

T.C.
İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

BELGELERDE FARKLI MÜREKKEP TÜRLERİNİN
SPEKTROSKOPİK TEKNİKLERLE İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

ÜMMÜGÜLSÜM MİRZANLI

AĞUSTOS 2022

T.C.
İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

BELGELERDE FARKLI MÜREKKEP TÜRLERİNİN
SPEKTROSKOPİK TEKNİKLERLE İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

ÜMMÜGÜLSÜM MİRZANLI

DANIŞMAN

PROF. DR. NURİYE AKBAY

AĞUSTOS 2022

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt ederim.

İmza

Öğrencinin adı soyadı

Ümmügülsüm Mirzanlı

Danışmanlığını yaptığım işbu tezin tamamen öğrencinin çalışması olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığını taahhüt ederim.

Danışmanın Unvanı Adı Soyadı

Prof. Dr. Nuriye AKBAY

İMZA SAYFASI

Ümmügülsüm MİRZANLI tarafından hazırlanan ‘Belgelerde Farklı Mürekkep Türlerinin Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi’ başlıklı bu yüksek lisans tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalında hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Nuriye AKBAY

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr.

.....

Kurumu: İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Prof. Dr.

.....

Kurumu:

Tez Savunma Tarihi: / / 2022

ÖNSÖZ

Bu süreç boyunca her daim yanımda olarak bana desteğini ve sevgisini hiç eksik etmeyen, tezin bitmesinde önemli bir rolü olan, bilgi ve birikimlerinden yararlanarak kendimi geliştirmeme imkan sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Nuriye Akbay’a,

Bu sürecin büyük bir kısmında yanımda olarak her daim sakin kalmamı sağlayan ve deney aralarında benimle Mario turnuvaları yaparak süreci eğlenceli kılan Dilara Nur Hacıfazlıoğlu’na,

Süreç boyunca her soruma bıkmadan usanmadan cevap verip beni cesaretlendiren Arş. Gör. Dr. Ayşe Demir Korkmaz ve Dr. Öğr. Üyesi Dila Kaya’ya,

Hayatımın her alanında yanımda olan ve her zorluğu benimle aşmaya çalışan, her zaman arkamda olduklarını bildiğim arkadaşlarım Gülnihal Akmeşe ve Elif Yılmaz’a,

Bu günlere gelmemde etkisi olan aileme ve

Bugüne kadar bana ilham olan herkese ve her şeye

Teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

BELGELERDE FARKLI MÜREKKEP TÜRLERİNİN SPEKTROSKOPİK TEKNİKLERLE İNCELENMESİ

Ümmügülsüm Mirzanlı

Yüksek Lisans Tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuriye AKBAY

Ağustos, 2022. 67 Sayfa.

Adli belgelerde mürekkep analizleri özellikle evrakta sahtecilik olaylarında önemli bir yer tutmaktadır. Belgelerin aynı zamanda oluşturulup oluşturulmadığı ve belge üzerinde tahrifat yapıp yapılmadığı gibi konular başlıca araştırma konuları olmuştur. Bu araştırmalarda bilirkişilerin sıklıkla karşılaştıkları tükenmez kalem yaygın kullanımları nedeni ile birçok belgede kullanılmaktadır. Tükenmez kalem mürekkeplerinin içerikleri ve birbirlerine olan benzerlikleri analizlerde ayırt edilebilirliği zorlaştırmaktadır. Bu hem standart bir analiz metodunun olmamasından hem de özellikle ülkemizde yeterince araştırma olmamasından kaynaklanmaktadır.

Bu tez kapsamında ülkemizde yaygın kullanılan Pensan, Studi ve Bic markaları olmak üzere 3 farklı markadan temin edilen tükenmez kalemelerin mürekkep analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu markaların siyah, mavi ve kırmızı tükenmez kalemeleri analizlerde kullanılmıştır. Çalışmada hem aynı markanın farklı renkli tükenmez kalemelerinin analiz ile ayırt edilip edilemeyeceği hem de farklı markaların aynı renkli tükenmez kalemelerinin ayırt edilip edilemeyeceği araştırılmıştır. Çalışmada mürekkep analizleri ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) ve kızılötesi spektroskopisi (IR) ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına göre Bic marka tükenmez kalemelerde mavi, Pensan marka tükenmez kalemelerde siyah, Studi marka tükenmez kalemelerde ise her üç renk de birbirinden ayırt edilebilmiştir. Aynı renk mürekkeplerde ise Studi marka kırmızı tükenmez kalemin Bic ve Pensan marka tükenmez kalemelerden, Bic marka mavi tükenmez kalemin Pensan ve Studi marka

tükenmez kalemlerden, Studi marka siyah tükenmez kalem ise Bic ve Pensan siyah tükenmez kalemlerden ayırt edilebilmiştir.

IR spektrumlarına göre ise Bic ve Studi marka kalemlerde renkler arasında ayırım sağlanırken Pensan markada yalnızca siyah tükenmez kalem diğer iki renk tükenmez kaleminden ayırt edilebilmiştir. Farklı markaların aynı renkli tükenmez kalemlerinin IR sonuçlarına göre ise siyah ve kırmızı mürekkeplerde her 3 marka için de ayırım elde edilmiştir. Mavi tükenmez kalemlerde ise Bic marka kalem diğerlerinden farklılık göstermiştir.

Gerçek örnek analizlerinde kullanılan 2008 ve 2009 yıllarında yazılmış çeklerde tahrif edilen kısım ile orijinal kısımdan alınan mürekkep örneklerinin IR spektrumları mürekkeplerin birbirinden ayırt edilebildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Mürekkep analizi, tahrifatlı belge, UV-Vis, IR

ABSTRACT

EXAMINATION OF DIFFERENT INK TYPES IN DOCUMENTS WITH SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

Ümmügülsüm Mirzanlı

Master of Sciences Thesis, Forensic Sciences Division

Advisor: Prof. Dr. Nuriye AKBAY

Ağustos, 2022. 67 Sayfa.

Ink analysis in forensic documents has an important place especially in cases of forgery of documents. Issues such as whether the documents were created at the same time and whether the document was tampered with were the main research topics. Ballpoint pens, which are frequently encountered by experts in these researches, are used in many documents due to their widespread use. The contents of ballpoint pen inks and their similarities to each other make it difficult to distinguish them in analysis. This is due to the lack of a standard analysis method and the lack of sufficient research, especially in our country.

Within the scope of this thesis, ink analyzes of widely used ballpoint pens in our country, which are supplied from 3 different brands, Pensan, Studi and Bic, were carried out. Black, blue and red ballpoint pens of these brands were used in the analysis. In the study, it was investigated whether different colored ballpoint pens of the same brand could be distinguished by analysis and whether the same colored ballpoint pens of different brands could be distinguished. Ink analyzes in the study were performed with Ultraviolet-Visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and infrared spectroscopy (IR).

According to the UV-Vis absorption spectra obtained as a result of the study, blue in Bic brand ballpoint pens, black in Pensan brand ballpoint pens, and all three colors in Studi brand ballpoint pens could be distinguished from each other. In the same color inks, Studi red ballpoint pen could be distinguished from Bic and Pensan brand ballpoint pens; Bic brand blue ballpoint pen could be distinguished from Pensan and Studi brand ballpoint pens; Studi brand black ballpoint pen could be distinguished from Bic and Pensan black ballpoint pens. According to the IR spectra, a distinction

was made between colors in Bic and Studi branded pens, while only black ballpoint pen from Pensan brand could be distinguished from the other two-color ballpoint pens. According to the IR results of the same-colored ballpoint pens of different brands, a distinction was obtained for all 3 brands in black and red inks. In the blue ballpoint pens, the Bic brand pen differed from the others.

The IR spectra of the ink samples taken from the original part and the falsified part of the checks written in 2008 and 2009, used in the real sample analysis, showed that the inks could be distinguished from each other.

Keywords: Ink analysis, falsified document, UV-Vis, IR



İTHAF

Bu süreçte kaybettiğim kedim Süslü'me



İÇİNDEKİLER

BİLDİRİM	i
İMZA SAYFASI.....	ii
ÖNSÖZ	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
İTHAF	viii
BÖLÜM I.....	1
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 KAĞIT	3
2.2 MÜREKKEP	4
2.2.1 Tükenmez Kalemler	5
2.3 ADLİ BELGE	5
2.3.1 Adli Belge İncelemeleri.....	6
2.3.2 Adli Belge İnceleme Yöntemleri.....	7
2.3.2.1 UV-Vis spektroskopisi.....	9
2.3.2.2 IR spektroskopisi	10
BÖLÜM II.....	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	12
3.1 KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR.....	12
3.2 KULLANILAN KİMYASALLAR VE MATERYALLER	14
3.3 ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI	15
3.3.1 UV-Vis Örneklerinin Hazırlanması.....	16
3.3.2 IR Örneklerinin Hazırlanması	16
3.3.3 Çek Örneklerinin Hazırlanması.....	17
4. DENEYSEL SONUÇLAR	17
4.1 MÜREKKEP ANALİZ SONUÇLARI.....	18
4.1.1 Renklere Göre Mürekkep Analizleri	18

4.1.2	Markalara Göre Mürekkep Analizi	26
4.1.3	Diğer Analizler	34
4.1.4	Yaşlandırma Çalışmalarına Göre Mürekkep Analizleri	37
4.2	GERÇEK ÖRNEK ANALİZ SONUÇLARI	40
4.2.1	2008 Tarihli Çek Örneği Analizi	40
4.2.2	2009 Tarihli Çek Örneği Analizi	42
BÖLÜM III		45
5.	TARTIŞMA	45
KAYNAKÇA		48
ÖZGEÇMİŞ		52

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 Cihaz Özellikleri.....	12
Tablo 2. Perkin Elmer UATR Two Cihaz Özellikleri.....	13
Tablo 3. Farklı Marka ve Renklerdeki Tükenmez Kalemelerin Sınıflandırılması	15
Tablo 4. UV-Vis Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantları.....	36
Tablo 5. UV-Vis Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantlarının Ayrım Gücü ..	37
Tablo 6. IR Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantlarının Ayrım Gücü	37



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5	12
Şekil 2. Perkin Elmer UATR Two	13
Şekil 3. Çalışmada Kullanılan Tükenmez Kalem ve Uçları	14
Şekil 4. IR Örneklerinin Kurutulma Aşaması	17
Şekil 5. Bic Marka Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları.....	18
Şekil 6. Parafilmin IR Spektrumu	19
Şekil 7. Bic Marka Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları.....	20
Şekil 8. Bic Marka Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları.....	20
Şekil 9. Pensan Marka Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları..	21
Şekil 10. Pensan Marka Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	22
Şekil 11. Pensan Marka Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları.....	23
Şekil 12. Studi Marka Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları...	24
Şekil 13. Studi Marka Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	25
Şekil 14. Studi Marka Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları.....	25
Şekil 15. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları	26
Şekil 16. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	27
Şekil 17. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	28
Şekil 18. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları	29
Şekil 19. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	30
Şekil 20. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	30
Şekil 21. Bic, Pensan ve Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları	31
Şekil 22. Bic, Pensan ve Studi Kırmızı Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	32

Şekil 23. Bic, Pensan ve Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	33
Şekil 24. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemlerinin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları	34
Şekil 25. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları	35
Şekil 26. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	35
Şekil 27. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebin Yaşlandırma Çalışmasının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları	38
Şekil 28. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebin Yaşlandırma Çalışmasının IR Spektrumları	39
Şekil 29. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlandırma Çalışmasının 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	39
Şekil 30. Çalışmada Kullanılan 2008 Tarihli Çek	40
Şekil 31. 2008 Tarihli Çekin Tahrifatlı Hali	41
Şekil 32. 2008 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının IR Spektrumu	41
Şekil 33. 2008 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	42
Şekil 34. Çalışmada Kullanılan 2009 Tarihli Çek	42
Şekil 35. 2009 Tarihli Çekin Tahrifatlı Hali	43
Şekil 36. 2009 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının IR Spektrumu	44
Şekil 37. 2009 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının 2000-500 cm ⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları	44

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Adli bilimler, diğer bilim dallarına göre nispeten daha yeni bir bilim dalıdır. Kendini bir bilim olarak kabul ettirmesinden çok daha önce bile adli tıpta kendine yer edinmiştir. Adli bilimlerin kökeninin milattan önce (M.Ö.) 3000 yıllarında Mısırlıların yaptığı çalışmalara dayandığı düşünülmektedir (Karakuş, 2011). Buna rağmen bir bilim olarak kabul görmesi 19. yüzyıla dayanır. Burada adli kelimesi Latince anlamı halk olan forum kelimesinden türetilirken, bilim ise dünyayı daha iyi anlamak için oluşturulan sistematik ve metodolojik çalışmaların toplamı anlamına gelir. Tüm bunlara bakarak adli bilimlerin amacının, suça karışmış mekân, kişi ve eşyaları aydınlatmak olduğunu söyleyebiliriz. Bunu yaparken maddi delilleri göz önünde tutmak zorundadır. Bu aynı zamanda, suçluyu ortaya çıkarmaya ve masumların hatalı bir şekilde cezalandırılmasını önleyerek adaleti sağlamak amacını da beraberinde getirir (Houck ve Siegel, 2010/2016).

Adli bilimler, aynı zamanda 2005 yılında Oxford'un İngilizce sözlüğünde karışık bilim olarak da tanımlanmıştır. Bunun anlamı adli bilimlerin tek bir bilimden değil de birden çok bilim dalından ve alt kategoriden oluşmasıdır (Houck ve Siegel, 2010/2016). Bunlardan biri de adli belge incelemeleridir. Suç kapsamında elde edilen her türlü belge (resim, fotoğraf, yazı veya çizim) adli belge kapsamına girer. Buna göre adli belge incelemelerini delil niteliği taşıyan her türlü yazılı veya basılı olarak elde edilen belgeleri bilimsel yöntemlerle inceleyen bir bilim dalı olarak tanımlayabiliriz. Kişinin el yazısının belli karakteristik özellikler barındırdığı keşfedildikten sonra ortaya çıkan adli belge incelemeleri, belge üzerinde oynama yapıp yapılmadığı, yazının aynı kalemde çıkıp çıkmadığı veya imzanın ıslak olup olmadığı gibi sorular üzerinde yoğunlaşır. Adli belge incelemeleri el yazısı ile yazılmış yazıları, imzaları, daktilo ve fotokopi makinesinden elde edilen evrakları,

çek, senet ve matbu gibi belgeleri incelemeyi kapsar (Weyermann, 2005; Yılmaz ve Koç, 2006).

Günümüzde teknoloji her ne kadar hayatımızın büyük bir kısmına etki etmiş olsa da el yazısı ve imza ile oluşturulan belgeler hala varlıklarını korumaktadır. Birçok alanda imzanın hala etkisini sürdürmesi nedeniyle, olay yerlerinden toplanan veya sonradan ele geçen adli belgeler mahkemelerde delil niteliğinde kabul görmektedir. Elde edilen bu belgeler özellikle sahtecilik davaları için kilit rol oynamakta ve bilirkişiler tarafından incelenmektedir. Düşük fiyatı, kolay bulunabilir olması ve popülerliği sebebiyle adli belgeleri denetleyen kişilerin en çok karşılaştıkları kalem türlerinden birisi tükenmez kalemlerdir. Yapılan analiz çalışmalarına baktığımız zaman 1904 tarihine kadar geri gittiği görülmektedir. O yıllarda yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan ve karşılaşılan kalem türleri tükenmez kalem değil dolma kalemlerdir. Daha sonraları tükenmez kalem türünün yaygınlaşmasıyla beraber adli belgelerde de sıkça karşılaşılan kalem türleri olmuşlardır (Brunelle ve Crawford, 2003; Yılmaz, 2003). Tükenmez kalem türünün bu kadar popüler olmasının temel nedeni mürekkeplerinde viyole ailesinin bireylerinin kullanılmasıdır. Bu boyar maddelerin fiyatlarının uygun olması, üreticiler için sıklıkla tükenmez kalem mürekkeplerine eklenmesine neden olmuştur. Düşük maliyet tükenmez kalem türü için her yerde bulunmayı ve popüleriteyi de beraberinde getirmiştir. Uygun fiyatlı olmasının yanı sıra tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan viyole ailesinin ışığa karşı dirençleri düşüktür. Bu nedenle oluşturulan belgelerin ne zaman oluşturulduğunu inceleyen çalışmalarda mürekkebin ışık karşısındaki hassasiyeti referans alınarak çalışmalar yapılmıştır (İşat, 2017).

