

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ
FEN BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. H. BÜLENT ÜNER

“TÜKENMEZ KALEM MÜREKKEPLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI
SPEKTROMETRİK VE KROMATOGRFİK ANALİZİ”

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUNÇAY MEHMET KARAYEL

İstanbul – 2010

TEŞEKKÜR

Her zaman beni destekleyen, bu desteği yüksek lisans eğitimim sırasında da sürdüröen ve daha ileri hedefler gösteren danışmanım; Sayın Prof. Dr. H. Bülent ÜNER'e,

Laboratuvar çalışmalarım da desteklerini esirgemeyen Fen Bilimleri Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Salih CENGİZ ve Adli Belge İnceleme Laboratuvar sorumlu öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç J.BAFRA'ya,

Adli Tıp Enstitüsü'ne geçişim sırasında ve sonrası çalışma ortamına alışmam da büyük gayret gösteren Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÇAKAN'a, tez konusunun genişletilmesindeki katkılarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. İsmail ÇAKIR'a,

Tez çalışmam da özellikle ince tabaka kromatografisindeki yardımlarından ötürü Arş. Gör. Sayın Zeynep TÜRKMEN ve Sayın Arş. Gör. Selda MERCAN'a,

En içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. GENELBİLGİLER	3
2.1. Belge İnceleme	3
2.2. Belge İncelemenin Ana Unsurları	3
2.2.1. Kâğıt	3
2.2.2. Kâğıdın fiziksel özellikleri	7
2.2.2.1. Gramaj	7
2.2.2.2. Kalınlık	7
2.2.2.3. Rutubet	7
2.2.2.4. Cobb Değeri	8
2.2.2.5. Mukavemet	8
2.2.2.6. Yüzey Düzgünlüğü	9
2.2.2.7. Porozite	9
2.2.3. Kâğıdın Optik Özellikleri	10
2.2.3.1. Beyazlık	10
2.2.3.2. CIE	10
2.2.3.3. Opasite	11
2.2.4. Yüzey pH değeri	11
2.3. Yazı Araçları	11
2.4. Mürekkep	13
2.4.1. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapısı	14
2.4.1.1. Çözücüler	14
2.4.1.2. Boyalar ve Pigmentler	14
2.4.1.3. Reçineler	15
2.5. Belge İncelemede Mürekkep Analizinde Kullanılan Yöntemler	16
2.5.1. Optik yöntemler	18
2.5.2. Spektroskopik Yöntemler	19
2.5.2.1. X Işını Floresans Yöntemi	19
2.5.2.2. Enerji Dağılımlı X Işını Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi	20
2.5.2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri Yöntemi	20

2.5.2.4. Nötron Aktivasyon Analizi	21
2.5.2.5. Morötesi (UV) /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektr. Yöntemi	21
2.5.2.6. Morötesi (UV)/Görünür Bölge Yansıma Mikrospektrofotometri Yöntemi	22
2.5.2.7. Mikrospektroflorometri	22
2.5.2.8. Infrared Spektroskopi Yöntemi	22
2.5.2.9. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi Yöntemi	23
2.5.2.10. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Mikrospektroskopi Yöntemi	23
2.5.2.11. Difüze Yansımali Fourier Dönüşümlü Spektrometri Yöntemi	23
2.5.2.12. Raman Spektroskopi Yöntemi	23
2.5.3. Kromatografik Yöntemler	24
2.5.3.1. Kâğıt Kromatografisi	24
2.5.3.2. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)	24
2.5.3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	28
2.5.3.4. Kapiler Elektroforez (CE)	28
2.5.3.5. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (GC-MS)	29
3. GEREÇ ve YÖNTEM	30
3.1. Çalışmada Kullanılan Gereçler	30
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.3. Çalışmada Kullanılan Örnekler	30
3.4. Cihazlar	32
3.4.1. VSC 2000 (Video Spectral Comparator)	32
3.4.2. Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC)	33
3.5. Yöntem	34
3.5.1. Spektroskopik İnceleme (VSC 2000)	34
3.5.2. Kromatografik İnceleme (HPTLC)	34
4. BULGULAR	36
4.1. Spektroskopik İnceleme (VSC 2000) Sonuçları	36
4.2. Kromatografik İnceleme (HPTLC) Sonuçları	48
4.3. Yöntemler Arası Ayrım Gücü	62
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	63
6. ÖZET	67
7. SUMMARY	68
8. KAYNAKLAR	69
9.ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

AAS: Atomic Absorption Spectroscopy – Atomik Absorbsiyon Spektroskopi.

CE: Capillary Electrophoresis – Kapiller elektroforez.

CZE: Capillary Zone Electrophoresis -Kapiler zone elektroforez.

DP: Discrimination Power – Ayrım gücü.

DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – Difüze Yansımali Kızılötesi Fourier Dönüşüm Spektroskopisi.

FT-IR: Fourier Transform-Infra-Red – Fourier Dönüşüm- Kızılötesi.

g : Gram.

GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry – Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi.

HPLC: High Performance Liquid Chromatography – Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi.

HPTLC: High Performance Thin-Layer Chromatography – Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi.

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometrisi.

IR: Infrared- Kızılötesi.

LA: Laser Ablation - Lazer aşındırma.

LA-ICP-MS: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – Lazer Aşındırmalı İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi.

m²: Metrekare.

MECC: Micellar Elektrokinetic Capillary Electrophoresis- Miselar Elektrokinetik Kapiler Elektroforez.

MeV: Mega elektron volt.

mL: Mililitre.

MV: Methyl violet- Metilen moru.

NAA: Neutron Activation Analysis – Nötron Aktivasyon Analizi.

nm : Nanometre.

ppb: Part per billion- Milyarda bir parça 10^{-9} .

ppm: Part per million- Milyonda bir parça 10^{-6}

ppt: Part per trillion- Trilyonda bir parça 10^{-12} .

Rf : Retention factor – Alıkonma faktörü.

s: Saniye.

SEM-EDX: Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-Ray –Taramalı Elektron Mikroskobu– Enerji Dağıtıcılı X-ışını.

TLC: Thin-layer chromatography- İnce Tabaka Kromatografisi.

µL: Mikrolitre.

UV: Ultraviolet- Morötesi.

VSC 2000: Video Spectral Comparator 2000.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Adli bilimler; tıp, fen ve sosyal bilimlerden oluşan multidisipliner bir alandır. Tıp, fen ve sosyal bilimler; adalet mekanizmasına yardımcı olmak üzere zaman içinde bu alana hizmet edecek yan dalların oluşmasına izin vermiştir. Bazı alanlarda ise bu üç bilim dalı ortak hareket etmiştir. Buna en güzel örnek olarak belge inceleme verilebilir. Mahkemeye delil olarak sunulmuş bir belgede, belgenin gerçekliği dışında onu oluşturan kişinin fiziksel ve ruhsal durumu da incelenebilir. Dolayısıyla konu birçok bilim dalını kapsar. Belge inceleme de kendi içinde ikiye ayrılır. İncelenecek belgede soru yazı karakteristiği ise el yazısı incelemesi, belgede herhangi bir ekleme, çıkartma ya da oluşturulma tarihi ile ilgili inceleme ise cevap laboratuvar incelemelerinde aranır.

Belge inceleme adli bilimlerin temel taşlarından biridir. Başlangıç tarihi Roma İmparatorluğu dönemine kadar uzanır. Bu dönemde belgelere göre şahitliğin kabulü yasalarda şart koşulmuştur (1). Bugünkü anlamda bir uzmanın görüşüne başvurulması ise ilk olarak 1762’de İngiliz mahkemelerinde görülmüştür (2,3).

Belge incelemede incelenecek materyalin ana unsurları kâğıt, mürekkep ve yazı aracıdır. Günümüzde ilerleyen teknolojilere rağmen mahkemeler hâlâ kâğıt, mürekkep ve yazım aracına dayalı bir inceleme istemektedirler. Yapılacak incelemeler mahkemelerce delil olarak kabul edilen belgenin gerçekliği konusunda bilgi veren ipuçlarıdır.

İşte bu ipuçlarından birisi de yazının yazıldığı araca bağlı olarak değişebilen mürekkeptir. Mürekkep incelemeleri tipik olarak üç şekilde olur. İlk olarak, iki ya da daha fazla mürekkebin formülünün karşılaştırması ki bu herhangi bir yazı ilavesi olup olmadığını belirler. İkinci, yapılan inceleme mürekkebin kaynağının belirlenmesini sağlar. Üçüncü ve en zor olanı ise belgenin oluşturulduğu zamanı belirlemektir (9).

Yapılan bu çalışmanın amacı, ilk şıkta belirtilen inceleme konusu belgedeki ana unsurlardan biri olan mürekkebin en sık karşılaşılan türü olan tükenmez kalem

mürekkeplerinin karşılaştırılmasıdır. Farklı yöntemlerle yapılan incelemeler sonucunda yöntemlerin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan yöntemler arasında karşılaştırmanın yansıra diğer yöntemlerle ilgili genel bilgiler verilmesi de amaçlandı. Çünkü teknolojik ilerlemeler yepyeni yöntemler sunmakta, araştırmacı da araştırmasına en uygun yöntemi seçmek imkânına kavuşmaktadır. Adli amaçlı mürekkep incelemelerinde kullanılan yöntemlerde güvenilirliğinin yanı sıra önemli olan diğer bir husus da incelenecek belgenin delil olması sebebiyle bütünlüğüne zarar gelmemesidir. Dolayısıyla bunların bir bütün halinde değerlendirilmesi diğer araştırmacılara ışık tutacaktır.

Genel olarak mürekkep incelemeleri spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapılabilir (4). Çalışmada karşılaştırılan yöntemler; (**VSC 2000**) (Foster&Freeman) cihazı ile morötesi (UV) ve görünür bölge spektrometrisi; (**HPTLC**) (Camag) yüksek performanslı ince tabaka kromatografisidir. Bu yöntemlerden ilki inceleme konusu belgeye zarar vermeyen bir yöntemdir. İkincisi ise belgeye az zarar verir ancak ayırım gücü daha yüksektir.

Çalışmada bu yöntemlerin genel prensipleri, birbirlerine üstünlükleri veya eksiklikleri ayrıntılarıyla karşılaştırmalı olarak verildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. BELGE İNCELEME

Mahkemeler her gün yüzlerce gerçekliğinden şüphe edilen belgelerle karşı karşıya kalırlar. Bu belgeler; kontratlar, çekler, senetler, sözleşmeler, tıbbi kayıtlar v.b.'dir. Ayrıca bu belgeler günlük olaylar dışında tarihsel olaylara ışık tutabilecek günlükler ya da edebi eserler olabilir. Bunların dışında sanat eseri tablolar da inceleme konusu olabilir.

Tarihteki ilk sahtecilik olayı 539 yıllarına kadar uzanır. Ancak belge incelemenin bilimsel bir yön alması yirminci yüzyılda gerçekleşti. Reiss and Bischoff Lausanne'da, Osborne New York'ta ve Brewster Calcutta'da ilk uzmanlardı (1).

2.2. BELGE İNCELEMENİN ANA UNSURLARI

Belge incelemede söz konusu şüpheli doküman genel olarak üç unsurdan meydana gelir. Yazının yazıldığı kâğıt, yazıyı yazan yazım aracı (kalem, daktilo v.b.) ve mürekkeptir.

2.2.1. KÂĞIT

Kâğıt ilk olarak M.Ö. 3500'de eski Mısırlılar tarafından kullanıldı. Nil nehri etrafında yetişen papirüs bitkisinin dövülerek sert ve ince bir sayfa haline dönüştürülmesiyle oluşmuştur. Daha sonraları M.Ö. 1000'de Orta Doğu Asya'da hayvan derilerinden elde edilen parşömenin aynı amaçlı kullanıldığı görülmektedir (1,2).

Bilinen haliyle kâğıt imalatı ilk kez M.S. 105'te Çin'de Ts'ai Lun tarafından gerçekleştirilmiş ve buradan da M.S. 610'da Budist rahipler tarafından Japonya'ya yayılmaya başlamıştır. M.S.751 Çin ve Arap orduları savaşmış, Çinliler bozguna uğratılmış ve çoğu esir alınmıştır. Esirler arasında bulunan kâğıt üreticileri özgürlüklerinin

karşılığında, Araplara kâğıt üretiminin sırlarını vermişlerdir. Çin'in dışında ilk defa Semerkant' ta kâğıt yapım merkezi kuruldu (M.S.751) (4,5).

Daha sonra (M.S.754) Abbasi hükümdarı Harun Reşid tarafından Bağdat'ta kâğıt yapım merkezi yapıldı. Batı'ya ise doğu'dan 400 yıl gibi uzun bir süre sonra; Arapların Kuzey Afrika ve oradan da İspanya'ya geçmeleriyle oldu. İspanya'da 1151'de Araplar tarafından Avrupa'nın ilk kâğıt üretim merkezi kuruldu. Daha sonra Fransa'da 1189, Almanya'da 1320 ve İngiltere'de 1494'te gerçekleşmiştir. Atlantik Okyanusunu 1690 yılında aşmış, Kanada'da ise 1803 yılında ilk üretim gerçekleşmiştir.

Böylece Çin'de binlerce yıl önce üretimine başlanan kâğıt; teknolojik gelişmelere bağlı olarak değişiklikler olmuş ve bugünkü, kâğıt hamurunun yoğunluk, sıcaklık, pH, gramaj ve rutubet gibi özelliklerini kontrol altında tutabilen otomatik kâğıt makineleri ile üretilmeye başlanmıştır.

Kâğıt yapımında ilk sorun hamurun liflendirilmesi olmuştur. İlk zamanlar bu sorun lifleri taşlar arasında ovarak, daha sonra da havan ve tokmaklarla dövülmesi ile çözülmüştür. Hollandalılar önce “Kapperij” denen bir çeşit didici ve birçok inip kalkan çekiçlerden oluşmuş bir aleti kullandılar. Sonra Hollandalılar 1660 yılında hollenderi bulmuşlar ve 1660-1673 yılları arasında geliştirmişlerdir. Hollender modern rafinörlerin atası olup yakın zamana kadar geniş ölçüde kullanılmıştır.

18. yüzyılda ortaya çıkan endüstriyel ve kimyasal devrimler etkisini kâğıt sektöründe de göstermiştir. 1798 yılında Essones ve kâğıtçılıkta çalışan L.N.Robert sürekli ve mekanik olarak çalışan Fourdrinier kâğıt makinesini buldular. 1818 yılında Canson emici kasaları buldu. 1840 yılında Fredrich G.Keller adlı bir Alman öğütülmüş odun liflerinden kâğıt yapan bir makinenin ilk kez patentini aldı.

Kâğıt 1804 yılına kadar elle yapılmıştır. Endüstriyel devrim sonucu kâğıt ihtiyacı artmış ve dolayısı ile yeni lifsel kaynaklar aranmaya başlamıştır. Ağaçtan endüstriyel olarak kâğıt yapımı 1870-1880 yıllarında başlamıştır.

Türkiye'de de dünyadaki gelişmelere paralel olarak kâğıt sanayi sürekli bir ilerleme göstermiştir. Osmanlılar, kâğıt ihtiyaçlarını doğudan temin ediyorlardı. Evliya Çelebi'nin Seyahatname adlı eserinden, İstanbul'da Bizans'tan kalma bir kâğıt fabrikasının, Kâğıthane semtinde bulunduğu öğrenilmiştir. III. Selim zamanında, küçük de olsa bir kâğıt fabrikası yapılmış, fakat daha sonra üretimin çok pahalıya mal olması sebebiyle fabrika kapatılmıştır.

İbrahim Müteferrika tarafından ilk Türk matbaasının kurulmasıyla artan kâğıt ihtiyacını temin etmek için, ilk kâğıt fabrikası 1744 yılında Yalova'da kuruldu. Bu fabrikada birçok cins kâğıt imal edildi. Sultan Birinci Mahmut Han bu fabrikadan çok memnun oldu ve başka kâğıt fabrikalarının da yapılmasını istedi. Fakat su azlığı, suyollarının bozulması ve Avrupa kâğıtlarının rekabeti yüzünden, Yalova Kâğıt Fabrikası kapandı. Osmanlı Devleti zamanında kurulan en uzun ömürlü fabrika Beykoz Kâğıt Fabrikasıdır. 1804'te hizmete açılan bu kâğıt fabrikasında İngiliz ve Flemenk kâğıtları kalitesinde kâğıt yapmak istenmiştir. Dışarıdan kâğıt getirmek daha ekonomik olmuş, yabancı devletler kâğıtlarını maliyetin altında, zararına Türkiye'ye satmak suretiyle kâğıt sanayisi baltalamışlardır. Sonuç olarak Beykoz Fabrikası da kapanmıştır.

İzmir Kâğıt Fabrikasının temeli ise 1844'te atıldı. Bu fabrika bir süre devletin kâğıt ihtiyacını karşılayabilmişti, çeşitli oyunlar neticesinde kapanmaya mahkûm olmuştur.

Osmanlı Devleti döneminde kurulan son kâğıt fabrikası Hamidiye Kâğıt Fabrikasıdır. Sultan İkinci Abdülhamit Han döneminde kurulan bu fabrika; İstanbul ve Londra'da şubeleri olan *Hamidiye Kâğıt Fabrikası* veya *Ottoman Paper Manufacturing Company Limited* adıyla kurulan şirket tarafından idare ediliyordu. I. Dünya Savaşı çıkınca ve

Osmanlı Devletinin savaştan yenik çıkması üzerine galip devletler kâğıt fabrikasını dağıttılar.

