlarına göre standartlaştırma yapılması ve ölçüm zamanları arasında yüksek düzeyde korelasyonun söz konusu olması nedeniyle grupların birbirine bağımlı olduğu varsayımı yapılmıştır. Gruplar ve zamanlar arasındaki farklılığın değerlendirilmesinde tek etken üzerinde tekrarlamaların olduğu “tekrarlı ölçümlerde iki yönlü varyans analizi” kullanılmıştır. Ancak, zamanlar arası farklılığın tespitinde test gücü düşük olduğundan gruplar ve zamanlarda ayrı ayrı değerlendirmeler de yapılmıştır. Bazı kalemlerde zamana göre çok değişkenli normalliğin sağlandığı durumda ise çok değişkenli yaklaşımla sonuç elde edilmiştir. Varsayımların kontrolü için istatistiksel anlamlılık düzeyi $p<0,01$ ve araştırma hipotezlerinin kontrolü için ise $p<0,05$ olarak belirlenmiştir.

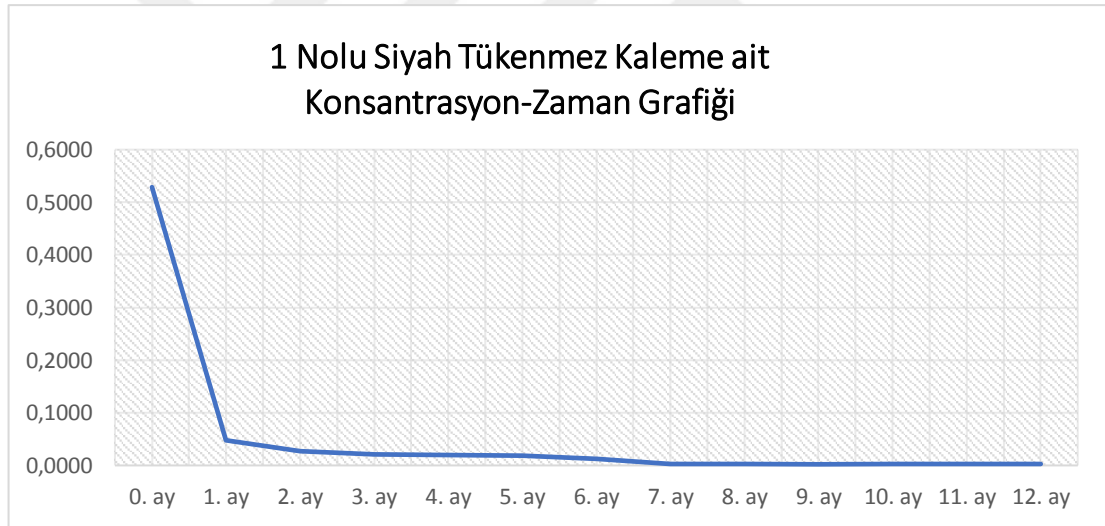
4. BULGULAR

Numunelerin analizinden elde edilen fenoksietanole ait pik alanı değerlerinin, fenoksietanole ait kalibrasyon grafiğine ait denklem kullanılarak konsantrasyonları $\mu\text{g/ml}$ cinsinden hesaplanmıştır;

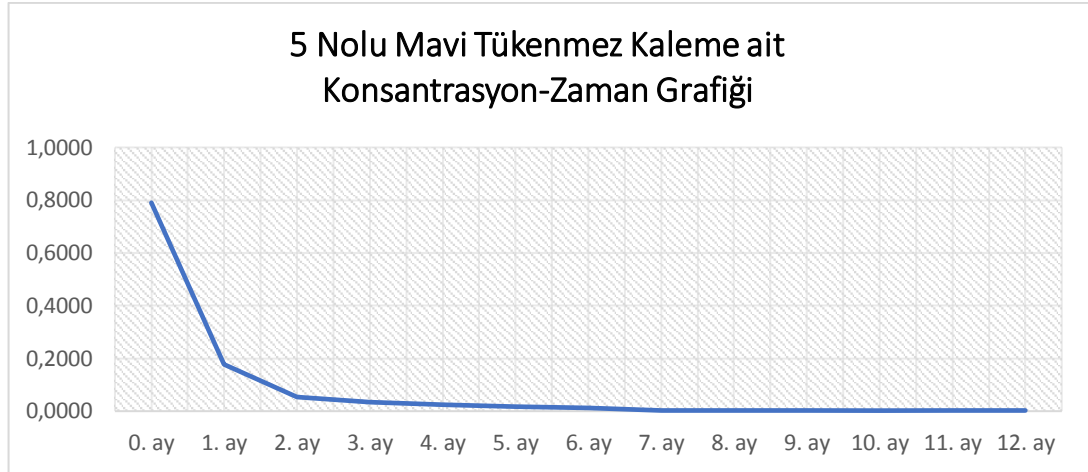
$$(\text{Peak alanı}+618,6501)/287.689,0172 = \text{FE konsantrasyon } (\mu\text{g/ml})$$

Her bir arşiv numunesi hata payını düşürmek için sisteme ardışık 3 kez verilerek ortalamaları alınmıştır.

Her bir tükenmez kalemin 0-12 aylık fenoksietanol konsantrasyonları tek tek ölçülerek hesaplanmıştır. Örnek olarak 1 nolu siyah tükenmez ve 5 nolu mavi tükenmez kaleme ait fenoksietanol konsantrasyon-zaman grafikleri paylaşılmıştır (Şekil 4.1 ve 4.2).

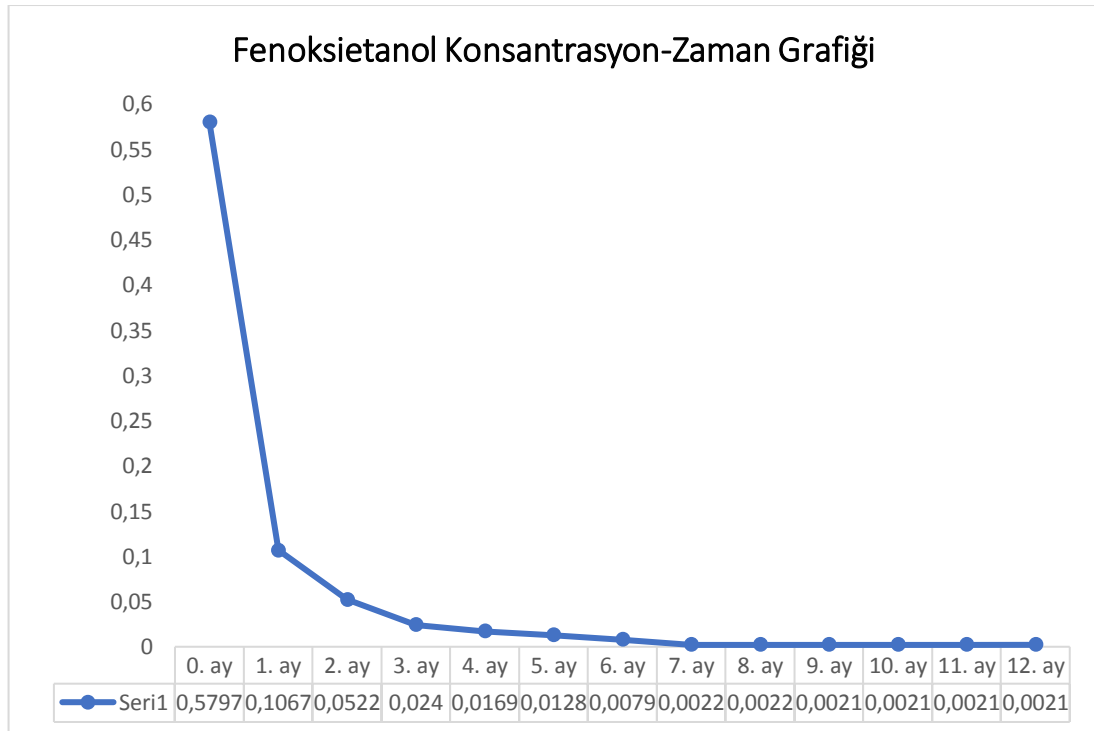


Şekil 4.1. 1 nolu Siyah Tükenmez kaleme ait konsantrasyon zaman grafiği.



Şekil 4.2. 5 nolu Mavi Tükenmez kalem ait konsantrasyon zaman grafiği.

İstatistik dağılımları, istatistik değerinin hesaplanacağı örneğin alınmış olduğu ana kütleinin dağılımına bağlı olduğu için, değişken vektörünün sayısını fazla tutarak, değişken dağılımının ana kütleinin dağılımını yansıtması amacıyla, örneklem dağılımı için 20 adet tükenmez kalem tercih edilmiştir. Tercih edilen 20 adet tükenmez kaleme ait değerlerin her ay kendi içinde konsantrasyonlarının ortalamaları alınarak, 20 tükenmez kalemin 0-12 aylık konsantrasyon zaman grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Fenoksietanol konsantrasyon zaman grafiği.

Mavi ve siyah tükenmez kalemle yapılan çalışma sonuçlarımız değerlendirildiğinde; 0 gün ve 1 aylık numuneler kıyaslandığında, 1 aylık belgelerdeki fenoksietanol azalma miktarının %90'lara ulaştığı, konsantrasyon zaman grafiği dikkate alındığında fenoksietanolün bilinen uçucu yapısının da etkisiyle kağıt yüzeyine ilk tatbik edildiği anda kağıdın ham maddesi olan selüloza tutunamayan miktarın yüzeyden hızlı bir şekilde buharlaştığı ve bu kısmın “hızlı kuruma” evresi olduğu, daha sonra ise selüloza zayıf bağlarla bağlanan fenoksietanolün yüzeyden buharlaşmasının ise daha yavaş olduğu, 1-6 ay arasına denk gelen bu periyodun ise “yavaş kuruma” evresi olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlara göre LOD değeri 0,0048 olarak tespit edilmiş olup, 6. aydan sonraki 7-12 aylık belgeler üzerinde yapılan analizlerde ise fenoksietanol miktarının tayin limitinin altına düşerek stabil seyrettiği görülmüştür. Çözücünün kağıt matriks tarafından hapsedilmesi sonucu fenoksietanolün geri yüzeyel göçüne mani olunduğu, bunun sonucunda buharlaşma ve kayıp oranının giderek azaldığı ve böylece tespit edilen fenoksietanol miktarının sabitleşerek çok düşük değerlerde kaldığı anlaşılmıştır.

Konsantrasyon/Zaman eğrisinin 12 aya kadar değişiminin devam ettiği gözlemlenmesine rağmen 7-12 aylık arşiv belgelerinden elde edilen veriler LOD tayin limitinin altında kaldığı için değerlendirmeye alınamamıştır. Tükenmez kalemler için geliştirdiğimiz konsantrasyon zaman grafiğinin 0-12 ay içinde oluşturulmuş belgelerin yazım zamanlarının birbirleriyle kıyaslanmasına imkân verdiği görülmüştür.

Çalışmamızda jel kalem mürekkep içerikleri ile yapılan fenoksietanol tespit çalışmalarında ise; 0-12 aylık arşiv belgelerinde mavi ve siyah jel kalem mürekkep içeriklerinde fenoksietanol çözücüsü tespit edilememiştir. Böylece jel kalem içeriklerinde çözücü olarak fenoksietanol kullanılmadığı, çözücü olarak glikol bazlı yüksek kaynama noktalı başka bir maddenin tercih edildiği anlaşılmıştır. Jel kalem mürekkeplerine ait mürekkep yaş tayini çalışmalarında çözücü olarak fenoksietanol tespit edilmeye çalışılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

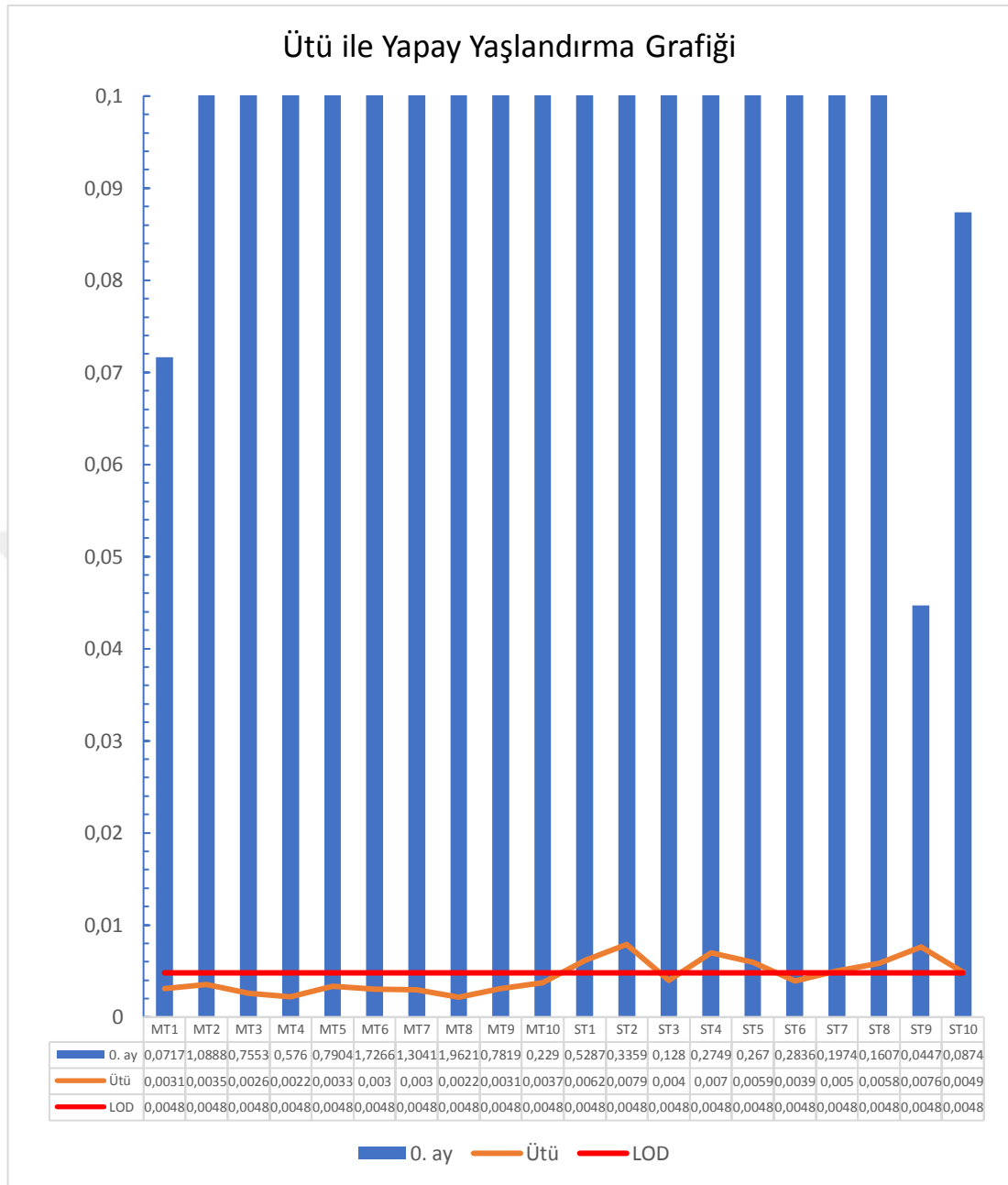
Çalışmamızda 0-12 aylık tükenmez kalemle oluşturulmuş belgelere ait konsantrasyon zaman grafiği oluşturulduktan sonra 0. ay belgeleri ısı ve ışık ile yapay yaşlandırılarak elde ettiğimiz konsantrasyon zaman grafiği ile korelasyon gösterip

göstermediği ve ayrıca yapay yaşlandırılmış bir belgenin tahmini oluşturulma zamanı hakkında bilgi sahibi olup olamayacağımız araştırılmıştır.