Kâğıda aktarılmış mürekkebin, aktarıldığı andan itibaren birtakım kimyasal değişimlere uğradığı bilinmektedir. Bunlar arasında, özellikle tükenmez kalem maddelerinin içindeki boyar maddelerin bozulmasını, çözücülerin ve reçinelerin sertleşmesini sayabiliriz. Bu değişiklikler hem zamana hem de mürekkeplerin ışığa karşı hassasiyetlerine bağlı olduğundan farklı kalem mürekkepleri için farklı sonuçlar vermektedir. Aynı zamanda bir belge bulunduğu ortamın neminden ve sıcaklığından da etkilenir (Havlíková ve diğerleri, 2002; Weyermann, 2005). Tüm bu değişiklikleri saptamak için her ne kadar analitik yöntemlere başvurulsa da mürekkep analizleri için standart bir yöntem yoktur. Burada asıl önemli olan belgenin ne zaman yazıldığı

ve aynı kalemle yazılıp yazılmadığıdır. Bu soruların cevabını verebilmek için belgeyi oluşturan kalem mürekkepleri incelenmektedir. Ülkemizde bu konu hakkında yapılan çalışmaların sınırlı olması ve mürekkep içeriklerinin birbirlerine çok benzemesi nedeniyle konu hakkında yeterli çalışma yoktur. Bu nedenle bu tezde ülkemizde yaygın olarak kullanılan farklı markaların aynı renkli tükenmez kalemlerinin ve aynı markanın farklı renklerinin birbirinden ayırt edilip edilemeyeceğini üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı markanın aynı renkteki tükenmez kalemlerinin de analizi yapılarak tükenmez kalemlerin birbirlerinden ayırt edilip edilemeyecekleri incelenmiştir. Bunlara ek olarak gerçek örnekler üzerinden yapılan tahrifatların saptanması amacıyla da analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan tez çalışmasının amacı adli belge incelemelerinde mürekkep analizleri için standart bir yöntem geliştirilmesine katkıda bulunmaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 KAĞIT

Yazının insan hayatına girmesiyle birlikte hayatımıza giren belgeler yüzyıllar içinde farklı şekillerde ortaya çıkmıştır. M.Ö. 4000’li yıllara dayanan yazı, hiyeroglif ve çivi yazısının ardından şimdiki halini almıştır (Alkan, 1996). Tarihin çeşitli dönemlerinde çeşitli amaçlar için kullanılan yazı, hemen hemen her yüzeye (ağaç kabuğu, taş, papirüs vb.) yazılıyordu. Milattan sonra (M.S.) 105 yılında Çinli Ts’ai Lun tarafından kağıdın icat edilmesiyle beraber yazının da evrimsel süreci hızlanmıştır ve artık bu yüzeylerin kullanımı ortadan kalkmıştır (Weyermann, 2005). Bu tarihten itibaren yazı yazmak için kullanılan kağıt, aslında liflerin ön işlemlerden (dövme, süzme, presleme) geçirilerek çeşitli dolgu maddeleri (kaolin, titanyum dioksit, talk vb.) eklenerek elde edilmesiyle oluşur (Levinson, 2001). Odun hamurunun hem fiziksel hem de kimyasal işlemlerden geçirilmesi ile oluşan kağıda mürekkebin tutunabilmesi bazı parametrelere bağlıdır (Güngör, 2013; Salkım İşlek, 2015):

1. Kalınlık; mürekkebin kağıda uyguladığı basıncı belirler
2. Nem; en ideal oranı %55'tir
3. Dayanıklılık; kağıdın kopma direncidir
4. Porozite; ortalama hava akış miktarıdır
5. Yüzey düzgünlüğü; yazı kalitesini belirler
6. pH değeri; mürekkebin kağıt üzerinde dağılmasını engeller
7. Cob değeri; kağıdın suya gösterdiği dirençtir

2.2 MÜREKKEP

İlk mürekkebin tarihi M.Ö. 2697'e dayanmaktadır. Çinli filozof Tien-Lcheu tarafından bulunan mürekkep ilk başlarda is, misk, gaz yağı ve eşek derisinden elde edilen bir tür yapışkanla yapılıyordu. Daha sonraları içine atılan boya veya boyar maddeler ile renklendirilmeye başlanılmıştır. Bu mürekkepler başlangıçta hiyeroglif yazıları renklendirmek için kullanılsa da daha sonraları Romalıların icat ettiği bir tür kamıştan yapılan kalemlerin içini doldurmak için kullanılıyordu (İşat, 2017). Kamışlardan sonra kuş tüylerinin mürekkeplere batırılmasıyla yazılan yazılar, 1888 yılında John Leod tarafından bulunan tükenmez kalemler sayesinde direk mürekkep ile yazılmaya başlandı. Bu hem kalıcılık yönünden hem de diğer metotlara göre kolaylık bakımından yeni bir çıkış açtı. Daha önceleri mürekkebe daldırılan bir çubukla yazı yazmaya çalışmanın yanında çok daha pratik olan tükenmez kalemler kaydedilen belge sayılarının da artmasına olanak sağlamıştır (Yılmaz ve Koç, 2006). İlk başlarda çeşitli maddelerden elde edilen mürekkeplerle yazılan yazılar, daha sonraları çeşitli pigmentler yani boyalar (elde edilecek renge göre değişmekte), reçineler (mürekkebin kâğıda tutunmasını ve viskoziteyi sağlar), bağlayıcılar (mürekkebin kalitesini artırır) ve çözücülerden oluşan günümüzdeki mürekkeple yazılan yazılara kendini bıraktı (Gorziza ve diğerleri, 2019). Bu karışım mürekkebin kalem içinde kurumasını ve dağılmasını önlemekle birlikte uzun bir zaman kullanılmasının da önünü açmıştır (İsmail, Austada ve Desa, 2014). Aynı zamanda mürekkebin kağıda kolayca geçmesini sağlamak için oleik asit kullanılmaktadır. Bu madde yağlayıcı bir madde olup tükenmez kalem bilyesinin dönmesini sağlar (Brunelle ve Crawford, 2003).

2.2.1 Tükenmez Kalemler

Kalem içindeki özel boruda muhafaza edilen mürekkebin, kalemin ucundaki bilye sayesinde kâğıda aktarıldığı tükenmez kalem ilk kez 1888'de bir denizci olan John Loud tarafından icat edilmiştir. Loud icat ettiği kalemleri, hayvan derilerini işaretlemek için kullanıyordu. Daha sonra 1935'te Loud'un tasarımını Laszlo Biro ve kimyager kardeşi Gyorgy Biro geliştirmiştir. Yapılan bu değişikliklerle beraber 1943'te tükenmez kalemlerin seri üretime girmelerine katkı sağlamışlardır (Levinson, 2001). Her ne kadar işimizi bu hayli kolaylaştıran tükenmez kalemler seri üretime geçmiş olsa da mürekkeplerini oluşturan içeriklerin yüzdelik oranları ve boyar maddeleri arasında farklılıklar vardır. Yine de yaygın olarak mavi tükenmez kalemler için '*Victoria Mavis (Victoria Blue)*' ve siyah kalemler için '*Metil Menekşe (Methyl Violet)*' kullanılır (Adam, Sherratt, ve Zholobenko, 2008; Adam, 2009).

2.3 ADLİ BELGE

Belgenin genel tanımı mürekkebin kâğıt üzerinde bıraktığı izler olmakla beraber, suçu yansıtan resim, fotoğraf ve şekiller adli belge kapsamına girer (İşlek, 2015). Eğer olay yerinden yazı örneği almak mümkün değilse söz konusu örnek fotoğraflanarak (vücut üzerine yazılan yazılarda) veya fiziksel olarak bulunduğu yerden alınarak (kapı veya duvarlara yazılan yazılarda) dosyaya eklenir (Birincioğlu ve Özkara, 2010). Suçu yansıtan her türlü belgeye verilen ad olan adli belge, günümüzde artık bilirkişiler tarafından incelenmektedir. Belgelerin adli açıdan önem kazanıp suç kapsamında incelenmeye başlanması özellikle sahtecilik davaları için önem arz etmektedir. 20.yüzyıl belgenin hem adli bilimin ilgi alanına girmesi hem de mahkemede delil olarak kabul görmesi açısından önemli bir tarihtir.

Albert S. Osborn adli belge incelemesi alanında kitap yazmış ilk kişi olmakla beraber el yazısından tanıya gitme metotlarını da açıklayan ilk bilim insanıdır. Osborn'un 1910'da yazdığı '*Şüpheli Dökümanlar (Questioned Documents)*' kitabı adli çevrelerde çok fazla ses getirerek 1929 yılında ikinci baskısını yapmıştır. Osborn'un ortaya koyduğu metotlardan sonra belgeler, zayıf bir delil olsa dahi mahkemelerde de

delil olarak kabul edilmişlerdir. Adli belgeler, Amerikan Kongresi tarafından 1913 yılında anayasaya da eklenerek kanunlaştırılmıştır. Bu konu hakkında ilk uluslararası adli bilimler toplantısı ise 1963 yılında yapılmıştır (Huber ve Headrick, 1999). Ülkemizde ise Celal Tahsin Boran'ın 1949 yılında yazdığı '*Sahtecilikler ve Gizli Mürekkep, Yazılar ve Arama Yolları*' adlı kitabı bu alanda yayımlanmış ilk kitap olma özelliğini taşımaktadır. Aynı zamanda 1955'te Türkiye'de yayınlanmaya başlayan Adli Tıbbi Ekspertiz adlı dergiyi çıkaran Dr. Hayrettin Dalokay, adli belge incelemeleri için hem eğitim almış hem de bu dergi sayesinde adli belge incelemeleri hakkında yazılan makaleleri ülkemizdeki bilim insanları ile paylaşarak adli belge incelemelerinin gelişmesini sağlamıştır (Birincioğlu ve Özkara, 2010; Yılmaz ve Koç, 2006).

2.3.1 Adli Belge İncelemeleri

Adli açıdan incelendiğinde belge, elde edilen belge veya belgelerin üzerindeki metinlerin sınıflandırılması ve karşılaştırılmasını içerir. Bu bağlamda yazının tamamının aynı kişi tarafından yazılıp yazılmadığı, yazının ne zaman yazıldığı veya farklı kalemlerin kullanılıp kullanılmadığı gibi sorular adli belge çalışmalarında cevabı aranan başlıca konulardır (Adam ve diğerleri, 2008). Adli belge çalışmalarında sadece yakın zamanlı belgeler değil, aynı zamanda geçmiş yıllara ait belgeler de incelenir. Bir belgenin yaşı o belgenin ne kadar yaşlanmaya (sıcaklık, nem veya ışık) maruz kaldığı ve belge üzerindeki mürekkebin ne kadarının uçtuğuna bağlı olarak değişir. Belge üzerindeki bu bozulmalar geri dönüşü olmayan bozulmalardır ve bize belgenin yaşı hakkında bilgi veren temel esaslardır (Havlínová ve diğerleri, 2002). Bunlara ek olarak belgenin yaşı hakkında yapılan incelemelerde 3 farklı yöntem dikkat çekmektedir (Brunelle ve Crawford, 2003);

1. Statik Yöntem

Bu yöntem mürekkep üreticilerinin mürekkepleri üretirken belirli yıllarda (her 5 yılda bir) değiştirdikleri mürekkep işaretleyicilerini temel alır. Bu yönteme göre, oluşturulan belgelerde kullanılan tükenmez kalemlerinin belgenin oluşturulduğu zamanda piyasada olup olmadığı incelenir (Brunelle ve Crawford, 2003).

2. Mutlak Dinamik Yöntem

Bu yöntem mürekkebin kâğıt üzerinde yaşlanma sürecini temel alır. Mürekkep yaşlanmasının çevreden çevreye farklılık göstermesi nedeniyle kesin bir sonuç alınamamakla birlikte tahmini bir yaş aralığı verilebilmektedir (Weyermann, Almog, Bügler ve Cantu; 2011).

3. Bağlı Dinamik Yöntem

Bu yöntem yazılma zamanları bilinen, aynı koşullarda oluşturulan belgelerin yaşlandırma sıralamalarını temel alır. Bu yönteme göre tarihi bilinen ama farklı zamanlarda yazılan belgelerdeki mürekkeplerde oluşan değişiklikler incelenerek sorgulanan belgenin yaşı hakkında fikir sahibi olmaya çalışılır (Weyermann, 2005).

Mutlak ve dinamik bağlı yöntemler belgenin yaşlanma süreçlerini takip ettiğinden çözücülerin uçması, reçinelerin sertleşmesi ve boyaların solması gibi reaksiyonları inceler. Aynı zamanda bu tepkimelerin ortama göre değiştiğini de göz ardı etmemek gerekir (Brunelle ve Crawford, 2003; Weyermann ve diğerleri, 2011). Yine de uygun bir ortamda saklanan belgelerin mürekkeplerinin tamamen uçması 1 veya 2 yılı bulmaktadır (Cantu, 2012). Reçinelerin sertleşip kararlı bir hale gelmesi ise 8 ay ile 2 yıl arasında bir süreçte gerçekleşir (Weyermann, 2005).

2.3.2 Adli Belge İnceleme Yöntemleri

Adli belge incelemelerinde kullanılan yöntemler kendi içlerinde ikiye ayrılmaktadır (Braz, Lo'pez-Lo'pez, Garcı'a-Ruiz, 2013; Djozan, Baheri, Karimian ve Shahidi, 2008;). Bunlar;

1. Tahribatsız Yöntemler

Tahribatsız yöntemler, incelenen belgeye zarar vermeden analiz yapabilme imkânı sağlamakla birlikte sınırlı bir aralığa sahiptir. Aynı zamanda fiziksel yöntemler olarak da adlandırılan bu yöntemlerle farklı formlere sahip mürekkepler ayırt edilebiliyorken aynı formüle sahip fakat farklı üretim aşamalarına sahip mürekkepler ayırt edilememektedir (Mitchell ve Hepworth, 1904). Kağıdın dokusu, ağırlığı, opaklığı vs. gibi özelliklerinin de incelendiği fiziksel yöntemler her ne kadar sınırlı

bir aralığa sahip olsa da belgenin delil niteliğinin kaybının önüne geçtiği için ilk tercih edilen yöntemlerdendir. Bu yöntemler şöyle sıralanabilir;

- Mikroskop

Burada 2 tür mikroskoptan söz edilmektedir. İlki stereo mikroskoplardır. Bu mikroskoplar ile üç boyutlu sonuçlar elde edilebilmekte ve varsa eğer değişiklikler, silintiler ve belge üzerindeki diğer sorunlar görüntülenmektedir. Diğer mikroskop türü ise karşılaştırılmalı mikroskoptur. Bu mikroskoplar ile 2 farklı belge mürekkepler açısından karşılaştırılabilmektedir (Harris, 2002; Hall, 2002).

- Lüminesans
- Raman spektroskopisi (RS)

Katı, sıvı ve gaz örneklerinin incelenebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir. Numune ile etkileşime giren ışığın dalga boyuyla saçılma yapan dalga boyunun farkına dayanan bu yöntem mavi ve siyah mürekkeplerin aynı spektrumu vermesi nedeniyle tek başına yeterli değildir (Braz ve diğerleri, 2013).

- Yüzeyle güçlendirilmiş rezonans raman spektroskopisi (SERRS)
- Kızılötesi spektroskopisi (IR)

Yüzeyden direk ölçümler için kullanıldığında belgelerde herhangi bir tahribata neden olmamaktadır.

2. Tahribatlı Yöntemler

Tahribatlı yöntemler, elde edilen belgelerden örnek alınması için belgenin tahribatına dayanırken aynı zamanda kimyasal yöntemler olarak da adlandırılırlar. Belgedeki mürekkebin analizi mürekkep ekstraksiyonuna dayanır. Bu da çalışmalardan önce bir ön hazırlık yapılmasını gerekli kılar. Yine de tahribatsız yöntemlere göre mürekkep hakkında daha fazla bilgi sağladığı için sıkça kullanılırlar. Bu yöntemler şöyle sıralanabilir;

- İnce tabaka kromatografisi (TLC)
- Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

HPLC, mürekkep gibi karışımları birbirinden ayırmak, karışımı tanımlamak ve nicelleştirmek için kullanılan yüksek hassasiyetli ve erişim açısından kolay olan bir yöntemdir (Kılıç, Köseoğlu, Yılmaz ve Yılmaz, 1998).

- Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi uçucu olan çözücülerin analizinde kullanılmakla beraber farklı maddeleri birbirinden ayırmak ve miktar tayininde de kullanılabilmektedir (Salkım, 2008).

- Kütle spektrometrisi (MS)

Kütle spektrometresi iyonları kütle/yük (m/z) oranına göre sıralayarak kütleleri ölçer. Bu sayede maddenin ne olduğunu ortaya çıkarır. Karışımlar kadar saf maddeler için de kullanılır (Salkım, 2008).

- Ultraviyole-Görünür Bölge spektroskopisi (UV-Vis)
- Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

2.3.2.1 UV-Vis spektroskopisi

UV-Vis, diğer yöntemlere oranla daha yaygın olarak kullanılır. Bunun temel iki nedeni vardır. Bunlardan ilki uygun fiyatlı olması nedeniyle laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmasıdır. Bu nedenle akademik çalışmalarda da sıklıkla tercih edilir. İkincisi ise çok küçük örneklerde bile sonuç verebilmesinden kaynaklanır. Aynı zamanda güvenilir sonuç vermesi ve basit çalışma prensibi ile de tercih edilir (Adam, 2009; Ismail, Austada, Desa, 2014). Yaygın olarak proteinlerin, ilaçların ve DNA'nın analizleri için kullanılan UV-Vis adli yönden baktığımız zaman ise boyaların, mürekkeplerin ve liflerin analizi için kullanılır (Wolstenholme, 2021).

Tarihsel olarak baktığımızda 1940'lı yıllarda kullanılmaya başlanan UV-Vis temelde moleküllerin belirli bir dalga boyundaki (200-800 nanometre (nm)) ışığı absorbe etme özelliğine dayanır. Cihazın çalışma prensibi ışık kaynağından gelen ışımının örnek ile etkileştikten sonra bir dedektör yardımıyla toplanarak analiz edilmesidir. Dedektör yardımıyla toplanan ışımaya daha sonra elektrik sinyaline dönüştürülerek bilgisayar programı yardımıyla UV-VİS absorpsiyon spektrumu elde edilir. İncelenen örneğin absorpsiyon miktarı ortamda örnek haricinde absorpsiyon yapan

türlerin absorpsiyon miktarlarının toplam absorpsiyondan çıkarılmasıyla elde edilir. Bu nedenle her örnek ölçümünden önce referans maddenin ölçümünün alınması önemli bir UV-Vis parametresini temsil eder. Buna ek olarak kullanılan ışık kaynağı ölçümlerin sağlığı açısından önemlidir. UV-Vis absorpsiyon ölçümlerinde en yaygın kullanılan ışık kaynaklarından döteryum ve hidrojen lambalarıdır. Bu ışık kaynağının kullanılması durumunda cam küvetlerin 350 nm altında absorpsiyon yapmaları nedeni ile ölçümlerde kuvars küvet ile kullanılması gerekir (Holler ve diğerleri, 2013);

UV-Vis absorpsiyon spektrofotometreleri ışın kaynağına göre ikiye ayrılır (Togan, t.y);

1. Tek Işın Kaynaklı

Tek ışın kaynaklı UV-Vis cihazlarında referans ve örnek ölçümleri ayrı ayrı alındıktan sonra referans absorpsiyon değerinin örnek değerinden çıkarılması ile incelenen örneğin absorpsiyon spektrumu elde edilir.

2. Çift Işın Kaynaklı

Çift ışın kaynaklı UV-Vis cihazlarında referans ve örnek ölçümleri aynı anda gerçekleştirilir ve yine aradaki farktan örnek spektrumu elde edilir.

2.3.2.2 IR spektroskopisi

Madde karakterizasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan IR spektroskopisi mürekkep analizlerinde de başvurulan yöntemlerden biridir. Maddenin, elektromanyetik spektrumun IR bölgesindeki ışımayla etkileşmesi sonucu gerçekleştirdiği absorpsiyon miktarının ölçümü esasına dayanır. IR bölge ışımalarının absorpsiyonu molekülde titreşim ve dönme seviyelerinde değişikliğe sebep olacak güçtedir. Bununla birlikte bir molekülde IR absorpsiyonunun ölçülebilmesi için bu absorpsiyon sonucunda molekülün dipol momentinde değişiklik olması gerekir. IR absorpsiyonu sonucu moleküllerde oluşan hareketler gerilme ve eğilme olarak 2'ye ayrılmaktadır. Gerilme titreşimleri atomlar arasındaki bağın uzunluğuna etki ederken eğilme titreşimleri ise 2 bağ arasındaki açığa etki eder (Holler ve diğerleri, 2013).

Yaygın olarak kısaca FTIR olarak ifade edilen Fourier Transform Infrared Spektrometreleri kullanılır. Son yıllarda FTIR cihazlarına bağlanan bir modül ile örnek hazırlığı gerektirmeden doğrudan numuneden ölçüme olanak sağlayan ATR-FTIR sistemleri yoğun ilgi görmektedir (Holler ve diğerleri, 2013, Lee, Othman ve Pua, 2012).