Cumhuriyet döneminin ilk kâğıt fabrikasının temeli İzmit'te 14 Ağustos 1934'te atıldı ve fabrika 1936 yılında işletmeye açıldı. Bu fabrikaya 1944 yılında ikinci kâğıt selüloz fabrikası ve 1945'te Klor Alkali Fabrikası ilave edildi. 1954'te de üçüncü kâğıt fabrikası kuruldu. 1960 yılında dördüncü, 1961'de beşinci kâğıt fabrikası kuruldu. 1955 senesine kadar Sümerbank Kâğıt ve Karton Fabrikası ismi ile çalıştıktan sonra İzmit Selüloz Sanayi Müessesesi adı verildi. Çıkarılan bir kanunla 1955'te Sümerbank'tan ayrılıp *Türkiye Selüloz ve Kâğıt Fabrikaları İşletmesi Genel Müdürlüğü* (SEKA) adı ile iktisadi bir devlet kuruluşu oldu.

İzmit'te SEKA'ya bağlı yedi kâğıt ve karton fabrikasının yanısıra, Mekanik Odun Hamuru Tesisleri, Oluklu Mukavva, Odun Selülozu Fabrikası, Saman Selülozu Fabrikası, Klor Alkali Fabrikası, kuvvet santrali, su tesisleri ve atölyeler vardır.

SEKA'nın Zonguldak-Çaycuma kuruluşu 1970'te işletmeye açılmıştır. Burada kraft selülozu, kraft kâğıdı ve yarı kimyevi selüloz imal edilmektedir. Giresun-Aksu'daki mekanik odun hamuru ve gazete kâğıdı tesisi ile 1971'de açılan Muğla-Dalamandaki tesisler de SEKA'ya bağlıdır. Dalamandaki tesiste sülfat ve viskoz selülozu, tabii kâğıt ve karton imal edilmektedir.

SEKA'ya bağlı diğer tesis ve müesseseler de 1975'ten sonra hizmete açılan Afyon Beyaz Saman Selülozu Tesisi, Balıkesir Selüloz Kâğıt Tesisleri. Antalya Kraft Selülozu ve Kraft Kâğıdı Tesisleri, Akdeniz (İçel), Kastamonu, Bolu müesseseleridir. 1936 yılında 10.000 ton olan kâğıt üretimimiz, 1992 yılında 932.000 tona ulaşmıştır. Bu miktarın yarısını SEKA üretmekte, diğer yarısını da özel sektör üretmektedir (4,6).

2.2.2. KÂĞIDIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Kâğıdın gramajı, kalınlığı, rutubeti, Cobb değeri, mukavemeti, yüzey düzgünlüğü ve porozite değerleri, optik özellikleri, yüzey pH değeri, su yolu gibi fiziksel parametreler, baskı aşamasında kâğıt-mürekkep-baskı makinesi uyumu için son derece önemlidir (4,6).

2.2.2.1. GRAMAJ

Kâğıdın 1m²'sinin gram cinsinden ağırlığıdır. Kâğıdın bazı fiziksel özellikleri gramaja bağlı olarak değişim gösterir. Bu nedenle baskı ve kullanım kalitesini etkilemesini önlemek amacıyla üretim esnasında makine eni ve makine boyu yönlerinde kontrol edilmesi gerekmektedir. Gramaj laboratuvarlarda hassas elektronik terazilerle ölçülmektedir.

2.2.2.2. KALINLIK

Bir tek kâğıt parçasının alt ve üst yüzeyi arasındaki mesafenin mikron cinsinden ölçüm sonucudur. Kâğıdın kalınlığının hem aynı tabakada, hem de art arda gelen tabakalarda homojen olması gerekir. Çünkü kalınlık değerleri arasında oluşabilecek farklar baskı sırasında kırıışmalara ve mürekkep alımının farklı olması ve dolayısıyla ton farklılıklarının oluşmasına sebep olur. Kalınlık değeri mürekkebin basıncının ayarlanması açısından da önemlidir.

2.2.2.3. RUTUBET

Kâğıdın bünyesinde bulundurduğu su miktarıdır. Kâğıt neminin yüksekliği veya düşüklüğü kalite yönünden olumsuz sonuçlara neden olur. Kâğıt nemi düştükçe kâğıt kırılğan bir hal alır. Kâğıt neminin fazla olması ise kâğıtta mürekkebin fiziksel ve kimyasal kurummasını geciktireceği için baskı kalitesini etkiler.

Kâğıt için üretimden çıkış nemi kadar saklama koşullarındaki nem değeri de çok önemlidir. Kâğıt hidrofil yani su seven bir yapıda olduğundan rutubeti kendisinininkinden yüksek bir ortama girdiğinde rutubet almaya, tersi durumda ise rutubet vermeye eğilimlidir. Bu nedenle çevre rutubeti kâğıt rutubetiyle dengede olmalıdır. Eğer bu denge yoksa kâğıtla çevre arasında rutubet dengeleninceye kadar nem alışverişi olmakta, bu da kâğıtta düz duruşu etkilemekte, kâğıdın basılabilirliğini ve işlenebilirliğini etkileyen sorunlara yol açabilir. Saklama koşullarında en ideal bağıl nem oranı % 55 dir.

2.2.2.4. COBB DEĞERİ

Kâğıt yüzeyinin suya karşı gösterdiği direncin veya suyu kabulünün bir ölçüsüdür. Belli bir süre içinde 1 m² kâğıt yüzeyi tarafından emilen su miktarının g/m² cinsinden değeri olup bu süre dünya standartlarında etiket ve karton cinsi kâğıtlarda 120 s, ofset, fotokopi ve kuşe kâğıtlarda 60 s dir.

Cobb değerinin mutlaka uygun bir aralıkta tutulması gerekmektedir. Cobb değerinin düşük veya yüksek olması mürekkebin kâğıda teması sırasında baskı kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Ofset baskı tekniğinde baskı mürekkebi ile kullanılan su, baskı sırasında baskı kauçuğu vasıtasıyla kâğıt yüzeyi ile temas etmektedir. Kullanılan bu su kâğıt yüzeyi tarafından kontrollü olarak alınmazsa çeşitli baskı sorunlarına yol açabilmektedir.

2.2.2.5. MUKAVEMET

Mukavemet kâğıdın kopmadan önce dayandığı birim genişlik başına en büyük kopma direncidir. Makine yönü (boy) ve makine yönü tersi (en) olmak üzere iki yönde kontrol edilir. Baskı öncesi mukavemet kadar baskı sonrası mukavemet değeri de oldukça önemlidir. Dört renk baskıdan sonra mukavemet değerinde en az % 28 artış olması

beklenir. Bu artış gözlenmiyorsa kâğıt-mürekkep dengesizliği var demektir. Mukavemet değerindeki bu artış % 100 seviyelerine çıkabilmektedir.

2.2.2.6. YÜZEY DÜZGÜNLÜĞÜ

Yüzey düzgünlüğü baskı sektöründe perdah olarak bilinir. Perdah iyileştikçe yeterli örtücülük için gerekli baskı mürekkebi ihtiyacı azalmakta ve baskı kalitesi ve baskı parlaklığı artmaktadır. Yüzey düzgünlüğü iki farklı metotla ölçülmektedir. Bendtsen Metodu ile ölçüm yönteminde kâğıt tabakası ile düz bir yüzey arasında geçen hava hızı ölçülür. Birim olarak mL/dak kullanılır ve sayısal değer küçüldükçe yüzeyin daha düzgün olduğu anlaşılır. Bekk Metodu ile ölçüm yönteminde kâğıt tabakası ile düz yüzey arasından geçen havanın geçiş süresi ölçülür. Birim olarak sn kullanılır ve sayısal değer büyüdükçe yüzeyin daha düzgün olduğu anlaşılır.

Kâğıdın cinsine ve kullanım alanına göre uygun yüzey düzgünlüğü değerleri vardır. Örneğin fotokopi kâğıtlarında, fotokopi çekimleri sırasında problemlere sebebiyet verdiği için çok yüksek yüzey düzgünlüğü değeri istenmemektedir. Buna karşılık kuşe kâğıtlarda yüzey düzgünlüğü değerinin iyi olması istenmektedir.

2.2.2.7. POROZİTE

Birim zamanda, birim basınç farkı altında birim alandan geçen ortalama hava akış miktarıdır. Hava geçirgenliği ml/dak olarak ifade edilir. Porozite değeri sayısal olarak artıkça kâğıdın hava geçirgenliğinin yüksek olduğu anlaşılır. Porozite değeri de kâğıdın cinsine ve kullanım alanına göre uygun düzeyde olmalıdır. Baskı kâğıtlarında porozite değerinin yüksek olması mürekkebin kâğıda nüfuz etmesi sırasında problem yarattığından baskı kalitesini olumsuz yönde etkiler.

2.2.3. KÂĞIDIN OPTİK ÖZELLİKLERİ

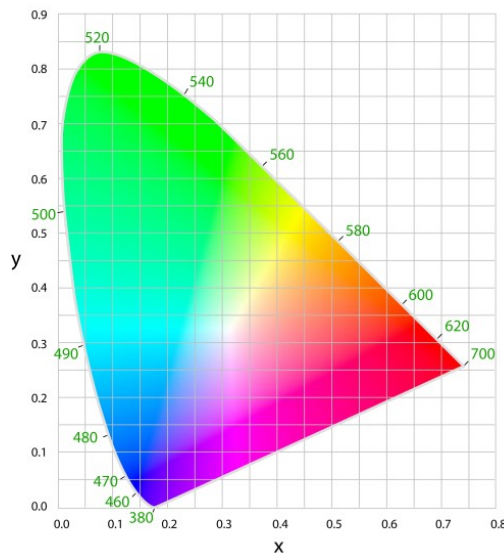
2.2.3.1. BEYAZLIK

Beyazlık, bir maddeden yansıyan ışığın, ışığı tam yansıtan bir maddedeki yansımaya oranı olarak tanımlanmaktadır. Beyazlık değeri, ölçüm yapılan cihazın UV filtresinin açık ya da kapalı olmasına bağlı olarak sayısal olarak farklılık gösterebilir.

Beyazlık değerinin sayısal olarak artması, kâğıdın beyazlığının yüksek olduğunun göstergesidir. Kâğıdın her iki yüzeyinin beyazlık değerinin aynı olması istenmektedir. Gözle görülür beyazlığın artırılması amacıyla optik beyazlatıcılar ve çivit boya kullanılmaktadır.

2.2.3.2. CIE (Commission internationale de l'éclairage – Uluslararası Aydınlanma Komisyonu)

D65 gün ışığı kaynağı altında elde edilen değerler flüoresans beyazlatıcı maddeler içeren veya içermeyen kâğıdın gözle görülür beyazlığına karşılık gelir. Sayısal olarak değer artması, kâğıttaki gözle görülür beyazlığın artması olarak ifade edilir.



Şekil 1: CIE 1931'e göre renklilik diyagramı (36).

2.2.3.3. OPASİTE

Kâğıdın ışık geçirgenliğidir. Bir kâğıdın, altındaki aynı cins kâğıtları gösterme derecesinin tespiti için kullanılır ve yüzde cinsinden ifade edilir. Baskı kâğıtları ve zarf kâğıtları için önemli bir özelliktir. Özellikle düşük gramajlı kâğıtlarda daha ön plana çıkar. Kâğıdın ince olması, baskının arka yüzde görünme riskini arttırdığı için opasitenin yüksek olması gerekmektedir (6).

2.2.4. YÜZEY pH DEĞERİ

pH değeri, su içerisindeki asit veya baz konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. pH metre veya turnusol kâğıdı ile ölçülebilir. Seçilecek mürekkep ile basılacak kâğıdın yüzeyinin pH değerlerinin uyumlu olması gerekmektedir. Kâğıdın üretim ortamı ile kullanılacak mürekkebin asidik veya bazik olup olmadığı mutlaka karşılaştırılmalıdır. Baskı sırasında ise, mürekkebin çürüme yapmaması, baskıda ton görülmemesi, kuruma sorunlarının yaşanmaması için kullanılan hazne suyunun pH değerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir (4,5).

2.3. YAZI ARAÇLARI

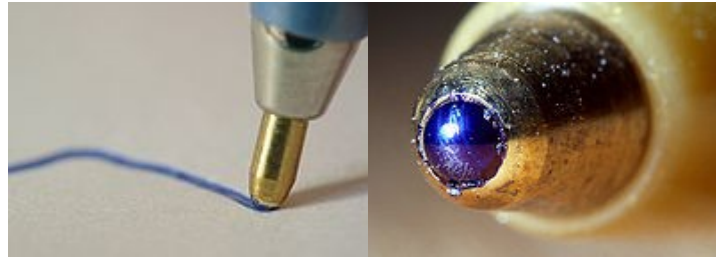
Şüpheli bir belgenin ikinci önemli unsuru yazı aracıdır. Tarih boyunca insanoğlu birçok nesneyi yazı aracı olarak kullanmıştır. Kaya üzerlerine keskin taş parçaları, hayvan derileri üzerine kuş tüyleri gibi birçok gereç yazı aracı oldu. Daha sonraları baskı tekniklerinin gelişmesiyle de birden fazla sayfaya yazı yazmak mümkün hale geldi.

Modern anlamda kalemin bulunması ve bununla birlikte çeşitlerinin artması belge incelemeyi yakından ilgilendirir. Yazım araçları, kalem, daktilo, elektronik yazıcıdan büyük matbaalara kadar geniş bir yelpazede yerini alır.

Tükenmez kalem ilk olarak 30 Ekim 1888’de, John J. Loud tarafından patenti alındı. 1907’de Slavoljub Eduard Penkala tarafından dolmakalem icat edildi. İcat edilen bu kalemlerin mürekkeplerinin kurumaması gibi bazı problemleri vardı. Macar asıllı Laszlo Biro geliştirdiği tasarım ile bu sorunlara son verdi (1938) (1,5).

Tükenmez kalemler bilye uçlu olarak da adlandırılırlar. Basit olarak iki çeşidi vardır. Tek kullanımlık olanlar ve tekrar doldurulabilenler. Tek kullanımlık olanlar uç kısımları hariç her yanları plastik malzemeden üretilmiştir ve ucuzdurlar. Tekrar doldurulabilenler ise metal ve plastik bölümlerden oluşur diğerlerine göre daha pahalıdır.

Basit tip tükenmez kalemlerin başlarında kullanılmadıkları zaman kapatılan plastik kapakları vardır. Diğerlerinde ise bu bir mekanizma yardımı ile olur.

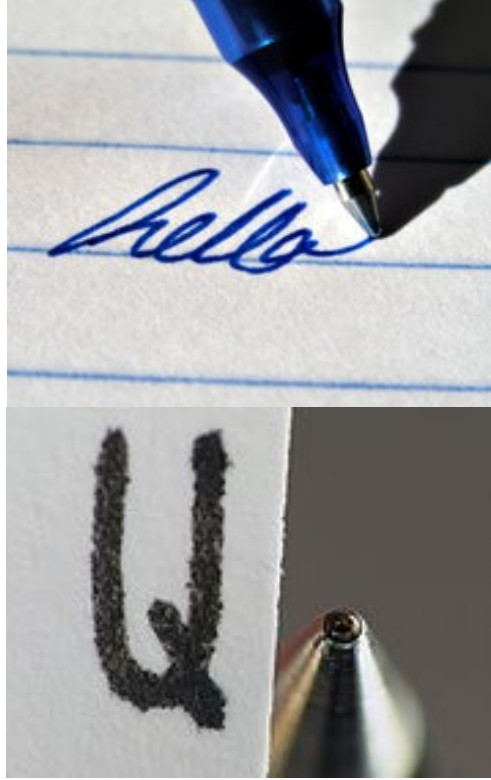


Şekil 2: Bilye uçlu tükenmez kalem (5).

Tükenmez kalemler (Ball Point Pen) dışında Rollerball, jel, dolmakalem, yazı tahtası, fosforlu, olarak adlandırılan kullanılan malzeme ve mürekkebe göre değişen kalemler vardır.

Rollerball ve dolmakalemle karşılaştırıldığında bilye uçlu tükenmez kalemlerde yazmak için daha fazla basınç uygulamak gerekir. Kullanılan mürekkep yağ bazlı olup yapışkan özelliktedir.

Rollerball kalemlerde ise bilye uçlu tükenmez kalemlerin aksine su ve jel bazlı mürekkepler kullanılır. Daha az yapışkan özelliktedir ve kâğıt yüzeyine rahatça yayılır.



Şekil 3: Su bazlı bir Rollerball kalem (5).

2.4. MÜREKKEP

Yazı mürekkebi ilk olarak Mısır'da papirüs üzerine yazmak için kullanılmıştır. Bu erken dönem mürekkepleri karbon temelli bileşiklerden oluşan, mürekkep balıklarından (Cephalopoda) ya da Çin'de organik kökenli maddelerden elde edilerek üretildi. Demir tuzları ile birlikte mavi rengi veren demir tannatlı mürekkepler (meşe palamudu ve mazi tozundan elde edilen) 12. Yüzyıl başlarından beri kullanımı yaygın oldu. Vanadyum tuzları ve anilin 19. Yüzyıl sonlarında birlikte kullanıldı. Günümüzde, mürekkepler çoğunlukla su bazlı (dolma kalem, tükenmez kalemler, mürekkep püskürtmeli yazıcılar) ya da glikol bazlı yapıdadır (1).