İlk olarak 0. ay belgeleri, sahtecilik faaliyetleri açısından ilk akla gelen, kolay ulaşılabilen ve maliyet olarak ucuz olan ütü ile yaşlandırılmıştır (Şekil 4.4). 2400 watt ütü 5 dk. çalıştırılarak ısıtıldıktan sonra ütünün tabanının orta noktasından, hep aynı noktadan, sıcaklık ölçümü yapılarak ütü sıcaklığının 95°C olduğu tespit edilmiştir. Ardından kâğıt belgeler 20 saniye boyunca ütü tabanında aynı noktaya maruz kalacak şekilde düz bir zeminde ütülenmiştir. Ütü ile yapay yaşlandırılan kâğıt belgeler fenoksietanol tayini için ekstrakte edilerek GC-MS ile analiz edilmiştir. Analiz çalışmaları sonucunda fenoksietanol pik alanları tespit edilmiştir. Elde edilen pik alanları kalibrasyon grafiğinde yerine konarak (Şekil 4.5) işlem yapıldığında tespit edilen fenoksietanol miktarlarının çok düşük konsantrasyonlarda olduğu ve LOD değerine yaklaştığı anlaşılmıştır. Sonuç olarak; ütü ile yapay yaşlandırılan arşiv belgeleri değerlendirildiğinde, kâğıt üzerindeki mürekkebin yüksek bir sıcaklığa direkt maruz kaldığında içeriğindeki fenoksietanolün uçucu özelliğinden dolayı hızlıca uçtuğu tespit edilmiştir. Hata payını azaltmak için kesin bir zaman dilimi belirtmekten ziyade zaman aralığı vermenin daha doğru olacağı böylece ütü ile yapay yaşlandırılan 0 günlük belgelerin 6-7 aylık doğal yaşlandırılmış belgelerde tespit edilen fenoksietanol miktarları ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.4. Ütünün sıcaklık ölçümü ve yapay yaşlandırma aşamaları.



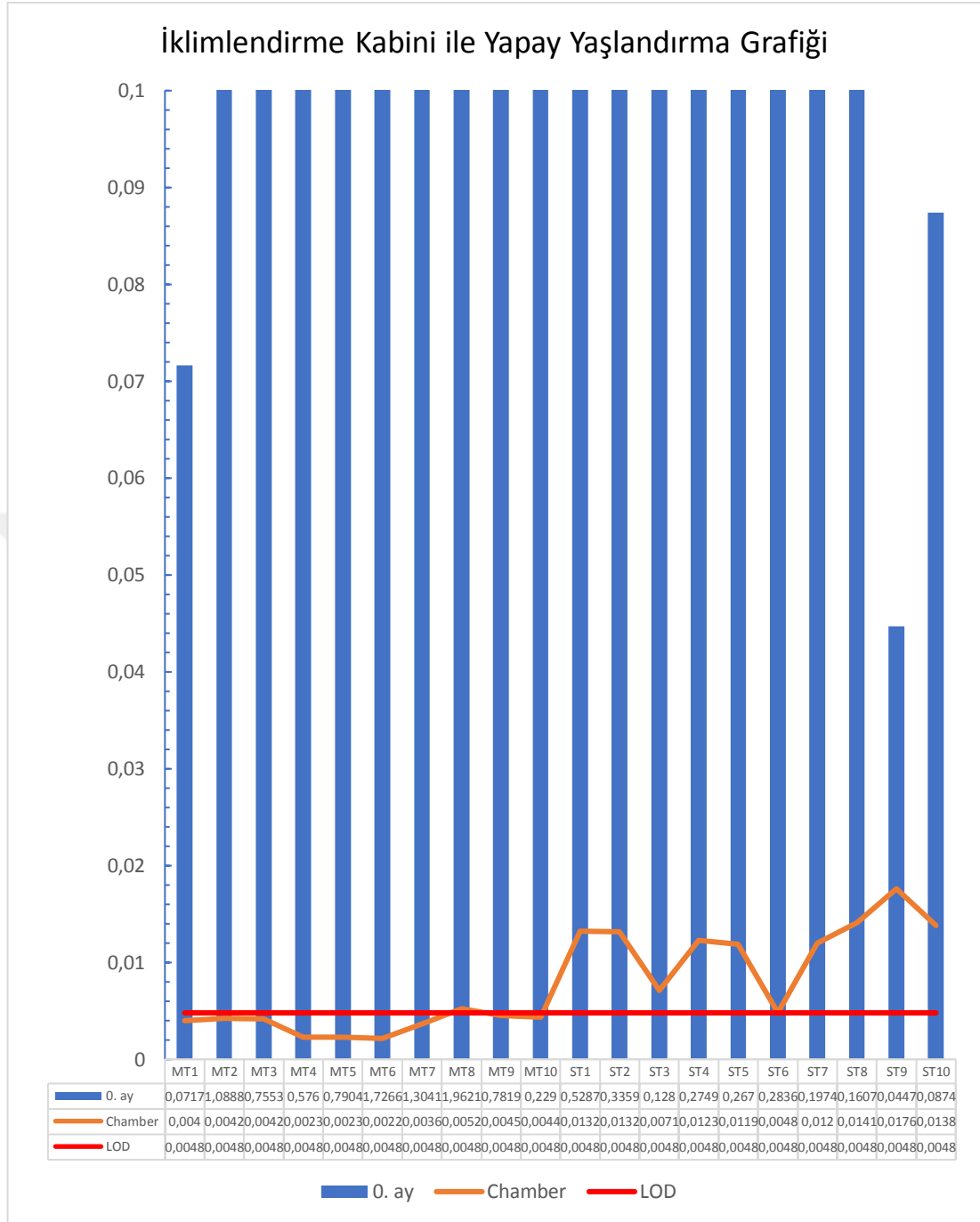
Şekil 4.5. Ütü ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerden tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.

İkinci aşamada 0-12 aylık arşiv belgelerimiz çevresel etkileri en aza indirmek için iklimlendirme kabiniinde 60°C de 10 saat boyunca ısı ile yapay yaşlandırmaya tabi tutulmuştur (şekil 4.6). Isı ile yapay yaşlandırılan belgeler fenoksietanol tayini için ekstrakte edilip GC-MS cihazı ile çalışılmıştır. Elde edilen veriler (Şekil 4.7) analiz edildiğinde 60°C de 10 saat boyunca ısı ile yapay yaşlandırılmış belgelerin fenoksietanol konsantrasyon miktarlarının doğal olarak yaşlanmaya bırakılan 5-6. ay

belgeleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Kontrollü bir şekilde ısıya maruz bırakılan belge üzerindeki mürekkebin, ısı ile birlikte içeriğinde bulunan uçucu vasıftaki fenoksietanolü doğal ya lanmaya nazaran daha hızlı kaybettiği anlaşılmıştır. Mürekkep içeriğinde bulunan fenoksietanolün ısı, ışık, nem, kâğıt türü ve mürekkep içeriğindeki diğer bileşenler gibi birçok çevresel ve yapısal değişkenden etkilendiği bilinmektedir. Çalışmamız sonucunda elde ettiğimiz verilerle metodumuzun aynı mürekkep formülasyonuna sahip tükenmez kalemle, aynı kâğıda farklı zamanlarda uygulanmış mürekkep içeriğindeki fenoksietanol miktarlarını kıyaslayarak kalemlerin uygulama zamanlarını ayırt edebileceği tespit edilmiştir.



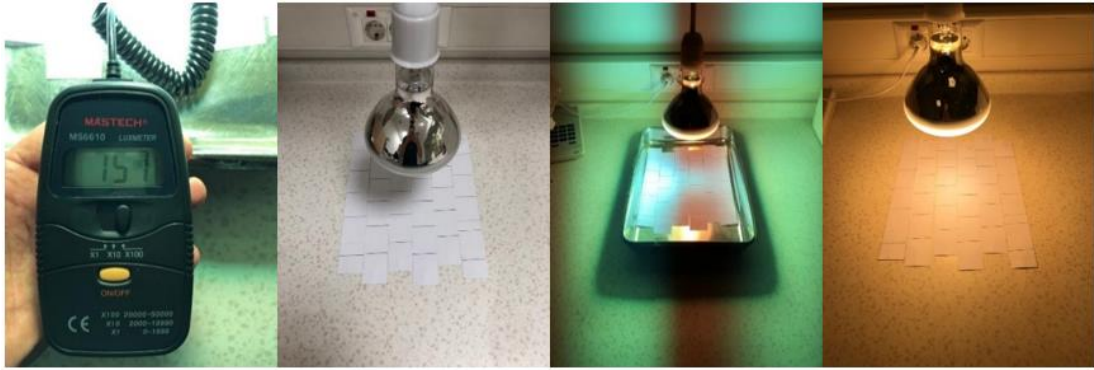
Şekil 4.6. İklimlendirme kabininde yapay yaşlandırma.



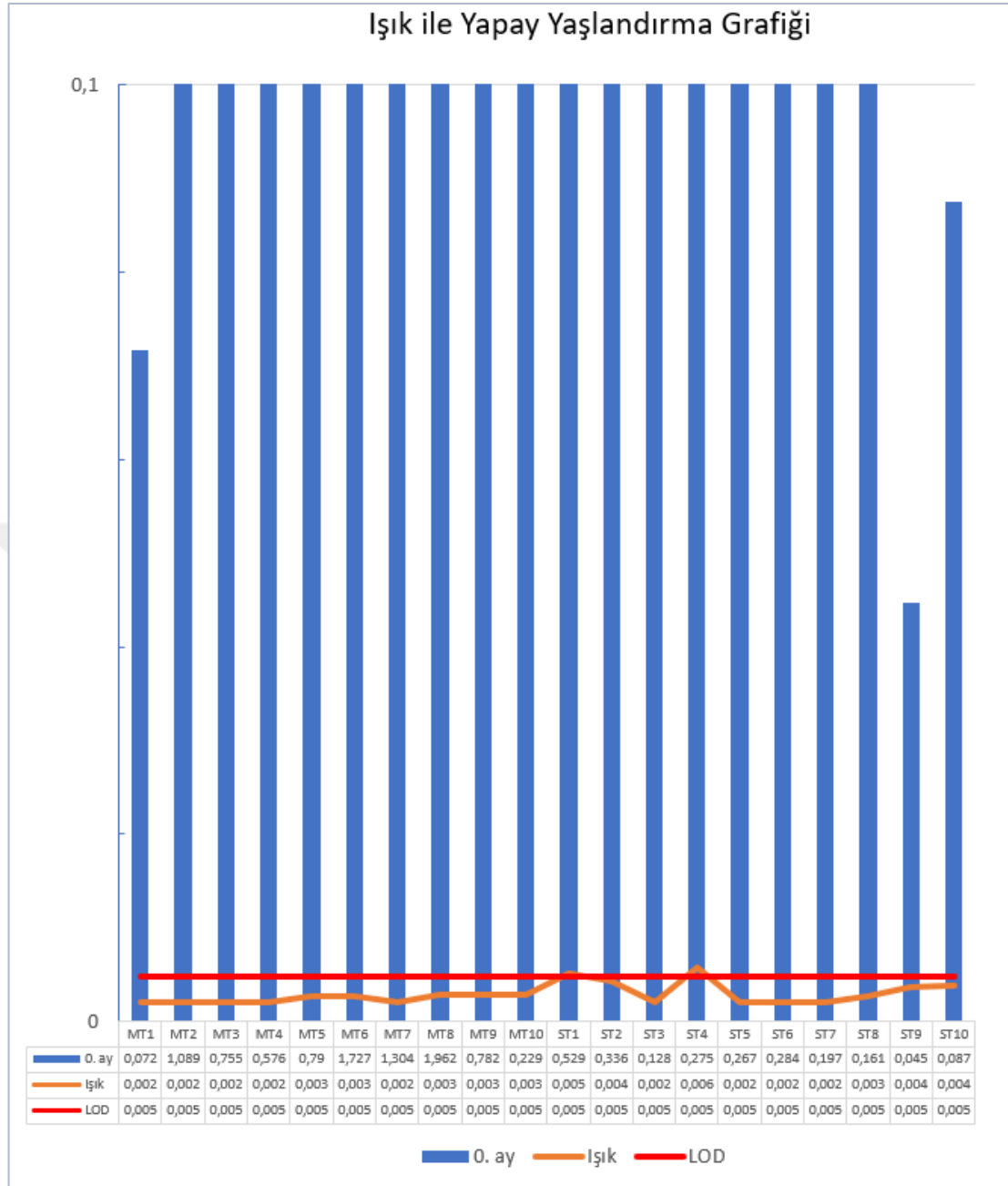
Şekil 4.7. İklimlendirme kabiniinde sabit ısı ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerde tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.