BÖLÜM II

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 KULLANILAN ALET VE CİHAZLAR

Hazırlanan örneklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ölçümleri için ‘Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 (Şekil 1)’, IR spektrumları için ‘Perkin Elmer UATR Two (Şekil 2)’ cihazları kullanılırken yapay yaşlandırma için etüv kullanılmıştır.

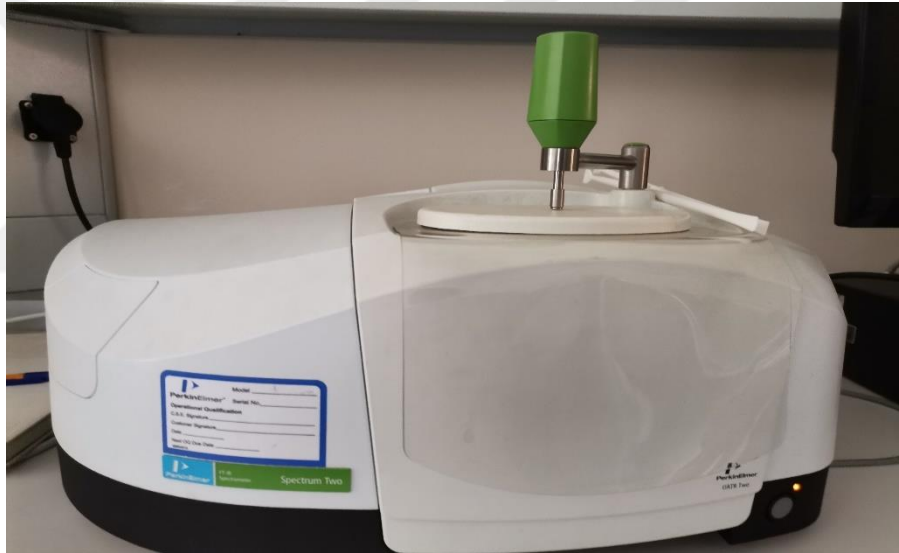


Şekil 1. Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5

Tablo 1. Edinburgh Instruments Spectrofluorometer FS5 Cihaz Özellikleri

Standart Konfigürasyon	Optik	Dalga boyundan bağımsız tamamen yansıtıcı odak
	Işık Kaynağı	150 W CW ozonsuz Zenon Ark lambası
	Monokromatörler	Düzlem ızgaralı Czerny-Turner

	Uyarma	230-1000 nm
	Emisyon	200->870 nm
	Dalga Boyu Doğruluğu	$\pm 0,5$ nm
	Tarama Hızı	100 nm/s
Dedektörler	Emisyon Dedektörü	Tek Foton Sayımı, PMT-900 (200-900 nm)
	Referans Dedektörü	UV ile güçlendirilmiş silikon fotodiyot (200-1000 nm)
	Absorbans Dedektörü	UV ile güçlendirilmiş silikon fotodiyot (200-1000 nm)
	Absorbans Aralığı	0-2 A
	Absorbans Doğruluğu	± 0.01 A



Şekil 2. Perkin Elmer UATR Two

Tablo 2. Perkin Elmer UATR Two Cihaz Özellikleri

Standart Konfigürasyon	Çalışma Aralığı	5-45 °C
	Dalga Uzunluğu	8,300-350 cm ⁻¹
Dedektörler	Dedektör Tipi	LiTaO ₃

3.2 KULLANILAN KİMYASALLAR VE MATERYALLER

Deneyssel çalışmalarda Bic, Pensan ve Studi markalarının kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemli farklı markaların kıyaslı mürekkep analizi için kullanıldı. Aynı markanın aynı renk tükenmez kalemli mürekkep kıyaslaması için Pensan markasına ait olan Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalemli kullanıldı.



Şekil 3. Çalışmada Kullanılan Tükenmez Kalemler ve Uçları

Tablo 3. Farklı Marka ve Renklerdeki Tükenmez Kalemlerin Sınıflandırılması

Sıra Numarası	Kırmızı		Mavi		Siyah	
	Mürekkep Markası	Örnek Kodu	Mürekkep Markası	Örnek Kodu	Mürekkep Markası	Örnek Kodu
1	Bic (Kırmızı)	BK	Bic (Mavi)	BM	Bic (Siyah)	BS
2	Pensan (Kırmızı)	PK	Pensan (Mavi)	PM	Pensan (Siyah)	PS
3	Studi (Kırmızı)	SK	Studi (Mavi)	SM	Studi (Siyah)	SS
4					Pensan Mytech (Siyah)	MyS
5					Pensan Buro (Siyah)	BuroS

Deneyssel çalışmalarda, hazırlanan örneklerdeki mürekkep ekstraksiyonu için metanol (Cas numarası, 67-65-1; saflık derecesi %99,5) kullanılmıştır. Metanol, etanol, kloroform ve dimetilformamid ile yaptığımız çalışmalardan sonra çözücü olarak metanol seçilmiştir.

3.3 ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Çalışmalarda kullanılan kalemler yerel kırtasiyelerden 2020 yılında temin edilmiştir. Mürekkep örnekleri Ve-qe Products'ın ürettiği Copier Bond marka A4 kağıtları kullanılarak aynı kişi tarafından (bası farkına engel olmak için) oluşturulmuştur. Çalışmalarda en yaygın kullanılan kağıt türü olan 80 gramlık A4 kağıtları tercih edilmiştir. Farklı gramajlara sahip kağıtlarla yaptığımız çalışmalarda kağıt gramajıyla tutarlı bir sonuç elde edemediğimizden dolayı 80 gramlık A4 kağıtları kullanımında karar kılınmıştır.

Şekil 3'te gösterilen ve Tablo 3'te marka ve renkleri belirtilen toplam 11 kalem ile kağıt üzerine cetvel kullanılarak 1.5 santimetrelik çizgiler çizilmiştir. Bu çizgiler temiz bir makas yardımı ile kesilerek beher içerisinde metanol ile mürekkep ekstraksiyonları yapılmıştır. Yaşlandırılmış belgeler, aynı şekilde hazırlanan örneklerin etüvde 100 ila 200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 1 saat bekletilmesi ile elde edilmiştir. Gerçek örnek analizleri ise 2008 ve 2009 yıllarında yazılmış olan

banka çekleri kullanılarak yapılmıştır. Bu analizlerde hem belgenin kendisinde olan orijinal yazılar hem de daha sonra tahrip edilerek oluşturulan yazılar mürekkep analizinde kullanılmıştır.

3.3.1 UV-Vis Örneklerinin Hazırlanması

UV-Vis absorpsiyon ölçüm örnekleri 1.5 santimetrelik çizgilerin 500 µL metanol ekstraksiyonu ile elde edildi. Beher içerisinde örnekler 15 dakika, ağzı kapalı bekletildikten sonra kağıtlar ince uçlu pens kullanılarak çıkarıldı. 2000 µL metanol içerisine 10-40 µL mürekkep örneği eklenerek absorpsiyon değerleri ölçüldü. Deneysel sonuçlara göre 20 µL mürekkep örneği eklenerek rutin analizlerin yapılmasına karar verildi.

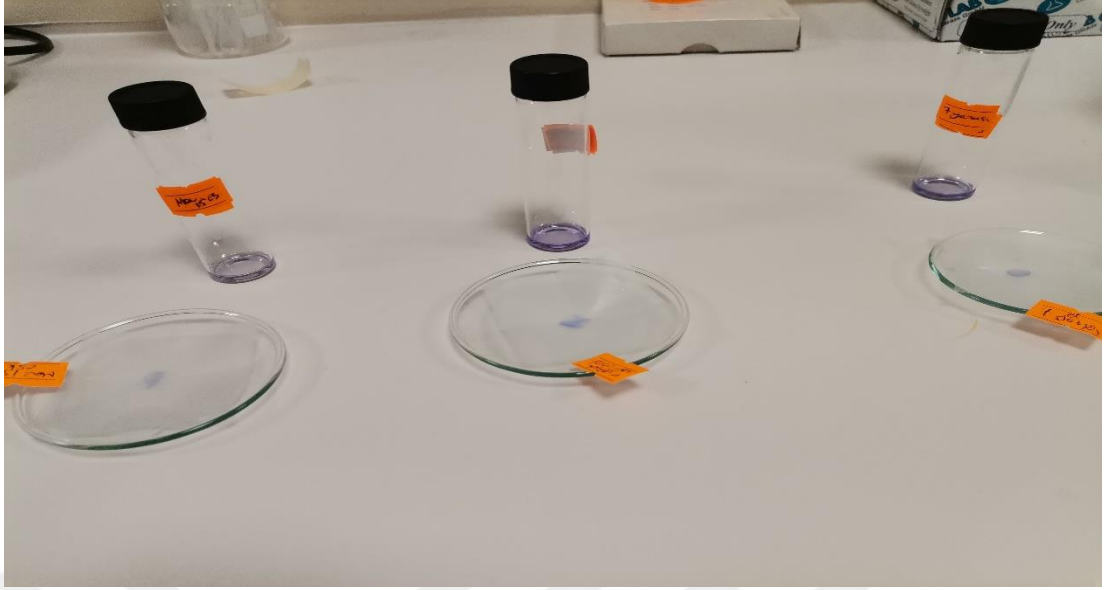
Analiz çalışmalarından sonra elde edilen spektrumlara göre aşağıdaki denklem kullanılarak Tablo 5 oluşturulmuştur;

$$DP = \text{Ayırt edici örnek çifti sayısı} / \text{Olası örnek çifti sayısı} (1)$$

Denklem 1'e göre örneklerin birbirinden ayrılma gücü (Discriminating Power (DP)) adli bilimlerde en az 2 örneğin birbiriyle bağlantılı olup olmadığını görmek için kullanılır (Smalldon ve Mofat, 1973). Ortak bağlamdan seçilen 2 örneğin herhangi bir özellik yönünden sınıflandırılmasıyla elde edilen bu formül yaptığımız analiz sonuçlarındaki bağlantıları göstermek için de kullanıldı.

3.3.2 IR Örneklerin Hazırlanması

IR absorpsiyon ölçümleri için aynı şekilde hazırlanmış olan 1.5 santimetrelik çizgilere metanol ekstraksiyonu uygulandı. Sonrasında mürekkep örneklerinden 50 µL'lik kısımlar parafilm üzerinde kurutularak elde edilen örnek temiz bir makasla 2'ye kesilerek doğrudan absorpsiyon ölçümleri gerçekleştirildi. Örnek kurutma işlemi yaklaşık 1 saat süresince açık hava ortamında gerçekleştirildi.



Şekil 4. IR Örneklerinin Kurutulma Aşaması

3.3.3 Çek Örneklerinin Hazırlanması

Elimizdeki çek örneklerinde önce orijinal örnekler aynı yöntemle ekstrakta edildikten sonra IR prosedürü uygulanarak analiz edildi. Daha sonra ise örnekler tahrip edilerek aynı işlemler uygulandıktan sonra yine IR prosedürü izlenerek sonuçlar oluşturuldu.

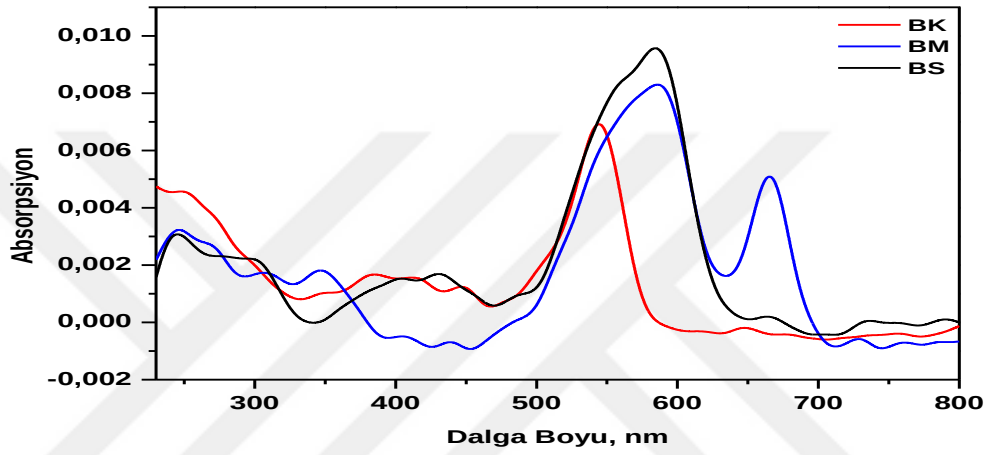
4. DENEYSEL SONUÇLAR

Adli belge çalışmalarında başlıca sorulardan biri oluşturulan belgenin aynı kalemle yazılıp yazılmadığı bir diğeri ise ne zaman yazıldığıdır. Tükenmez kalemlerinin mürekkep içeriklerinin birbirine olan benzerliklerden dolayı farklı kalem mürekkepleri gözle ayırt edilememektedir. Bu nedenle, bu çalışmada kullandığımız spektroskopik yöntemlerle (UV-Vis, IR) farklı markaların tükenmez kalem mürekkeplerinin veya aynı markanın farklı ama aynı renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin ayırt edilip edilemeyeceğini inceledik. Bunun yanı sıra yaşlandırmanın mürekkepler üzerindeki etkisini anlayabilmek için yapay olarak oluşturduğumuz örnekleri de inceledik. Bunlara ek olarak 2008 ve 2009 yılında yazılmış çeklerin üzerinde yapılan değişikliklerle beraber yapılan incelemelerde de tükenmez kalem mürekkeplerinin ayırt edilip edilemeyeceği saptanmaya çalışıldı.

4.1 MÜREKKEP ANALİZ SONUÇLARI

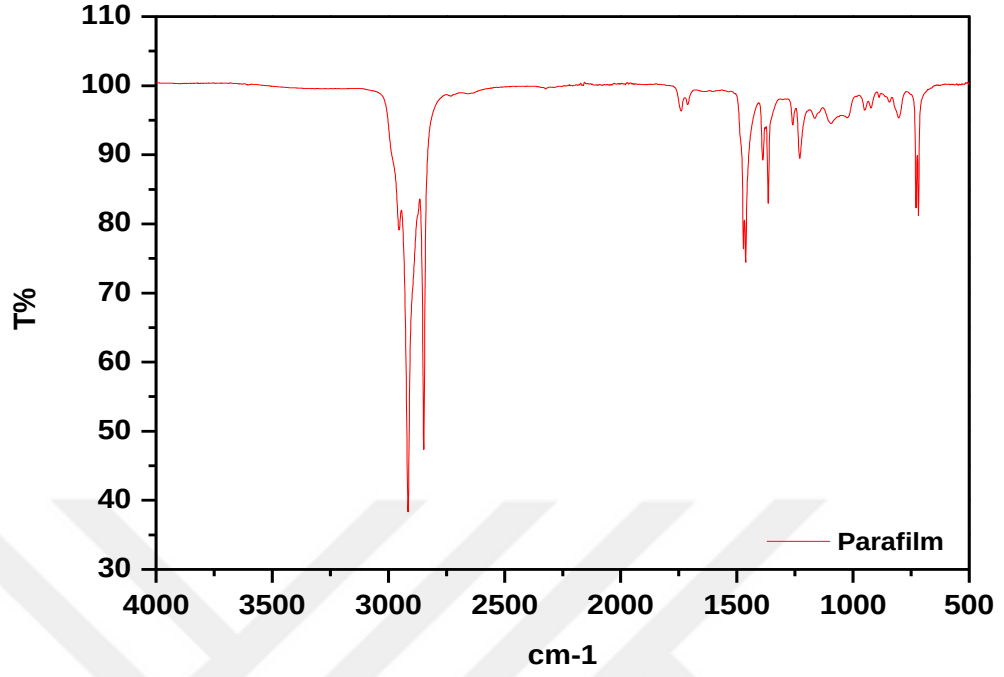
4.1.1 Renklere Göre Mürekkep Analizleri

Renklere göre mürekkep analizleri Bic, Pensan ve Studi markalarının kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemalarının mürekkep analizlerinin kıyaslanmasını içermektedir.



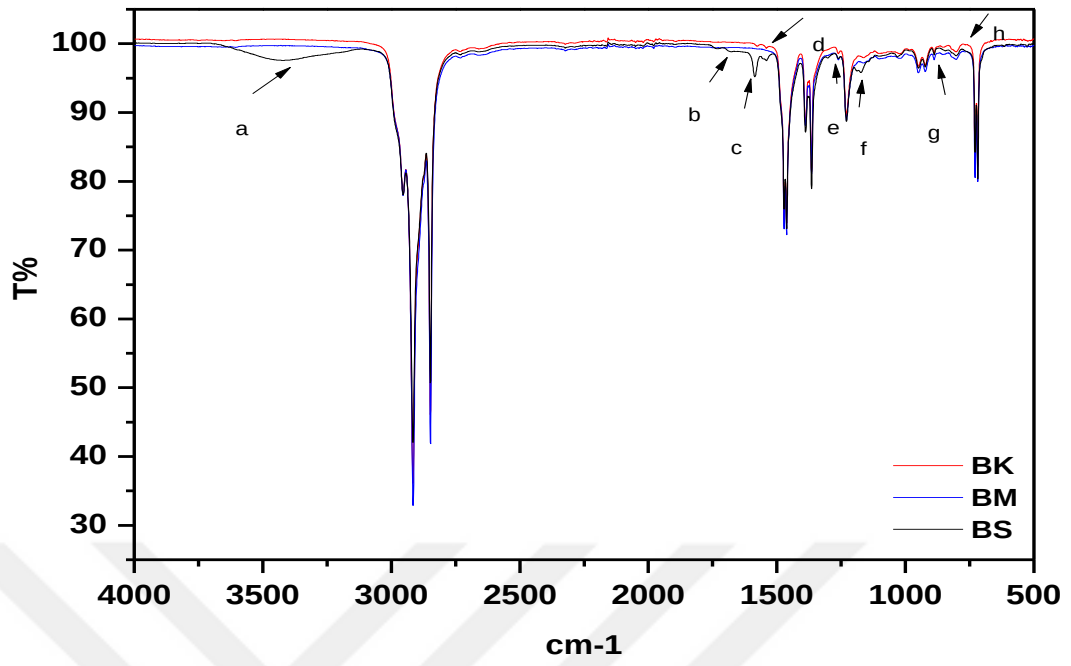
Şekil 5. Bic Marka Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Şekil 5'te Bic marka tükenmez kalemelerin farklı renklerdeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde mürekkeplerin bant şekillerinin benzer, absorpsiyon şiddetleri ve absorpsiyon maksimumu dalga boyu değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. Siyah mürekkebin absorpsiyon spektrumu 245, 430 ve 585 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip 3 absorpsiyon bandından oluşmaktadır. En şiddetli absorpsiyon bandının 560 nm'de omuz veren ve 585 nm absorpsiyon maksimumlu bant olduğu görülmektedir. Kırmızı mürekkebin aynı bölgede yer alan bandı ise, omuz içermeyen, 545 nm absorpsiyon maksimumlu, siyah mürekkebe göre daha düşük şiddetli bir bant olarak gözlenmektedir. Mavi mürekkep absorpsiyon spektrumu diğer iki spektrumdan farklı olarak 245, 345, 585 ve 665 nm'lerde absorpsiyon maksimumu bulunan 4 absorpsiyon bandından oluşmaktadır. 345 nm'de kırmızı ve siyah mürekkeplerde absorpsiyon bandı bulunmamasıyla beraber siyah mürekkepte 665 nm'de çok düşük şiddette sahip bir pik görülmektedir.