2.4.1. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapısı:

Tükenmez kalem mürekkeplerinin temel bileşenleri; çözücüler (%50), boyalar ve pigmentler (%25) ve reçine (%25) şeklindedir (7). Diğer içerik ise çok küçük miktarlarda olup kayganlaştırıcılar, incelticiler, v.b., tamponlar, akışkanlık, polimerizasyon ayarlayıcılar ile kalemin tıkanmasını ve mikrobiyolojik üremeyi önleyici eklentilerin karışımından oluşur.

2.4.1.1. Çözücüler:

Çözücüler boyalarda iki amaçla kullanılırlar. Birinci sebep renklendiricilerin seyreltilmesi ikincisi ise kâğıt üzerine rahat uygulanabilmesi içindir. Glikol çözücüler tükenmez kalem mürekkeplerinde en çok kullanılan çözücülerdir. Mürekkebin akıcı olmasını ve kâğıt üzerine uygulandıktan sonrada hızlı bir şekilde kurumasını sağlar. Kayganlaştırıcı maddeler (örn.oleik asit, 282g/mol) tükenmez kalemin ucundaki bilyenin dönme hareketini rahatça yapmasına izin verir (1).

2.4.1.2. Boyalar ve Pigmentler:

Doğal boyalar inorganik (madeni) ya da organik (biyolojik ve sentetik) kökenli olabilir. İnorganik temelli boyaların renkleri daha kalıcıdır. Bu avantajlarına karşılık uygulanmaları elde edilebilirlikleri ile sınırlıdır. Bu sebepten dolayı, organik (biyolojik ve sentetik) boyalar kullanılmaktadır. Boyalar iyonik ve aromatik organik bileşiklerle renklendirilir. Bu bileşikler, UV dalga boyu sınırlarında ışınları absorbe ederler (200 nm). Görünür ışık sınırları 400-800 nm arasında olup, organik bileşiklerin görünür ışık ve UV spektrumu moleküllerindeki enerji geçiş seviyeleri ile ilişkilidir. Boyalar genellikle sulu çözeltiler halinde iken, pigmentler çözülmemiş haldedirler.

2.4.1.3. Reçineler:

Reçineler tükenmez kalem mürekkeplerine, akışkanlığı ve kalem ucundaki bilyeden mürekkebin kâğıt yüzeyine akışı ayarlamak için ilave edilirler. Suda çözünmezler fakat içinde organik çözücüler bulunan tükenmez kalem mürekkeplerinde çözülmüş halde bulunurlar. Tablo 1’de mürekkeplerin genel yapısı ve karakteristik özellikleri bulunmaktadır (8).

Tablo I: Mürekkeplerin bileşenleri ve özellikleri.

<u>Mürekkep Bileşenleri</u>	<u>Karakteristik</u>	<u>Etkilenen Özellik</u>
<i>Boyayıcı Materyal:</i>		Görünüm
Boyalar	Asidik, bazik, çözücü, v.b. Taşıyıcı içinde çözülmüş halde.	
Pigmentler	Taşıyıcı içinde çözülmemiş halde.	
<i>Taşıyıcılar:</i>		Akışkanlık, kuruma
Yağlar	Ketentohumu, soya , mineral ya da diğer yağ tipleri. Yağın doymamışlık derecesine bağlı, kuruyan, kurumayan.	
Çözücüler	Organik çözücüler, su.	
Reçineler	Yüksek molekül ağırlığında kristal olamayan doğal ya da sentetik materyaller.	
<i>Diğer Eklentiler:</i>		
Kurutucular	İnorganik tuzlar.	Kuruma
Akışkanlaştırıcılar	Mürekkebin sertliğini azaltır, düşük uçucu çözücüler.	Mürekkep tabakası kararlılığı.
Surfaktanlar	Mürekkebin yüzey basıncını değiştirir; sabun ve deterjanlar.	Islatma
Mumlar	Esnekliği artırır ve sertliği azaltır; parafin, petrol jeli (vazelin) v.b.	Sertlik/esneklik

2.5. BELGE İNCELEMEDE MÜREKKEP ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Adli belge incelemenin önemli bir alanını oluşturan mürekkep incelemeleri, laboratuvar yöntemlerinin bu alandaki gelişmelerine paralel olarak bugün kesin kanıtlar elde edebilmek için sıkça başvurulmuş çalışmaları olmuştur. Mürekkep incelemeleri daha çok iki ya da daha fazla mürekkep örneğinin, karşılaştırılması, sınıflandırılması, kaynağının belirlenmesi ya da şüpheli belgenin oluşturulma tarihinin belirlenebilmesi için yapılır (9).

Mahkemeler sonuçların kesin ve doğru olmasını ayrıca delil olarak laboratuvara gönderilen belgenin de tahrip edilmemesini isterler. İşte bu noktada belge inceleme uzmanı onu en doğru ve kesin sonuca götüreceği yöntemi makul bir süre içinde seçmeli ve çalışmasını bu yönde sürdürmelidir. Günümüze kadar belge inceleme alanında yapılan tüm çalışmalarda kullanılan yöntemler bu amaca uygun olarak tekrarlanmıştır. Belge inceleme uzmanları bu alanda yapılan çalışmaları kendileri tekrarlayarak bu yöntemlerin başarılarını sınamışlardır. Çünkü laboratuvar çalışmaları deneysel çalışmalardır ancak uygulamada ise durum bundan farklıdır. Herhangi bir kimyasal yöntemle bir bileşiği oluşturan bileşenleri bulmak bir kimyacı için zor olmayabilir. Ancak adli açıdan incelenmesi istenen bir olay laboratuvar şartlarında oluşturulmuş bir deneyden çok farklıdır. Belki ikisinin de incelemesinde aynı yöntem kullanılacaktır ama örneklerin başlangıç koşulları farklı olduğundan sonuçlarının da farklı olma olasılığı yüksektir. Buna en güzel örnek olarak belge incelemenin zor ve sorunlu alanlarından biri olan mürekkep yaşı tayini verilebilir.

Yapılacak çalışmalarda belge inceleme uzmanı, delile zarar vermeden, mümkün olduğunca tahribatsız ve güvenilirliği yüksek olan yöntemleri tercih etmelidir. Bu yüzden adli belge inceleme alanında kullanılan yöntemleri ayrıntılarıyla bilmek zorundadır. Bunun dışında bu yöntemler kolay ve maliyeti düşük olmalıdır. Örneğin bir mürekkep analizi için Nötron

Aktivasyon Analizini seçmek uygulanabilirliği açısından iyi fakat zaman ve maliyeti açısından kötüdür. Çünkü nötron aktivasyonu için bir reaktöre, radyonüklide ya da hızlandırıcıya ihtiyaç duyulur ve oluşan bazı radyonüklidlerinde yarılanma süreleri oldukça uzun olabilir (10).

Adli belge inceleme mürekkep analizinde 1950'lerden itibaren kromatografik ve elektroforetik yöntemler önemli bir rol oynamıştır. Dünyada bu yöntemler 1950'lere kadar delile zarar verdikleri ve gelişim aşamasında oldukları için mahkemeler tarafından kabul görmemekteydi. Ve belge inceleme uzmanları alternatif ışık kaynakları, fotoğrafı ve basit kimyasal testlere bağımlıydı. Tahribatsız yöntemler olarak; Infrared ve Difüze Yansıma Infrared Spektroskopi; Mikrospektrofotometri, Ultraviyole ve İnfrared Lüminesans uzmanların başvurduğu önemli tekniklerdi (8).

Kromatografi ve elektroforez yöntemleri azda olsa örneğe zarar verdikleri halde mürekkep analizleri için potansiyel yöntemler oldular. Bunlar arasında İnce Tabaka Kromatografisi, kolay uygulanabilirliği ve kalitatif bilgi vermesi açısından en popüler yöntem oldu. Çünkü tahribatsız yöntemler incelenen örnekler hakkında İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) kadar bilgi verememekteydi.

Mürekkep analizlerinde kolay uygulanabilirliği ve etkili bir yöntem olmasına karşın pek çok araştırmacı yeni yöntemler uygulamaya çalıştılar. Bu sayede Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) , Kapiler Elektroforez (CE) ve Gaz Kromatografisi (GC) gibi yöntemler mürekkep analizlerinde uygulanır oldu. Daha başka yöntemlerin araştırmacılar tarafından uygulama isteği mürekkebin yapısı ile de ilgiliydi. Çünkü mürekkep yapısı tüketim şartlarına bağlı olarak değişim gösterdi ve yazı araçlarının gelişim ile de çeşitlilik kazandı. Artık, mürekkep analizi mürekkebi sadece bileşenlerine ayırmak değil bileşenlerini belirlemeye yöneldi. Böylece mürekkepleri karşılaştırmak daha etkili olacak ve kesin sonuçlar elde edilecekti.

Mürekkep yapısı onun kullanım amacına bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin kalem mürekkepleri; tükenmez kalem, dolmakalemler, keçeli kalem v.b. hem yapıları hem de içerdikleri mürekkep açısından farklıdır. Nokta uçlu tükenmez kalem (ballpoint pen) mürekkepleri daha yapışkan iken “rollerball” adlandırılan kalemde ise daha akıcı bir yapıya sahiptir. Bu yüzden nokta uçlu kalemde kâğıt yüzeyine daha fazla basınç uygulanır. Ayrıca dolmakalemlerde mürekkep su bazlı olduğundan zamanla kâğıt yüzeyinden kaybolarak silik bir görüntü alır. Bütün bu örneklerde mürekkep içeriğine ilave edilen küçük eklentiler sebep olur. Araştırmacılarda bu küçük eklenti ya da değişiklikleri tespit ederek mürekkepleri farklılaştırmaya, sınıflandırmaya ve tanımlamaya çalışırlar.

Mürekkep analizlerinde şüpheli belge ilk olarak çıplak göz ve optik büyüteçler yardımı ile incelenir. Daha sonraki ayrıntılı inceleme için kullanılan yöntemler ise genel olarak tahribatlı ve tahribatsız olarak ikiye ayrılır. Tahribatsız yöntemler; morötesi ve görünür (bölge) absorpsiyon spektroskopisi, kızılötesi spektroskopisi, v.b. spektroskopik yöntemlerini içerir.

Tahribatlı yöntemler ise daha çok örneğin ön işleme konulması sonrası incelenmesine dayalı ya da örneğe direk kimyasal reaksiyona sokulmalarını gerektiren yöntemlerdir. Bunlar; TLC ve HPTLC, HPLC, GC ve CE gibi kromatografik yöntemlerdir.

2.5.1. OPTİK YÖNTEMLER

Belge incelemede; şüpheli belgenin incelenmesine mor ötesi (UV), filtre edilmiş ya da edilmemiş doğal ışık kaynağı ve yakın kızıl ötesi görünür ışık kaynakları gibi basit optik yöntemlerle başlanır. Bu yöntemlerle şüpheli belge üzerindeki mürekkep rengi ve ışıması, güvenlik bantları (filigran) v.b. incelenir. Bu sayede belge üzerindeki baskı izleri, silintiler, eklentiler ve farklı mürekkeplerin ayrımı mümkün olur.

Ayrıca basit mikroskop ve büyüteçler yardımı ile belge üzerindeki mürekkep hatları incelenir. Yazım aracının karakteristiği ve kullanılan mürekkebin basit bir karşılaştırması mümkün olur. Daha sonra ise yapılan ilk incelemelerin ışığında kesin ve ayrıntılı bir sonuç için şüpheli belge spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile analiz edilir.

2.5.2. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi; radyasyon ve madde arasında dalga boyunun bir fonksiyonu olarak etkileşimi çalışmasıdır. Ya da çeşitli tipteki ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için ifade edilen genel bir terimdir (10).

Spektrometri ve spektrometrik yöntemler ifadeleri ise, spektroskopi tekniğini kullanarak madde miktarını veya bir maddenin belirli bir türünü belirleme yöntemi şeklinde tanımlanabilir. Ölçüm için kullanılan cihaza da genel olarak spektrometre denir.

Belge inceleme mürekkep analizinde kullanılan spektroskopik teknikler genel olarak; X-ışını Floresans Yöntemi, Enerji Dağılımlı X Işını Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi (SEM-EDX), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri (ICP-MS), Nötron Aktivasyon Analizi (NAA), Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometri Yöntemi, Ultraviyole/Görünür Bölge Yansıma Mikrospektrofotometri Yöntemi, İnfrared Spektroskopi Yöntemi, Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi Yöntemi ve Fourier Dönüşüm Kızılötesi Mikrospektroskopi Yöntemi, Difüze Yansımali Fourier Dönüşümlü Spektrometri Yöntemi (DRIFTS) ve Raman Spektroskopisi şeklinde sıralanabilir (8,10,11-31).

2.5.2.1. X Işını Floresans Yöntemi:

X ışını spektroskopisi genellikle katı örnekler için kullanılan, elektromanyetik ışının emisyon, absorpsiyon, saçılma, floresans ve kırımının ölçümüne dayanan bir yöntemdir.

Periyodik cetvelin atom numarası sodyumdan ($^{23}\text{Na}_{11}$) büyük tüm elementler için kullanılmaktadır. Şüpheli belgeye ait kâğıt ve mürekkebin elementsel profilini belirlemede kullanılır.

2.5.2.2. Enerji Dağılımlı X Işını Taramalı Elektron Mikroskobu Yöntemi:

Enerji dağılımlı X ışını taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX); örneğin yüzey yapısını incelemeye, kalitatif ve kantitatif analizi için çok önemli bir yöntemdir. Pek çok yazı ve baskı mürekkeplerinin elementsel karakterizasyonu ve karşılaştırması yapılabilir. Ayrıca mürekkebe ilave edilen eser bileşenleri belirleyebilmesi sayesinde mürekkebin üretim tarihi de belirlenebilir. Fotokopi tonerlerinin sınıflandırılmasında ve ayrıştırılmasında güçlü bir araçtır.

Kurşun kalemlemin eser element görüntülerinin karakterizasyonun için de uygulanabilir. SEM-EDX hem düz hem de kaplı fotokopi kâğıtları karşılaştırmaya imkân verir. Farklı üretim dizilerine ait; mürekkep ya da toner örneklerinin küçük inorganik bileşenleri hakkında bilgi verir.

2.5.2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri Yöntemi:

İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresinde (ICP-MS) kâğıt ya da mürekkep örneklerinin inorganik bileşenleri belirlenerek karşılaştırma ve ayrıştırma için kullanılır. Ayrıca lazer aşındırma (LA) ilavesiyle günümüzde tonerlerin elementsel görüntüleri belirlenmektedir. ICP-MS yöntemi organik safsızlaştırma ve katı örneklerin sıvı hale getirilmesini içeren ön işlemler gerektirir. Lazer aşındırma (LA) yönteminde ise katı örnek direk incelmeye alınır. ICP-MS aynı anda çok sayıda elementi analiz etme özelliğine sahiptir. Belirleme sınırları daha AAS'ye göre daha alt seviyelere iner (AAS ppm iken

ICP-MS ppb-ppt). Bu özellikleri yöntemi inorganik analizde güçlü kılar. Bazı elementlerin matristeki girişim özellikleri yöntemin zayıf yönüdür.

2.5.2.4. Nötron Aktivasyon Analizi:

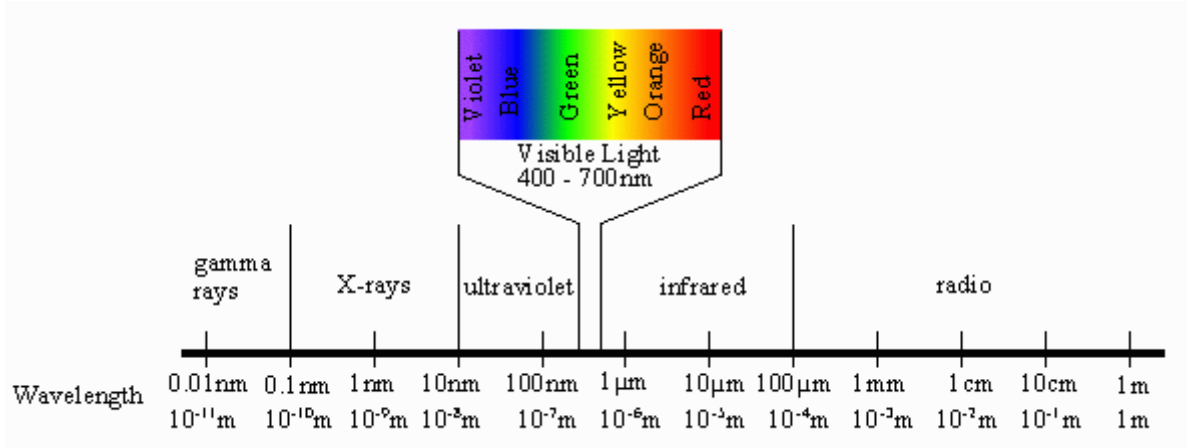
Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) örneklerin nötron veya yüklü taneciklerle uyarılması ve sonuçta oluşan radyoaktivitenin ölçülmesi prensibine dayanır. Örneği uyarmak için hidrojen, döteryum veya helyum iyonları kullanılır.