Son olarak 0-12 aylık arşiv belgelerimiz güneş ışığı simülasyonu olarak da kullanılan Osram Ultravitalux 300 watt elektriksel güce sahip ampul ile kâğıt ve lamba arasında 15 cm mesafe olacak şekilde, literatürde de benzer örneklerde olduğu gibi 50 saat boyunca lüksmetre ile ölçerek hesaplanan ortalama 75000 lüks aydınlanma

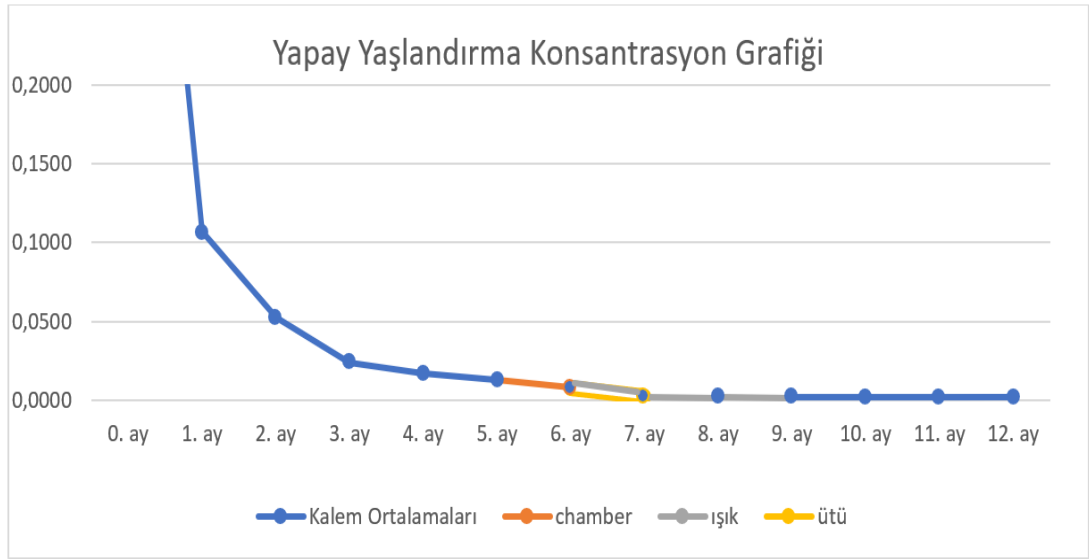
şiddetine maruz bırakılarak yapay yaşlandırılmıştır (şekil 4.8). Işık ile yapay yaşlandırılan belgeler ekstrakte edilerek fenoksietanol tayini için GC-MS ile analiz edilmiştir. Deneyin bu aşamasının sonucunda ütü ile yaptığımız yapay yaşlandırma çalışmasına benzer şekilde çok düşük konsantrasyonlarda fenoksietanol tespit edilmiştir. Tükenmez kalemlere ait fenoksietanol pik alanları (Şekil 4.9) kalibrasyon grafiğinde yerine konarak işlem yapıldığında elde edilen konsantrasyon değerlerinin LOD değerine yakın olduğu anlaşılmıştır. Işık ile yapay yaşlandırılan arşiv belgeleri değerlendirildiğinde, kâğıt üzerindeki mürekkebin yüksek bir sıcaklığa uzun süre maruz kaldığında içeriğindeki fenoksietanolün hızlıca uçtuğu miktar olarak kesin bir zaman dilimi belirlenememekle birlikte 6-9 aylık belgelerin fenoksietanol miktarları ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Yapay yaşlandırma verileri sonucu elde ettiğimiz zaman aralıklarının grafiksel görünümü Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Işık ile yapay yaşlandırma.



Şekil 4.9. Işık ile yapay yaşlandırma sonucu tükenmez kalemlerde tespit edilen fenoksietanol konsantrasyonları.



Şekil 4.10. Yapay yaşlandırma verilerinin grafiksel görünümü.

5. TARTIŞMA

Ülkemizde belge sahteciliği en çok işlenen suç türlerindendir. Bu suç türünün yüksek oranda işleniyor olmasının en önemli nedenlerinden biri de belgenin veya mürekkebin yapısında zamanla meydana gelen değişimlerin ileri analitik tekniklerle incelenememesinden kaynaklanan boşluklardan suçluların faydalanmasıdır. Bu nedenle belgeyi oluşturan en temel unsurlardan olan mürekkebin incelenmesi sahteciliğin önlenmesinde büyük öneme sahiptir. Mürekkebin yapısındaki bazı maddelerin zaman içerisindeki değişimlerinin analitik yöntemlerle tespiti sayesinde sahtecilik suçlarının aydınlatılmasına katkı sağlayacaktır.

Belgedeki şüpheli yazıların oluşturuldukları zamanın belirlenmesi veya karşılaştırılması ve bu yazıların aynı kalem ve aynı mürekkep yapısı ile oluşturulup oluşturulmadığının iddialarının desteklenmesi veya reddedilmesi mürekkebin ileri analitik yöntemlerle analizi ile mümkün olabilmektedir.

Tükenmez kalem mürekkebinin yapısının ana bileşenleri; boyar maddeler, çözücüler ve reçinelerdir. Bu üç bileşenin zamana bağlı olarak değişim gösterdiği günümüze kadar yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (18).

Mürekkep yaş tespiti işlemlerinde mürekkep yapısında uçucu olarak bulunan maddelerden fenoksietanol, miktarının zamanla azalması kapsamında dinamik metotla en çok çalışmanın yapıldığı bileşendir (8,9,41,58,59).

Dinamik metot, yaşlanma parametrelerinin ve kinetiğinin belirlenmesine dayanır. Bu parametreler belirli koşullar altında yeniden üretilebiliyorsa, tatbik edilen yazı veya imzanın yaşını ve dolayısıyla belgeye uygulandığı zamanı belirlemek mümkün olmaktadır. Adli tıpta ölüm zamanı veya bir kişinin yaşı belirlenirken de benzer sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu çoğu durumda oldukça zor bir iştir. Çünkü yaşlanma, verilen süreyi hızlandırabilecek veya yavaşlatabilecek zaman dışındaki birçok faktörden etkilenmektedir. Mürekkep yaş tayini yöntemlerinin geçerli kılınması için uygulamadan ve sonuçlarının mahkemede sunulmasından önce güvenilirliğinin sağlanması önemlidir.

Literatürde mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmaların temelini 1904 yılında Mitchell adlı araştırmacı tarafından o zamanların temel yazım aracı olan dolma kalem mürekkebi ile atıldığı görülmüştür. Mitchell çalışmalarını “Inks Their Composition

and Manufacture” adıyla kitap olarak 1904 yılında yayınlanmıştır (28). 1920 yılına gelindiğinde ise yine Mitchell “Examination of the Age of Ink in Writing” başlığı ile The Analyst dergisinde mürekkep yaşı ile ilgili çalışmalarının sonuçlarını yayınlamıştır (29).

1955 yılında Brown ve Kirk, tükenmez kalem mürekkebinin boyar maddelerini elektroforez ile ayırmayı başarmışlardır (60).

Bir mürekkebin yaşlanmasını etkileyen faktörler üç ana grupta sınıflandırılabilir. Bunlar; saklama koşulları, ilk mürekkep bileşimi ve aradan geçen süredir. Zaman yaşlanmaya neden olur, bu da mürekkebin bileşiminde nicel ve nitel değişikliklere yol açar. Bu değişikliklerin ardından analitik yol izlenebilir ve mürekkebin kâğıda uygulanması ile ölçümler arasında geçen süre hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Dış faktörler (saklama koşulları) ve iç faktörler (mürekkebin bileşimi) mürekkebin yaşlanma süreçlerini kesin olarak etkilediğinden, analitik sonuçları yorumlarken mümkün olduğunca bilinmesi ve dikkate alınması gerekmektedir (61).

Çözücü kuruması sıcaklığa, neme, hava akışına ve substratın fiziksel özelliklerine bağlıdır. Gözenekli veya gözeneksiz bitişik malzemelerin varlığı da önemlidir. Buharlaşma ve difüzyon işlemleri tatbik edilen yüzeyin tipine ve yüzey alanına da bağlı olduğundan mürekkep bileşimi kurumayı etkileyecektir. Ayrıca diğer çözücülerin ve katkı maddelerinin varlığı da kuruma zamanını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (61).

Son 30 yılda mürekkep yaş tayini yöntemleri hakkında birçok araştırma yayınlanmıştır (1987 yılında Brunelle ve Cantu (7), 1991’de Stewart ve Guertin (62), 1989’da Brunelle ve Lee (63), 1992’de Brunelle (64), 1993’de Aginsky (36), 1995’de Stewart ve ark. (65), 1995’de Brunelle (38), 2000’de Brazeau (40), 2003’de Brunelle ve Crawford (24), 2004’de Laporte (66)). Genel olarak çalışmalara bakıldığında iki temel yaklaşım ön plana çıkmaktadır. Bunlar; üretim tarihlerine odaklanan statik yaklaşım (1995 yılında Cantu (67), ve mürekkeplerin yaşlanma süreçlerine odaklanan dinamik yaklaşımdır (1996 yılında Cantu (68)). Mürekkep yaş tayini, en azından bu yüzyılın başından beri kapsamlı çalışmaların konusu olmuştur. Mürekkep bileşimlerinin sürekli değişim ve gelişim halinde olması da bazı yöntemleri artık

kullanılmaz kılmakta ve bu yüzden yeni yöntemlerin araştırılması kaçınılmaz hale gelmektedir (18).

Bu alanda öncü bir bilim insanı olan Yukie Kikuchi, demir-mazı mürekkebinin oksalik asit ile bir nokta testinde dağılımını incelemiş, çözünme süresinin ne kadar uzun olduğunu, mürekkebin çözünürlüğünün yaşla azalmasına bağlı olarak mürekkep miktarının çok olduğunu göz önünde bulundurarak, boş kâğıdın ağırlığını hatta kenar boşluklarını bile dikkate almıştır. Yaşlanma eğrilerini oluştururken aradan geçen süre (ay) yerine erime süresini kullanmıştır. Bu nedenle, çözünmenin başlama zamanının mürekkebin yaşının bir fonksiyonu olduğunu belirtmiş, daha sonra tekniğinin uygulanmasını tükenmez kalem mürekkeplerine genişletmiş, mürekkep vuruşunun bir noktasına bir damla seyreltilmiş hidroklorik asit ekleyerek mürekkebin renk değişikliğini ölçmüştür (30–32). Bizim çalışmamızda ise mürekkebin bileşenlerinden, uçucu özellikle olan Fenoksietanolün çözünme hızı 0-12 aylık arşiv belgelerinde araştırılmıştır.

1971 yılında Sen ve Ghosh, mavi boya ve demir içeriğinin TLC incelemesi ile demir bazlı mürekkep vuruşlarındaki değişiklikleri 28 yıllık bir süre içinde ölçmüşler, ölçümlerde kütle değişmezliğine ulaşmak için bir oran fikrini ortaya atmışlardır. Demir bazlı mürekkeplerin ana boyasının, koyu mavi lekenin, en az 28 yıl boyunca zamana karşı doğrusal bir düşüş gösterdiğini ve bu davranışın mürekkebin yaşını belirtmek için yeterli olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca boya bileşeninin oksidasyon ürünü olarak, yaklaşık 3 ayda ortaya çıkan ve mürekkepler 9 yaşındayken kaybolan başka bir özellik tespit etmişlerdir (69).

Mürekkepler için başlarda ilk olarak kullanılan çözücüler olein, hint yağı ve mineral yağıdır. 1950'lerde çözücü olarak glikoller eklenmiştir. Bugün bu mürekkep grubunda en yaygın olarak kullanılanlar; fenoksietanol, fenoksietoksietanol, dipropilen glikol, ftalik anhidrit, oleik asit, benzil alkol, 2-pirolidon, butilen glikoldür (1,70).

1980 yılında Cantu ve Brunelle, 1968 yılından beri üzerinde çalıştıkları, Alkol Tütün Ateşli Silahlar ve Patlayıcılar Bürosu'nda mürekkeplerin yaşları hakkında geliştirdikleri yöntemlerle araştırmalar yapmışlardır. Farklı çözücülerle boya ekstraksiyonunun kapsamını inceleyerek belgeden numune alma yeniliğini tanıtmışlardır. Renk yoğunluğunu optik ölçümlerle değerlendirmişlerdir. Geniş

spektrumlu ölçümler için spektroskopik teknikleri ve küçük numuneler için dansitometrik ölçüm yöntemini kullanmışlardır. Bulgulara göz atıldığında aynı mürekkebin farklı miktarları alınırsa, farklı değerler elde ettikleri açıktır, bu nedenle örneklenen mürekkebin miktarından bağımsız bir parametre aramak gerekmiştir. Çalışmalarında bu parametrenin sıfır ve birin arasında değişeceği ve kütleden bağımsız olacağı ayrıca bu oranın mürekkebin yaşına göre değiştiğini tespit etmişlerdir (18).

Tükenmez Kalem ile İlgili Yapılan Çalışmalar;

1982 yılında Stewart, mürekkep yaş tayini için kâğıt üzerine uygulanmış mürekkep içeriğindeki uçucu bileşenleri çalışarak öncü bir çalışma sunmuştur. Mürekkebin uçucu bileşenlerini GC-FID ile izleyerek, mürekkebin kâğıda uygulandıktan sonra mürekkep uçucu bileşiklerinin oranının zamanla azaldığını tespit etmiştir (71). Bizim çalışmamızda da mürekkep uçucu bileşiklerinden olan fenoksietanolün kâğıda uygulandıktan sonraki miktarı GC-MS cihazı ile incelenmiş olup, fenoksietanol miktarının zamanla azaldığı tespit edilmiştir. Üç yıl sonra 1985'te Humecki, tükenmez kalem mürekkeplerinin zaman içindeki davranışını incelemek ve -OH bandının azalmasını ölçmek için FTIR kullanmıştır. Bu çalışma, 22 yıllık bir belge ve o belgeden alınan örnekten oluşmakta olup, numuneler etanol, piridin karışımı veya sadece piridin içinde çözölmüş ekstraksiyonlar, triglisin sülfat (TGS) dedektörü ile donatılmış bir spektrometre ile ölçölmüştür. Farklı yıllardaki mürekkep örneklerinin infrared (IR) spektrumlarını karşılaştırarak, daha eski örneklerde O-H bandının azalmış olarak analiz edildiğı gözlenmiştir (35). Bizim çalışmamızda da ekstraksiyon aşamasında metanol kullanılmış olup numune analizinde GC-MS sistemi kullanılmıştır.

Humecki, mürekkebin yıllar içinde yaşlanmasına karşılık içeriğindeki OH/CH absorbsiyon oranını gösteren bir yaşlanma eğrisi oluşturmuştur. Bu eğri 10 yıl içinde asimptotik hale gelmiştir. Muhtemelen bazı uçucu bileşikleri temsil eden O-H bandının ilk yıllarda daha hızlı azaldığını ve daha sonra azalmasının yavaşladığını vurgulamak gerekmektedir. Mürekkep yaşlanma eğrisi için O-H bandı oranlaması yerine karbonil grubu bandını dikkate alınarak başka çalışmalar da yapılmıştır. O-H bandı ile yapılan oranlamanın aksine, karbonil bandı zamanla artmakta, bu da kimliğı bilinmeyen bazı oksitlenmiş maddelerin arttığını göstermektedir. Bizim çalışmamızda 0-12 aylık belgeler kullanılmış olup, mürekkep uçucu bileşenlerinden fenoksietanol

düzeylerine bakılmıştır. Fenoksietanol konsantrasyon zaman grafiği oluşturularak, arşiv belgelerimizde fenoksietanol miktarının giderek azaldığı görülmüştür.