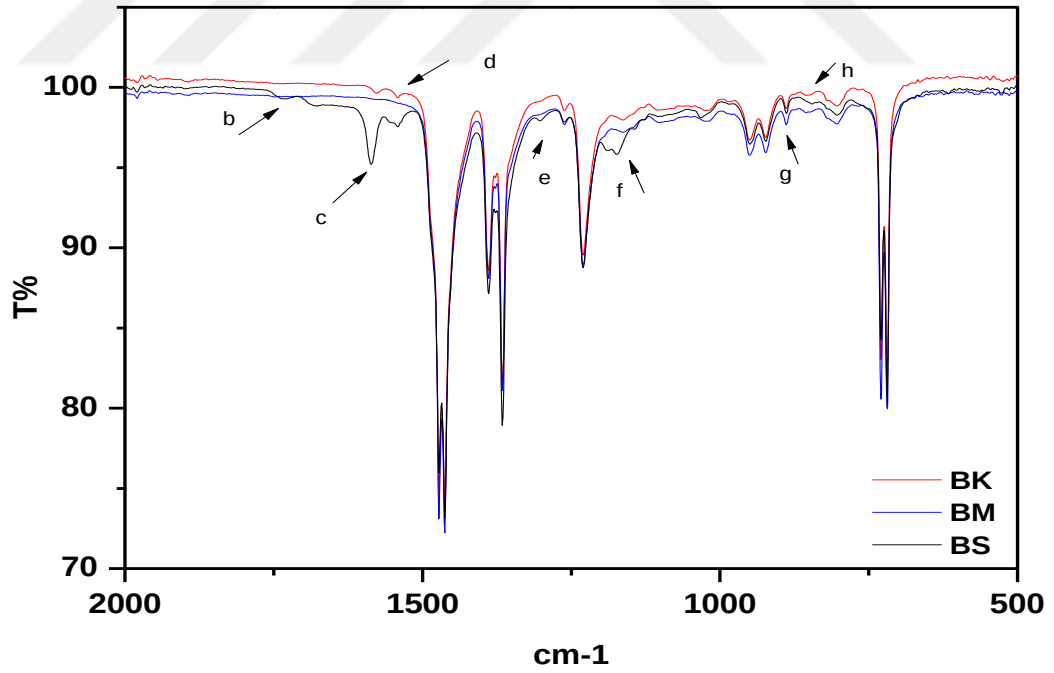


Şekil 6. Parafilmin IR Spektrumu

IR ölçümlerinde tükenmez kalem mürekkepleri, ekstraksiyon işlemlerinden sonra parafilm üzerinde kurutulmuştur. Daha sonra direk olarak parafilm üzerinden ölçüm alınmıştır. Bu nedenle elde edilen IR spektrumlarındaki parafilm kaynaklı frekansların görülmesi amacıyla Şekil 6 eklenmiştir.

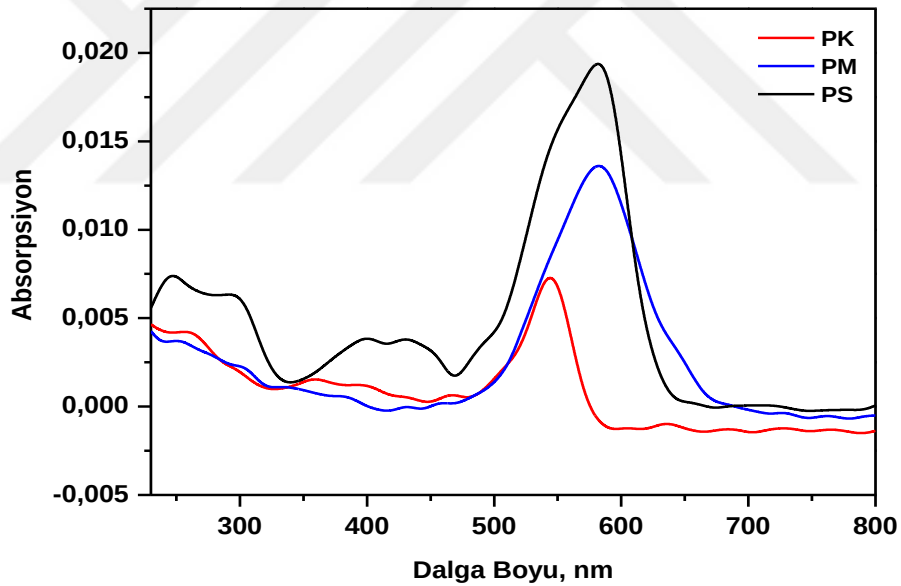


Şekil 7. Bic Marka Tükenmez Kalemlerin IR Spektrumları



Şekil 8. Bic Marka Tükenmez Kalemlerin 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

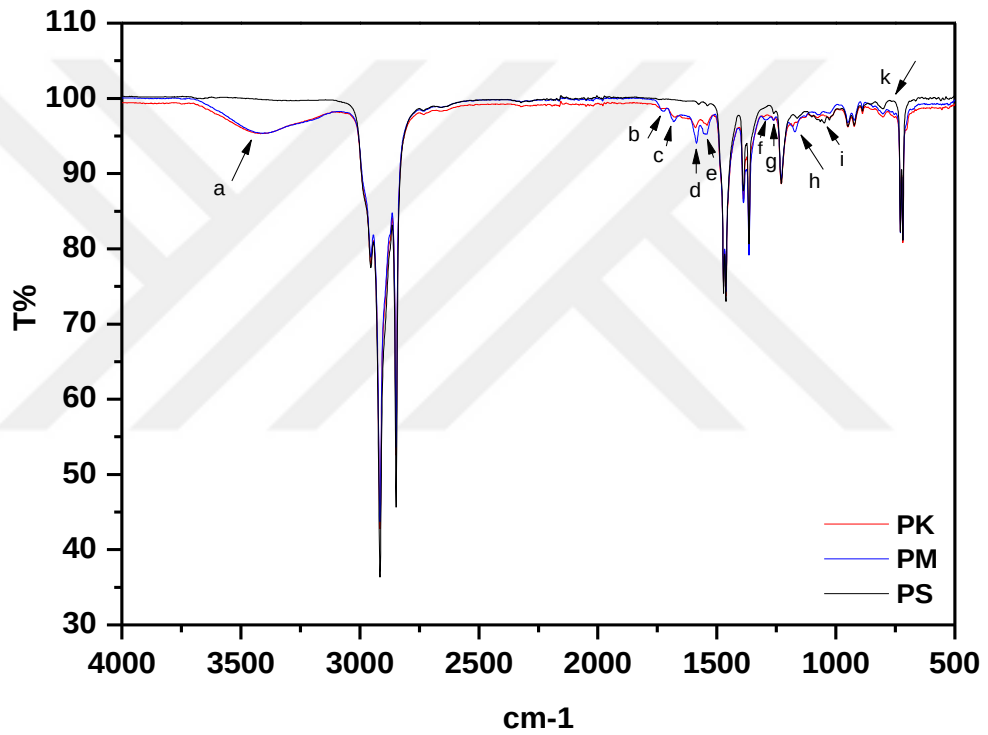
Şekil 7’de Bic marka kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemliğin IR spektrumları görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde pik yoğunluğunun 2000-500 cm^{-1} frekans aralığında yer aldığı görülmektedir. Farklılıkların daha net görülebilmesi amacı ile Şekil 8’de spektrumların 2000-500 cm^{-1} frekans aralığı gösterilmiştir. Elde edilen spektrumlarda mürekkeplere göre farklılık gösteren pikler harfler ile belirtilmiştir. Siyah mürekkebin spektrumuna bakıldığında (a) ve (c) ile gösterilen yaklaşık 3425 ve 1581 cm^{-1} gözlemlenen piklerin diğer mürekkeplerde bulunmadığı görülmektedir. Mavi mürekkebin (g) noktasında yaklaşık 888 cm^{-1} verdiği diğer pikle diğer mürekkeplerin verdiği piklerin aynı olmasıyla beraber mavi mürekkebin pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Kırmızı mürekkep ise (d) ve (h) ile ifade edilen 1519 ve 768 cm^{-1} civarında görülen pikler ile diğer mürekkeplerden ayrılmaktadır. Elde edilen spektrumlar parafilmle ait pikler ile diğerlerinden belirgin farklılık gösteren pikler dikkate alınarak yorumlanmıştır.



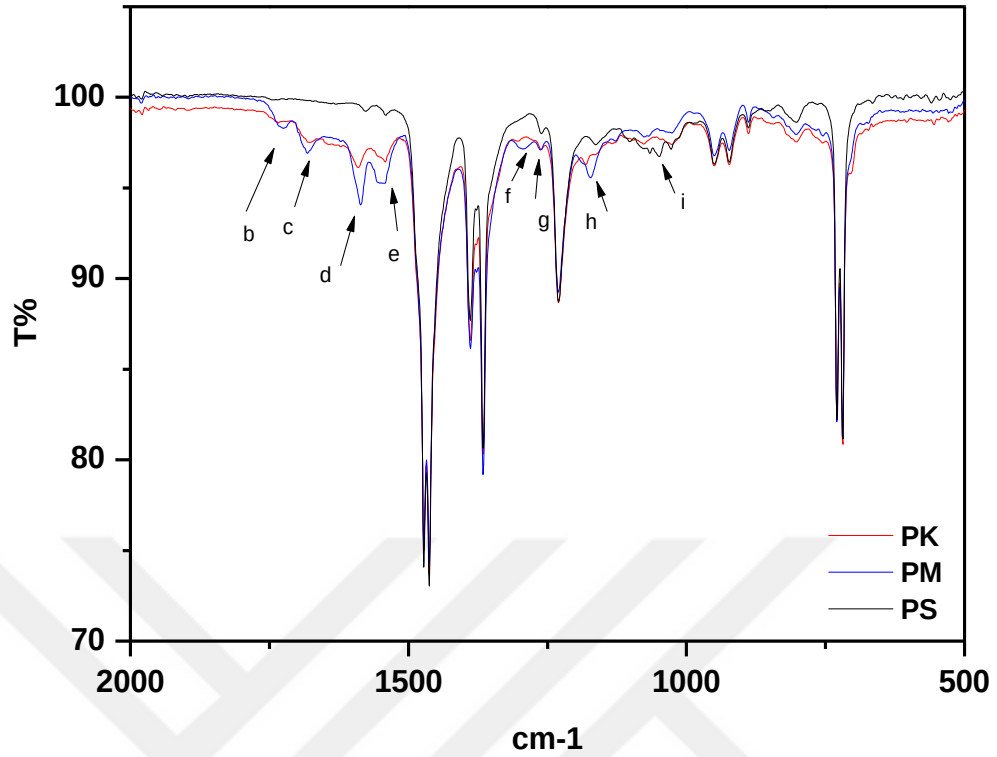
Şekil 9. Pensan Marka Tükenmez Kalemliğin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Pensan marka kırmızı, mavi ve siyah mürekkeplerin Şekil 9’da görülen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde siyah mürekkebin diğer iki mürekkebe göre daha belirgin farklılık içerdiği görülmektedir. Siyah mürekkebin absorpsiyon spektrumu 245, 415 ve 585 nm’de absorpsiyon maksimumuna sahip 3 absorpsiyon bandından oluşmaktadır. 245 nm’de gözlenen bant 295 nm’de belirgin bir omuza sahiptir.

Kırmızı ve mavi mürekkeplerin absorpsiyon spektrumları ise absorpsiyon maksimumları sırası ile 545 ve 580 nm’de yer alan birer banttandır. Her üç mürekkebin de 470 ve 645 nm aralığında bulunan absorpsiyon bantları şekil olarak benzer olmakla birlikte şiddet ve absorpsiyon maksimumu değeri olarak farklılık göstermektedir. En şiddetli absorpsiyonun siyah mürekkebe ve en düşük absorpsiyonun kırmızı mürekkebe ait olduğu görülmektedir. Siyah ve mavi mürekkebin absorpsiyon maksimumu dalga boyları benzerlik gösterirken kırmızı mürekkebin absorpsiyon maksimumu daha kısa dalga boyunda gözlenmiştir.

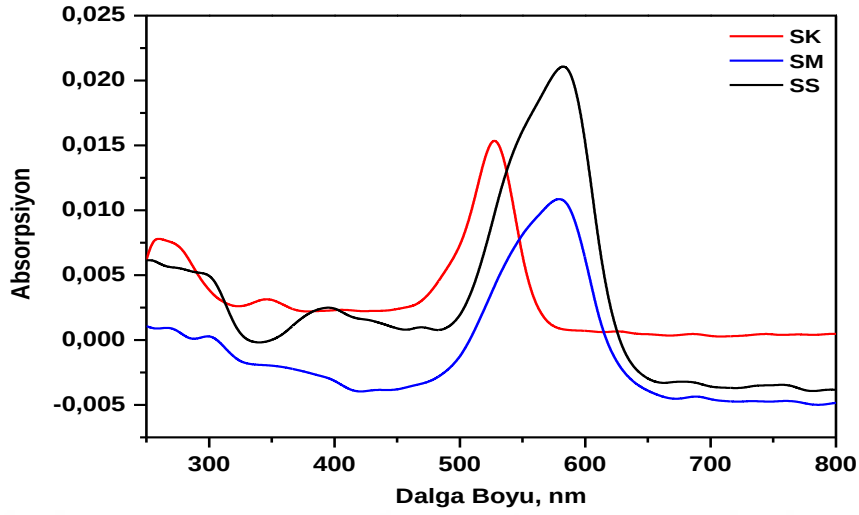


Şekil 10. Pensan Marka Tükenmez Kalemlerin IR Spektrumları



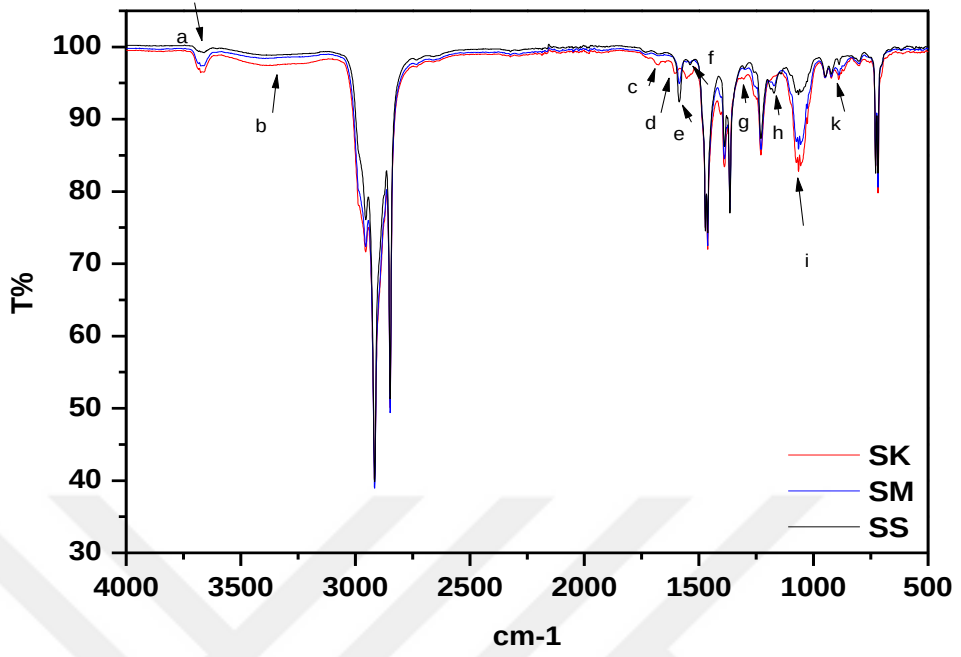
Şekil 11. Pensan Marka Tükenmez Kalemlerin 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

Şekil 10’da Pensan marka kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemliğin IR spektrumları, Şekil 11’de ise bu spektrumların 2000-500 cm^{-1} aralığındaki kısımları yakından görülmektedir. Elde edilen spektrumlarda mürekkeplere göre farklılık gösteren pikler harfler ile belirtilmiştir. Siyah mürekkebin spektrumuna bakıldığında (d) ve (e) ile gösterilen yaklaşık 1575 ve 1546 cm^{-1} gözlemlenen piklerin diğer mürekkeplerde gözlenen piklere göre şiddetlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca siyah mürekkepte kırmızı ve mavi mürekkepte 3438 cm^{-1} ’de (a) gözlenen yayvan pikin de bulunmadığı görülmektedir. Buna karşın 1048 cm^{-1} civarında gözlenen çoklu pikler (i) diğer mürekkeplerin IR absorpsiyonlarından farklılık sağlamaktadır. Mavi ve kırmızı mürekkeplere ait spektrumlarda yaklaşık 1731 (b), 1684 (c), 1587 (d) ve 1548 (e) cm^{-1} ’de absorpsiyon pikleri gözlenmekle beraber mavi mürekkebe ait piklerin şiddet olarak kırmızı mürekkep piklerinde belirgin şekilde ayrıştığı görülmektedir. Mavi mürekkebin 1293 cm^{-1} ’de (h) sahip olduğu pik de diğer mürekkeplerden belirgin olarak ayrışmasını sağlamaktadır.