Reaktörler, radyonüklidler ve hızlandırıcılar bu yöntemin nötron kaynaklarını oluşturur. Her üçünden de yüksek enerjili nötronlar (MeV) elde edilir. İşlem sonucunda çekirdek tarafından tutulan nötron aynı atom numarasında kütle numarası bir büyümüş yeni bir izotop oluşturur. Uyarılmış durumdaki çekirdek gama, alfa veya beta ışıması yoluyla oluşan fazla enerjiyi kaybedebilir. Oluşan gama ışınlarının gama spektrometresi yardımı ile ölçülmesi sonucunda örneğin miktar tayini yapılır.

Tahribatsız olması, yüksek duyarlılıkta olması, minimum seviyede örnek ve kalibrasyon kolaylığı yöntemin avantajlarıdır. Büyük ve pahalı cihazlara gereksinim duyulması, uzun ömürlü radyoizotopların kullanılması sonucu analiz süresinin uzaması yöntemin zayıf yönleridir.

2.5.2.5. Morötesi (UV) / Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometri

Yöntemi: Morötesi (UV) ve görünür (bölge) absorpsiyon spektroskopi çoğunlukla organik materyallerin analizi için kullanılır. Bir örneğin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyundan yakın morötesi ve görülebilir ışık kaynağı kullanarak absorpsiyonu ölçer.



Şekil 4: Elektromagnetik spektrum (32).

2.5.2.6. Morötesi (UV) / Görünür Bölge Yansıma Mikrospektrofotometri Yöntemi:

Morötesi/Görünür bölge yansıma mikrospektrofotometresi kâğıt üzerindeki mürekkebin spektrumunun yansımasını ölçer. Yöntem birbirine yakın (benzer) renkteki mürekkeplerin arasında yüksek derecede bir ayırım değerine sahiptir.

2.5.2.7. Mikrospektroflorometri:

Floresans ölçümlerinde kullanılan fotometreler florometre olarak adlandırılmaktadır. Görünür, mor ötesi ve kızıl ötesi bölgelerdeki absorpsiyon ölçümleri ve görünür ve mor ötesi bölgede emisyon ve floresans ölçümleri için kullanılan cihazlardır.

Mürekkep ve kâğıda ilave bazı eklentilerin (floresans lifler, optik beyazlatıcılar v.b.) ölçümü için kullanılır.

2.5.2.8. Infrared Spektroskopi Yöntemi:

Kızılötesi spektroskopisi; örneğin orta-IR absorpsiyon hassasiyetini ve dalga boyunu ölçer. Çünkü kızılötesi absorpsiyonun dalga boyu bantları kimyasal bağların türlerine özgü karakteristikleridir.

Kızılötesi spektroskopisi bileşikleri tanımlamada kullanılır. Bileşenleri matristen izole etmeden kimyasal tanımlama pratik olarak imkânsızdır. Ancak, sadece moleköl ağırlığı büyük fonksiyonel grupların karakterizasyonu belirlenebilir.

2.5.2.9. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi Yöntemi:

Fourier Dönüşüm- Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) yöntemi organik bileşenlerin karakterizasyonu için belge incelemenin sıklıkla incelenen elemanları için kullanılır. Bunlar mürekkep, kâğıt, fotokopi tonerleri, düzeltici sıvılar (siliciler) v.b.'dir.

2.5.2.10. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Mikrospektroskopi Yöntemi:

Son zamanlarda yazı mürekkeplerinin ve tonerlerin karakterizasyonu ve ayrımı için çoklukla kullanılan bir yöntemdir. Mikroskop ilavesi ile küçük bir alan üzerine odaklanan kızılötesi ışın ile örnek hakkında bilgi alınır.

2.5.2.11. Difüze Yansımali Fourier Dönüşümlü Spektrometri Yöntemi:

Difüze Yansımali Fourier Dönüşümlü Spektrometri (DRIFTS) fotokopi tonerlerinin belirlenmesinde ve sınıflandırılmasında seçici ve tekrarlanabilir bir tekniktir. Geleneksel kızılötesi spektroskopisiyle karşılaştırıldığında sinyal-gürültü oranıyla daha anlamlı ve efektifir.

2.5.2.12. Raman Spektroskopi Yöntemi:

Adını Nobel fizik ödölü sahibi Hint asıllı fizikçi Sir Chandrasekhara Venkata Raman'dan alan yöntem kızılötesi spektroskopiye benzer şekilde mürekkeplerin ve fotokopi tonerlerinin analizi için kullanılır.

Temel prensibi; bir örneği görünür alan ya da yakın kızıl ötesi monokromatik ışıktan oluşan bir lazer ışık kaynağı ile Raman spektrumlarının elde edilmesine dayanır. Saçılan ışın spektrumları belli bir açıdan (90°) bir spektrometre ile ölçülür.

2.5.3. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER

Kromatografi; bir karışımın bileşenlerini ayırmak, karakterize etmek ve tanımlamak için kullanılan bir yöntemdir. Belge analizinde, kromatografik teknikler büyük ölçüde karakterizasyon, karşılaştırma, kaynağın tanımlanması ve mürekkebin yaşı için kullanılır.

2.5.3.1. Kâğıt Kromatografisi:

Kâğıt kromatografisi yöntemi mürekkep örneklerini ayırtmak için kullanılır. Kâğıttaki selüloz adsorban olarak işlev görür.

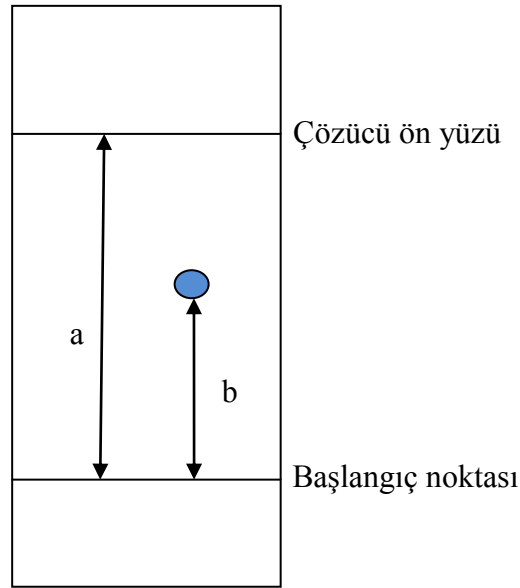
2.5.3.2. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) :

Likit kromatografinin bir şeklidir. Uçucu olmayan organik ve inorganik bileşiklerin ayırımında kullanılır. Belge incelemede uygulanan teknikler arasında, TLC hem mürekkeplerin ayırımı hem de formüllerinin belirlenmesi için en büyük ölçüde kullanılan bir yöntemdir.

TLC ile mürekkep analiz prosedürü şu şekildedir; bir mürekkep örneği bir çözücü içinde çözülür, çözülen karışımdan kâğıt ya da plaka üzerine bir miktar uygulanır. Bu nokta (spot ya da bant) sabit halde, immobilize durumdadır. Bu noktaların yanına diğer bilinmeyen örnekler ve standartlar ilave edilir. Plakanın alt kenar uç noktası tanktaki çözücü sistemine (mobil likit faz) içine yerleştirilir. Bu çözücü kapiller etkiyle plakada hareket eder. Çözücü plaka üzerinde farklı oranlarda, hareketli ve sabit faz arasındaki dağılımın farklılığı sebebiyle hareket ederler. Mürekkeplerin bileşenleri kendi renk kromotagramları sonucu

kolayca dedekte edilir. Diğer ayrılan spotlar (renksiz bileşenler) morötesi (UV) ışık kaynağı ile görüntülenebilir.

HPTLC'nin TLC'den farkı tüm bu işlemlerin yüksek performansa sahip plakalarla, belli bir yazılım programı kullanan otomatik hale getirilmiş yürütücü ve tarayıcı üniteleri bulunan birleştirilmiş bir cihazla yapılmasıdır. Ekstraksiyon sonrası yürütücü ünitesinde yürütülen örnekler UV ve görünür bölge ışık kaynağına sahip tarayıcıda istenilen dalga boylarında taranır. Elde edilen spektrogramlardan geciktirme faktörü (R_f) ile karşılaştırma yapılarak mürekkep örneklerine ait spotların karşılaştırılması yapılır. Şekil 4'teki değerlere göre **alınma faktörü**; R_f şu şekilde tanımlanabilir (denklem 1,2):



Şekil 5: Alınma faktörü.

$$R_f = \frac{\text{Spotun başlangıç noktasına olan uzaklığı}}{\text{Başlangıç noktası ile çözücünün ön yüzü uzaklığı}} \quad (\text{Denklem 1})$$

(Denklem 2)

$$R_f = \frac{b}{a}$$

TLC ve HPTLC ile kâğıt üzerindeki mürekkep örneklerinin incelemesinde örnek ekstraksiyonu gerekir. Bunun için mürekkep örneklerinden bir kısmı kazınarak ya da kesilerek çeşitli çözücü sistemler içinde işlem görür. Bu ön hazırlık evresi incelenecek mürekkep örneğinin cinsine göre değişir. En çok kullanılan çözücü sistemleri (sayfa 26-27) tablo II’de görülmektedir.

Tablo II: İnce tabaka kromatografisi için çözücü sistemler (8).

Araştırmacı(lar)	Çözücü Sistem (ler)	Bileşim	Miktar (Birim)
	Sayısı veya mürekkep tipi		
Brunelle and Pro	(1)	Etil Asetat	70
		Mutlak Etanol	35
		Distile Su	30
	(2)	<i>n</i> -Butanol	50
		Etanol	10
		Distile Su	15
Kelly and Cantu	(1)	<i>n</i> -Butanol	2
		İsopropanol	1
		Distile Su	1
	(2)	<i>n</i> -Butanol	50
		Etanol	10
		10% Oksalik asit	15
Milovanovic, Ristic-Solajic,Janjic	Sanat tablolarındaki; sentetik organik pigmentler	Çok sayıda farklı çözücü sistemler önerilmiştir.	
Tappolet	<i>Dolmakalem mürekkepleri:</i> Siyah, mavi-siyah, koyu mavi ya da mavi	İsobutanol	20
		Etanol	5
		99% Asetik asit	5
	Kırmızı mürekkepler	Distile Su	10
		İsopropanol	12
		1-Pentanol	22
		Distile Su	6

Tablo II'nin devamı.

Araştırmacı(lar)	Çözücü Sistem (ler)	Bileşim	Miktar (Birim)
	Sayısı veya mürekkep tipi		
Tappolet	Yeşil mürekkepler	Konstr. Formik asit	3
		Butanol (su ile doymuş)	97
	<i>Tükenmez kalem mürekkepleri:</i> Siyah ve mavi	Etil asetat	70
		Etanol	35
		Distile su	30
	Mavi ve kırmızı	Metanol	2
		<i>n</i> -Propanol	10
		I-Pentanol	26
		Distile su	4
	<i>Fiber-tip kalem mürekkepleri:</i> Siyah ve mavi	İsopropanol	10
		1-Pentanol	25
		Distile su	5
	Siyah	İsobutanol	23
		İsopropanol	10
		Distile su	7
Aginsky	Yazıcı mürekkepleri, sanat tabloları veya fotokopi tonerleri	Sırayla;	
		(1)Kloroform (10 cm)	-
		(2) Etil asetat (7 cm)	30
		İsopropanol	15
		Su	10
		Asetik asit	1
		(3)Konstr. H ₂ SO ₄ (2cm)	-

2.5.3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC):

Yüksek Performans Sıvı Kromatografisinde durgun faz kolon içindedir. Örneğin bileşenleri kolonda ayırıştırılarak analiz edilir. Bu bileşenler hareketli sıvı faz ve durgun faz arasında dağılama katsayısı farklılıklarından dolayı kolonda farklı oranlarda ilerlerler. Detektörlerden çıkan analitler; kırılma indisi, morötesi ve görünür bölge absorpsiyonu, eksitasyon sonrası floresans ışımaya ya da elektrokimyasal cevaba uygun değişim ölçülerek tespit edilir. Ayırılan analitler, kütle spektrometrik detektör yardımı ile tanımlanabilir.

HPLC tükenmez kalem mürekkeplerinin karakterizasyonu ve ayrımı için başarılı bir uygulamadır. Benzer boya yapıları arasında, renksiz bileşenlerini elektromagnetik spektrumun UV bölgesinde detekte ederek ayırır ve karşılaştırır. Bu yüzden yüksek bir ayırım gücüne sahip güvenilir bir yöntemdir.

HPLC tükenmez kalem mürekkepleri dışındaki kalem mürekkepleri, yazıcı mürekkepleri, fotokopi tonerleri ve kâğıt analizleri içinde kullanılır.

2.5.3.4. Kapiler Elektroforez (CE):

Kapiler elektroforez; örneğin tüm bileşenleri, küçük çaplı kapiler ve iletken bir tampon çözelti içinde elektroozmotik akış nedeni ile negatif elektroda doğru göç eder. CE deteksiyon HPLC'ye benzer şekilde olup, absorbans, floresans, elektrokimyasal ve kütle spektrometresini içerir.

(CZE) kapiler zone elektroforez ve (MECC) miseller elektrokinetik kapiler kromatografi bilinen mürekkep ve kâğıt analizi için kullanılan türleridir. Yöntem son zamanlarda sıklıkla tükenmez kalem, roller ve işaret kalemleri mürekkeplerinin analizinde kullanılmaktadır.

2.5.3.5. Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi (GC-MS):

Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi adli laboratuvarlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yöntem öncelikli olarak üç bileşenden meydana gelir. Sırasıyla; örneğin kolona girmesini sağlayan bir enjektör, seçici bir kolon (ısıtılan bir fırın içinde) ve detektördür. Analiz edilen örneğin gaz fazına geçebilen bir özelliğe sahip olması gerekir. Örnek; buharlaşma evresi sonrasında taşıyıcı gaz ile kolonda ilerler.

İki tür gaz kromatografisi vardır; gaz katı kromatografisi (GSC) ve gaz sıvı kromatografisi olup gaz sıvı kromatografisi yaygın kullanıldığı için adı genellikle gaz kromatografisi (GC) şeklinde kısaltılır.

Gaz katı kromatografisi katı durgun faz üzerinde fiziksel adsorbsiyon sonucu analitlerin alıkonmasını temel alır. Yöntemin küçük moleküllerin ayrılması dışında bir uygulama alanı yoktur.

Gaz sıvı kromatografisi ise analitin gaz haldeki hareketli faz ile durgun sıvı faz arasında dağılımı prensibine dayanır.

Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi yöntemi mürekkep incelemelerinde organik bileşenlerin miktarsal tayini ve bundan hareketle mürekkep yaşı tayini için başvurulmuş bir yöntemdir (1, 7, 11, 16.)

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN GEREÇLER

Analiz için Eppendorf tüpler ve pipetler, HPTLC için silica gel (10 x 20 mm) plakları, mürekkep örnekleri için Mopak DIN A4 80 g/m² woodfree/white özelliklerinde kâğıt kullanıldı.

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Çözücüler; metanol propanol, 1-butanol, 2- propanol, asetik asit ve etanol Merck (Türkiye), referans standart saf boya metilen mavisi (methyl violet) Sigma Aldrich (Türkiye) temsilcisinden satın alındı.

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ÖRNEKLER

Deneyde karşılaştırılan on iki (12) mavi tükenmez, on dört (14) siyah tükenmez ve dört (4) kırmızı tükenmez olmak üzere toplam otuz (30) adet kalem örneği çeşitli büro malzemesi satan marketlerden alındı. Sırasıyla kalem marka ve modelleri;

Mavi Tükenmez Kalemler (Grup I)

1. HI-Text Matic 900
2. Reynolds Medium
3. Pentel BK 407
4. Faber Castel 1440
5. Steatler Stick 430 M
6. Pensan Ofispen 1010
7. Art Ballpoint Pen
8. Paper Mate Stick 2020 1.0 mm
9. Bic Fine

10. Pentel Superb BK 77
11. Stanger Softgrip
12. Paper Mate (Erasable ballpen) 1.0 mm

Siyah Tükenmez Kalem (Grup II)

1. HI-Text Matic 900
2. Reynolds Medium
3. Pentel Superb BK 77
4. Faber Castel 1440
5. Steatler Stick 430 M
6. Pensan Ofispen 1010
7. Pentel BK 407
8. Pensan Pen-tech
9. Art Ballpoint Pen
10. Stanger Softgrip
11. Paper Mate (Erasable ballpen) 1.0 mm
12. Paper Mate Stick 2020 1.0 mm
13. Bic Fine
14. Penac Soft Glider

Kırmızı Tükenmez Kalem (Grup III)

1. Pentel Superb BK 77
2. Steatler Stick 430 M
3. Faber Castel 1440
4. UniLakubo Fine

3.4. CİHAZLAR

3.4.1. VSC 2000 (Video Spectral Comparator)

Video Spectral Comparator (Foster-Freeman) mürekkep örneklerinin, görünür bölgedeki spektral karşılaştırılması için kullanıldı.