Humecki'nin çalışmaları, değerlendirme tekniklerine kadar bir ilerleme sağlamış, aynı zamanda solventlerin azaldığını ve mürekkebin zaman içinde oksidasyonunun arttığını göstermiştir ancak faktörleri belirlemeye gelince, sadece uygulaması için, Humecki'nin yaptığı gibi, incelenen mürekkebi tanımlamak ve bu mürekkebi depolamak ve mürekkebin uygulandığı kâğıdın en az 0-10 yıl saklandığı bir arşive sahip olmak gerekir ki OH/CH bant oranı ile mürekkebin yaş eğrisi çizilebilsin (35). Bizim çalışmamızda da bir solvent olan fenoksietanolün zamanla azaldığı tespit edilmiş olup konsantrasyon zaman grafiği çıkarılmıştır. Oluşturulma zamanı bilinmeyen bir belgenin fenoksietanol miktar tayini yapılarak elde ettiğimiz verilerle mukayese edilerek tahmini yaş aralığı verilebileceği düşünülmüştür.

1988'de Cantu, “Mürekkebin Yapay Yaşlandırılması Hakkında Yorumlar” adlı çalışmasını tanıtarak, mürekkebin kendisiyle karşılaştırılması fikrini ortaya atarak mürekkep yaş tayini alanında nitel bir adım atmıştır. Bu anlamda, iki eğrinin (normal veya yüksek sıcaklık koşullarında elde edilen) ilişkili olup olmadığını belirlemek amacıyla bir yaş eğrisi üretmek için yaşlanma parametrelerini belirlemiştir. Böylece bir eğri diğerini tahmin edebilmektedir. Geliştirdiği bu yöntemin en büyük katkısı, ne sorgulanan mürekkebin formülünü ne de her zaman mevcut olmayan karşılaştırmalı koşulları bilmenin gerekli olmayacağıdır. Mürekkebin 100 derecede 4 dakika ısıtılmasının, bu mürekkebin 20 derecede 3 aylık doğal yaşlanmaya eşdeğer olacağını söylemiştir (6). Bizim çalışmamızda ise arşiv belgelerimizden 0. gün belgelerimiz 60°C de 10 saat boyunca ısı ile yapay yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Isı ile yapay yaşlandırılan belgeler fenoksietanol tayini için ekstrakte edilip GC-MS cihazı ile çalışılmıştır. Elde edilen veriler analiz edildiğinde 60°C de 10 saat boyunca ısı ile yapay yaşlandırılmış belgelerin fenoksietanol konsantrasyon miktarlarının 20-23°C 5-6 ay doğal yaşlanmaya bırakılan belgeler ile uyumlu olduğu görülmüştür

Cantu tarafından geliştirilen, “mürekkebin hızlandırılmış yaşlanması”, standartlar yoksa mürekkebin yaşını tahmin etmek için yaşla birlikte monoton olarak azalan herhangi bir parametreye uygulanabilir. Spesifik olarak, mürekkebin hızlandırılmış yaşlanması, uçucu bileşiklerin kaybını ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (6). Bizim çalışmamızda da Cantu'nun çalışmasında bahsettiği

şekilde mürekkep bileşenlerinden zamanla miktarı azalan fenoksietanol tercih edilmiştir. Arşiv belgelerimiz aynı özellikteki kâğıtlara, bası farkını ortadan kaldırmak için aynı kişi tarafından oluşturulmuş olup, değişkenlik gösterebilecek sıcaklık, nem gibi çevresel koşulların etkisini ortadan kaldırmak için sabit sıcaklık ve neme sahip iklimlendirme kabiniinde muhafaza edilmiştir. Ayrıca “0” sıfır günlük belgeler, iklimlendirme kabiniinde 60° derecede 10 saat sıcaklığa maruz bırakılarak yapay yaşlandırılıp sonrasında fenoksietanol miktarları tespit edilerek 0-12 aylık arşiv belgelerimizdeki fenoksietanol oranları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen verilere bakıldığında iklimlendirme kabiniinde 60°C’de 10 saat yapay yaşlandırmanın yaklaşık 5-6 aylık doğal yaşlanmaya eşit olduğu tespit edilmiştir. Yine çalışmamızda 0 günlük belgeler ütü ile 95°C ısıya 20 saniye maruz bırakılarak yapay yaşlandırılarak fenoksietanol miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Ancak iklimlendirme kabiniinde yaşlandırmanın aksine ütü ile yaşlandırılan belgelerde fenoksietanol kaybının daha fazla olduğu ve elde edilen verilere bakıldığında 95°C ısıya 20 saniye maruz bırakılarak ütü ile yapay yaşlandırmanın yaklaşık 20-23°C de 6-7 aylık doğal yaşlanmaya eşit olduğu tespit edilmiştir. Yine 0 günlük belgeler 300 wattlık ampul altında ortalama 75000 lüks ışık şiddetine 50 saat maruz bırakılarak yapay yaşlandırılıp sonrasında fenoksietanol miktarları tespit edilerek 0-12 aylık arşiv belgelerimizden elde ettiğimiz fenoksietanol konsantrasyon zaman grafiği ile mukayese edilmiştir. Fenoksietanolün çok uçucu bir madde olmasından dolayı ışık altında hızlıca buharlaştığı ve bu sebeple tespit edilen miktarların tayin limiti sınırına yakın olduğu, iklimlendirme kabini ve ütü ile yapay yaşlandırmaya kıyasen fenoksietanol kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde ışık ile yapay yaşlandırmanın 6-9 aylık doğal yaşlanmaya eşit olduğu tespit edilmiştir.

1993 yılında Aginsky uçucu bileşenlere dayanan iki yöntem geliştirmiştir; birincisi, kendi yaşlarına göre azalan mürekkeplerin “uçucu bileşikleri/boyaları” için kütle oranını belirlemek için gaz kromatografisi (GC) ve spektrofotometrik yöntemlerin bir kombinasyonu olup, ikincisi, mürekkep kâğıt üzerinde yaşlandıkça azalan mürekkeplerin uçucu bileşiklerinin GC kullanılarak tespit edilmesidir. Bu iki yaklaşımda, sorgulanan mürekkebin formülünü bilmek ve bunu üreticilerden elde etmek gerekmektedir. İlk yaklaşım, kâğıt üzerinde biriken mürekkepten elde edilebilen

tüm uçucu bileşenlerin ve tüm boyaların miktarının ölçülmesine ve ilgili tüm oranların (uçucu / uçucu, uçucu / boya) belirlenmesine dayanmaktadır (36). Bizim çalışmamızda da aynı şekilde mürekkep uçucu bileşenlerinden olan fenoksietanol, oluşturduğumuz arşiv belgeleri üzerinden tespit edilmiştir.

1994 yılında ise Aginsky, tükenmez kalem mürekkep yaşı tayini için farklı bir prosedür geliştirmiştir. Bu yaklaşım, bir mürekkebin uçucu bileşenlerinin hızlandırılmış yaşlanma tekniği ile GC de tespit edilmesine dayanmaktadır. Bu prosedür, aynı mürekkep formülasyonuna sahip fenoksietanol veya fenoksietoksietanol gibi bileşenleri içeren farklı zamanlarda yazılmış tükenmez kalemelerin kıyaslamasında kullanılmıştır. Bu yöntemin katkıda bulunduğu en büyük avantaj, üretim tarihi belli olan mürekkeplerin kullanılmaması, yani mürekkep formülünün oluşturulmasının gerekli olmaması, mürekkebin referans örneğine ihtiyaç duyulmaması ve bunların yerine sadece mürekkebin kendisiyle karşılaştırılabilmesidir. Çalışmasında mürekkep örneğinden daha önce çalıştığı örnekle mukayese etmek için başka bir numune almışlar ve 5 dakika boyunca 80°C sıcaklıkta orta derecede ısıtarak ve aynı şekilde analiz etmişlerdir. Isıtılmamış örnekte olduğu gibi ısıtılmış numune için de yüzde ekstraksiyon değeri hesaplamışlardır. Isıtılmış (%Mt) ve ısıtılmamış (%M) her iki numune için de ekstraksiyon yüzdesini karşılaştırmışlardır. Eğer %M değeri >%70 ve fark >%10 ise, analiz edilen mürekkebin 6 aydan daha taze olduğu sonucuna varılabileceğini belirtmişlerdir. Yöntemin soruşturulması istenen yazı ya da imzanın soruşturmanın başlamasından sonra oluşturulduğu durumlarda yararlı olduğunu göstermişlerdir (37).

Daha sonra, Aginsky, 1997 yılında mürekkep içeriğindeki boyaları analiz eden Brunelle yöntemi ile mürekkep içeriğindeki uçucu komponentleri değerlendiren kendi geliştirdiği yöntemi karşılaştırmıştır. Bunun için, bazıları taze, bazıları eski, mavi ve siyah mürekkepli yedi farklı tükenmez kalem kullanılmıştır. Bu çalışmada Aginsky, boya çalışmalarının, esas olarak üç hata kaynağı nedeniyle uçucu bileşiklerin çalışmaları kadar tatmin edici olmadığı sonucuna varmıştır (39). Bizim çalışmamızda da farklı renk ve farklı markalara ait tükenmez kalemle çizilmiş mürekkep içeriklerindeki fenoksietanol miktarı GC-MS kullanılarak tespit edilmiştir. Kısıtlılıklarımız nedeni ile fenoksietanolün mürekkebin yapısında bulunan diğer bileşenlere oranlanması yoluna gidilmemiş olup belge sahteciliği yöntemleri dikkate

alındığında, belgelere eski görünüm kazandırmak amacıyla kullanılan yapay yaşlandırma tekniği bizim çalışmamızda da kullanılmıştır.

2000 yılında Kanadalı araştırmacılar Brazeau ve Gaudreau tarafından uluslararası bir toplantıda sunulan (40) ve 2007 yılında yayınlanan bu çalışmada, tükenmez kalem mürekkeplerinin uçucu bileşiklerini, GC-MS'den önce Katı Faz Mikro-Ekstraksiyon (SPME) tekniğini uygulayarak, kâğıt üzerinde doğrudan analizle ölçülebildiğini göstermişlerdir. Bu yöntemin belgeye zarar veren çözücülerle ekstraksiyon oluşturulması gereken yöntemlerden farklı olarak, mürekkebin belge üzerinde yaşlandıkça uçucu bileşenlerinin de belge üzerinde tespit edilebildiğini belirtmişlerdir (59). Bizim çalışmamızda belgeden 2'şer mm'lik toplam 1 cm boyutunda örnek alınıp metanol ile ekstrakte edilerek GC-MS cihazında analiz edilmiştir.

2002 yılında Brazeau ve Gaudreau, yaklaşık mürekkep yaşını belirlemek için Kanada Gümrük ve Gelir Ajansı tarafından kullanılan yaklaşımı sunmuşlardır. Bu yönteme Solvent Kayıp Oranı Yöntemi denmekte olup, mürekkep tarihleme için dinamik yöntemler arasında yer almaktadır (72). Bizim çalışmamızda da dinamik yaklaşım modeli kullanılmıştır. Kendi adından da anlaşılacağı gibi, mürekkebin yaşının yaklaşık olarak tahmin edilebilmesi için mürekkepteki çözücülerin buharlaşmasını ölçmüşlerdir. Bu yöntem, 1996 yılında Aginsky (73) tarafından yayımlanan yayınlara dayanmakta olup çözücü olarak fenoksietanol FE içeren bir mürekkebin, analizin gerçekleştirildiği tarihten bir yıldan öncesine kadar kâğıda uygulanıp uygulanmadığını belirlemek için uygulanabilmektedir. Brazeau ve Gaudreau, 63 tükenmez kalem örneğini GC-MS cihazı ile analiz ettikten ve fenoksietanolün analiz edilen tüm numunelerde en yaygın çözücülerden biri olduğunu keşfettikten sonra mürekkep yaş tayini çalışmalarında en uygun çözücü olarak fenoksietanol kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda da tükenmez kalemlerde en yaygın uçucu madde olarak bulunan fenoksietanol bu nedenden dolayı tercih edilmiştir. Brazeau ve Gaudreau bir mürekkebin kâğıda uygulanmasından sonraki ilk 6-8 ayda mürekkebin hızla buharlaştığını, buharlaşma oranının 6 ila 18 ay arasında değişen bir sürede azaldığını ve yaklaşık 2 yıllık bir süreden sonra fenoksietanolün buharlaşmasının önemli ölçüde durduğunu tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızda kısıtlılıklardan dolayı sadece 12 ay süresince oluşturduğumuz kâğıt

belgelerdeki fenoksietanol miktar değişimleri gözlenmiştir. 0-12 aylık belgelerdeki fenoksietanol miktarı dikkate alındığında ilk 1 ay içinde çalıştığımız bütün tükenmez kalemelerde ortalama %90 oranında hızlı bir fenoksietanol kaybı gözlenmiştir. 6 aydan sonraki numunelerde ise kayıp oranının giderek azaldığı ve 6 aydan sonra fenoksietanol konsantrasyon eğrisinin stabil bir hal aldığı gözlemlendi. Çalışmamızda ilk 1 ayda meydana gelen fenoksietanol kaybı ise literatürde de bahsedildiği gibi fenoksietanolün kâğıda tatbikinden sonra “hızlı kuruma” evresine tekabül ettiği anlaşılmıştır. 1-6 aylık belgelerimizdeki fenoksietanol kayıp oranının ise giderek azaldığı görülmüş olup bu periyodun ise “yavaş kuruma” evresi olduğu tespit edilmiştir. 12 aylık belgelerdeki fenoksietanol miktarlarındaki düşüş oranları göz önüne alındığında ise genel olarak çalışmamızın Brazeau ve Gaudreau’nun yönteminde temel aldıkları görüşü destekler nitelikte olduğu anlaşılmıştır.

2004 yılında LaPorte ve ark., mürekkep formüllerinde fenoksietanolün bulunma sıklığını belirlemeye çalışmışlardır. Bu amaçla 633 tükenmez kalem mürekkebini GC-MS kullanarak analiz etmişlerdir. Sonuç olarak fenoksietanolün siyah mürekkeplerin %85’inde ve mavi mürekkeplerin %83’ünde bulunduğunu tespit etmişlerdir (74). Bizim çalışmamızda 10’ar adet mavi ve siyah renkli 20 adet tükenmez kaleme ilave olarak 5’er adet mavi ve siyah renkli 10 adet jel kalem de çalışmamıza dahil edilmiş olup böylece farklı renk ve çeşitteki kalemelerde fenoksietanol miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Analizimiz sonucunda kullandığımız 20 adet tükenmez kalemin tamamında çözücü olarak fenoksietanol kullanıldığı tespit edilerek aylık miktar değişimleri gözlenmiştir. Ancak çalışmamıza dahil ettiğimiz 10 adet jel kalem mürekkep bileşeninde, GC-MS cihazı ile analizimiz sonucunda fenoksietanol tespit edilememiştir. Buradan yola çıkarak jel kalem mürekkep içeriklerinde çözücü olarak fenoksietanolden başka glikol bazlı yüksek kaynama noktalı başka bir maddenin tercih edildiği anlaşılmış ve çözücü üzerinden jel kalem mürekkep yaş tayini çalışmalarında buna dikkat edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

2004 yılında Locicirio ve ark. mürekkebi kâğıttan çözücü yardımıyla ekstre etmiş ve daha sonra bu mürekkebi GC-MS cihazı ile analiz etmişlerdir. Numunedeki çözücü içeriğini belirleyerek bunu, zaman içinde stabil olduğu gözlenen tanımlanmamış bir mürekkep bileşiği miktarıyla ilişkilendirmişlerdir. Ancak çözücü

içeriğindeki azalma niceleme hatasından daha küçük olduğu için bu yaklaşım kullanılarak mürekkep yaş tayini yapmanın imkânsız olduğu sonucuna varmışlardır (41). Bizim çalışmamızda da benzer şekilde GC-MS sistemi kullanılmış olup, mürekkep bileşeninde tespit etmeye çalıştığımız uçucu madde olan fenoksietanol, mürekkep yapısındaki stabil bir bileşenle literatürdeki anlamsızlık nedeniyle karşılaştırma yoluna gidilmemiştir.