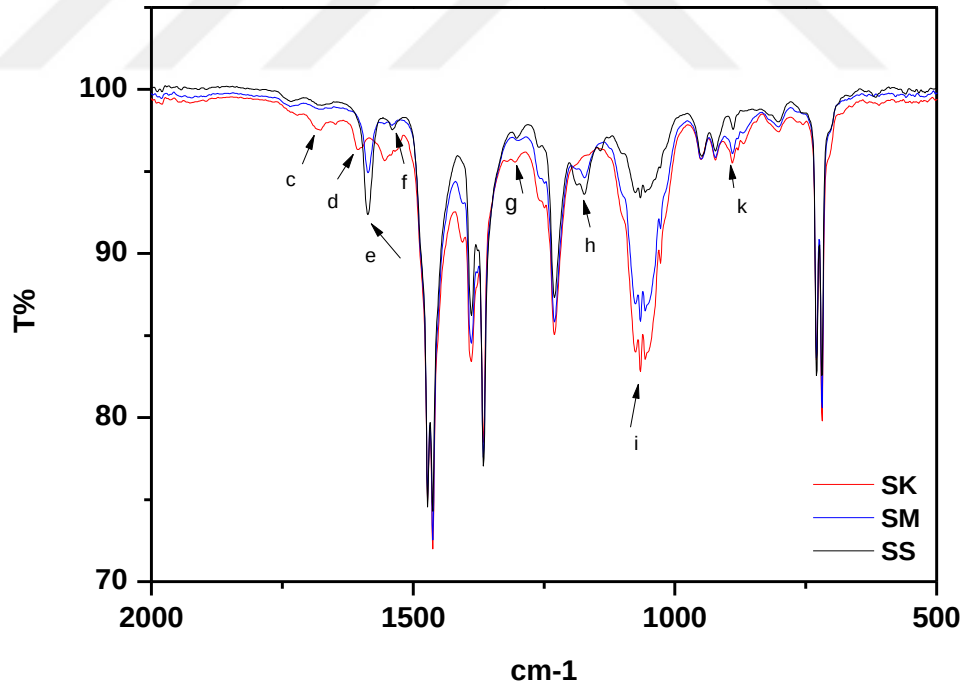


Şekil 12. Studi Marka Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Studi marka kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalem mürekkeplerin absorpsiyon spektrumları Şekil 12’de görülmektedir. Siyah mürekkebin absorpsiyon spektrumu 300, 395 ve 585 nm’de absorpsiyon maksimumuna sahip 3 absorpsiyon bandından oluşmaktadır. Mavi mürekkep ise 300 ve 580 nm’de absorpsiyon göstermektedir. Kırmızı mürekkepte ise 260, 345 ve 525 nm’lerde absorpsiyon maksimumuna sahip 3 absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Studi marka kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalem mürekkepleri hem absorpsiyon bant sayı ve şekli ile hem de absorpsiyon maksimumu dalga boyu değerleri ile birbirlerinden belirgin farklılık göstermektedir.



Şekil 13. Studi Marka Tükenmez Kalemlerin IR Spektrumları

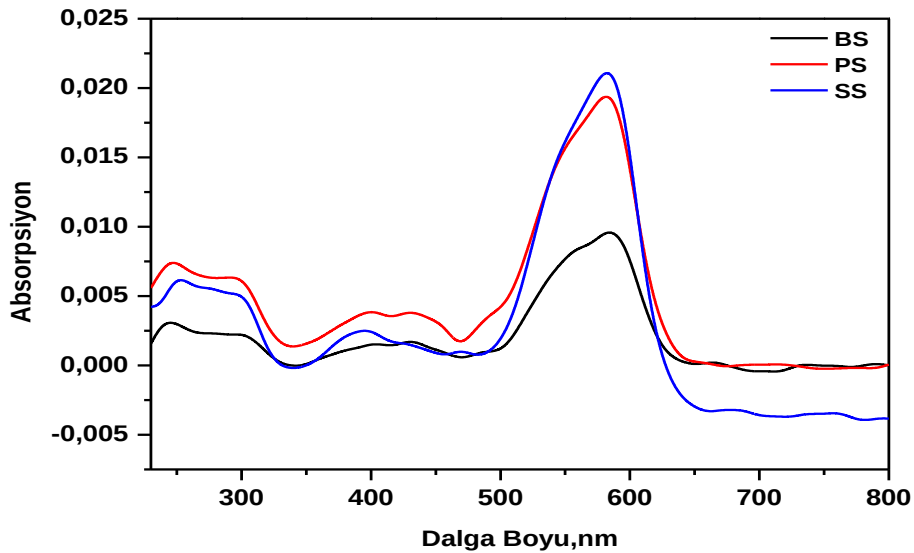


Şekil 14. Studi Marka Tükenmez Kalemlerin 2000-500 cm⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları

Şekil 13 ve 14'te Studi marka kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemliğin IR spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlarda mürekkeplere göre farklılık gösteren pikler harfler ile belirtilmiştir. Siyah mürekkebin spektrumuna bakıldığında (e) ile gösterilen yaklaşık 1586 cm^{-1} 'de görülen pikin mavi mürekkep ile benzerlik gösterdiği ancak daha şiddetli olduğu ve (f) ile gösterilen yaklaşık 1542 cm^{-1} 'de gözlenen pik ile mavi mürekkepten farklılık gösterdiği görülmektedir. Her üç mürekkebin de absorpsiyon yaptığı yaklaşık (h) 1171 cm^{-1} 'de diğer mürekkeplere göre siyah mürekkebin daha yüksek absorpsiyon yaptığı ve (i) 1067 cm^{-1} civarında ise belirgin oranda daha düşük absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir. Kırmızı mürekkebin IR spektrumunun mavi ve siyah mürekkeplerden belirgin olarak farklılık gösterdiği görülmektedir. (c) 1681 , (d) 1605 ve (e) 1555 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon pikleri kırmızı mürekkebin diğer mürekkeplerden ayırt edilmesini sağlamaktadır. (i) 1067 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon miktarının ise diğer iki mürekkepten daha büyük olduğu görülmektedir.

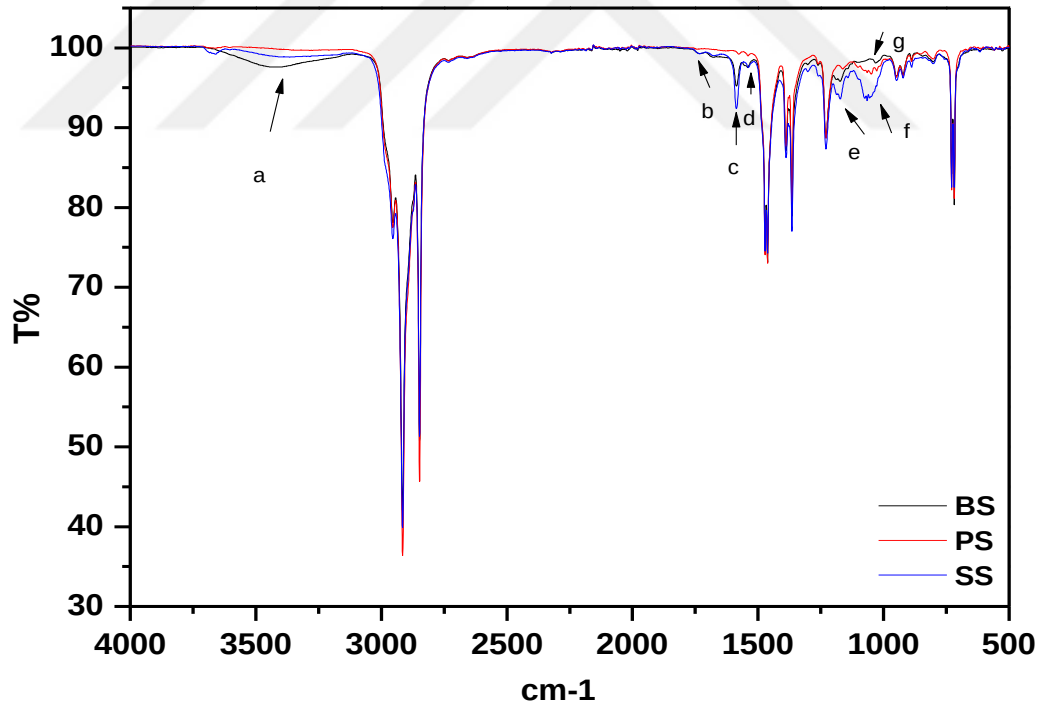
4.1.2 Markalara Göre Mürekkep Analizi

Farklı markalara ait aynı renk tükenmez kalem mürekkepleri arasındaki farklılıklar UV-Vis absorpsiyon ve IR absorpsiyon spektroskopileri ile incelendi.

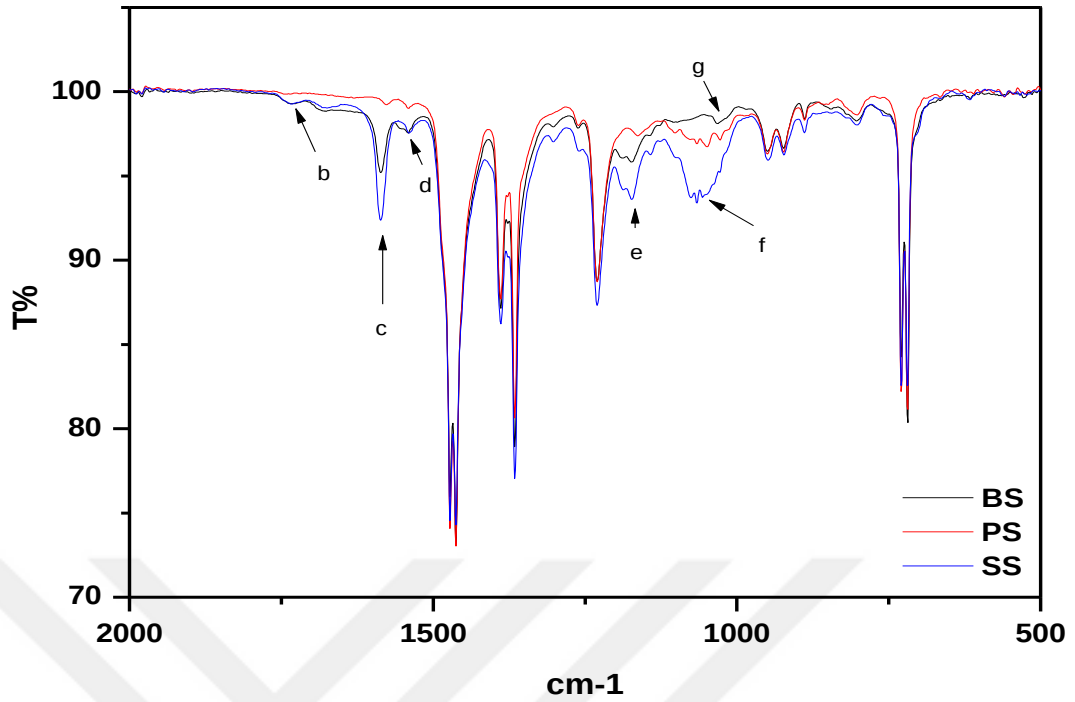


Şekil 15. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemliğin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Şekil 15'te farklı markaların (Bic, Pensan ve Studi) siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Üç markanın UV-Vis absorpsiyon spektrumları da 3 absorpsiyon bandı bölgesi içermektedir. Mürekkeplerin 230-330 nm ve 485-645 nm aralıklarında bulunan absorpsiyon bantlarının hem şekil hem absorpsiyon maksimumu dalga boyu olarak her 3 marka için de yaklaşık aynı olduğu görülmektedir. Buna karşılık absorpsiyon şiddetleri farklılık göstermektedir. Mürekkeplerin markalara göre absorpsiyon spektrumlarındaki en belirgin farklılık 340-490 nm aralığındaki absorpsiyon bantlarında görülmektedir. Bic ve Pensan marka siyah tükenmez kalem mürekkeplerinde 395 ve 435 nm'lerde absorpsiyon maksimumu olarak kabul edilebilecek iki tepe nokta görülürken Studi marka siyah tükenmez kalem mürekkebinde 390 nm'de tek dalga boyunda absorpsiyon maksimumu görülmektedir. Absorpsiyon şiddetleri en düşük bant Bic marka tükenmez kalem mürekkebinde görülmüştür.

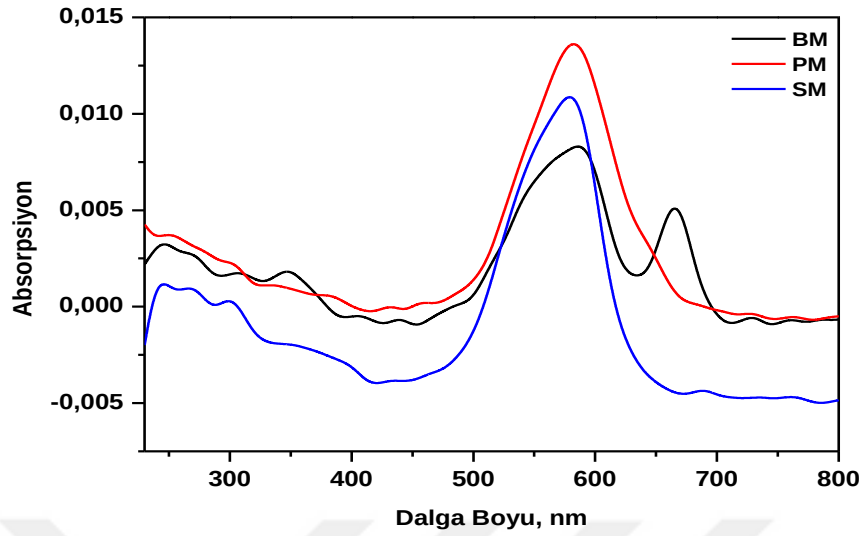


Şekil 16. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemlerin IR Spektrumları



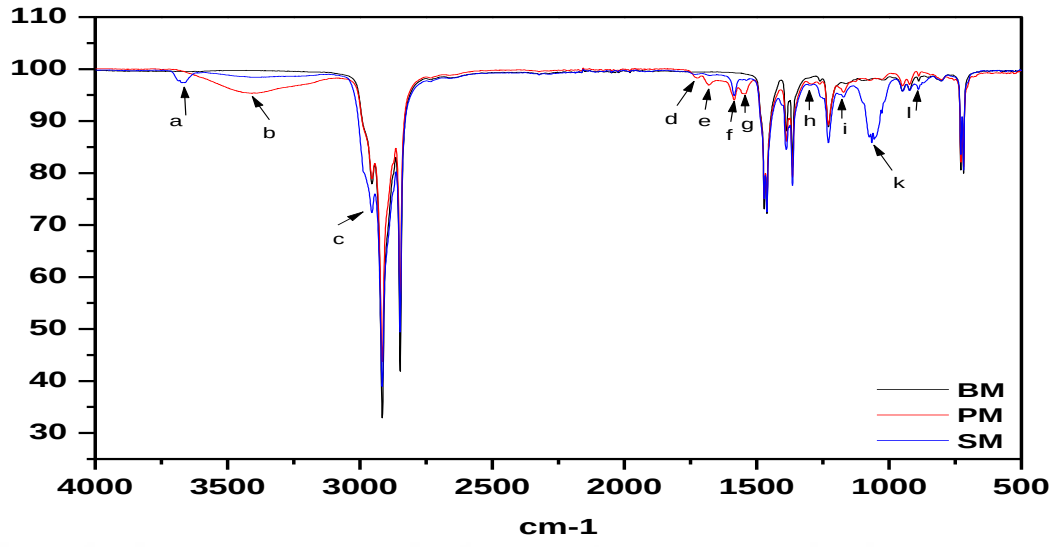
Şekil 17. Bic, Pensan ve Studi Marka Siyah Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

Şekil 16 ve 17’de Bic, Pensan ve Studi marka siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin IR spektrumları görülmektedir. Bic ve Studi marka siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin (c) 1586, (d) 1540 (e) 1176 cm^{-1} ’de gösterdiği absorpsiyon pik şekilleri aynı olmakla beraber özellikle 1586 cm^{-1} ’de şiddetlerde belirgin farklılık görülmektedir. Pensan marka siyah tükenmez kalem mürekkebindeki pikler, diğer iki marka tükenmez kalem mürekkeplerinde gözlenen pikler ile kıyaslandığında anlamlı kabul edilmeyen çok düşük şiddette pikler görülmektedir. Spektrumlarda (f) ve (g) ile işaret edilen bölgelerde ise her üç markada da belirgin farklılık gözlenmiştir. 1031 cm^{-1} ’de (f) Bic marka siyah tükenmez kalem mürekkebi küçük keskin uçlu bir pik gösterirken Pensan ve Studi marka siyah tükenmez kalem mürekkepleri çoklu uçlara sahip daha yüksek şiddette pikler göstermektedir. Studi marka siyah tükenmez kalem mürekkebi Pensan marka siyah tükenmez kalem mürekkebine göre daha dar ve yüksek şiddette sahip bir absorpsiyon piki gösterirken Bic marka siyah tükenmez kalem mürekkebi yayvan ve çoklu bir pik göstermektedir (a).

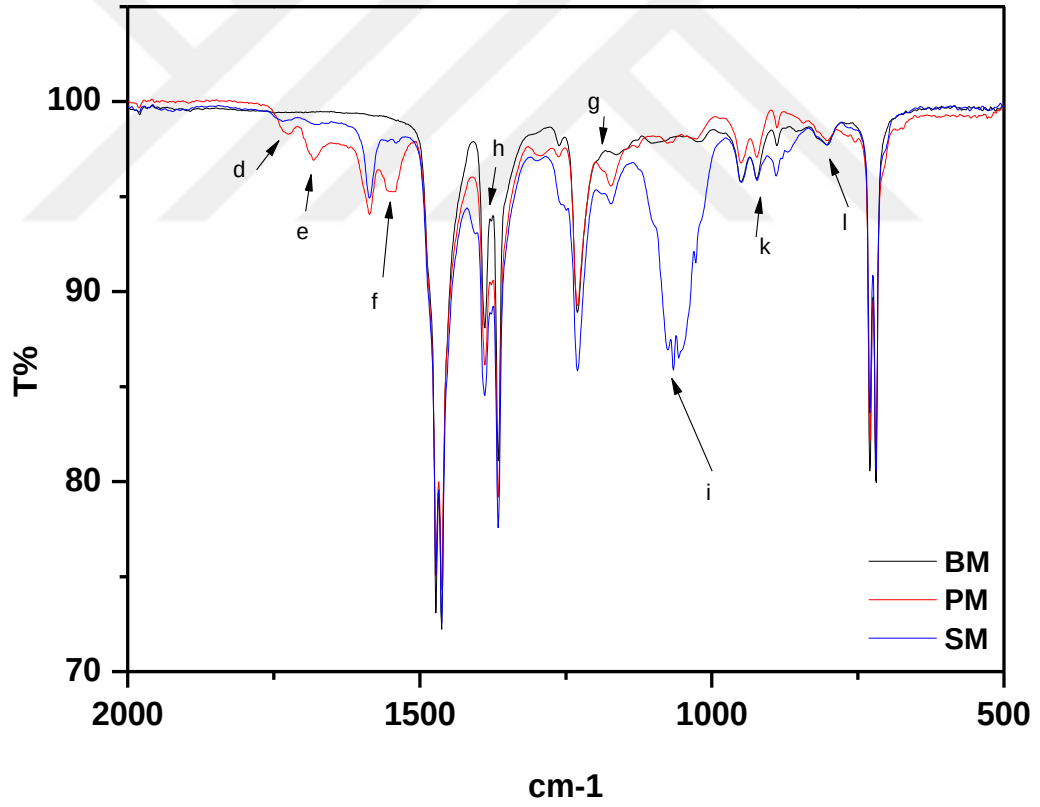


Şekil 18. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Bic, Pensan ve Studi marka mavi tükenmez kalem mürekkeplerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 18’de görülmektedir. Bic marka mavi tükenmez kalem mürekkebin diğer iki markaya ait mavi tükenmez kalem mürekkeplerinden belirgin farklılığı olduğu görülmektedir. Bic marka mavi tükenmez kalem mürekkebinin absorpsiyon spektrumu 245, 350, 588, 665 nm’lerde absorpsiyon maksimumuna sahip 4 banttandır. Buna karşılık Studi marka mavi tükenmez kalem mürekkebi 300 nm’de omuzla sahip 245 nm absorpsiyon maksimumlu bir bant ve 579 nm absorpsiyon maksimumlu bir bant olmak üzere iki absorpsiyon bölgesi içermektedir. Pensan marka mavi tükenmez kalem mürekkebinin spektrumu ise 582 nm absorpsiyon maksimumlu bir absorpsiyon bandından oluşmaktadır. Elde edilen spektrumlar Pensan ve Studi marka mürekkeplerin benzer spektrumlarına sahip olduğunu, Bic marka mavi mürekkebin ise 326-388 ve 620-700 nm aralığında sahip olduğu absorpsiyon bantları ile diğer iki markadan belirgin şekilde ayırt edilebildiğini göstermektedir.