Cihaz çeşitli ışık kaynaklarına sahip, üzerine monte CCD özellikteki renkli kamera vasıtasıyla görüntüleri kayıt edebilen, (x8) dijital yakınlaştırma, (x4) büyütme yapabilen bir sistemdir. Işık kaynaklarının ürettiği ışıma ile görünür bölge (400-700 nm), mor ötesi ve kızıl ötesi için inceleme yapabilmektedir. Spot ışık kaynağı (24 V tungsten halojen) için üzerindeki 9 farklı filtre ile 400-480, 400-540, 440-580, 480-620, 530-660, 580-700, 630-740, 650-750, < -750 nm dalga boylarında inceleme olanağına sahiptir.

Belli bir açıyla ışık kaynağından gelen ışınlar yardımıyla baskı izlerini tespit eder, co-axial ışık kaynağı ile gizli kabartma ve filigran bulunan belgelerin bu özelliklerinin görünmesini sağlar (Şekil 6 a,b,c) (35).

Örneklerin; istendiği takdirde absorbands, reflektans ve transmitans spektrumlarını alır. Ayrıca spot ışık kaynağı altında uygun filtre yardımı ile floresans spektrumu elde edilebilir. Bu değerler yazılım programı ile grafik değerler şeklinde alınabilir. Daha sonra alınan bu spektrumların CIE renklilik diyagramına göre değerleri karşılaştırmalı olarak verir.



Şekil 6 (a): Filigran içeren bir örnek görüntü



(b): Gizli kabartma içeren bir görüntü



(c): Baskı izi içeren bir örnek görüntü

3.4.2. Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC)

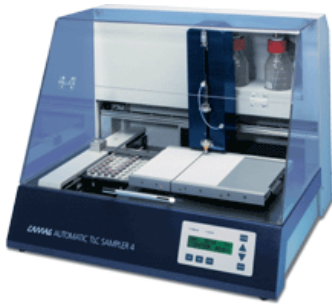
HPTLC (High Performance Thin-Layer Chromatography) (CAMAG) Yüksek Performans İnce Tabaka Kromatografisi mürekkep örneklerinde boya ve pigmentlerin kromatografik ayırımı için kullanıldı.

Cihaz; otomatik ince tabaka örnekleme ünitesi Automatic TLC Sampler (ATS 4), otomatik yürütme ünitesi Automatic Developing Chamber (ADC 2), otomatik çoklu yürütme ünitesi Automated Multiple Development (AMD 2) ve ince tabaka kromatografisi tarama ünitesi TLC Scanner 3 olmak üzere 4 bölümden oluşur (Şekil 7a,b,c,d).

Automatic TLC Sampler (ATS 4) ünitesi 0,1-0,5 µL arasında otomatik olarak silika-jel (20 x 10 cm ve 10 x 10 cm formatında) plaklara örnekleri tatbik eder. winCATS - Planar Chromatography Manager yazılım programı ile her bağlı ünite kontrol edilerek tüm işlemleri otomatik olarak gerçekleştirir.

Automatic Developing Chamber (ADC 2) ve Automated Multiple Development (AMD 2) üniteleri ve yazılım programı ile nem kontrollü, örnek tatbik silika-jel plakaların çeşitli çözücü sistemlerde yürütülmesini optik kontrollü olarak gerçekleştirir.

TLC Scanner 3 ile absorbans ve floresans modda; objeleri 200 x 200 mm formatında, 190 - 800 nm spektral aralıkta, veri aralığı çözünürlüğü 25-200 µm olarak, 1-100 mm/s hızla tarar. (Döteryum, halojen-tungsten ve yüksek basınç cıva lambası bulunur).



Şekil 7:(a)



(b)



(c)



(d)

3.5. YÖNTEM

3.5.1 SPEKTROSKOPİK İNCELEME (VSC 2000)

Büro malzemesi satan marketlerden satın alınan çeşitli marka ve modelleri içeren 30 adet tükenmez kalem örneği ilk olarak renklerine göre gruplandırıldı. Birinci grup; 12 adet örnekten oluşan mavi renk için; ikinci grup 14 adet örnek siyah renk için ve üçüncü grup ise 4 adet örnek olmak üzere kırmızı renk için toplam 3 grup olarak belirlendi. Daha sonra her gruptaki tükenmez kalem örneğinin grup içi numaraları, markaları ve modelleri büyük harflerle; A4 boyutlarında 3 ayrı kâğıt üzerine şablon cetveli yardımıyla yazıldı.

Daha sonra her gruba ait kâğıt; VSC 2000 cihazında spot (400-750 nm dalga boyu görünür bölge aralığında) ve mor ötesi ışık kaynağı altında incelendi.

Bu inceleme; spot ışık kaynağı için 400 nm dalga boyundan başlayarak cihazın mevcut yazılım programı ve bant geçiş filtreleri ile 42 nm aralıklarla ve 9 farklı filtre aralığında (400-480, 400-540, 440-580, 480-620, 530-660, 580-700, 630-740, 650-750, < -750 nm) kullanarak yapıldı. Daha sonra tüm örnekler mor ötesi ışık kaynağı altında incelendi. Bu işlemler sonunda cihaz hafızasına kayıt edilen ekran görüntülerindeki her örneğin; incelendiği dalga boyuna verdiği görsel yanıtlar karşılaştırıldı (Şekil 9-32).

3.5.2 KROMATOGRAFİK İNCELEME (HPTLC)

Tükenmez kalemlerin kâğıt üzerine ince hatlar şeklinde uygulanması ile oluşturulan mürekkep örnekleri 1 cm uzunluğunda kesilip küçük tüplere aktarıldıktan sonra üzerlerine 30 µL metanol ilave edildi. Bu örnekler bir gün boyunca karanlıkta ve oda sıcaklığında saklandı.

Oda sıcaklığında metanol içinde 24 saat bekletilen mürekkep örnekleri; CAMAG AUTOMATIC TLC SAMPLER 4 ile 2.5 μ L ve 5 μ L şeklinde silika jel plakalara tatbik edildi.

Daha sonra ADC 2 ünitesinde silika jel plakalar iki farklı çözücü sistemde yürütüldü. Birinci çözücü sistem; 1-butanol, 2-propanol, asetik asit (20:10:1), ikinci sistem ise; 1-butanol, su, asetik asit (150:30:39:4.5) şeklindedir (1,15).

İki farklı çözücü sistemde yürüyen spotlar CAMAG TLC Scanner 3 ile 200-700 nm dalga boylarında tarandı. Tarama sonucunda elde edilen spektrum değerlerine göre tüm örnekler 590 nm dalga boyunda tekrar incelendi. Bu işlem sonucunda her örneğe ait grafiklerden R_f değerlerine göre değerlendirme yapıldı.



Şekil 8: Silika jel plağında yürütülmüş mürekkep örneği spotları.

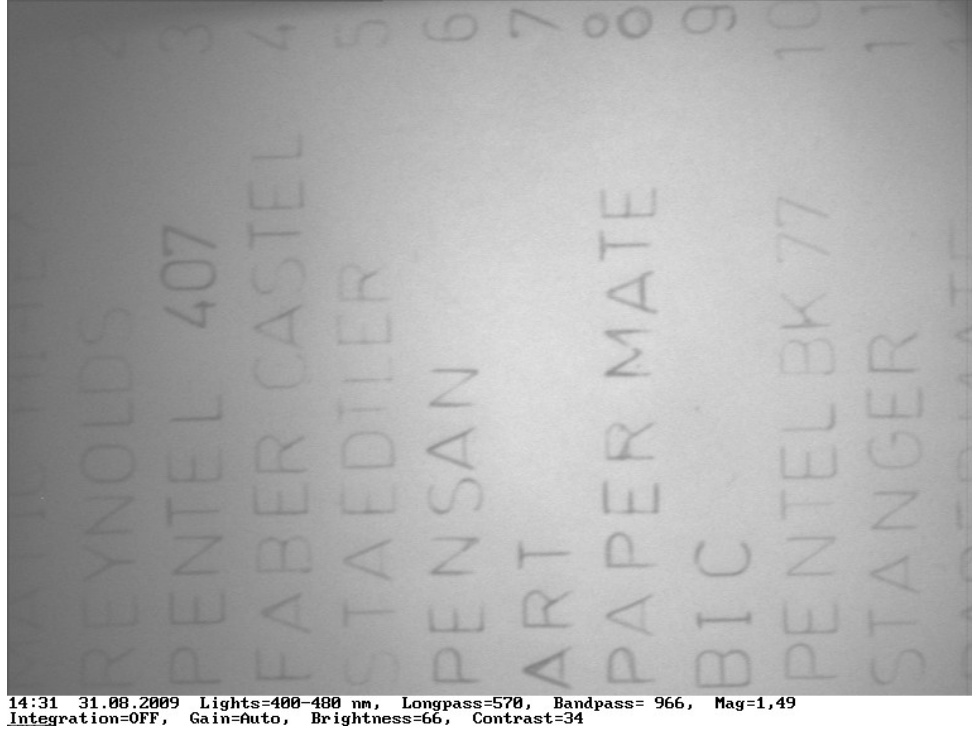
4. BULGULAR

4.1 SPEKTROSKOPİK İNCELEME (VSC 2000) SONUÇLARI

VSC 2000 (Foster-Freeman) cihazında A4 kâğıt üzerindeki 30 adet kalem örneği **Bölüm 3.5.1**'de anlatıldığı şekilde incelendi. Bu inceleme sonucunda; grup1'deki 12 adet mavi tükenmez kalem örneğinden 5'i, 14 adet siyah tükenmez kalem örneğinden 9'u, 4 adet kırmızı tükenmez kalem örneğinden 2'si incelendikleri dalga boylarına verdikleri yanıtlar ekran görüntülerinde aynı olduğu için birbirlerinden ayrılamadı (Şekil 9-32).



Şekil 9: VSC 2000'de 480-620 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalemlerden üç örneğin ekran görüntüsü.



Şekil 10: VSC 2000’de 400-480 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 11: VSC 2000’de 400-480 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 12: VSC 2000’de 400-480 nm dalga boyunda kırmızı tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 13: VSC 2000’de 530-660 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalemlerden üç örneğin ekran görüntüsü.



Şekil 14: VSC 2000’de 400-540 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 15: VSC 2000’de 400-540 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 16: VSC 2000’de 400-540 nm dalga boyunda kırmızı tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 17: VSC 2000’de 440-580 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 18: VSC 2000’de 440-580 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 19: VSC 2000’de 440-580 nm dalga boyunda kırmızı tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 20: VSC 2000’de 440-580 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalemlerden üç örneğin ekran görüntüsü.



Şekil 21: VSC 2000’de 480-620 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 22: VSC 2000'de 480-620 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin toplu görüntüsü.



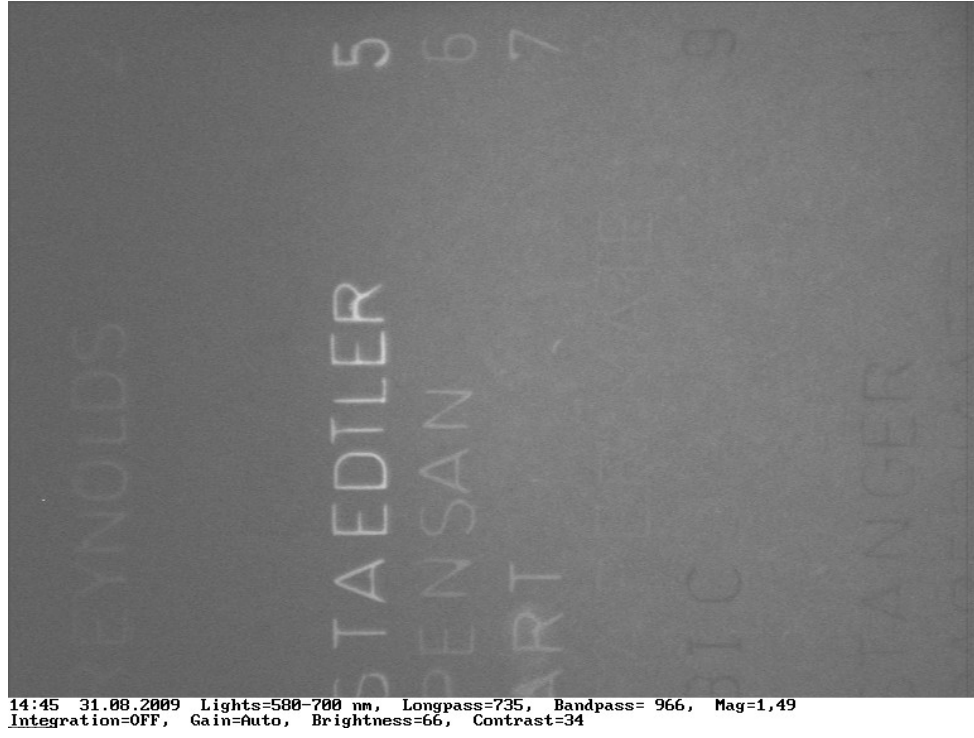
Şekil 23: VSC 2000'de 480-620 nm dalga boyunda kırmızı tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 24: VSC 2000’de 530-660 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



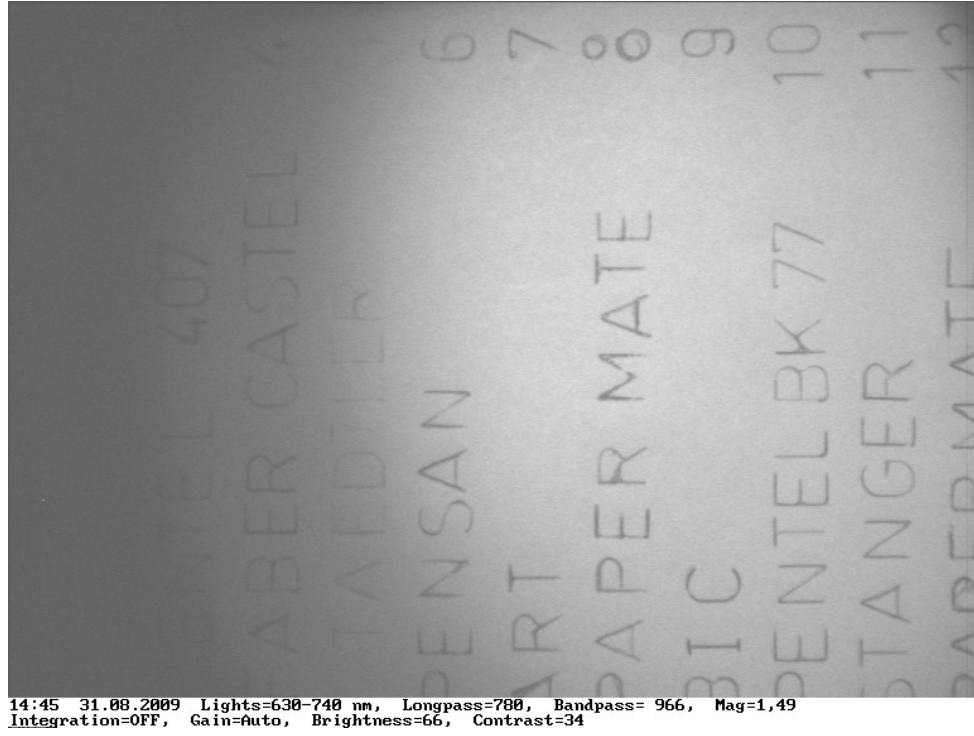
Şekil 25: VSC 2000’de 530-660 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin toplu ekran görüntüsü.



Şekil 26: VSC 2000’de 580-700 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



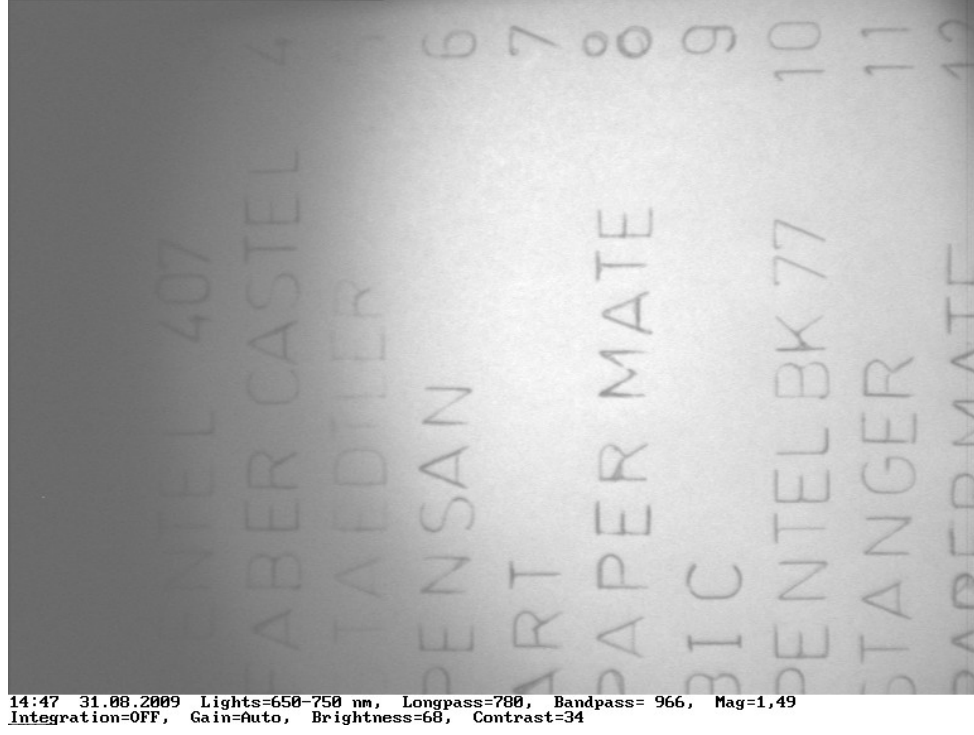
Şekil 27: VSC 2000’de 580-700 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 28: VSC 2000'de 630-740 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 29: VSC 2000'de 630-780 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 30: VSC 2000'de 650-750 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 31: VSC 2000'de 650-750 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.