2005 yılında Bögler ve ark., mürekkep yaş tayini için GC-MS analizinin ardından termal desorpsiyonun uygulanmasını tarif etmişlerdir. Yöntem, kâğıt üzerindeki mürekkep örneğinin iki aşamasında termal desorpsiyon tekniği kullanmayı amaçlamışlardır. Düşük sıcaklıkta desorpsiyon ile tespit edilen mürekkep bileşiğindeki uçucu bileşikler, yüksek sıcaklıkta desorpsiyon ile tespit edilen mürekkep uçucu bileşiklerine oranlayarak mürekkep yaş tayini yapmayı amaçlamışlardır. Bu yaklaşım, örneklenen mürekkep miktarından bağımsız olmakla birlikte numune ekstraksiyon işlemi sırasında kaynaklanan kontaminasyonun da önüne geçmektedir. Yazarlar, şimdiye kadar uygulanan, aynı mürekkep alınan, biri işlemde geçirilmemiş ve diğeri ısıtılmış olarak çalışılan iki örnekte bulunan fenoksietanol miktarları arasında bir oran yapılan yöntemlerin, alınan iki örnekteki olası varyasyonlar nedeniyle önemli hatalara sahip olabileceğini savunmuşlardır. Kendi yöntemleri ise sonradan ısıtılan tek bir numune ile çalışılmakta olup iki farklı numune gerekmez, tek bir numune iki farklı sıcaklıkta kıyaslanabilmektedir.

Mürekkebin kâğıda uygulandıktan sonra, ilk etapta, tükenmez kalem mürekkeplerinin başlangıçta 30 ila 140 ng/mm arasında içerdiği fenoksietanol miktarına dayanarak, 3 gün içerisinde fenoksietanol miktarının % 95'ini kaybettiğini daha sonra fenoksietanolün önemsiz miktarlarda fakat sürekli olarak azaldığını, mürekkep reçinesi ve kâğıt matriksinde tutularak fenoksietanol miktarının sabit kaldığını ve 50 yaşındaki numunelerde bile önemsiz miktarlarda tanımlanabileceğini belirtmişlerdir (20,75). Bizim çalışmamızda da 0-12 aylık belgeler incelendiğinde 1 aylık belgelerde fenoksietanol miktarının önemli ölçüde azaldığı, 6 aya kadar bu azalmanın devam ettiği, 6 aydan daha yaşlı arşiv belgelerimizde ise azalmanın devam ettiği ancak miktar olarak çok küçük değerlerde kalarak sabit kabul edilebileceği tespit edilmiştir. Yukarıda bahsedilen çalışma ile uyumlu olarak bizim çalışmamızda da 6

aydan daha uzun erimli belgelerde fenoksietanolün kâğıt matriks içinde kalarak çok küçük miktarlarda bile olsa tespit edilebildiği anlaşılmıştır.

2007 yılında Weyermann ve ark., internal standart (IS) olarak 1,3-benzo-dioksol-5-metanol içeren diklorometan (DCM) ile sıvı ekstraksiyonundan sonra çözücülerin kantitatif analizi için İyon Modunda Bölünmemiş Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi yöntemini geliştirmişlerdir. Ayrıca tükenmez kalem mürekkebinin kâğıt üzerindeki kuruma mekanizmasını, bir mürekkep darbesinin içeriğindeki çözücünün zaman içinde nasıl kaybolduğunu hem buharlaşma hem de difüzyon işlemini göz önünde bulundurarak ölçmek suretiyle nicel olarak karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında laboratuvar saklama koşullarında, taze mürekkep (kâğıt üzerinde <2 hafta) ve daha eski mürekkepler arasında ayırım yapabilmenin mümkün olduğunu, gerçek durumlarda fenoksietanolün, bir kitapta veya not defterinde olduğu gibi arka arkaya bulunan veya iyi muhafaza edilmiş kâğıtlarda bir kâğıttan diğerine geçebileceğini, bu nedenle daha fazla parametre üzerinde çalışılması gerektiğini belirtmişlerdir (43). Çalışmamızda, mürekkebin bir kâğıttan diğerine diffüze olabileceği göz önünde bulundurularak, mürekkepler arasında kontaminasyona yol açmamak için arşiv örnekleri arasına 5'er adet boş kâğıt yerleştirilmiştir. Ayrıca çizgi çizmek suretiyle oluşturulan arşivimizde yine aynı şekilde, aynı kâğıt üzerindeki mürekkep göçünü de önlemek amacıyla çizgiler arasında 5'er cm mesafe bırakılmıştır. Kâğıt belgeden buharlaşmasının zamanla ilişkisini açıklamak için 0-12 aylık belgelerde sadece tükenmez kalem mürekkep içeriğinde en sık kullanılan fenoksietanolü GC-MS sistemi ile çalışmış olup, mürekkep yapısında bulunan diğer olası çözücülerle çalışma yapılmamıştır. Yine bu çalışmadan farklı olarak çalışmamızda ekstraksiyon aşamasında çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Metanolün ekstraksiyon aşamasında kullanılması sonucunda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

2008 yılında Weyermann ve Spengler, yorumlanan yaklaşımların çoğunda, sorgulanan belgelerin veya mürekkeplerin yapay bir yaşlanmayı taklit etmek ve yaşlanma eğrilerini yeniden üretmek amacıyla yaşlanma süreçlerini hızlandırmak için yüksek sıcaklığa ve ışığa maruz bırakıldıklarını, ancak doğal bir yaşlanma sürecinde, bir belgenin laboratuvarındaki simülasyon koşullarından tamamen farklı olarak hava akışı, nem, ışık, ısı gibi çeşitli farklı koşullara maruz kalabileceğini belirtmişlerdir.

Ayrıca tükenmez kalem mürekkep boyalarının ve çözücülerinin doğal yaşlanma modellenmesinin, ilk mürekkep bileşimi, kâğıt matriksi ve saklama koşulları nedeniyle çok karmaşık olduğunu kanıtlamışlardır. Yapay yaşlandırma ve doğal yaşlanmayı karşılaştırma girişimlerinde bu faktörlerin dikkate alınması gerektiğini vurgulamışlardır. Weyermann ve Spengler'e göre, farklı koşullar altında ve farklı içeriğe sahip kâğıtlar üzerinde bulunan mürekkeplerin tümü için hızlandırılmış bir yaşlandırma modelinin standartlaştırılamayacağını da vurgulamışlardır. Bu gerçeğe rağmen, Weyermann ve Spengler tarafından yapay yaşlandırılmış belge eğrilerinin modellenmiş doğal yaşlanmış belge eğrilerine matematiksel transformasyonu, kontrollü koşullarda depolanan belirli bir kâğıt tabakası üzerinde belirli bir mürekkep bileşimi ile özellikle çözücüler için iyi bir simülasyon sağlayabileceğini belirtmişlerdir. Yine de çevresel koşulların yeniden üretilmesinin çoğu durumda çok karmaşık olduğunu vurgulamışlardır (61). Bizim çalışmamızda da çevresel koşulların etkisini olabildiğince standardize edebilmek için hazırladığımız arşiv örnekleri sabit sıcaklık ve nemde olacak şekilde iklimlendirme kabininde muhafaza edilmiştir. Yine ölçü ve özellikleri bilinen aynı standart tip kâğıt numune kullanılarak bu konudaki değişkenler ortadan kaldırılmıştır. Weyermann ve Spengler'in bahsettiği şekilde arşiv belgelerimizi yüksek ve orta derecede sıcaklık ile güçlü ışığa maruz bırakarak mürekkep yaşlanma sürecini stimüle ederek doğal yaşlanma eğrileri ile mukayese edilmiştir. 0. ay belgeleri 60°C' de 10 saat yapay yaşlandırma sonucu elde ettiğimiz fenoksietanol miktar eğrileri, 5-6 aylık doğal yaşlanmaya bırakılmış fenoksietanol eğrileri ile korelasyon göstermekteydi ancak yukarıdaki çalışmada da bahsedildiği gibi standardize edilebilecek bir veri serisine ulaşabilmek için farklı sıcaklıklarda çoklu kalem serileri ile çalışma yapmak gerektiği anlaşılmıştır.

2008 yılında Bugler ve ark., 15 farklı mavi ve siyah tükenmez kalemle çizilmiş çizgilerden örnek alıp 200°C de ısıtarak Termal Desorpsiyon/GC-MS cihazı ile 2-fenoksietanol çalışmışlar, sonuç olarak kâğıt üzerindeki tükenmez kalem mürekkebinin ısıtıldığı zaman kimyasal bileşiminin etkilendiğini ve bunun gözlemlenen yaşa bağlı davranış için bir değişken nedeni olduğunu, önerilen prosedürün, 1,5 yıllık bir süre boyunca 85 farklı tükenmez kalem mürekkebi analiz edilerek ortaya çıkarıldığını belirtmişlerdir (20). Bizim çalışmamızda da ısının mürekkep bileşeninde bulunan uçucu çözücüler üzerinde etkisi olduğu, ütü ile

ısıtılarak yapay yaşlandırılan örneklerde çok düşük miktarlarda fenoksietanol tespit edilebildiği, bunun sonucunda yüksek ısı ile birlikte fenoksietanolün uçuculuğunun arttığı, bu nedenle arşiv belgeleri üzerinde yeterince tespit edilemediği sonucuna varılmıştır. Ancak direkt yüksek sıcaklığa maruz bırakmak yerine kontrollü şartlarda 60°C derece gibi daha düşük sıcaklıklarda yapay yaşlandırma yapıldığında, fenoksietanolün mürekkep bileşeninden hemen uçmadığı bir miktar matriks içerisinde kalarak tespit edilebildiği görülmüştür.

2013 yılında Jones ve McClelland, siyah tükenmez ve farklı tükenmez kalem çeşitleri ile uçucu bileşikler dahil mürekkebin bütün bileşenlerini, doğrudan kâğıt üzerindeki mürekkep hattından alarak Gerçek Zamanlı Kütle Spektrometrisi (DART-MS) ile analiz etmişler ve sonuçta bir mürekkebin kâğıda yazılmasından sonraki ilk birkaç ay boyunca uçucu bileşenleri kayboldukça DART spektrumunun değiştiğini, ancak değişikliklerin genellikle bir yılı geçmeden durağanlaştığını tespit etmişlerdir (76). Bizim çalışmamız da kısıtlılıklardan dolayı mürekkebin tüm bileşenlerini değil sadece çözücü komponent bileşenlerinden olan fenoksietanol miktarına bakılmıştır. Yine çalışmadaki verilere benzer şekilde aylık fenoksietanol miktarındaki azalmanın 1 yılı geçmeden durağanlaşıp konsantrasyon grafiğinin sabitleştiği tespit edilmiştir.

2014 yılında Carvalho, 8 mavi ve 8 siyah tükenmez kalem mürekkebini, kâğıt üzerindeki çizgilerden örnek alıp, metanol ile ekstrakte etmek suretiyle, içeriklerindeki 2-fenoksietanol çözücü miktarını GC-FID ile analiz etmişlerdir. Analiz edilen kalemler başlangıçtaki 2-fenoksietanol miktarı bakımından farklılıklar göstermekle beraber siyah kalemlerin, değişkenliği daha yüksek olan mavi kalemlerden daha homojen miktarları olduğu sonucuna varmışlardır (77). Bizim çalışmamızda da 10 mavi, 10 siyah tükenmez kalem ile 5 mavi, 5 siyah jel kalem kullanılmış olup, örnekler çizilmiş arşiv belgelerimizden alınarak GC-MS cihazında fenoksietanol miktarları çalışılmıştır. Sonuçta Carvalho ve ark. çalışmasına benzer şekilde farklı renk ve markadaki tükenmez ve jel kalem mürekkep içeriklerindeki fenoksietanol miktarı oldukça değişken olmakla birlikte jel kalemlerde fenoksietanol tespit edilememiş olup, jel kalem mürekkep içeriğinde çözücü olarak farklı ürünler kullanıldığı sonucuna varılmıştır.

2015 yılında San Roman ve ark., 2 mavi ve 2 siyah tükenmez kalem ile mürekkep içeriklerinde bulunan çözücüleri Çok Fazlı Mikro Ekstraksiyon (MHS-

SPME) yöntemi ile GC-MS cihazında çalışmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, tükenmez kalem mürekkeplerinin uçucu bileşenlerinin HS-SPME tekniği ile kolayca izlenebileceğini belirtmişlerdir (45). Bizim çalışmamızda da ekstraksiyon yöntemi ile mürekkebin uçucu bileşenlerinden olan fenoksietanolün tespit edilebildiği gösterilmiştir.

2015 yılında Koenig ve ark., kalem kartuşlarında verilen 1688, 1774 ve 1892 yıllarına ait 3 farklı mürekkep içeriğinde, kâğıda işlenmiş çizgileri kloroform ile ekstrakte ederek GC-MS ile bileşenlerinde uçucu 2-fenoksietanolü aramışlardır. Bu çalışmada, sıvı ekstraksiyonu ve ardından GC-MS analizi kullanılarak yapılan mürekkep tarihleme yöntemlerinin bir laboratuvarında kolayca uygulanabildiğini, tarihlendirme amacı için yeterince hassas olduğunu kanıtlamış ve mürekkep vuruşlarında yaygın olarak bulunan konsantrasyonlara karşılık gelen çok çeşitli konsantrasyonların ölçülmesine izin verdiğini belirtmişlerdir. Dört farklı yaşlanma parametresini; fenoksietanol miktarı, Bileşenler Arasındaki Bağlı Tepe Alanı (RPA), Çözücü Kayıp Oranı (%R) ve Bileşenler Arası Bağlı Tepe Alanı Değerlerinden Çözücü Kaybı Oranı (%R*) hesaplama yöntemlerini karşılaştırmışlardır. Çalışmada yavaş, orta ve hızlı kuruyan mürekkepler için RPA ve %R* değerlerini literatürde ilk kez bildirmişlerdir. Değişkenlik açısından, elde edilen maksimum Rölatif Standart Deviasyon (RSD) % değeri 16 olduğu için %R'nin en çok tekrarlanabilir parametre olduğunu kanıtlamışlardır. Buna karşılık %R'nin, RSD ile en yüksek değişkenliği gösterdiği değerlerin daha eski örnekler için %38'e kadar çıktığını, bu nedenle, RPA hesaplanabildiği zaman, daha eski mürekkep numunelerinin analizi için değişkenliği önemli ölçüde azaltmak için RPA değerinin her zaman %R'ye tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir (58). Bizim çalışmamızda da önerildiği şekilde arşiv çalışmalarımız 0-12 aylık belgeleri içerdiği için daha eski tarihli belgelerde hata payını en aza indirmek için RPA yöntemi uygulanmış olup, fenoksietanol pik alanları hesaplanarak, aylara göre fenoksietanol konsantrasyonları tespit edilmiştir. 2017 yılında Sharma ve ark., mavi tükenmez kalemle oluşturulmuş örneklerden alınan numuneleri metanol ile ekstrakte ederek, tüm mürekkep bileşenlerini UV-Vis cihazı ile analiz ederek mürekkep yaş tahmini için çoklu doğrusal regresyon analizi kullandıklarını belirtmişlerdir (78). Bizim çalışmamızda da numunelerin ekstraksiyon aşamasında çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Fenoksietanol tespiti

için GC-MS cihazı ile çalışılmış olup, arşiv numunelerimiz spektroskopik bir yöntemle değerlendirilmemiştir.