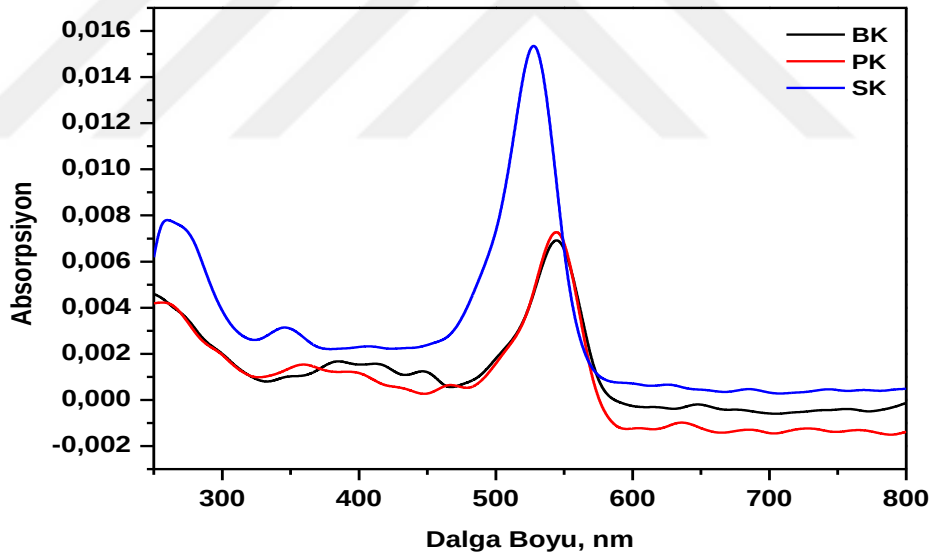


Şekil 19. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin IR Spektrumları



Şekil 20. Bic, Pensan ve Studi Marka Mavi Tükenmez Kalemelerin 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

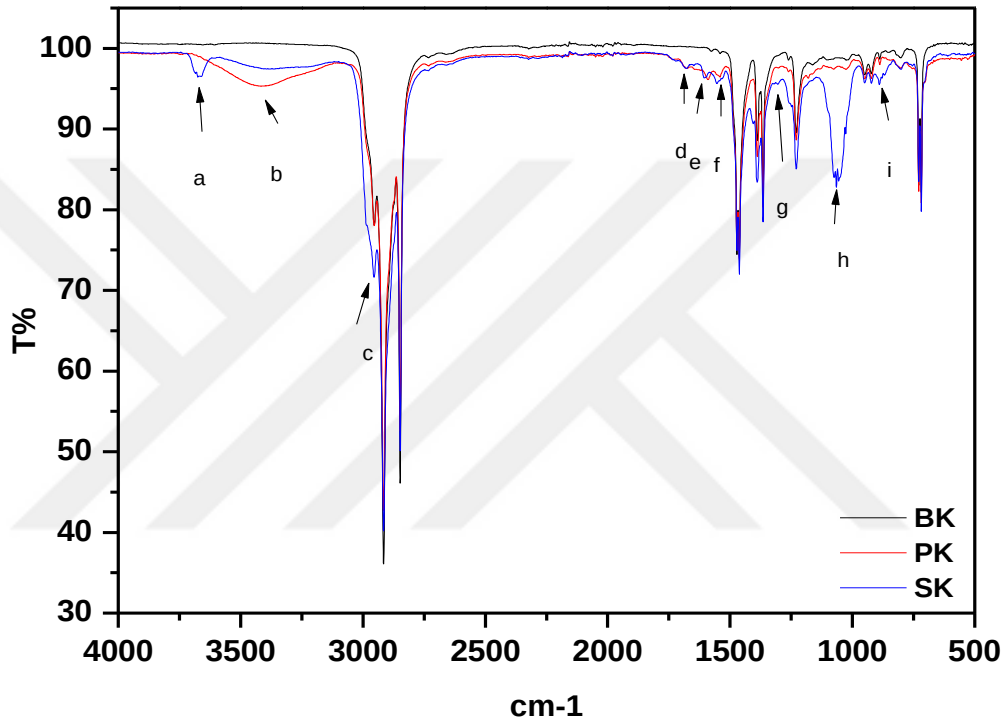
Bic, Pensan ve Studi marka mavi tükenmez kalem mürekkeplerinin IR spektrumları Şekil 19 ve 20’de görülmektedir. Pensan ve Studi marka mavi tükenmez kalem mürekkeplerinde (a) 3692 ve (b) 3062 cm^{-1} aralığında yayvan absorpsiyon pikleri gözlenirken Bic marka mavi tükenmez kalem mürekkebinin bu aralıkta absorpsiyonu görülmemektedir. Bunun yanı sıra Studi marka tükenmez kalem mürekkebinin (c) 2958, (f) 1587, (k) 1058 ve (l) 887 cm^{-1} ’de gösterdiği absorpsiyon pikleri ile diğer iki mürekkepten belirgin şekilde ayrıldığı görülmektedir. Pensan marka mavi tükenmez kalem mürekkebinin (a), (b) 3692-3062 cm^{-1} ’de aralığında sahip olduğu absorpsiyon şiddetinin Studi marka tükenmez kalem mürekkebine göre önemli miktarda yüksek olduğu görülmektedir. Pensan marka tükenmez kalem mürekkebinin (d) 1720, (e) 1687, (f) 1582 ve (g) 1544 cm^{-1} ’de gösterdiği küçük keskin pikler diğer iki markadan ayırt edilmesini sağlamaktadır. Bic marka mavi tükenmez kalem mürekkebi ise diğer iki markaya ait mavi tükenmez kalem mürekkeplerinin karakteristik absorpsiyon gösterdiği değerlerde absorpsiyona sahip olmaması ile ayırt edilebilmektedir.



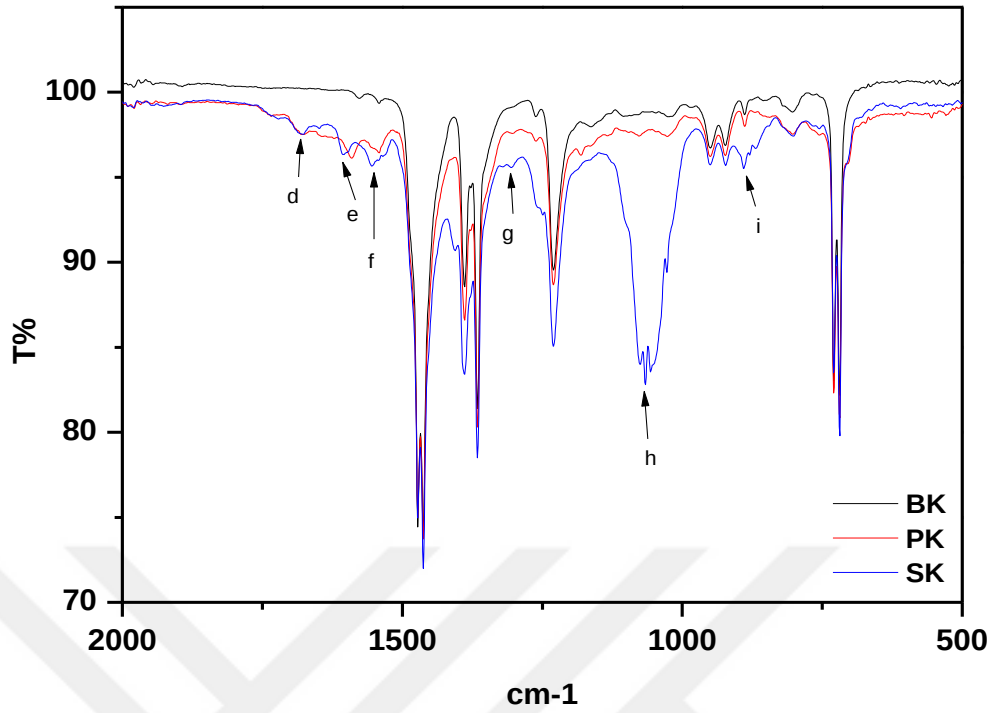
Şekil 21. Bic, Pensan ve Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalemlerin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Bic, Pensan ve Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 21’de görülmektedir. Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinin absorpsiyon spektrumu 261, 344 ve 527 nm absorpsiyon maksimumlu belirgin 3 banttan oluşmaktadır. Pensan marka kırmızı tükenmez kalem

mürekkebinin spektrumu ise 358 ve 543 nm’de absorpsiyon maksimumuna sahip iki bant içermektedir. Bic marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebi ise 381 ve 543 nm absorpsiyon maksimumlu iki banda sahiptir. Bic ve Pensan marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerinin absorpsiyon spektrumları düşük dalga boylu bölgede görülen absorpsiyon maksimumu dışında bir farklılık içermemektedir. Bu nedenle absorpsiyon spektrumlarına göre yalnızca Studi marka kırmızı mürekkep diğerlerinden ayırt edilebilmektedir.



Şekil 22. Bic, Pensan ve Studi Kırmızı Tükenmez Kalemilerin IR Spektrumları

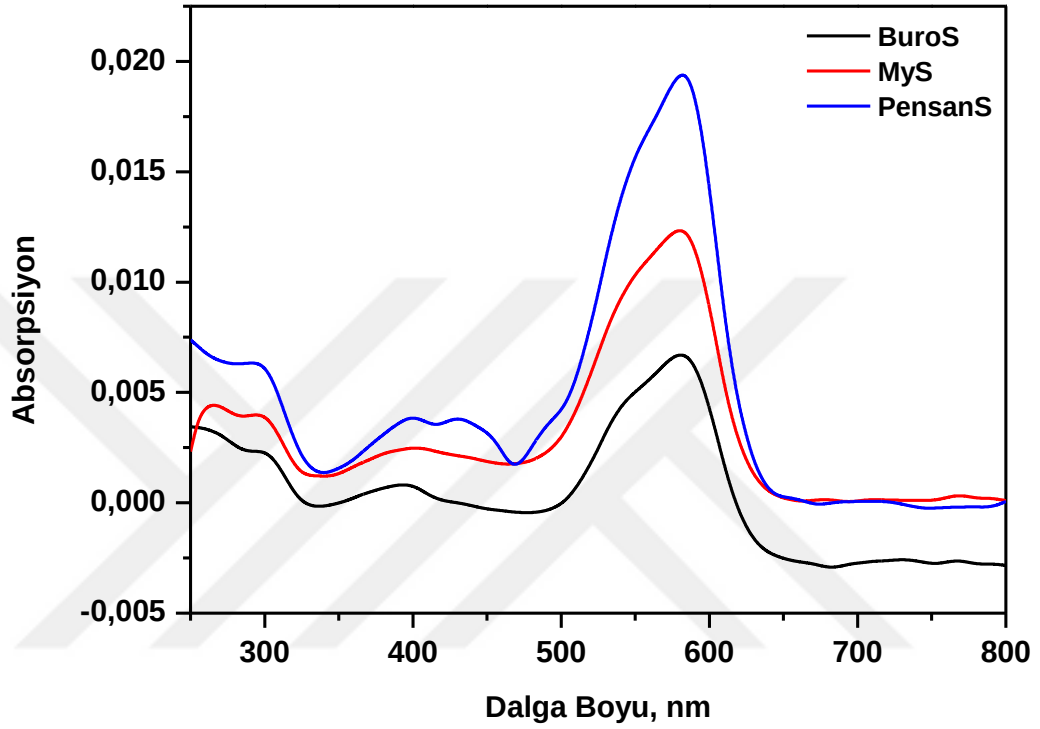


Şekil 23. Bic, Pensan ve Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalemilerin 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

Şekil 22 ve 23'te Bic, Pensan ve Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerinin IR spektrumlarını göstermektedir. Pensan ve Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerinde (b) 3714-3057 cm^{-1} aralığında yayvan absorpsiyon pikleri gözlenirken Bic marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinde bu aralıkta absorpsiyon görülmemektedir. Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinde buna ek olarak (a) 3670 cm^{-1} 'de küçük keskin bir pik içermektedir. Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinde (c) 2957, (g) 1306, (h) 1068 ve (i) 886 cm^{-1} 'de spektrumunda gözlenen pikler Pensan ve Bic marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerinde farklılık göstermektedir. Hem Studi hem Pensan marka kırmızı tükenmez kalem mürekkeplerinde (d), (e) ve (f) 1697-1515 cm^{-1} aralığında birbirine oranla küçük kaymalar gösteren kısa keskin, şekilsel olarak benzer 3 pik gözlenmektedir. Bu bölgede Bic marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinde ise IR absorpsiyonu gözlenmemiştir.

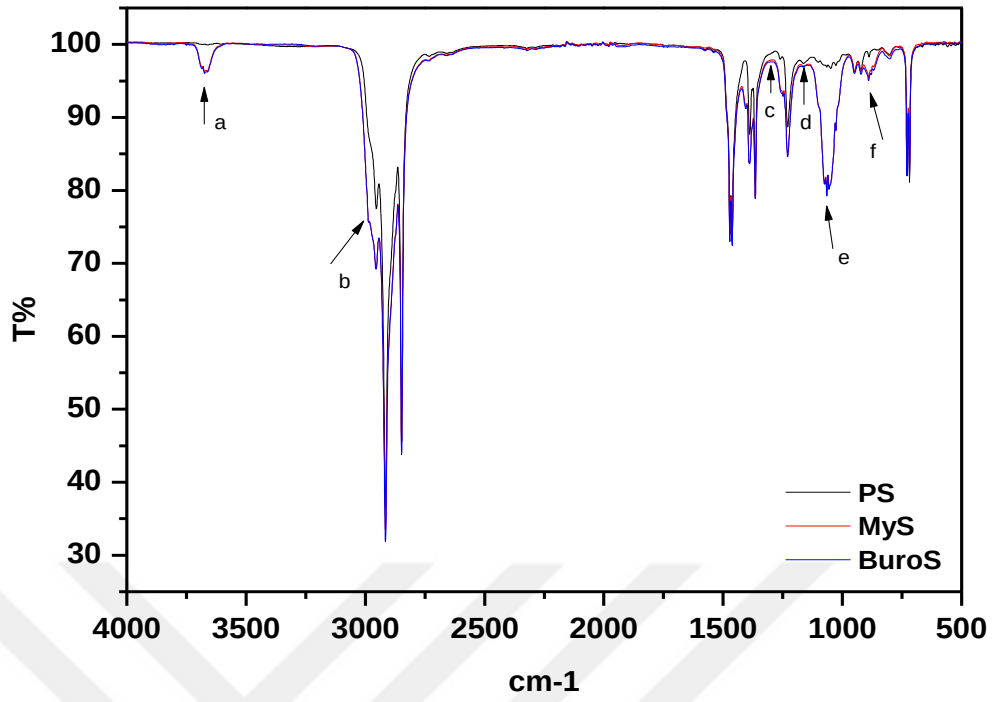
4.1.3 Diğer Analizler

Yapılan çalışmalara ek olarak aynı markanın farklı alt markalarıyla yazılan yazıların birbirlerinden ayrılıp ayrılmayacağı incelenmiştir. Bunun için Pensan ve Pensan'a ait (Mytech ve Buro) siyah tükenmez kalemlemlerle çalışılmıştır.

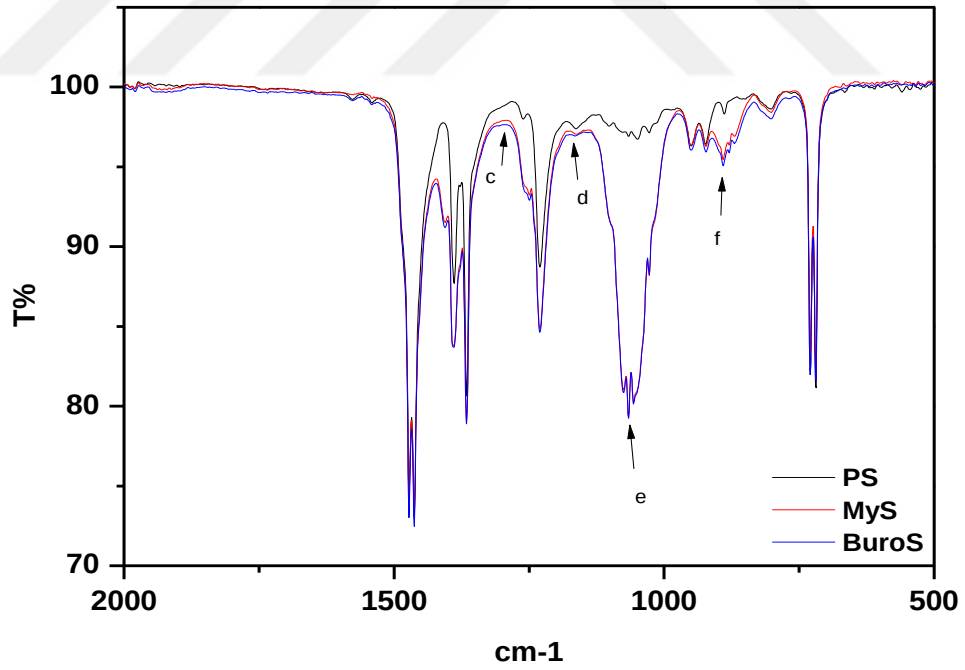


Şekil 24. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemlemlerinin UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Şekil 24'te Pensan ve Pensan alt markaları Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin UV-Vis absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Üç markanın UV-Vis absorpsiyon spektrumları da 3 absorpsiyon bandı bölgesi içermektedir. Pensan marka siyah tükenmez kalemin 350-475 nm aralığında bulunan absorpsiyon bandı 400 ve 435 nm'lerde iki absorpsiyon maksimumu göstererek diğer iki tükenmez kalem mürekkebinden ayrılmaktadır. Her üç markanın da siyah tükenmez kalemlemlerinin 580 nm'de bulunan absorpsiyon bantları şekil olarak benzer olmakla birlikte şiddet yönünden farklılık göstermektedir.