Şekil 32: VSC 2000’de 750 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerinin ekran görüntüsü.

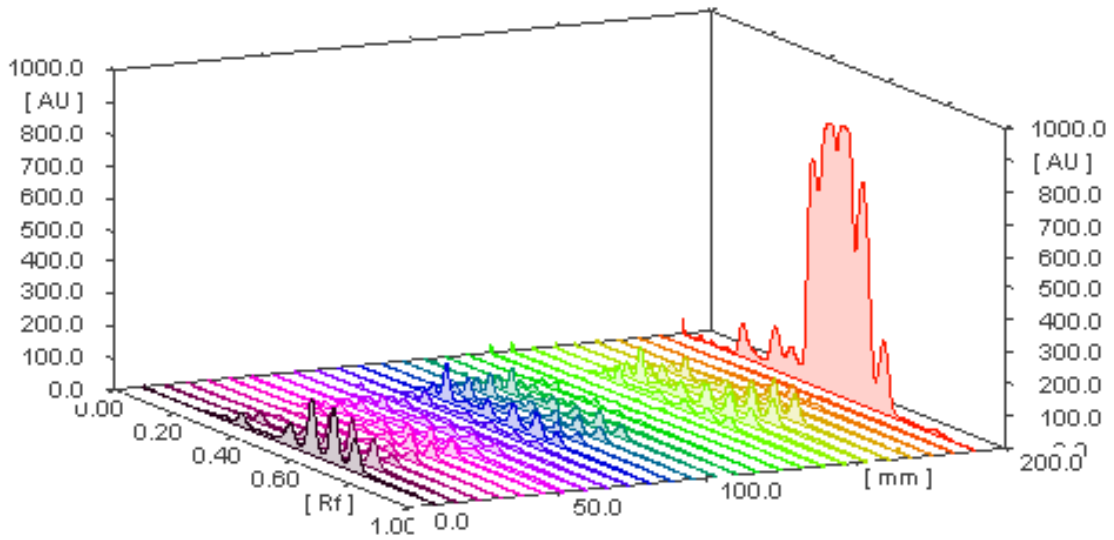
4.1 KROMOTOGRAFİK İNCELEME (HPTLC) SONUÇLARI

Kromatografik inceleme için; HPTLC (CAMAG) cihazı kullanılarak **Bölüm 3.5.2’** de anlatılan yöntem ile 30 adet tükenmez kalem örneği incelendi. Daha sonra elde edilen her örneğe ait R_f değerleri yardımı ile örnekler arası ayırım için karşılaştırma yapıldı.

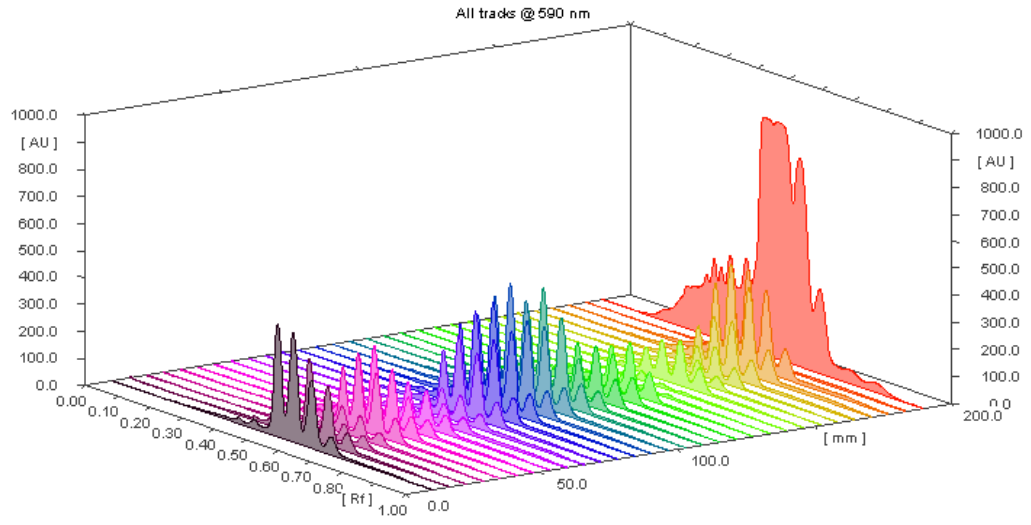
Bu karşılaştırma sonucunda grafiklerden elde edilen R_f değerlerine göre; 12 adet mavi tükenmez kalem örneğinden 4’ü (Şekil 36-39) , 14 adet siyah tükenmez kalem örneğinden 4’ü (Şekil 40-43) ve 4 adet kırmızı kalem örneğinden 2’si (Şekil 44-45) birbirlerinden

ayrılmadı. Belirtilen şekillerdeki grafikler incelendiğinde grafik değerlerinin birebir aynı olduğu görüldü ve örnekler için negatif ayırım yapılamadı.

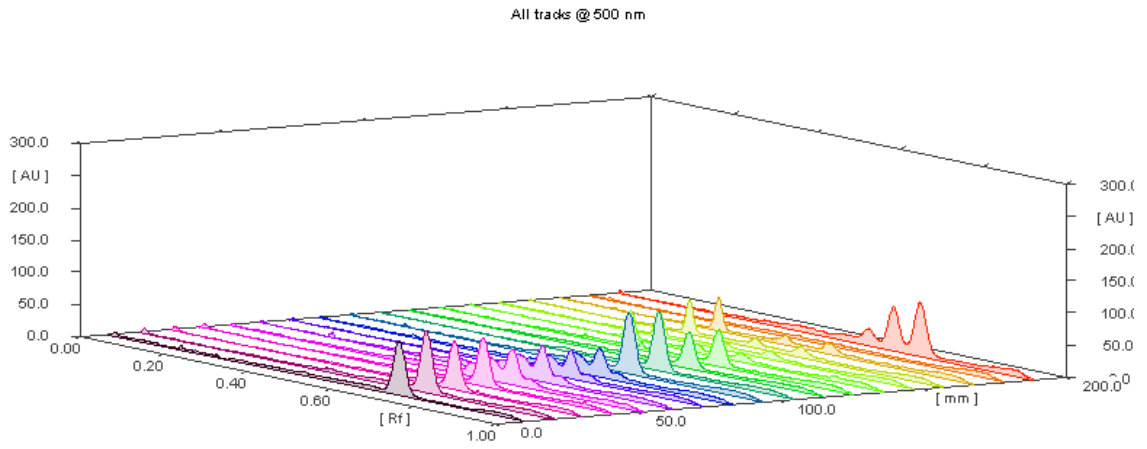
Diğer örneklere ait grafikler (Şekil 46-53’de olduğu gibi) üzerindeki değerlerin farklılığı bu ayırımın yapılmasını sağladı.



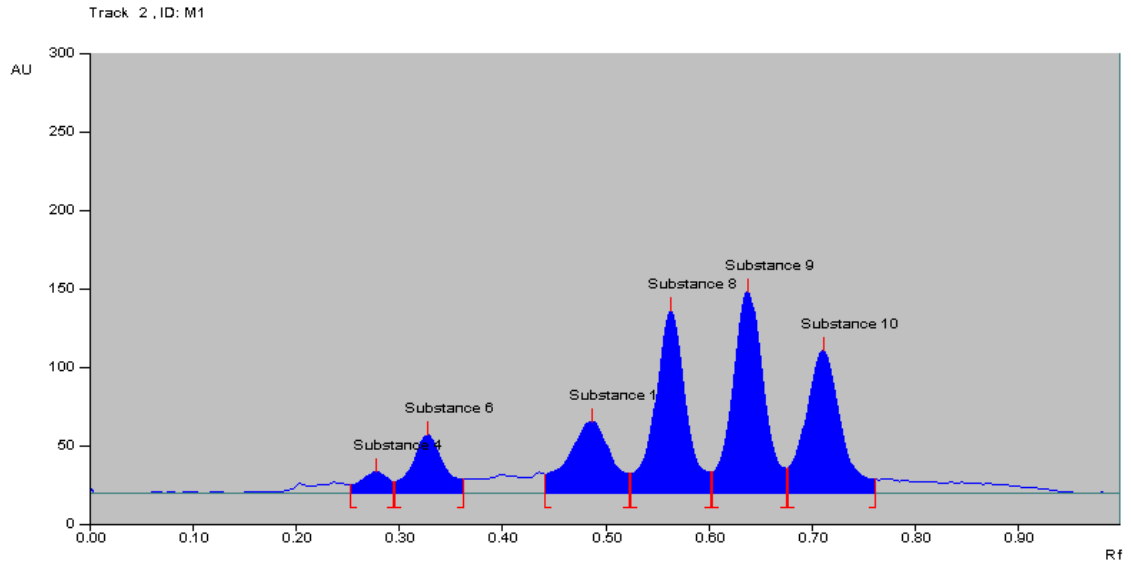
Şekil 33: 590 nm dalga boyunda mavi tükenmez kalem örneklerine ait 3D grafik (HPTLC-CAMAG).



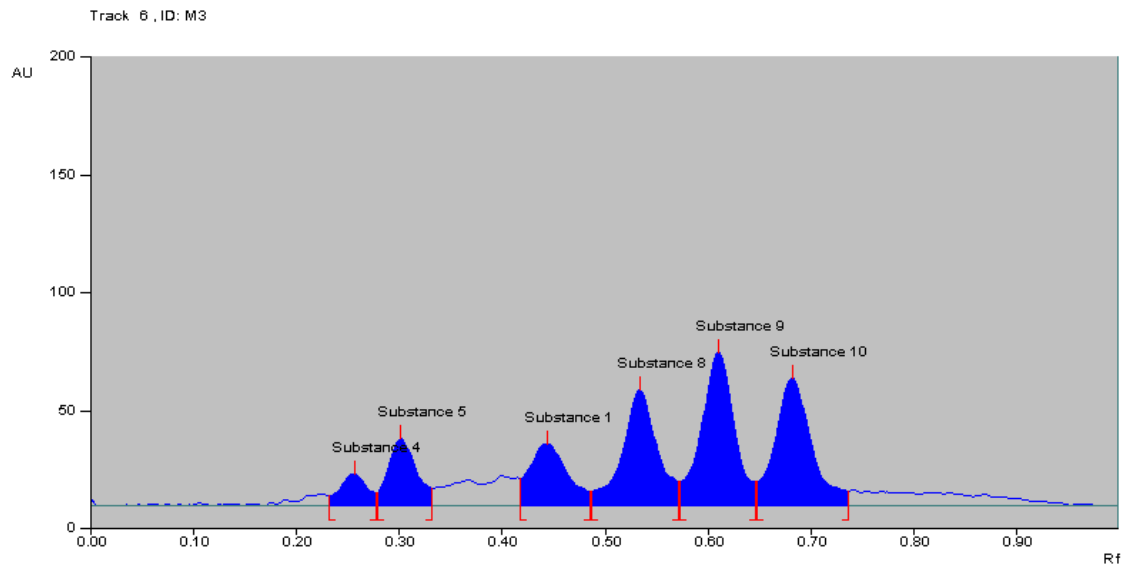
Şekil 34: 590 nm dalga boyunda siyah tükenmez kalem örneklerine ait 3D grafik (HPTLC-CAMAG).



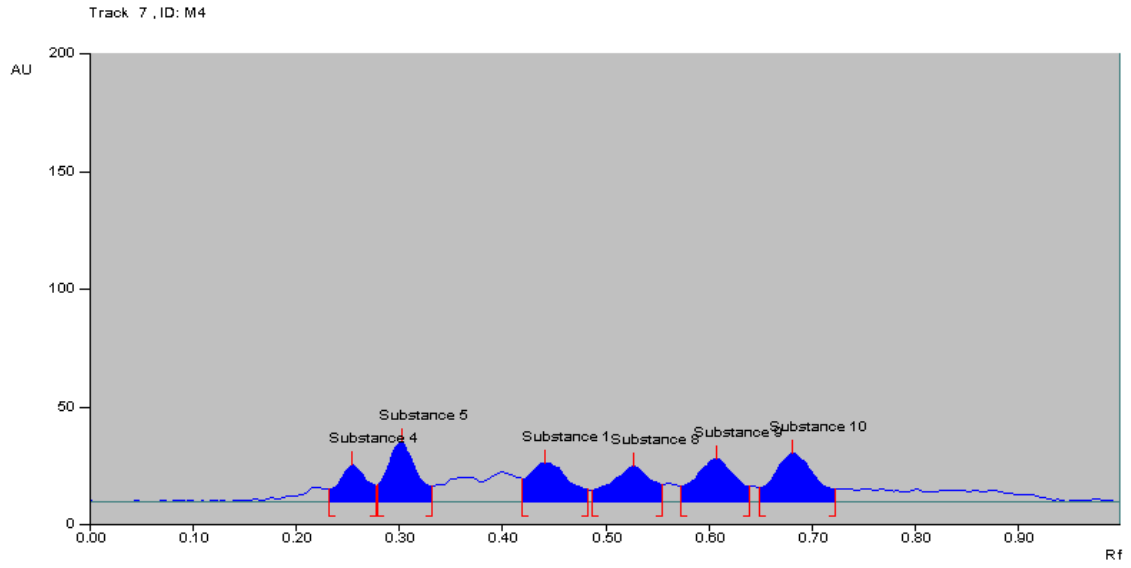
Şekil 35: 590 nm dalga boyunda kırmızı tükenmez kalem örneklerine ait 3D grafik (HPTLC-CAMAG).



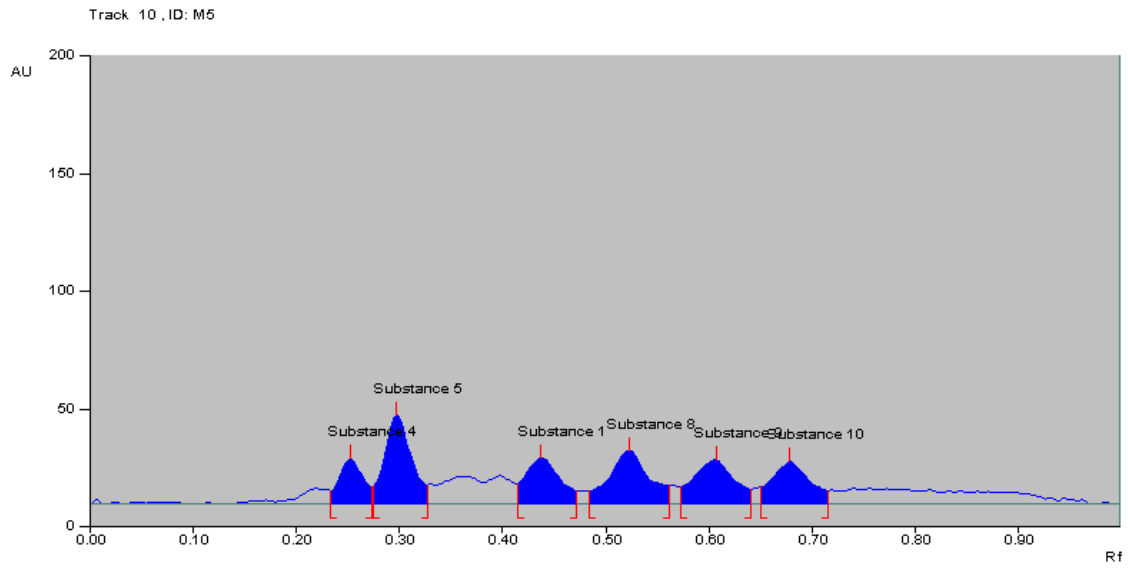
Şekil 36: 590 nm dalga boyunda 1'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



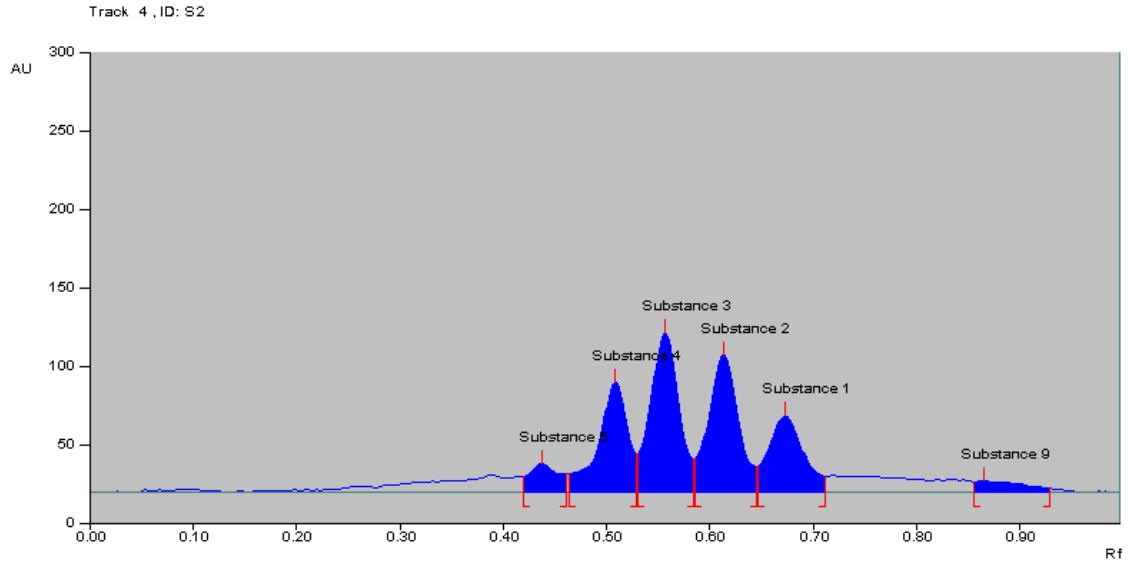
Şekil 37: 590 nm dalga boyunda 3'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik. (HPTLC - CAMAG).