2017 yılında Diaz-Santana ve ark., mavi tükenmez kalemde 8 örnek ve siyah tükenmez kalemde 8 örnek alıp metanol ile ekstrakte ettikten sonra numuneleri GC-MS ve (HPLC-DAD) Diyot Dizisi Algılama ile Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Önerdikleri kombine GC-MS ve HPLC-DAD yönteminin, günümüzde tükenmez kalem mürekkeplerinde tipik olarak kullanılan 17 çözücü ve 13 boyanın, kâğıttan alınan mürekkebin basit bir ekstraksiyon yöntemi sonrasında nicel bir değerlendirmesinin yapılabileceğini belirtmişlerdir. Kombine bir yöntem kullanarak tek bir örnekten hem çözücülerini hem de boyaları ölçme imkânının, elde edilen konsantrasyonların normalleştirilmesini sağlayarak, numune ekstraksiyonları arasındaki, uygulanan kalemin kalınlığı veya uygulanan kalem darbeleri arasındaki basınç değişikliklerinden kaynaklanan örnek kütlesindeki değişikliklerin etkisini ortadan kaldırdığını bildirmişlerdir (79). Bizim çalışmamızda kısıtlılıklardan dolayı mürekkep içeriklerinde bulunan boyar maddeler çalışılmamış olup sadece çözücü fenoksietanol çalışılmıştır. Ayrıca metodumuz GC-MS cihazında valide edilerek tek bir cihazla çalışmamız tamamlanmıştır. Arşiv örnekleri olası basınç farklılıklarını ortadan kaldırmak için tek bir kişi tarafından oluşturulmuştur.

2018 yılında Ortiz-Herrero ve ark., 48 ticari mürekkep örneğini, mürekkebi kartuştan çıkarıp ve her mürekkep için farklı bir fırça kullanarak beyaz kâğıda yaydıktan sonra örnekleri Kısmi En Küçük Kareler yöntemi ile Ultraviyole, Görünür Işık ve Yakın Kızılötesi Spektrofotometresi (UV-Vis-NIR) birleştirilmiş yöntemi ile analiz etmişlerdir. Ayrıca biriken mürekkeplerin yaş tahmini için güçlü bir araç olduğunu, buna ek olarak, hızlı ve invaziv olmayacağı için çok az veya hiç örnek hazırlanmasına ihtiyaç duymadığından, bu analizde bu metodolojinin avantajına dikkat etmek gerektiğini belirtmişlerdir (80). Bizim çalışmamızda kâğıt üzerindeki mürekkep numunelerinden örnek almayı gerektiren belgede az da olsa tahrifata yol açan bir ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Örneklerimiz GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. GC-MS ile fenoksietanol tayini mürekkep yaş tayini çalışmalarında etkili ve sık kullanılan bir yöntem olmasına rağmen, belgenin güvenliği, muhafazası ve belge üzerinde sonradan yapılacak başka çalışmalara imkân vermesi sebebiyle belgeye zarar vermeyen ve belge üzerinde tahrifata yol açmayan yöntemlerin literatürde

giderek daha çok tercih edilmeye başlandığı ve ileride yapılacak çalışmalarda belgeye zarar vermeyecek bir yöntemin tercih edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

2018 yılında Koenig ve ark., farklı yaşlanma davranışlarını temsil eden 25 farklı mürekkebi bileşenlerinde çözücü olarak bulunan 2-fenoksietanol miktarını tespit etmek amacıyla kloroform ile ekstrakte ederek GC-MS cihazında analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, tüm yaşlanma parametrelerinin mürekkep bileşiminden önemli ölçüde etkilendiğini ve incelenen zaman aralığında her parametre için geniş bir değer aralığının elde edildiğini göstermişlerdir. Hesaplamalarında yaş tayini parametresi olarak FE ve yapay yaşlandırma verilerini kullanan yöntemlerin FE miktarı, Çözücü Kayıp Oranı (%R), Bileşenler Arası Bağlı Tepe Alanı Değerlerinden Çözücü Kaybı Oranı (%R*) ve Doğal ve Yapay Olarak Yaşlandırılmış Bir Numunede Bulunan FE Miktarları Arasındaki Fark (RNORM)) bunca zamandır azalan bir eğilim sunarak, birkaç hafta ila birkaç ay önce oluşturulan bir belgenin tarihlleme potansiyeli olduğunu göstermişlerdir. Miktar ve RNORM yaşlanma eğrileri dağılımlarının yüksek derecede korelasyon gösterdiğini ve yüksek konsantrasyonda FE içeren mürekkeplerden etkilendiğini tespit etmişlerdir. Bu nedenle, bu iki parametrenin esasen birkaç haftaya kadar olan genç mürekkepler için çalıştığını, ikisinden RNORM'un genç ve yaşlı örnekler arasındaki farklılıkları güçlü bir şekilde gösterdiğini ve bilinmeyen mürekkep girişlerinin yaşını tahmin etmek adına daha umut verici olduğunu belirtmişlerdir (8). Bizim çalışmamızda da 0-12 aylık belgelerimizde bulunan fenoksietanol miktarları tespit edilerek, fenoksietanol konsantrasyon değerlerinin ortalamaları alınarak konsantrasyon-zaman grafiği çizilmiştir. Tespit ettiğimiz eğrinin 12 aya kadar deneysel olarak değişiminin devam ettiği gözlemlenmiştir. Konsantrasyon-zaman grafiği sayesinde basıdan kaynaklanan mürekkep miktarlarındaki farklılıklar elimine edilmiştir.

2018 yılında Carvalho ve ark., metanolle ekstrakte edilmiş örnekleri fenoksietanol tespiti için GC-MS cihazı ile analiz etmişlerdir. Çalışmalarında, GC-MS kullanarak 2-FE miktarının değerlemesine ilişkin temel parametreleri ve yöntemin güvenilirliği (doğrusallık, tekrarlanabilirlik, saptama, miktar belirleme, doğruluk ve sağlamlık sınırları) değerlendirmişlerdir. Daha sonra yazarlar kâğıt türünü, kâğıt gramajını, mürekkep rengini ve üç mürekkep yaşını kâğıdın mürekkep içeriğindeki fenoksietanol miktarına, mürekkebin kâğıttan alınıp GC-MS cihazındaki analiz

sürecine kadar olan etkisini doğrulamak için test etmişlerdir. Sonuç olarak kâğıt türünün 2-FE miktar tayininde önem taşıdığını belirtmişlerdir (81). Bizim çalışmamızda belirli bir selüloz karışımına sahip 12 ay boyunca aynı tür ve kalınlıkta kâğıt kullanılmıştır. Arşiv belgelerinden numuneler punch biyopsi yardımı ile alındığından numune alma işlemi standart hale getirilmiştir. Böylelikle cihaza verilen numune boyutunun sabit olması sağlanarak, cihazda analizlenen mürekkep miktarının her seferinde aynı olmasını sağlanmaya çalışılmıştır. Ancak mürekkebin kâğıda tatbiki aşamasında bu miktarın değişebileceği bilindiğinden direkt miktar tayininden ziyade kütleden bağımsız pik alanı hesabı yapılarak numune alma esnasında analistten gelen hatanın önüne geçilmesini ve standart numune alınmasını sağlamıştır.

Jel Kalem ile İlgili Yapılan Çalışmalar;

Jel kalem mürekkepleri ile ilgili bilgi eksikliği bulunmakla beraber incelenen farklı jel mürekkep sınıflarının bileşimsel değişikliklerinin, yaşlanma ile sıkı bir ilişkisi olduğu anlaşılmıştır. Ancak bileşim değişikliklerinin mekanizması karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Bununla birlikte, şüpheli bir dokümanın yapay olarak muamele görüp görmediğini tanımlamak için koşullara bağlı olarak, jel mürekkep girişlerinin kâğıt üzerindeki yaşlanma sürecinde bir miktar farklılık gözlemlendiğini bildiren çalışmalar mevcuttur (18).

2003 yılında Mazzela ve Khanmy-Vital, Raman Spektrometrisi ve Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanarak filtrelenmiş ışık muayenesi ile çeşitli jel mürekkeplerini incelemiş ve sınıflandırmışlardır (82). 2004 yılında Wilson ve ark., Amerika Birleşik Devletleri'nde belge inceleyicilerinin genellikle jel mürekkepleri birbirinden ve diğer tükenmez mürekkep yazılarından (örneğin, makaralı tükenmez kalemlerden) optik olarak ayırmaya çalıştıklarını, jel kalem mürekkeplerinin erken formülasyonlarının esas olarak pigment bazlı olduğundan, ince tabaka kromatografisi ile analiz edildiğinde tespit edilemediklerini bildirmişlerdir. Ayrıca son jel mürekkep formülasyonlarının (yani son beş yıl içinde) kolayca ayrılabilen boya bazlı mürekkepleri içerdiğini belirtmiş olup, siyah jel mürekkepleri; mikroskop, Görünür ve Yakın Kızılötesi Yansıma, Kızılötesi Yakın Lüminesans, İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), nokta testleri ve Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) gibi optik ve kimyasal yöntemler kullanarak ayırt etmişlerdir. Çalışmalarının bir sonucu olarak, sorgulanan mürekkebin sistematik olarak belirlenmesini sağlayan bir akış şeması

geliştirmişlerdir. Ek olarak, jel mürekkeplerinde bulunan uçucu bileşiklerin analizinde, jel mürekkeplerinde bulunabilen ve diğer tükenmez kalem mürekkeplerinde tipik olarak bulunmayan bazı benzersiz bileşenlerin olduğunu ortaya çıkarmışlardır (83). Bizim çalışmamızda tükenmez kalemlerde çözücü olarak sıkça kullanılan fenoksietanol jel kalem mürekkep içeriğinde tespit edilmeye çalışılmış olup, toplam 5 adet mavi ve 5 adet siyah jel kalem içeriklerinde fenoksietanol bulunmadığı anlaşılmıştır.

2005 yılında Mazzela ve Buzzini, jel bazlı mürekkep içeriğinde bulunan pigmentler üzerinde çalışmışlar, sonuç olarak jel bazlı mürekkepler içinde çoğunlukla ftalosiyanın mavisi ve karbazol menekşe rengi olduğunu tespit etmişlerdir (84).

2006 yılında Yi-Zi Liu ve ark., 47 mavi jel kalemi mürekkep örneklerini 254 nm'de UV ışığına ve yaklaşık 10 cm mesafeden bir floresan tüpe maruz bırakarak yapay yaşlandırmışlardır. Doğal olarak yaşlanan numuneleri ise oda sıcaklığında ve güneş ışığından koruyarak muhafaza etmişlerdir. Mavi jel kalem mürekkeplerini ve bunların foto-bozunma ürünlerini analiz etmek için UV tespitli İyon Eşleştirmeli Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisine (IP-HPLC) cihazı kullanmışlardır. Sonuçta, boyanın çeşitli bozunma süreçleri ve ayrıca ana boyanın çeşitli bozunma bileşikleri olduğunu tespit etmişlerdir (85). Bizim çalışmamızda jel kalem mürebbinde boyar madde yerine çözücü bileşik aranmıştır.

2006 yılında Yuanyan Xu ve ark., 6 adet Alman ve Japon marka jel mürekkepli kalemi incelemişler, jel kalem mürekkep tarihlendirilmesi üzerine GC ve UV-vis spektrofotometrisi kullanarak çalışmışlardır. Yaşa göre oranlar çizerek bir yaşlanma eğrisi oluşturmuşlardır. Bu eğriler aracılığıyla, sorgulanan bir belgenin yaşını hesaplayabildiklerini, mürekkep örneklerinde iki veya daha fazla çözücü varsa, iki veya daha fazla yaş eğrisi elde edilebileceğini belirtmişlerdir (86). GC-MS cihazı kullanarak yaptığımız çalışmamızda jel kalem mürekkep içeriklerinde fenoksietanol tespit edilemediği için herhangi bir yaşlanma eğrisi oluşturulamamıştır.

2006 yılında Yi-Zi Liu ve ark., İyon Eşleştirmeli Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisine (IP-HPLC) dayanarak, belge üzerindeki siyah jel kalem mürekkep girişlerinin sınıflandırılması ve tarihlendirilmesi için yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. 93 siyah jel kalem toplamışlar ve ön çözünürlük testi ile boya bazlı ve pigment bazlı olarak kalemleri iki gruba ayırmışlardır. Siyah jel kalem mürekkep

girişlerindeki boya bileşenlerinin kâğıt üzerindeki bileşimsel değişikliklerini hafif ve doğal yaşlanma koşullarında araştırarak mürekkep girişlerindeki boya bileşenlerinin bariz bir ayrışmaya uğradığı ve boya bileşenlerinin ayrışma derecesinin olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarının belgelerdeki şüpheli siyah jel kalem mürekkep girişlerinin tarihlendirilmesine ilişkin bilimsel kanıtlar sağlayabileceğini ifade etmişlerdir (85). Bizim çalışmamızda jel kalem mürekkep içeriklerinde çözücü bileşik olarak fenoksietanol kullanılmadığı, glikol bazlı yüksek kaynama noktalı başka bir maddenin tercih edildiği anlaşılmıştır. Ayrıca literatürde jel kalem mürekkeplerinde çözücü bileşenlerden ziyade boyar madde çalışmalarının daha verimli olduğu görülmüştür.

2014 yılında Kula ve ark., 40 tükenmez kalem, 29 jel kalem, 6 gözenekli kalem ve 10 adet rollerball kaleme ait mürekkep çizgisini Lazer Etkileşimli Plazma Spektroskopisi ile mürekkep örnekleri arasındaki kalitatif elementsel farklılıkları ortaya çıkarabildiklerini, bu yöntemin ayırım gücünün mavi, siyah ve kırmızı mürekkepler için sırasıyla %83, %82 ve %61 olarak bulunduğunu ve aynı üretici tarafından üretilen mürekkeplerin bazı durumlarda farklılaşabildiğini belirtmişlerdir (87).