Şekil 25. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemilerin IR Spektrumları



Şekil 26. Pensan ve Alt Marka (Mytech ve Buro) Siyah Tükenmez Kalemilerin 2000-500 cm⁻¹ Frekans Aralığında IR Spektrumları

Şekil 25 ve 26’da Pensan ve Pensan alt markaları Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin IR spektrumları görülmektedir. Her üç marka siyah tükenmez kalem mürekkebi de (c) 1262 ve (d) 1165 cm^{-1} ’de şekilsel olarak aynı piklere sahip olmakla beraber Pensan marka kalem mürekkebi şiddet olarak düşük piklere sahiptir. Pensan marka siyah tükenmez kalem mürekkebi (a) 3675, (e) 1048 ve (f) 892 cm^{-1} ’de Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalem mürekkepleriyle belirgin şekilde ayrılmaktadır. Ayrıca (b) 2956 cm^{-1} ’de Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalem mürekkebi Pensan marka siyah tükenmez kalem mürekkebinden küçük bir şekilsel farklılık göstermektedir.

Tüm marka ve renklere göre UV-Vis spektrumlarında gözlenen absorpsiyon bantlarının maksimumları Tablo 4’te özetlenmiştir.

Tablo 4. UV-Vis Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantları

	Kırmızı			Mavi			Siyah				
Sıra No.	BK (K1) nm	PK (K2) nm	SK (K3) nm	BM (M1) nm	PM (M2) nm	SM (M3) nm	BS (S1) nm	PS (S2) nm	SS (S3) nm	MyS (S4) nm	Buro S (S5) nm
1	-	-	261	245	250	245	245	245	250	300	300
2	381	358	344	350	300	302	395	395	390	400	390
3	543	543	527	588	582	579	435	435	-	-	-
4	-	-	-	665	-	-	585	580	580	580	580

UV-Vis absorpsiyon spektrumlarına dayanarak incelenen mürekkeplerin birbirinden ayırt edilebilme oranı Tablo 5’te, IR spektrumlarına dayanarak incelenen mürekkeplerin birbirinden ayırt edilebilme oranı ise Tablo 6’da görülmektedir. Tablo 5 ve 6 yöntemlerde sunulmuş olan Denklem 1 kullanılarak oluşturulmuştur.

Tablo 5. UV-Vis Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantlarının Ayrım Gücü

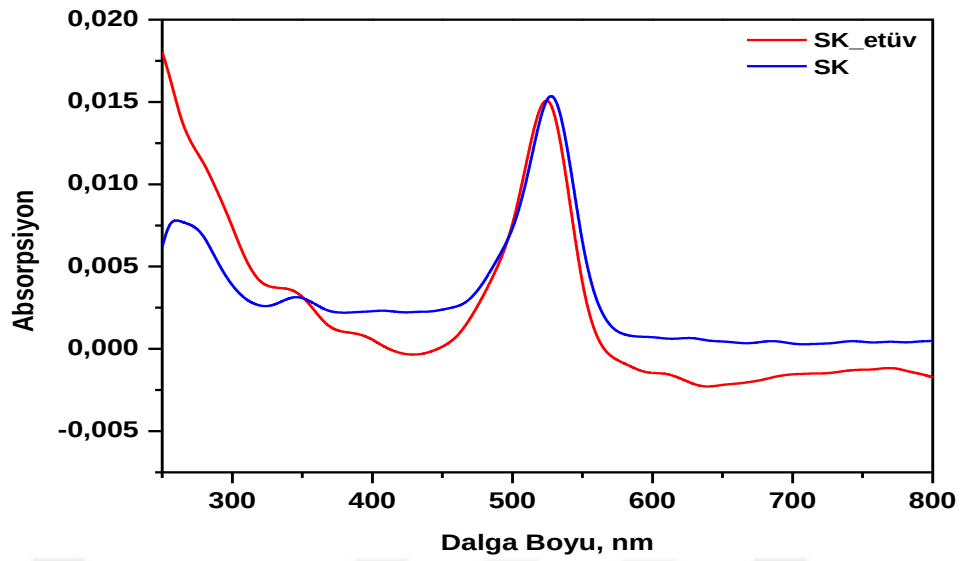
Renk	Toplam Örnek (n)	Toplam Çift Örnek (n(n-1)/2)	Ayırt Edilen Çiftler	Ayırt Edilemeyen Çiftler	DP: ayırt edilebilen çiftler /toplam çift sayısı
Kırmızı	3	3	BK, SK; PK, SK (2)	BK, PK (1)	2/3= 0,66
Mavi	3	3	BM, PM; BM, SM (2)	PM, SM (1)	2/3= 0,66
Siyah	3	3	BS, SS; BS, PS (2)	BS, PS (1)	2/3= 0,66
Siyah	3	3	PS, MyS; PS, BuroS (2)	MyS, BuroS (1)	2/3= 0,66

Tablo 6. IR Kullanılarak Elde Edilen Absorpsiyon Bantlarının Ayrım Gücü

Renk	Toplam Örnek (n)	Toplam Çift Örnek (n(n-1)/2)	Ayırt Edilen Çiftler	Ayırt Edilemeyen Çiftler	DP: ayırt edilebilen çiftler /toplam çift sayısı
Kırmızı	3	3	BK, SK; BK, PK; PK, SK (3)	-	3/3=1
Mavi	3	3	BM, PM; BM, SM; PM, SM (3)	-	3/3=1
Siyah	3	3	BS, SS; PS, SS; BS, PS (3)	-	3/3= 1
Siyah	3	3	PS, MyS; PS, BuroS (2)	MyS, BuroS (1)	2/3= 0,66

4.1.4 Yaşlandırma Çalışmalarına Göre Mürekkep Analizleri

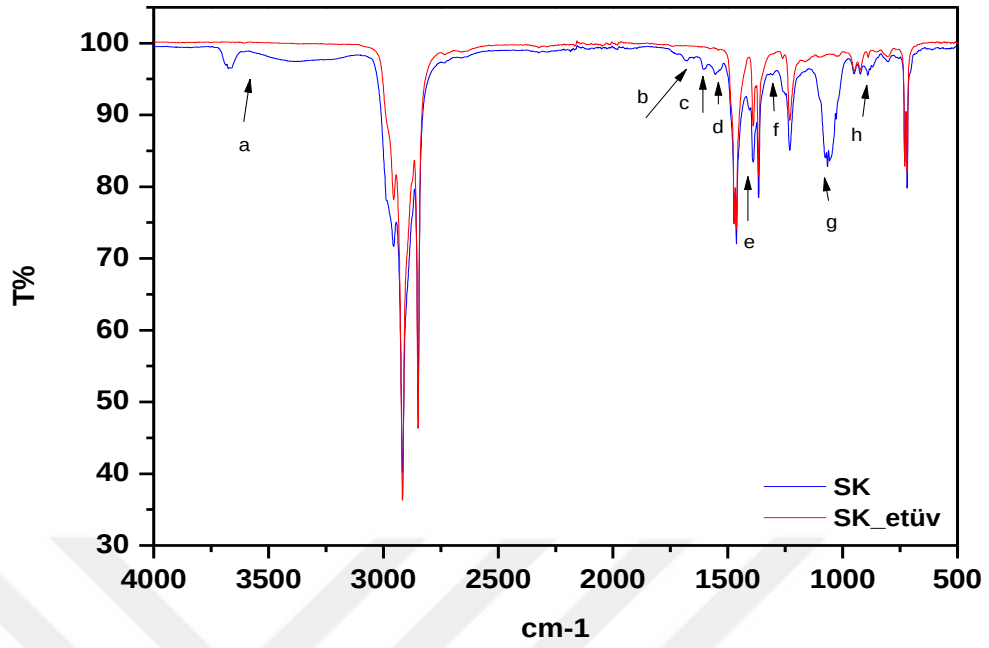
Yaşlandırma çalışmaları örneklerin etüvde bekletilerek yapay yaşlandırılmasıyla elde edilen örneklerle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm tükenmez kalemelerin yaşlandırılmış örnek analizi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Taze örnek ile yapay yaşlandırma uygulanan örnekler arasında en ayırt edici sonuç Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebi ile elde edilmiştir. Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinden elde edilen taze ve yaşlandırılmış örneklere ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları Şekil 27’de görülmektedir.



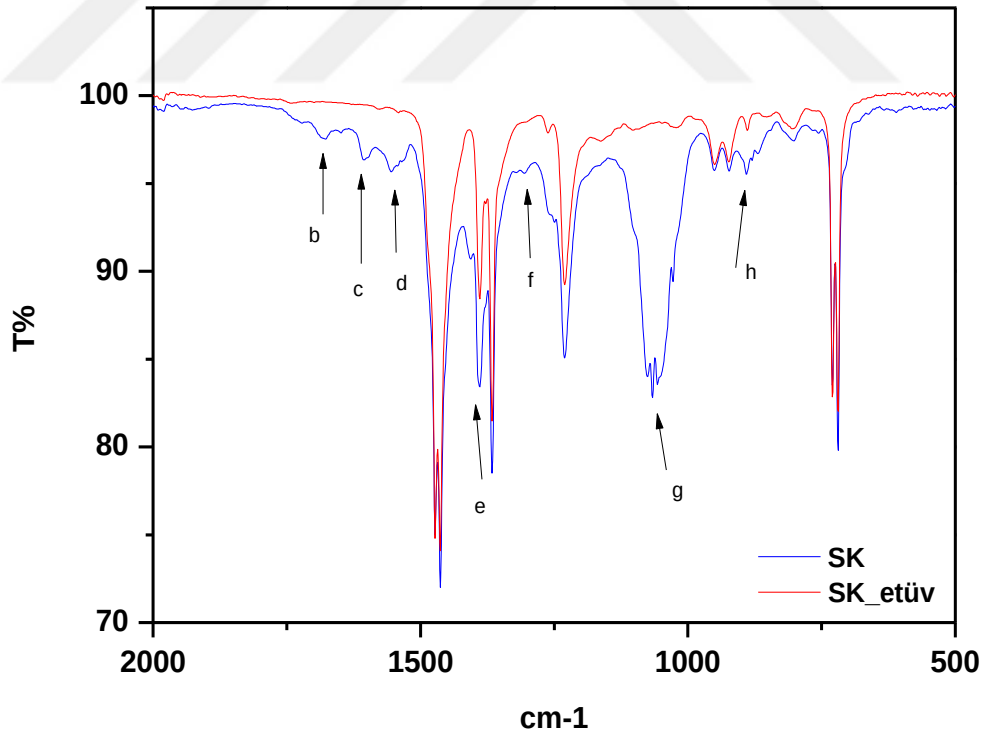
Şekil 27. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebin Yaşlandırma Çalışmasının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları

Studi marka kırmızı tükenmez kalem mürekkebinin taze örnekte 260, 350 ve 527 nm’de absorpsiyon maksimumlu belirgin 3 banttan oluştuğu gözlenmektedir. Yaşlandırılmış örnek spektrumu ise 341 ve 522 nm’de absorpsiyon maksimumlu iki banttan oluşmaktadır.

Studi marka kırmızı tükenmez kaleme ait taze ve yaşlandırılmış örneklerin IR spektrumları Şekil 28 ve 29’da görülmektedir. Taze örnekten alınan mürekkebe ait (a) 3678 cm^{-1} ’de ve $3599\text{-}3079\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan absorpsiyon pikleri gözlenirken yaşlandırılmış örneğe ait mürekkepte bu aralıkta absorpsiyon görülmemektedir. Bunun yanı sıra taze örneğin (b) 1678 , (c) 1605 ve (d) 1555 cm^{-1} ’de gösterdiği absorpsiyon pikleri ile yaşlandırılmış örnekten belirgin şekilde ayrıldığı görülmektedir. Taze örnek ile yaşlandırılmış örnek arasında (e) 1391 ve (f) 1305 cm^{-1} ’de benzer pikler elde edilmekle beraber belirgin şiddet farkları olduğu görülmektedir. Ayrıca taze örneğin (g) 1667 ve (h) 889 cm^{-1} ’de elde edilen pikler ile de yaşlandırılmış örnekten ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 28. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlandırma Çalışmasının IR Spektrumları



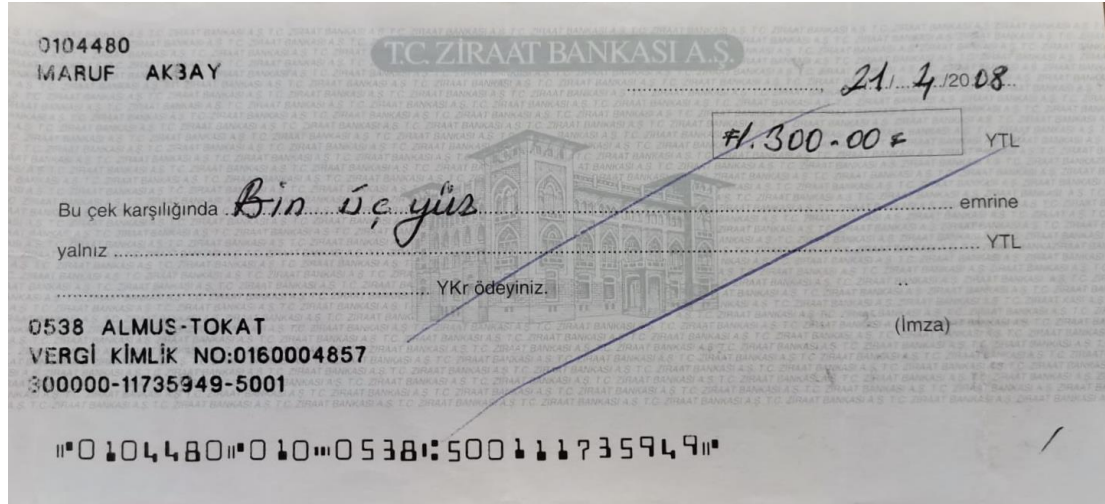
Şekil 29. Studi Marka Kırmızı Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlandırma Çalışmasının 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

4.2 GERÇEK ÖRNEK ANALİZ SONUÇLARI

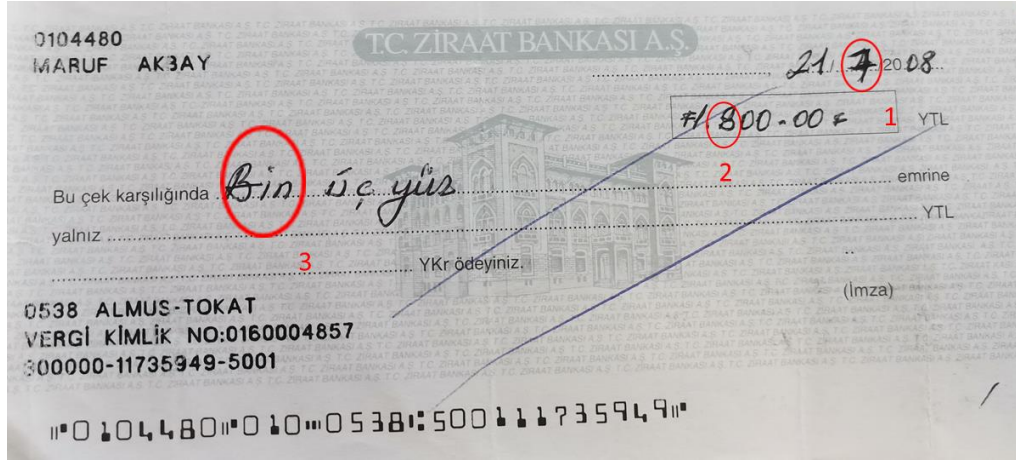
Gerçek örnek analizlerinde 2008 yılında siyah tükenmez kalem ve 2009 yılında mavi tükenmez kalem ile yazılmış çekler kullanılmıştır. Çeklerin belirli kısımları tahrif edilerek çeklerde bulunan orijinal mürekkepler ile tahrifatta kullanılan mürekkepler arasındaki farklılıklar IR analizleri ile incelenmiştir.

4.2.1 2008 Tarihli Çek Örneği Analizi

Şekil 30 ve 31’de çalışmada kullanılan 2008 tarihli çekin orijinal halini ve tahrifatlı halini gösteren fotoğraflar görülmektedir. Çekin orijinalinde kullanılan siyah mürekkebe en benzer olan kalem Bic marka kalem olarak tespit edilmiş ve belge tahrifatı bu kalem ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 31’de görülen tarih kısmındaki (1) "4" rakamı "7" ile, rakam ile miktar gösteren (2) "1300" sayısı "1800" ile değiştirilerek çek tahrif edilmiştir. Yazı ile (3) "bin" orijinal mürekkep analizi için kullanılmıştır.