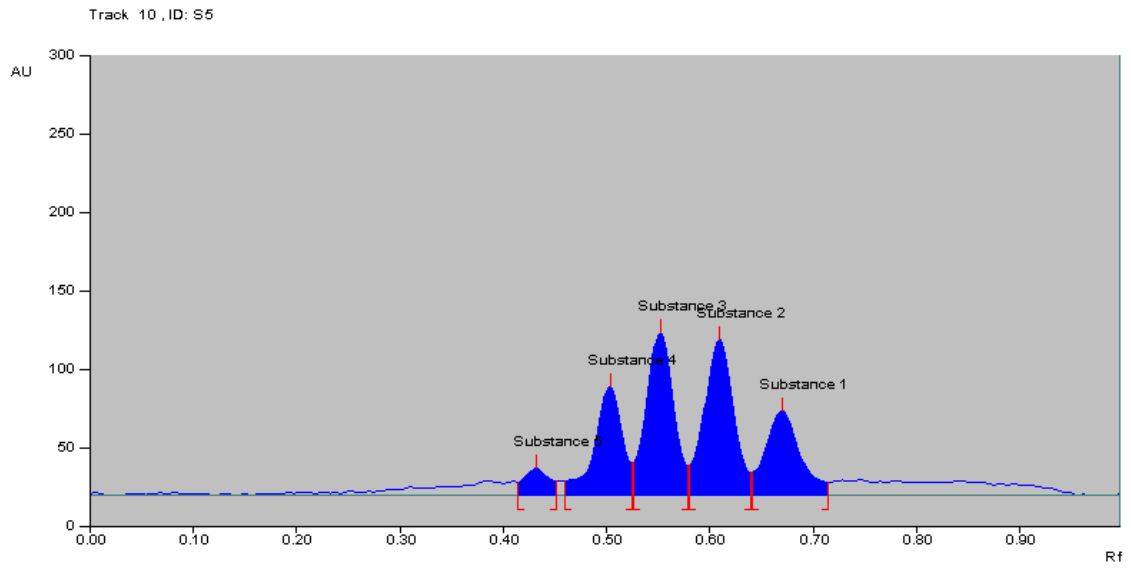
Şekil 38: 590 nm dalga boyunda 4'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



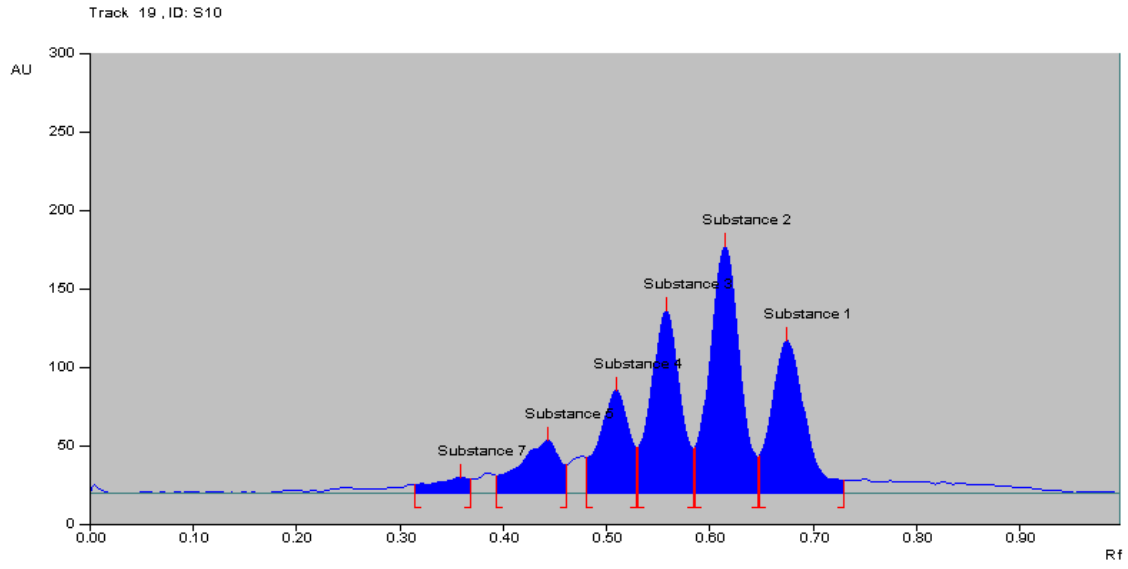
Şekil 39: 590 nm dalga boyunda 5'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



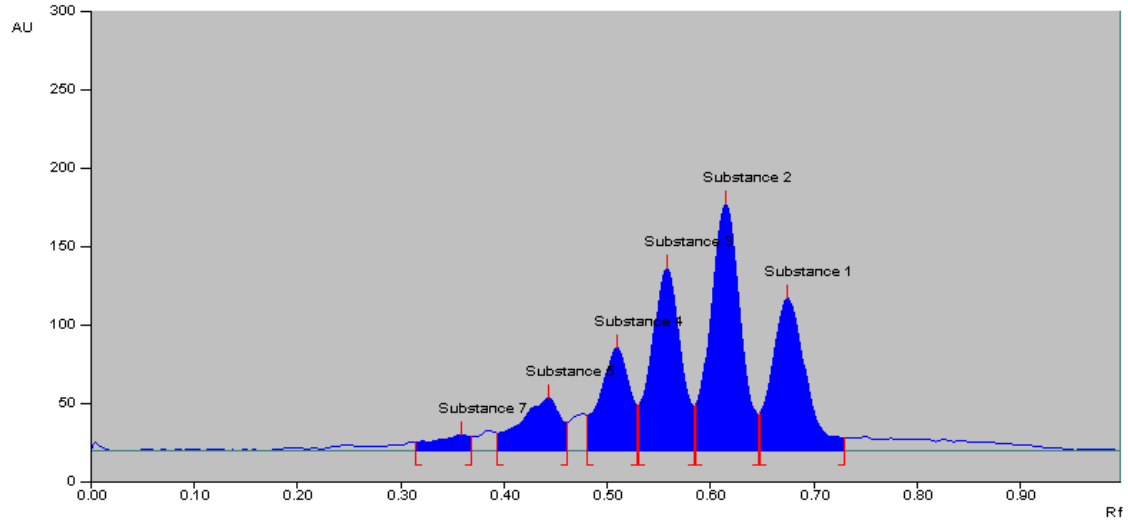
Şekil 40: 590 nm dalga boyunda 2'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



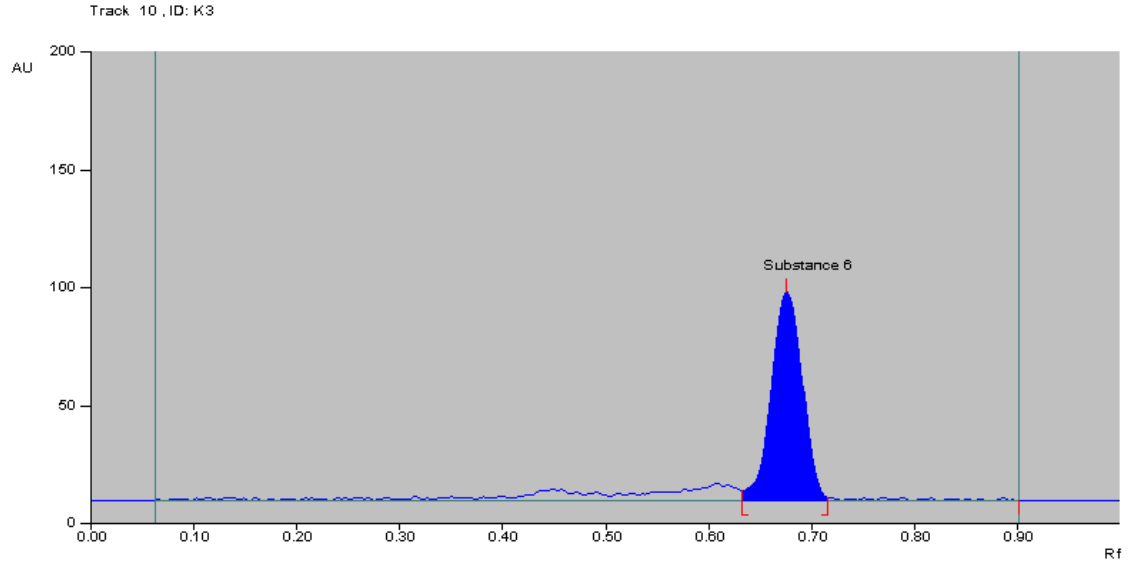
Şekil 41: 590 nm dalga boyunda 5'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



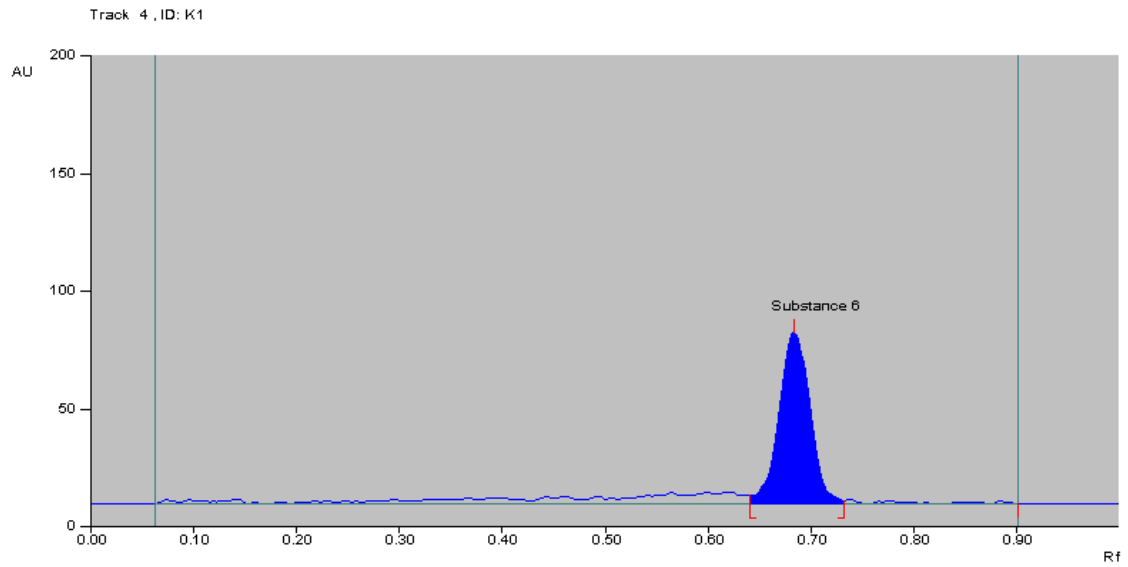
Şekil 42: 590 nm dalga boyunda 10'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



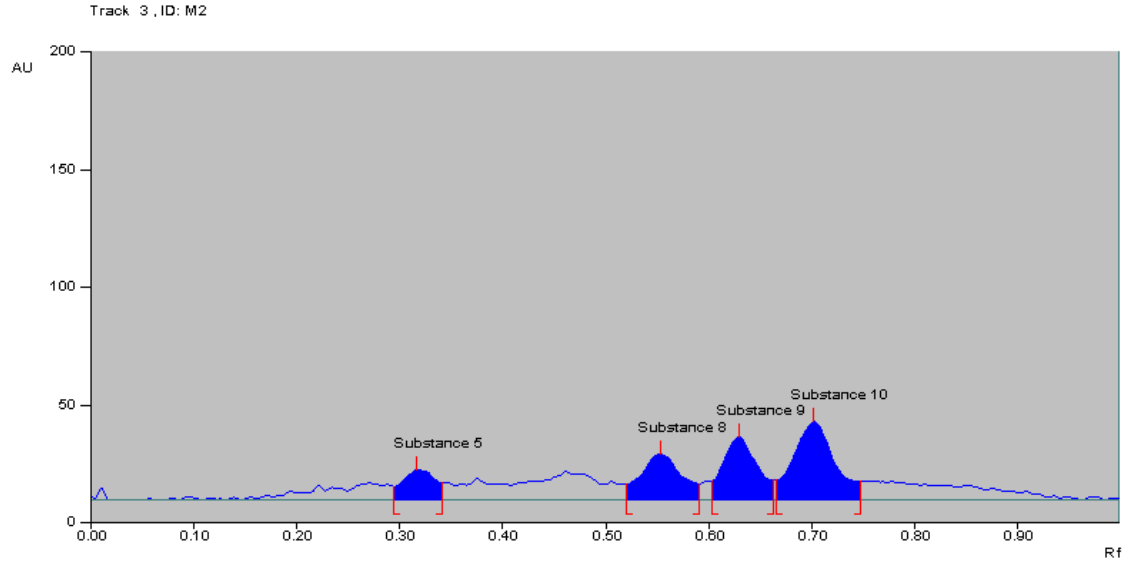
Şekil 43: 590 nm dalga boyunda 12'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



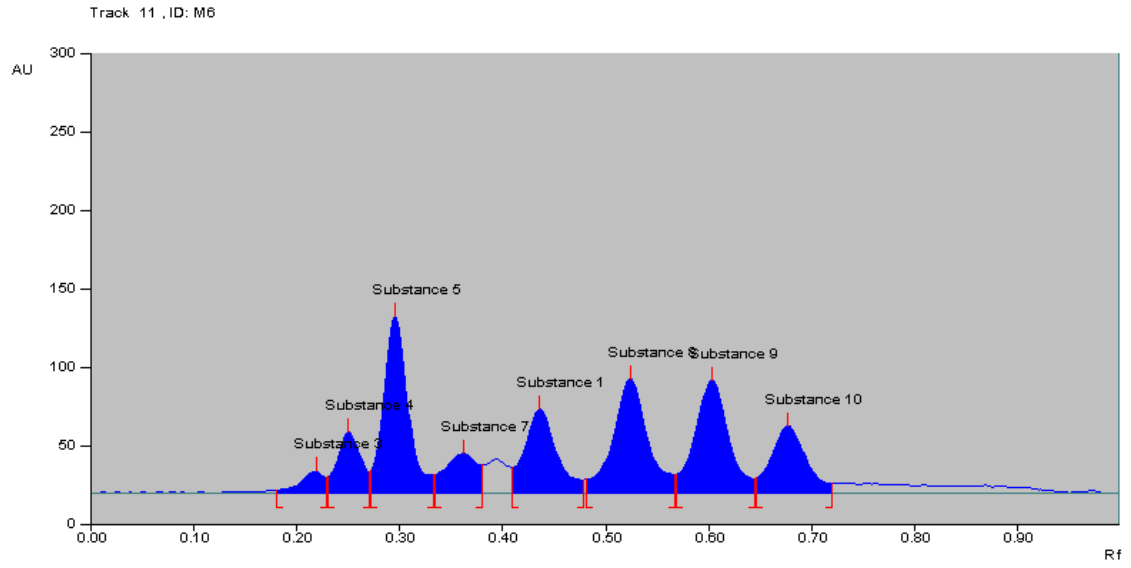
Şekil 44: 590 nm dalga boyunda 1'nolu kırmızı tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



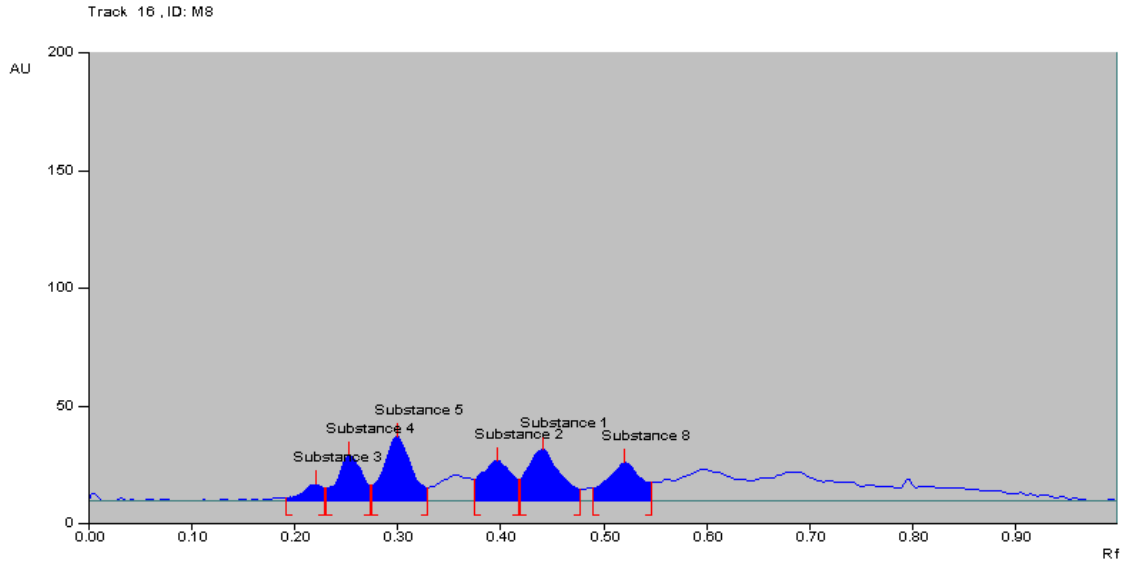
Şekil 45: 590 nm dalga boyunda 3'nolu kırmızı tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