2015 yılında Calcerrada ve ark., 34 adet mavi jel kaleme ait numuneler metanol ile kâğıttan ekstrakte edilerek kapiller elektroforezis ile çalışmışlar, mavi jel kalem örnekleri için elektroferogramlarda tekrar üretilmeyen bölgeler bulunmasına rağmen, kalem teknolojileri, markalar ve modeller arasında %100 ayırım yapıldığını belirtmişlerdir (88).

2018 yılında Mohamad Asri ve ark., iki tahribatsız tekniğin potansiyel kombinasyonu, yani Raman spektroskopisi (RS) ve Zayıflatılmış Toplam Yansıtma – Fourier Dönüşümü Kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi ile Kasım-Aralık 2014 arasında Japonya ve Malezya'dan satın alınan ve 18 adet kırmızı jel kalem ile kırmızı jel kalem mürekkebi ile simüle edilerek yazılmış bir tehdit notunu incelemişler, tehdit notu üzerinde biriken mürekkebin XSL Poppy Red (CI Pigment Red 112) olarak tanımlanabildiğini belirtmişlerdir (89).

2019 yılında Yunchang Ni ve ark., karbon bazlı siyah jel mürekkepler üzerinde çok az çalışma bildirildiğini, Çin'de, karbon bazlı siyah jel kalemlerin genellikle sözleşmeler, kredi makbuzları, vasiyetname ve kâğıt testleri gibi resmi yazı ve imzalar

için kullanıldığını bu nedenle, adli vakalarda sorgulanan karbon bazlı siyah jel mürekkeplerin yaşını analiz etmenin belge inceleyicileri için bir zorunluluk olduğunu vurgulamıştır. Bu çalışmada, GC-MS ve GC-FID kullanılarak, üç yeni karbon bazlı siyah jelden trietilen glikolün dağıtılmasına göre mürekkep tarihlendirme için faydalı bir yöntem önerdiklerini, mürekkep yaşlanma eğrileri oluşturduklarını, bu yöntem ile 9 aydan daha az veya daha fazla olan adli belgelerin mürekkep örneklerinin ayırt edilebileceğini belirtmişlerdir (90). Bizim çalışmamızda da doğal yaşlanmaya bırakılmış ve ısı, ışık ile yapay yaşlandırılmış jel kalem numune içeriklerinde çözücü bileşik olarak fenoksietanol GC-MS cihazı ile çalışılmış olup, çözücü bileşik olarak fenoksietanol kullanılmadığı tespit edilerek herhangi bir yaşlanma eğrisi oluşturulamamıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmamızda 10 adet mavi ve 10 adet siyah renkli farklı marka ve modellerde tükenmez kalemle oluşturulan 0-12 aylık belgelerde çözücü olarak bulunan fenoksietanol miktarları konsantrasyon değerlerinin ortalamalarının 12 aya kadar deneysel olarak değişiminin devam ettiği gözlemlenmiştir.

Sıfır günlük ve 1 aylık numuneler kıyaslandığında, 1 aylık belgelerdeki fenoksietanol kayıp oranının %90'lara ulaştığı, fenoksietanol konsantrasyon grafiği dikkate alındığında fenoksietanolün bilinen uçucu yapısının da etkisiyle kağıt yüzeyine ilk tatbik edildiği anda kağıdın ham maddesi olan selüloza tutunamayan miktarının yüzeyden hızlı bir şekilde buharlaştığı ve bu periyodun “hızlı kuruma” evresi olduğu görülmüştür. Daha sonra ise kâğıt matriks tarafından hapsedilerek yüzeyel geri göçü engellenen fenoksietanolün yüzeyden buharlaşmasının daha yavaş olduğu izlenmiştir. Eğride 1-6 ay arasına denk gelen, fenoksietanol buharlaşma ve kayıp oranının giderek azaldığı, böylece tespit edilen fenoksietanol miktarının sabitleşerek çok düşük değerlerde kaldığı tespit edilmiş olup, bu periyot ise “yavaş kuruma” evresi olarak değerlendirilmiştir. Eğri üzerinde tespit edilen hızlı kuruma ve yavaş kuruma evreleri literatürdeki çalışmalarla uyumlu bulunmuştur.

Çalışmamızda fenoksietanol tayini için ayrıca 5 adet mavi ve 5 adet siyah jel kalem de çalışılmış olup, mürekkep bileşenlerinde fenoksietanol tespit edilememiştir. Analiz sonucunda jel kalemlerin mürekkep bileşeninde çözücü olarak fenoksietanol yerine glükol bazlı yüksek kaynama noktasına sahip başka bir maddenin tercih edildiği anlaşılmıştır.

Ayrıca 0 günlük arşiv belgeleri, güneş ışığı simülasyonu olarak da kullanılan Osram Ultravitalux 300 watt elektriksel güce sahip ampul ile 50 saat boyunca, 60°C sıcaklığa ayarlanmış iklimlendirme kabininde 10 saat boyunca, 95°C sıcaklığa sahip ütü ile 20 saniye boyunca yapay yaşlandırılmıştır. Ütü ile yapay yaşlandırılan arşiv belgeleri değerlendirildiğinde, kâğıt üzerindeki mürekkebin yüksek bir sıcaklığa direk maruz kaldığında içeriğindeki fenoksietanolün uçucu özelliğinden dolayı hızlıca buharlaştığı ve miktar olarak çok çabuk azaldığı izlenmiştir. Bundan dolayı mürekkep yaşı tayininde kesin bir zaman dilimi belirtmekten ziyade zaman aralığı vermenin daha doğru olduğu, böylece ütü ile yapay yaşlandırılan 0 günlük belgelerin 6-7 aylık doğal

yaşlandırılmış belgelerde tespit edilen fenoksietanol miktarları ile uyumlu olduğu görülmüştür. 60°C’de 10 saat boyunca ısı ile yapay yaşlandırılmış belgeler analiz edildiğinde, kontrollü bir şekilde ısıya maruz bırakılan mürekkebin içeriğinde bulunan uçucu vasıftaki fenoksietanolü doğal yaşlanmaya nazaran daha hızlı kaybettiği, fenoksietanol konsantrasyon miktarlarının doğal olarak yaşlanmaya bırakılan 5-6. ay belgeleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Işık ile yapay yaşlandırılan arşiv belgeleri değerlendirildiğinde, ütü ile yaptığımız yapay yaşlandırma çalışmasına benzer şekilde kâğıt üzerindeki mürekkebin yüksek bir sıcaklığa uzun süre maruz kaldığında içeriğindeki fenoksietanolün hızlıca uçtuğu, düşük miktarlarda tespit edilebildiği, konsantrasyon olarak kesin bir zaman dilimi belirtilemeyeceği, ancak 6-9 aylık belgelerin fenoksietanol miktarları ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çalışmamız için gerek yapılan literatür taramasında gerekse de yapılan analizlerde belgenin saklama koşullarının ve çevresel koşulların belgedeki mürekkebin zamanla yapısındaki değişime etki eden faktörlerin başında geldiği anlaşılmış olup, ısı ve ışık ile yapay yaşlandırdığımız belgeleri incelerken belgenin saklama koşulları ve çevresel etmenlerin fenoksietanol miktar değişimi üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Geliştirilen yöntem ve çalışmamızın sonuçları birlikte değerlendirildiğinde: aynı koşullarda, aynı kişi tarafından oluşturulup; aynı şartlar altında saklanan, veyahut belge üzerine aynı tür kalemle eklemeler yapıp aynı şartlarda saklanmaya devam eden yazılı belgelerdeki yazıların yazılma zamanları arasında fark olup olmadığının tespiti için fenoksietanol konsantrasyonları arasında oran ve miktarsal olarak anlamlı derecede fark olduğu durumlarda belgeler arasında kesin bir tarihleme yapılamasa da sıralama yapılabileceği ve tarih aralığı verilebileceği sonucuna varılmıştır.

Adli belge incelemelerinde bir belge üzerinde sonradan belgenin hükmünü veya finansal belgelerde miktarını değiştiren eklemeler olabilmekte veya olduğu iddia edilebilmektedir. Her iki durumda da problemin çözümünde kalem baskı derecesi, kalem mürekkep rengi ve tonu, kalem ucu kalibresi, satır hizası, yazı karakterinin tersim tarzı, büyüklüğü ve alışkanlıklarının değerlendirilmesi de zaman zaman işe yarayabilmektedir.

Ancak çoğu olguda sonradan yapılan eklemeler veya eklemeler iddiaları çok sınırlı sayıda harf veya rakamı ilgilendirdiğinden söz konusu kriterlerle değerlendirme

yapmak veya bir hükme varmak mümkün olmamaktadır. Bu noktada metodumuzla 2 mm çapında alınacak birkaç numune ile mürekkeplerin belgeye aktarılması ile ilgili kronoloji tespit edilebilmektedir. Bu tarz belge sahteciliklerinde söz konusu sahteciliği, belgeyi oluşturan ve alacaklı konumundaki kişi yaptığı sahteciliğin başarısını arttırmak ve yaptığı eklemenin fark edilmemesini sağlamak amacıyla belgeyi oluşturduğu kalemle ve yanı zeminde yapmaktadır. Bu durumda gözle veya video spektrometre gibi cihazlarla yapılan karşılaştırma sahteciliğin tespitini güçleştirirken yazı yaşı tayininde kullanılan analitik yöntemler açısından standart koşulları oluşturmak analizin başarısını arttırmaktadır.

Çalışmamızda geliştirilen yöntem ile aynı belge üzerinde yazılmış şüpheli yazıların kıyaslanıp yazılma zamanları arasındaki farkın tespit edilebileceği, aynı kişi tarafından oluşturulup, aynı şartlarda saklanan yazılı belgelerdeki fenoksietanol miktarlarına bakılarak belgeler arasında tarihsel sıralama yapılabileceği görülmüştür.

Literatür taraması ve çalışmamız ışığında mürekkep yaş tayini için farklı yöntem yaklaşımları olduğu görülmüş, bununla birlikte bu çalışmaların az bir kısmının mürekkep yaş tayini ile ilgili sadece birkaç soruya cevap verebildiği anlaşılmıştır. Literatürdeki yapılan çalışmaların çoğunun mukayeseli mürekkep yaş tayini metotları olduğu ve iki mürekkebi değerlendirmek suretiyle yaşlarını karşılaştırmak için kullanışlı olduğu anlaşılmıştır. Mürekkep analizlerinin bası izinden etkilenmemesi için mutlaka oran yöntemi kullanılması gerektiği tespit edilmiştir.

Çalışmamızda, ülkemizde yeni yeni kullanıma giren kimyasal yöntemlerle mürekkep yaş tayinine adli belge incelemesi açısından katkı sağlanması amaçlanmış olup, çalışmamız sonucunda ilk aşamada laboratuvarımızda bir arşiv çalışması geliştirilmiş, dünyada gelişmiş birçok ülkede standart uygulanan yöntemlerin ülkemiz laboratuvarında da çalışılabilmesi yönünde bir adım atılmıştır. İleri aşama çalışmalarımızda ise; daha uzun erimli belge arşivi oluşturulması, fenoksietanole ilave olarak, farklı uçucu bileşenleri, boyar maddeleri ve reçineleri de içeren daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Mevcut yöntemlerin araştırılarak geliştirilmesi ve sağlıklı şekilde yorumlanması ile Adli Belge İnceleme Uzmanları için laboratuvarlar arası olası çalışma protokolleri geliştirilebileceği düşünülmüştür.

7. KAYNAKLAR

1. Weyermann C. Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint Ink for the Examination of Questioned Documents. Justus-Liebig-University Giessen; 2005.
2. Açikkol M. Adli Belge İncelemelerinde Mürekkep Analizinin Yeri ve Uygulanabilirliği. 2015;1(1):38–43.
3. Yılmaz R, Koç S. Adli Belge İncelemeciliğinin Tarihsel Gelişimi (I). Türkiye Klin Adli Tıp ve Adli Bilim Derg. 2006;3(2):72–8.
4. EL-Sabbah MMB, Gomaa AZ, El-Hefny DE, Al-Hawary AS. Dating the ballpoint pen inks using gas chromatography-mass spectrometry technique. Egypt J Chem. 2019;62(3):385–400.
5. Levinson J. Questioned documents: A lawyer's handbook. London and California: Academic Press; 2001.
6. Cantu AA. Comments on the Accelerated Aging of Ink. J Forensic Sci. 1988;33(3):1248J.
7. Brunelle RL, Cantu AA. A Critical Evaluation of Current Ink Dating Techniques. J Forensic Sci. 1987;32(6):1121J.
8. Koenig A, Weyermann C. Ink dating, part I: Statistical distribution of selected ageing parameters in a ballpoint inks reference population. Sci Justice. 2018;58(1):17–30.
9. Koenig A, Weyermann C. Ink dating part II: Interpretation of results in a legal perspective. Sci Justice. 2018;58(1):31–46.
10. Erman S, Özek Ç. Ceza Hukuku Özel Bölüm: Kamu Güvenine Karşı İşlenen Suçlar (TCK 316-368). İstanbul; 1996. 373 p.
11. Aşıcıoğlu F. Adli Belge İncelemesi. İstanbul: Beta Basım Ltd. Şti.; 2005.
12. Taşdemir K. Belgelerde Sahtecilik Suçları. 2. Baskı. Ankara; 2013. Ertem Basım Ltd. Şti.
13. Atılğan M. Antik Çağın En Önemli Yazı Malzemesi: Papirüs. Bilgi Dünyası. 2006;7(2):293–312.
14. Eroğlu H. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi. Karadeniz Teknik Üniversitesi; 1990.
15. Bostancı Ş. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi. K.T.Ü Yay. Vol. No.114. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi; 1987.
16. Güngör B. Siyah Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Foto Kimyasal Dönüşümlerinin HPLC ile İncelenmesi [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Üniversitesi; 2013.
17. Calcerrada M, García-Ruiz C. Analysis of questioned documents: A review. Anal Chim Acta. 2015;853(1):143–66.
18. Ezcurra M, Góngora JMG, Maguregui I, Alonso R. Analytical Methods for