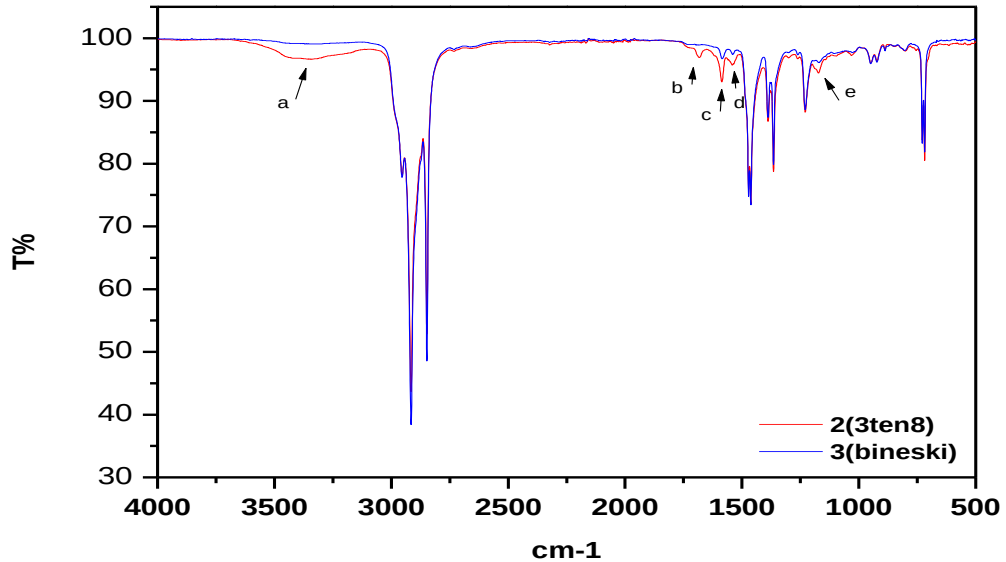


Şekil 30. Çalışmada Kullanılan 2008 Tarihli Çek

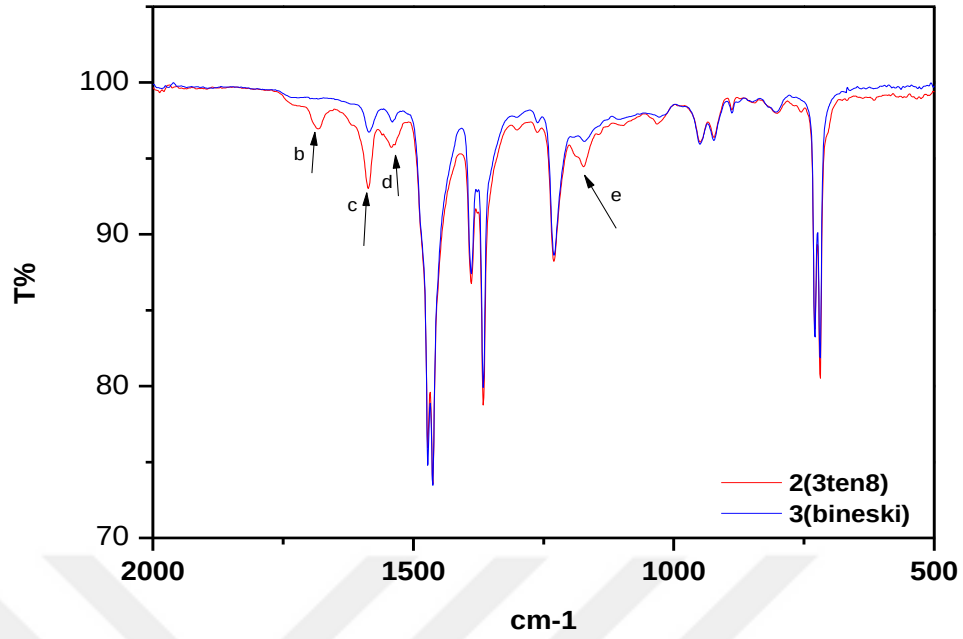


Şekil 31. 2008 Tarihli Çekin Tahrifatlı Hali

Şekil 32 ve 33'te 2008 tarihli çekten 2 ve 3 ile işaretlenen kısımlardan alınan mürekkep örneklerinin IR spektrumları görülmektedir. (a) 3669-3041 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan IR absorpsiyon piki yalnızca tahrif edilen kısımda gözlenmiştir. Tahrifatlı kısımdan alınan mürekkebin IR spektrumunda (b) 1680, (c) 1588, (d) 1547 ve (e) 1172 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin orijinal örneklerle belirgin bir ayrıma olanak sağladığı görülmektedir.



Şekil 32. 2008 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının IR Spektrumu



Şekil 33. 2008 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

4.2.2 2009 Tarihli Çek Örneği Analizi

Şekil 34 ve 35'te çalışmada kullanılan çekin orijinal halini ve tahrifatlı halini gösteren fotoğraflar görülmektedir. Çekin orijinalinde kullanılan mavi mürekkebe en benzer olan kalem Bic marka kalem olarak tespit edilmiş ve belge tahrifatı bu kalem ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 35'te görülen tarih kısmındaki (1) "4" rakamı "7" ile, rakam ile miktar gösteren (2) "700" sayısı "7000" ile, yazı ile (3) "yüz" ifadesi "bin" ile değiştirilerek çek tahrif edilmiştir. Yazı ile (4) "yedi" orijinal mürekkep analizi için kullanılmıştır.



Şekil 34. Çalışmada Kullanılan 2009 Tarihli Çek

0114961
MARUF AKBAY

TC ZİRAAT BANKASI A.Ş.

15/7/2009

47000# 1 YTL

Bu çek karşılığında Hamiha emrine
yalnı Yedi bin YTL

4 3 YKr ödeyiniz.

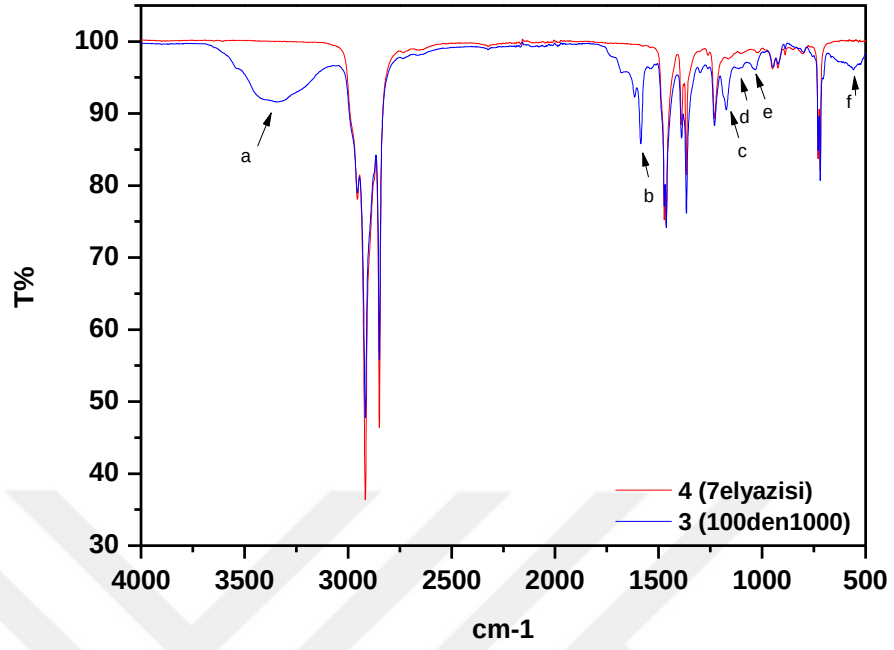
0538 ALMUS/TOKAT
VERGİ KİMLİK NO.65641188784
00300000-11735949-5031

(İmza)

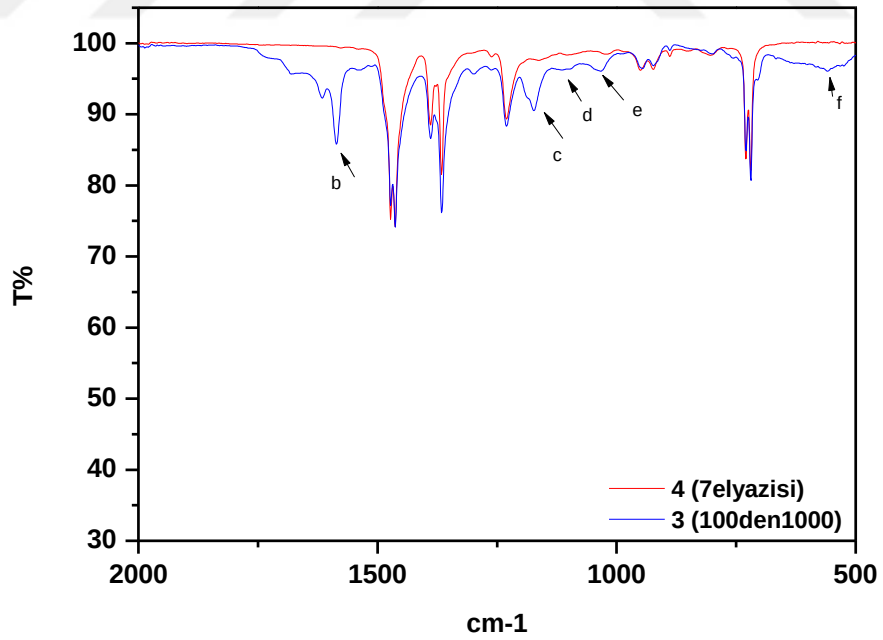
010114961000538150011735949

Şekil 35. 2009 Tarihli Çekin Tahrifatlı Hali

Şekil 36 ve 37’de 2009 tarihli çekten 3 ve 4 ile işaretlenen kısımlardan alınan mürekkep örneklerinin IR spektrumları görülmektedir. (a) 3758-3012 ve (f) 693-500 cm^{-1} aralığında gözlenen yayvan IR absorpsiyon pikleri orijinal mürekkebin spektrumunda gözlenmemektedir. Tahrifatlı kısımdan alınan mürekkebin IR spektrumunda (b) 1581, (c) 1167, (d) 1106 ve (e) 1034 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin orijinal örnekle belirgin bir ayrıma olanak sağladığı görülmektedir. 1300 ve 1030 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin ise birbirine benzer olup aralarında şiddet farkı olduğu görülmektedir.



Şekil 36. 2009 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının IR Spektrumu



Şekil 37. 2009 Tarihli Çekin Orijinal ve Tahrifatlı Kısımlarının 2000-500 cm^{-1} Frekans Aralığında IR Spektrumları

BÖLÜM III

5. TARTIŞMA

Bu tezde farklı renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin ve farklı markaların aynı renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin birbirinden ayırt edilebilirliği araştırılmıştır. Aynı zamanda eski tarihli gerçek çek örneklerinde tahrifat gerçekleştirilerek bu belgelerde de tahrifatın tespit edilebilirliği incelenmiştir. Analizler UV-Vis ve IR spektroskopileri ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile renklere göre analizde;

- Bic marka tükenmez kalemlerde mavi renkli tükenmez kalemin, kırmızı ve siyah renkli tükenmez kaleminden ayrıldığı görülmüştür. Kırmızı ve siyah tükenmez kalemlerin absorpsiyon bant şekilleri birbirine yakın olmakla beraber siyah tükenmez kaleme ait absorpsiyon şiddetinin daha düşük olduğu görülmüştür.
- Pensan marka tükenmez kalemlerde siyah tükenmez kalemin mavi ve kırmızı tükenmez kaleminden ayırt edilebildiği, kırmızı ve mavi tükenmez kalemler de ise yalnızca absorpsiyon şiddetinde farklılık elde edilmiştir.
- Studi marka tükenmez kalemlere ait absorpsiyon spektrumları kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemlerinin hepsinin birbirinden ayırt edilebildiğini göstermektedir.

Markalara göre analizde;

- Kırmızı tükenmez kalemlerde Studi marka tükenmez kalemin Bic ve Pensan marka tükenmez kaleminden ayrıldığı görülmüştür. Bic ve Pensan kırmızı

tükenmez kalemleler ise birbirlerine yakın sonuçlar verdiklerinden dolayı aralarında ayırım yapabilmek zordur.

- Mavi tükenmez kalemlelerde Bic marka tükenmez kalem Pensan ve Studi marka tükenmez kalemlelerden ayırt edilebilmektedir. Pensan ve Studi marka mavi tükenmez kalemlelerin ise absorpsiyon spektrumları yüksek oranda benzerlik göstermiştir.
- Siyah tükenmez kalemlelerde Studi marka tükenmez kalem diğer iki markadan ayırt edilebilir farklılık göstermiştir. Bic ve Pensan marka siyah tükenmez kalemleler ise aynı dalga boylarında bantlara sahip olduklarından dolayı ayırt edilememektedir.

IR absorpsiyon spektroskopisi ile renklere göre analizde elde edilen sonuçlara göre;

- Bic marka tükenmez kalemlelerde kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemlelerin birbirinden ayrıldığı görülmektedir.
- Pensan marka tükenmez kalemlelerde siyah tükenmez kalemin UV-Vis absorpsiyon spektrumunda olduğu gibi kırmızı ve mavi tükenmez kalemlelerden ayrıldığı gözlenmiştir. Kırmızı ve mavi tükenmez kalemleler ise pik şiddeti yönünden farklılık göstermektedir.
- Studi marka tükenmez kalemlelerde ise kırmızı, mavi ve siyah tükenmez kalemlelerin birbirlerinden ayrıldığı görülmüştür.

Markalara göre analizde;

- Siyah tükenmez kalemlelerde her üç markanın da birbirlerinden ayrıldığı gözlenmiştir.
- Mavi tükenmez kalemlelerde Bic marka tükenmez kalem Pensan ve Studi marka tükenmez kalemden ayrılmaktadır. Pensan ve Studi marka tükenmez kalemleler ise benzer spektrumlara sahiptir. Elde edilen bu sonuç UV-Vis spektrumu ile de örtüşmektedir.
- Kırmızı renkli tükenmez kalemlelerde ise bütün markalarda birbirinden ayrıldığı görülmektedir.

Aynı markaya ait alt marka gruplarının tükenmez kalem mürekkeplerin ayırt edilebilirliğinin araştırılması için yapılan çalışmalarda Pensan ve Pensan'a ait alt markalar olan Mytech ve Buro marka siyah tükenmez kalem kullanılmıştır. Hem UV-Vis hem IR absorpsiyon spektrumlarına göre yalnızca Pensan marka mürekkep ayırt edilebilmiştir. Mytech ve Buro siyah tükenmez kalem biribirinden ayırt edilememiştir.

Gerçek örnek analizlerinde belge tahrifatı IR absorpsiyon spektroskopisi ile tespit edilebilmiştir. Bu tez kapsamında geliştirilmiş olan kurutarak örnek hazırlama tekniği IR ölçümlerinin hassasiyetini arttırmış ve çok küçük örneklerde analiz yapma olanağı sağlamıştır.

Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen sonuçların IR absorpsiyon ölçümleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir. IR ölçümlerinin küçük örneklerle çalışmaya olanak sağlaması ayırt edici gücünü arttırmaktadır.

KAYNAKÇA

- Adam, C. (2009). Shedding light on evidence: forensic applications of UV/visible spectroscopy. *SpectroscopyEurope*, 21(2), 13.
- Adam, C. D., Sherratt, S. L., & Zholobenko, V. L. (2008). Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV-vis absorption spectra. *Forensic science international*, 174(1), 16-25.
- Baykul, Y. (2000). *Eğitimde ve Psikolojide Ölçme: Klasik Test Teorisi ve Uygulaması*. Ankara: ÖSYM.
- Birincioğlu, İ., & Özkara, E. (2010). Adli belge incelemelerinde bilinmeyenler, örneklerle yazı ve imza analizi ile ıslak imza kavramı. *Türkiye Barolar Birliği Dergisi*, (87), 403-433.
- Braz, A., López-López, M., & García-Ruiz, C. (2013). Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. *Forensic science international*, 232(1-3), 206-212.
- Brunelle, R. L., & Crawford, K. R. (2003). Advances in the forensic analysis and dating of writing ink. Charles C Thomas Publisher.
- Cantú, A. A. (2012). A study of the evaporation of a solvent from a solution—application to writing ink aging. *Forensic science international*, 219(1-3), 119- 128.
- Djozan, D., Baheri, T., Karimian, G., & Shahidi, M. (2008). Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis. *Forensic science international*, 179(2-3), 199-205.
- Fabianska, E., & Trzcinska, B. M. (2001). Differentiation of ballpoint and liquid inks-a comparison of methods in use. *Problems of Forensic Sciences*, 46, 383-400.

- Gorziza, R. P., de Carvalho, C. M. B., Korndörfer, T., Ortiz, R. S., González, M., Leal, L. B., ... & Limberger, R. P. (2019). Blue and black ballpoint pen inks: a systematic review for ink characterization and dating analysis. *Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics*, 8(3), 113-138.
- Güngör B. (2013). *Siyah Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Fotokimyasal Dönüşümlerinin HPLC ile İncelenmesi*, Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü.
- Hall, A. B. (2002). Forensic science handbook (Vol. 1). R. Saferstein (Ed.). Upper Saddle River: Prentice Hall.
- Harris, J. (n.d.). Techniques in Handwriting Examinations. In Presented to Forensic Document Examiners at the Institute of Forensic Medicine, Ministry of Justice, İstanbul, Turkey, 2002.
- Havlíková, B., Babiakova, D., Brezová, V., Ďurovič, M., Novotna, M., & Belányi, F. (2002). The stability of offset inks on paper upon ageing. *Dyes and pigments*, 54(2), 173-188.
- Holler, F., Skoog, D., Crouch, S. (2013). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*. (Çev. E. Kılıç ve H. Yılmaz).
- Houck, M., Siegel, J. (2016). *Adli Bilimlerin Temeli*. (Çev. Doç. Dr. Y. Doğan). Ankara: Nobel Yayınları. (Eserin orijinali 2010'da yayımlandı.)
- Huber, R. A., & Headrick, A. M. (1999). *Handwriting identification: facts and fundamentals*. CRC press.
- Ismail, D., Austad, Z., & Desa, W. N. S. M. (2014). Ultra-violet and visible (UV-Vis) spectroscopy and chemometrics techniques for forensic analysis of ballpoint pen inks: A preliminary study. *Malaysian Journal of Forensic Sciences*, 5(1), 47-52.
- İşat, E. (2017). *Metil kaybeden pigmentlerden yararlanarak mürekkep yaş tayini*. Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü.
- Karakuş, O. (2011). *Adli Bilimler*. Ankara: Adalet.

- Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., & Yılmaz, H. (1998). Enstrümental Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. Ankara.
- Lee, L. C., Othman, M. R., & Pua, H. (2012) Systematic Assessment of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transforms Infrared Spectroscopy Coupled With Multivariate Analysis for Forensic Analysis of Black Ballpoint Pen Inks. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 16(3), 262-272
- Levinson, J. (2001). Questioned documents: A lawyer's handbook. Academic Press.
- Mitchell, C. A., & Hepworth, T. C. (1904). Inks: their composition and manufacture. C. Griffin & company, limited.
- Salkım, D. (2008). *Fluoksetin ve Metaboliti Norculu oksetinin GC-MS Yöntemiyle Biyolojik Materyallerden Tayini*. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü.
- Salkım İşlek, D. (2015). *Belgeden mavi renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin yapı ve yaş tayini*. Yayımlanmamış doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü.
- Smalldon, K. W., & Moffat, A. C. (1973). The calculation of discriminating power for a series of correlated attributes. *Journal of the Forensic Science Society*, 13(4), 291-295.
- Tom, J. (2021). UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Application. *Technol. Netw. Anal*, 1-20.
- Weyermann, C. (2005). Mass spectrometric investigation of the aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents (Doctoral dissertation, Universitätsbibliothek Giessen).
- Weyermann, C., Almog, J., Bügler, J., & Cantu, A. A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic science international*, 210(1-3), 52-62.t
- Wolstenholme, R. (2021). Ultraviolet–Visible and Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Techniques in Forensic Science*, 115-143.

Yılmaz, R. (2003). Tıbbi Belgelerde Yapılan Sahtecilikler, Adalet Bakanlığı Adli Tıp Kurumu Başkanlığı, Uzmanlık Tezi.

YILMAZ, R., & KOÇ, S. (2006). Adli Belge İncelemeciliğinin Tarihsel Gelişimi (I). Türkiye Klinikleri Journal of Forensic Medicine and Forensic Sciences, 3(2), 72-78.