- Dating Modern Writing Instrument Inks on Paper. *Forensic Sci Int.* 2010;197(1–3):1–20.
19. Collingridge JMR, Hobbs AJ, Hogg LG, Hull SF, Roe GE, Stricht M Van der, et al. Ink Reservoir Writing Instruments 1905–2005. *Trans Newcom Soc.* 2007;77(1):69–100.
 20. Bügler JH, Buchner H, Dallmayer A. Age Determination of Ballpoint Pen Ink by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J Forensic Sci.* 2008;53(4):982–8.
 21. Cantú AA. A study of the evaporation of a solvent from a solution-Application to writing ink aging. *Forensic Sci Int.* 2012;219(1–3):119–28.
 22. Weyermann C, Kirsch D, Andermann T, Spengler B. Dating of Ink Entries by MALDI/LDI-MS and GC-MS analysis: Reality or Utopia? In: *Proceedings of the 3rd European Academy of Forensic Science meeting.* Elsevier; 2003. p. 73–4.
 23. Gorziza RP, Carvalho CMB, González M, Leal LB, Korndörfer T, Ortiz RS, et al. Blue and Black Ballpoint Pen Inks: a Systematic Review for Ink Characterization and Dating Analysis. *Brazilian J Forensic Sci Med Law Bioeth.* 2019;8(3):113–38.
 24. Brunelle RL, Crawford KR. *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink.* Charles C Thomas Publisher; 2003.
 25. Weyermann C, Almog J, Bügler J, Cantu AA. Minimum Requirements for Application of Ink Dating Methods Based on Solvent Analysis in Casework. *Forensic Sci Int.* 2011;210(1–3):52–62.
 26. Brunelle RL, Reed RW. *Forensic Examination of Ink and Paper.* CC Thomas Springfield, IL; 1984.
 27. Avci A, Can M, Etemoglu AB. Theoretical Approach to the Drying Process of Thin Film Layers. *Appl Therm Eng.* 2001;21(4):465–79.
 28. Mitchell CA, Hepworth TC. *Inks: Their Composition and Manufacture.* C. Griffin, limited; 1904.
 29. AinswortháMitchell C. Estimation of the Age of Ink in Writing. *Analyst.* 1920;45(532):247b – 258.
 30. Kikuchi Y. Estimation of the Age of the Writing in Blue Black Ink (first report). *Japanese Police Sci Lab Rep.* 1959;12(3):379–86.
 31. Kikuchi Y. Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain. *J Criminol.* 1960;26(2):39–59.
 32. Kikuchi Y. Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III). *Japanese Police Sci Rep.* 1963;16(1):83–6.
 33. Crown DA, Brunelle RL, Cantu AA. The Parameters of Ballpen Ink Examinations. *J Forensic Sci.* 1976;21(4):917–22.
 34. Stewart LF. Ballpoint Ink Age Determination by Volatile Component Comparison—A Preliminary Study. *J Forensic Sci.* 1985;30(2):11819J.

35. Humecki H. Experiments in Ballpoint Ink Aging Using Infrared Spectroscopy. In: Proceedings of the International Symposium on Questioned Documents. United States Government Printing Office; 1985. p. 131–5.
36. Aginsky VN. Some New Ideas for Dating Ballpoint Inks—a feasibility study. *J Forensic Sci.* 1993;38(5):1134–50.
37. Aginsky VN. Determination of the Age of Ballpoint Pen ink by Gas and Densitometric Thin-Layer Chromatography. *J Chromatogr A.* 1994;678(1):119–25.
38. Brunelle RL. A Sequential Multiple Approach to Determining the Relative Age of Writing Inks. *Int J Forensic Doc Exam.* 1995;1(2):94–8.
39. Aginsky VN. Current Methods for Dating Ink—Which is the Best. In: Proceedings of the 49th Annual Meeting of the American Academy of Forensic Sciences. 1997.
40. Brazeau L, Chauhan M, Gaudreau M. The Use of Solid Phase Micro Extraction (SPME) in the Development of a Method to Determine the Aging Characteristics of Ink. In: Proceedings of 58th Annual Meeting ASQDE. 2000.
41. Locicero S, Dujourdy L, Mazzella W, Margot P, Lock E. Dynamic of the Ageing of Ballpoint Pen Inks: Quantification of Phenoxyethanol by GC-MS. *Sci Justice - J Forensic Sci Soc.* 2004;44(3):165–71.
42. Kirsch D, Weyermann C, Koehler F, Spengler B. Mass Spectrometric Investigation of the Aging of Ballpoint Inks. In: 53rd ASMS conference (American Society for Mass Spectrometry), San Antonio, Texas, USA. 2005.
43. Weyermann C, Kirsch D, Costa-Vera C, Spengler B. A GC/MS Study of the Drying of Ballpoint Pen Ink on Paper. *Forensic Sci Int.* 2007;168(2–3):119–27.
44. Koenig A, Magnolon S, Weyermann C. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Sci Int.* 2015;252:93–106.
45. San Román I, Bartolomé L, Alonso ML, Alonso RM, Ezcurra M. DATINK pilot study: An Effective Methodology for Ballpoint Pen Ink Dating in Questioned Documents. *Anal Chim Acta.* 2015;892:105–14.
46. Freidenfelds V, J C, P M. The Determination of Signs of Accelerated Ageing of Records made with Ballpoint Pen Inks by Using Chromatography Methods. Vol. 7, *Journal of Forensic Research.* 2016.
47. Cantú AA. On the behavior of certain ink aging curves. *Forensic Sci Int* [Internet]. 2017;278:269–79. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.07.011>
48. Díaz-Santana O, Conde-Hardisson F, Vega-Moreno D. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. *Microchem J* [Internet]. 2018;138:550–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.045>
49. De Carvalho CMB, Ortiz SR, Limberger RP. Manuscripts from Different Brands of Ballpoint Pens – GC/MS Ageing Profile in Brazilian Tropical

- Weather. *Curr Chromatogr.* 2019;6(1):15–29.
50. De Carvalho CMB, Ortiz RS, Limberger RP. Figures of merit evaluation of GC/MS method for quantification of 2-phenoxyethanol from ballpoint pen ink lines and determination of the influence of support paper on solvent extraction. *Quim Nova.* 2019;42(1):42–8.
 51. Andrasko J, Lagesson-Andrasko L. Simplification of Ink Dating for Forensic Analysis by Thermal Microdesorption Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Anal Lett* [Internet]. 2019;52(6):972–82. Available from: <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1509075>
 52. Ni Y, He N, Lü Y, Zou N, Song H, Li H, et al. Study of ink aging: Targeting triethylene glycol in carbon-based black gel ink strokes on paper. *Forensic Sci Int.* 2020 Jun 1;311:110296.
 53. Salkım İşlek D, İşat E, Cengiz S. Determination of Changes in Crystal Violet and Phenoxyethanol (Dating Ink). *J Forensic Sci.* 2020;65(2):661–3.
 54. Salkım D. Fluoksetin ve Metaboliti Norfluoksetinin Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) Yöntemi ile Biyolojik Materyalden (İdrar) Tayini. İstanbul Üniversitesi; 2008.
 55. McNair HM, Miller JM, Snow NH. *Basic Gas Chromatography.* John Wiley & Sons; 2019.
 56. Chen CL. Gas chromatography-mass spectrometry (GS-MS). In: *Methods in Lignin Chemistry.* Berlin, Heidelberg: Springer; 1992. p. 527–48.
 57. McNair HM, Miller JM, Snow NH. *Basic gas chromatography.* John Wiley & Sons; 2019.
 58. Koenig A, Magnolon S, Weyermann C. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Sci Int.* 2015;252:93–106.
 59. Brazeau L, Gaudreau M. Ballpoint pen inks: The quantitative analysis of ink solvents on paper by solid-phase microextraction. *J Forensic Sci.* 2007;52(1):209–15.
 60. Brown C, Kirk PL. Comparison with Horizontal Paper Chromatography *. 1955;
 61. Weyermann C, Spengler B. The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Sci Int* [Internet]. 2008 Aug 25 [cited 2018 Oct 5];180(1):23–31. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379073808002879>
 62. Stewart LF, Guertin SL. Current status of ink age determination. *Int Crim Police Rev.* 1991;429:9–12.
 63. Brunelle RL, Lee H. Determining the Relative Age of Ballpoint Ink Using a Single-Solvent Extraction, Mass-Independent Approach. *J Forensic Sci.* 1989;34(5):12751J.
 64. Brunelle RL. Ink dating—the state of the art. *J Forensic Sci.* 1992;37(1):113–24.

65. Stewart LF, Becker JL, Fitzgerald M. Multi-Agency Response to the Advancement of Ink Age Determination. In: Brief Communication, 47th AAFS Meeting, Seattle. 1995.
66. LaPorte GM, Wilson JD, Cantu AA, Mancke SA, Fortunato SL. The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint Inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry—Relevance to Ink Dating. *J Forensic Sci.* 2004 Dec 17;49(1):1–5.
67. Cantu AA. A sketch of analytical methods for document dating. Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *Int J Forensic Doc Exam.* 1995;1(1):40–51.
68. Cantu AA. A sketch of analytical methods for document dating. Part II. The dynamic approach: determining age dependent analytical profiles. *Int J Forensic Doc Exam.* 1996;2(3):192–208.
69. Sen NK, Ghosh PC. Dating Iron-Base Ink Writings on Documents. *J Forensic Sci.* 1971;16(4):511–20.
70. Brunelle RL, Crawford KR. *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink.* Springfield, Ill Charles C Thomas xix. 2002;
71. Stewart LF. Ballpoint Ink Age Determination by Volatile Component Comparison—a preliminary study. *J Forensic Sci.* 1985;30(2):405–11.
72. Brazeau L, Gaudreau M. Ink Dating Using a Solvent Loss Ratio Method. In: 60th Annual Conference for the American Society of Questioned Document Examiners. 2002. p. 14–8.
73. Aginsky VN. Dating and Characterizing Writing, Stamp Pad and Jet Printer Inks by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Int J Forensic Doc Exam.* 1996;2(2):103–16.
74. LaPorte GM, Wilson JD, Cantu AA, Mancke SA, Fortunato SL. The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint Inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry—Relevance to Ink Dating. *J Forensic Sci.* 2003;49(1):1–5.
75. Buegler JH, Dallmayer A, Buchner H. Dating of Ballpoint Pen Inks by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: ASQDE MEETING. Montreal Canada; 2005.
76. Jones RW, McClelland JF. Analysis of Writing Inks on Paper Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry. *Forensic Sci Int.* 2013;231(1–3):73–81.
77. de Carvalho CMB. Análise da Concentração Basal dos Solventes de Tintas de Canetas Esferográficas. *Rev Bras Ciências Policiais.* 2014;5(1):65–96.
78. Sharma V, Kumar R. Dating of Ballpoint Pen Writing Inks via Spectroscopic and Multiple Linear Regression Analysis: A Novel Approach. *Microchem J.* 2017;134:104–13.
79. Díaz-Santana O, Vega-Moreno D, Conde-Hardisson F. Gas Chromatography-Mass Spectrometry and High-Performance Liquid Chromatography-Diode

- Array Detection for Dating of Paper Ink. *J Chromatogr A*. 2017;1515:187–95.
80. Ortiz-Herrero L, Bartolomé L, Durán I, Velasco I, Alonso ML, Maguregui MI, et al. DATUVINK Pilot Study: A Potential Non-Invasive Methodology for Dating Ballpoint Pen Inks Using Multivariate Chemometrics Based on Their UV–vis-NIR Reflectance Spectra. *Microchem J*. 2018;140:158–66.
 81. Carvalho CMB de, Ortiz RS, Limberger RP. Figures of Merit Evaluation of GC/MS Method for Quantification of 2-Phenoxyethanol from Ballpoint Pen Ink Lines and Determination of the Influence of Support Paper on Solvent Extraction. *Quim Nova*. 2019;42(1):42–8.
 82. Mazzella WD, Khanmy-Vital A. A study to investigate the evidential value of blue gel pen inks. *J Forensic Sci*. 2003;48(2):419–424.
 83. Wilson JD, LaPorte GM, Cantu AA. Differentiation of Black Gel Inks Using Optical and Chemical Techniques. *J Forensic Sci*. 2004;49(2):1–7.
 84. Mazzella WD, Buzzini P. Raman spectroscopy of blue gel pen inks. *Forensic Sci Int*. 2005;152(2–3):241–7.
 85. Liu Y-Z, Yu J, Xie M-X, Liu Y, Han J, Jing T-T. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*. 2006;1135(1):57–64.
 86. 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*. 2006;162(1–3):140–3.
 87. Kula A, Wietecha-Posłuszny R, Pasionek K, Król M, Woźniakiewicz M, Kościelniak P. Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes. *Sci Justice*. 2014;54(2):118–25.
 88. Calcerrada M, González-Herráez M, Garcia-Ruiz C. A microdestructive capillary electrophoresis method for the analysis of blue-pen-ink strokes on office paper. *J Chromatogr A*. 2015;1400:140–8.
 89. Mohamad Asri MN, Mat Desa WNS, Ismail D. Source Determination of Red Gel Pen Inks using Raman Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy combined with Pearson's Product Moment Correlation Coefficients and Principal Component Analysis. *J Forensic Sci*. 2018;63(1):285–91.
 90. Ni Y, He N, Lü Y, Zou N, Song H, Li H, et al. Study of ink aging: Targeting triethylene glycol in carbon-based black gel ink strokes on paper. *Forensic Sci Int [Internet]*. 2020;311:110296. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110296>

8. EKLER

Ek 1. Etik Kurul Onayı



T.C.
HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
Rektörlük

Tarih: 24/10/2019
Sayı: 35853172-900-E.00000828572

0000828572

Sayı : 35853172-900
Konu : Dr. Berat BAYRAKTAR (Etik Komisyon İzni)

TIP FAKÜLTESİ DEKANLIĞINA

İlgi : 02.10.2019 tarihli ve 65420943-900/00000794026 sayılı yazı.

Fakülteniz Adli Tıp Anabilim Dalı araştırma görevlisi **Dr. Berat BAYRAKTAR**'ın **Prof. Dr. Aysun BALSEVEN ODABAŞI** sorumluluğunda yürüttüğü "**Doğal ve Yapay Yaşlandırılmış Belgelerdeki Tükenmez ve Jel Kalem Mürekkeplerinin Yaş Tayininin Kimyasal Yöntemlerle Yapılması ve Adli Belge İncelemeleri Açısından Değerlendirilmesi**" başlıklı uzmanlık tezi Üniversitemiz Senatosu Etik Komisyonunun **15 Ekim 2019** tarihinde yapmış olduğu toplantıda incelenmiş olup, etik açıdan uygun bulunmuştur.

Bilgilerinizi ve gereğini saygılarımla rica ederim.

e-imzalıdır
Prof. Dr. Rahime Meral NOHUTCU
Rektör Yardımcısı

Evrakın elektronik imzalı suretine <https://belgedogrulama.hacettepe.edu.tr> adresinden 983c95c6-9755-4b44-be4b-dc56533caee3 kodu ile erişebilirsiniz.
Bu belge 5070 sayılı Elektronik İmza Kanunu'na uygun olarak Güvenli Elektronik İmza ile imzalanmıştır.

Hacettepe Üniversitesi Rektörlük 06100 Sıhhiye-Ankara
Telefon:0 (312) 305 3001-3002 Faks:0 (312) 311 9992 E-posta:yazimd@hacettepe.edu.tr İnternet
Adresi: www.hacettepe.edu.tr

Sevda TOPA1