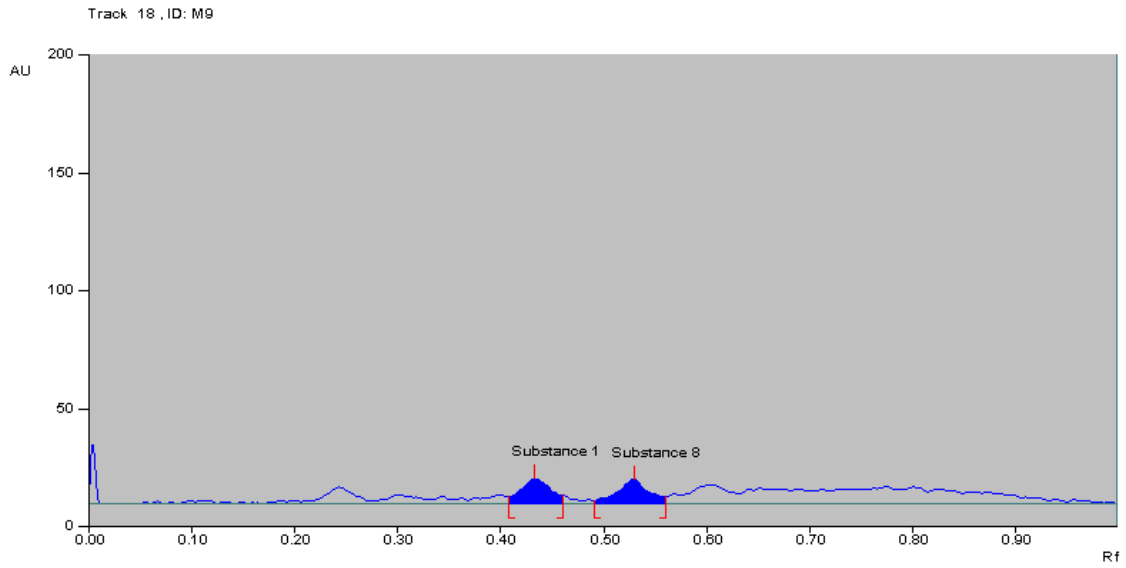
Şekil 46: 590 nm dalga boyunda 2'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



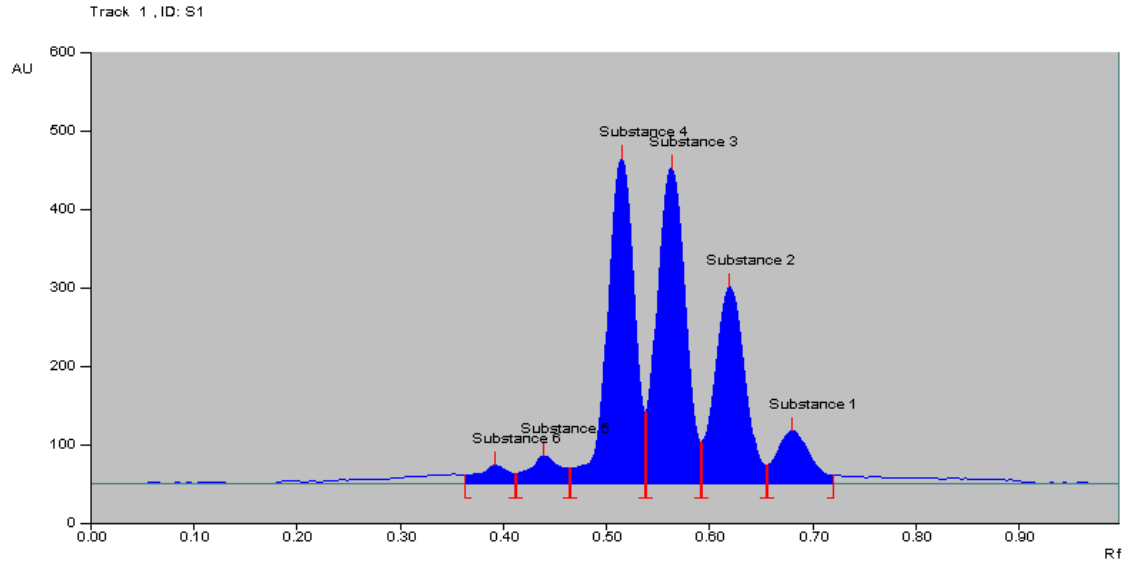
Şekil 47: 590 nm dalga boyunda 6'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



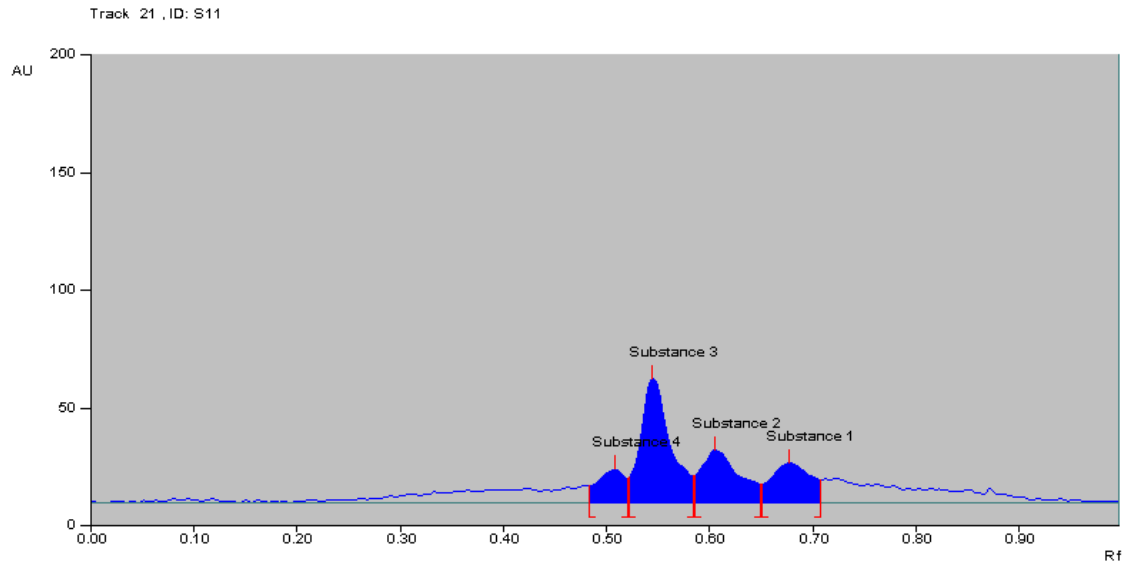
Şekil 48: 590 nm dalga boyunda 8'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



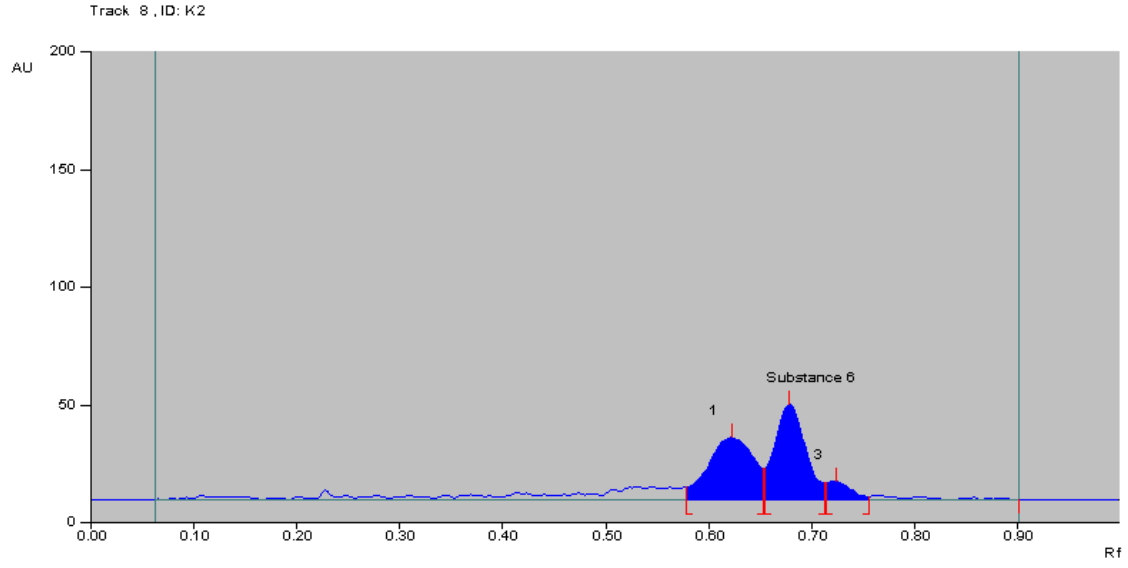
Şekil 49: 590 nm dalga boyunda 9'nolu mavi tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



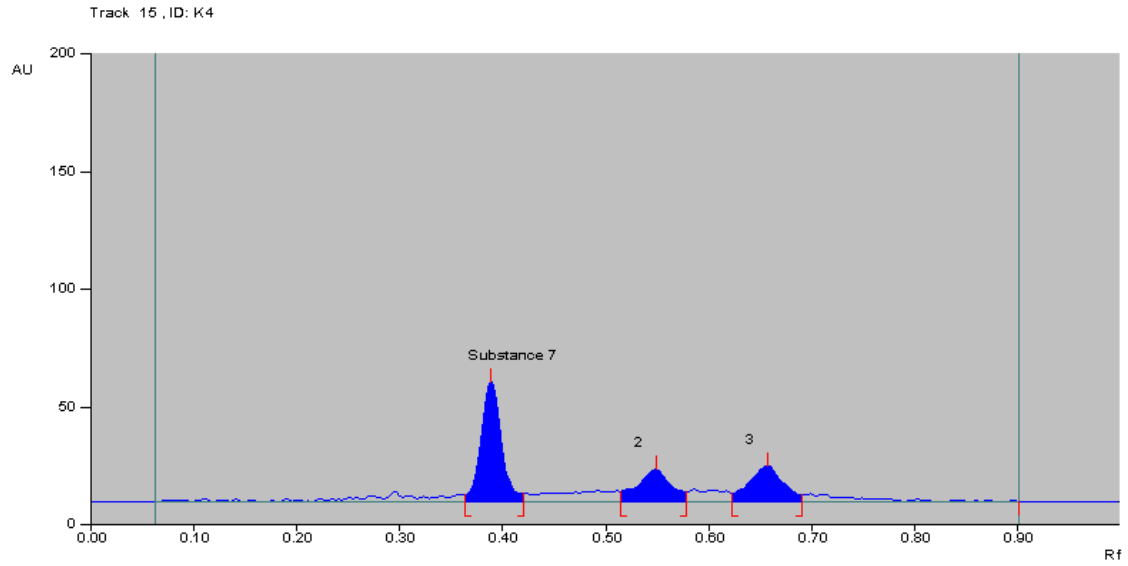
Şekil 50: 590 nm dalga boyunda 1'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



Şekil 51: 590 nm dalga boyunda 11'nolu siyah tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



Şekil 52: 590 nm dalga boyunda 2'nolu kırmızı tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).



Şekil 53: 590 nm dalga boyunda 4'nolu kırmızı tükenmez kaleme ait grafik (HPTLC - CAMAG).

Her iki yöntemle incelenen örneklerin sonuçları **Tablo III, IV ve V**'de birlikte görülmektedir.

Tablo (III): VSC 2000 (Foster & Freeman) ve HPTLC (CAMAG) cihazları ile analiz edilen mavi tükenmez kalemelerin karşılaştırma sonuçları. (+): Ayrılabilen örnek, (-): Ayrılamayan örnek

Örnek no:	Marka ve model Grup I	VSC 2000	HPTLC
1	HI-Text Matic 900	+	-
2	Reynolds Medium	+	+
3	Pentel BK 407	-	-
4	Faber Castel 1440	-	-
5	Steatler Stick 430 M	+	-
6	Pensan Ofispen 1010	+	+
7	Art Ballpoint Pen	+	+
8	Paper Mate Stick 2020	+	+
9	Bic Fine	+	+
10	Pentel Superb BK 77	-	+
11	Stanger Softgrip	-	+
12	Paper Mate (Erasableballpen)	-	+

Tablo (IV): VSC 2000 (Foster & Freeman) ve HPTLC (CAMAG) cihazları ile analiz edilen siyah tükenmez kalemelerin karşılaştırma sonuçları. (+): Ayrılabilen örnek, (-): Ayrılamayan örnek.

Örnek no:	Marka ve model Grup II	VSC 2000	HPTLC
1	HI-Text Matic 900	+	+
2	Reynolds Medium	-	-
3	Pentel Superb BK 77	+	+
4	Faber Castel 1440	+	+
5	Steatler Stick 430 M	-	-
6	Pensan Ofispen 1010	+	+
7	Pentel BK 407	+	+
8	Pensan Pen-tech	-	+
9	Art Ballpoint Pen	-	+
10	Stanger Softgrip	-	-
11	Paper Mate (Erasableballpen)	-	+
12	Paper Mate Stick 2020	-	-
13	Bic Fine	-	+
14	Penac Soft Glider	-	+

Tablo (V): VSC 2000 (Foster & Freeman) ve HPTLC (CAMAG) cihazları ile analiz edilen kırmızı tükenmez kalemelerin karşılaştırma sonuçları. (+): Ayrılabilen örnek, (-): Ayrılamayan örnek.

Örnek no:	Marka ve model Grup III	VSC 2000	HPTLC
1	Pentel Superb BK 77	-	-
2	Steatler Stick 430 M	+	+
3	Faber Castel 1440	-	-
4	UniLakubo Fine	+	+

4.3. YÖNTEMLER ARASI AYRIM GÜCÜ

İki farklı yöntem arasındaki ayırım gücü Tablo VI'da verildi. İlk olarak her gruptaki ayrılamayan çiftler belirlendi. Daha sonra çiftlerin sayısı şu formüle göre hesaplandı;

$$\text{Çift sayısı} = n(n-1) / 2$$

Daha sonra; yukarıdaki formüle göre hesaplanan ayrılamayan çift sayısının toplamı alındı. Bu toplam olası çift sayısından çıkarılarak birbirlerinden ayrılabilen çiftlerin toplam sayısı belirlendi. Bu değerler aşağıdaki formülde yerine konarak;

$$DP = \text{Ayrılan çift sayısı} / \text{Olası çift sayısı}$$

yöntemler arasındaki ayırım gücü (DP) hesaplandı (13,15). Bu değer spektroskopik yöntem için 0,89 iken kromatografik yöntem için 0,97 olarak hesaplandı.

Tablo VI: Spektroskopi (VSC 2000) ile HPTLC yöntemleri arasındaki ayırım gücünü (DP) gösteren tablo.

	YÖNTEM			
	Spektroskopi (VSC 2000)		HPTLC	
<i>Ayrılamayanlar</i>	<i>Örnek no</i>	<i>Çift sayısı</i>	<i>Örnek no</i>	<i>Çift sayısı</i>
Grup 1	3,4,10,11,12	10	1,3,4,5	6
Grup 2	2,5,8,9,10,11,12,13,14	36	2,5,10,12	6
Grup 3	1,3	1	1,3	1
Ayrılamayan çift sayısı		47		13
Olası çift sayısı		435		435
Ayrılan çift sayısı		388		422
DP		0.89		0,97

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Adli belge mürekkep incelemeleri 1950’lerde seçici ve ayırıcı yöntemlerin de devreye girmesi ve dünyadaki teknoloji alanındaki ilerlemelere paralel olarak gelişimini devam ettirdi ve bugünkü durumuna ulaştı (8).

Günümüzde mürekkep analizlerinde birçok yöntem bir arada kullanılarak hem ayırıcı hem de tanımlayıcı çalışmalar yapılmaktadır (34). Artık ulaşılmak istenen hedef en zor olanı başarmak çabasıdır. Mahkemelerden mürekkep analizi ile ilgili gelen soru ne olursa olsun mutlak doğrulukta cevap verebilmektir.

Yöntemler ne kadar çoğalsa da bir belge inceleme laboratuvarı en sık kullanılan ve bilinen ayırma yöntemlerini doğru olarak kullanmak zorundadır. Çünkü bu temeli oluşturan çalışma olacaktır.

Çalışmada kullanılan kromatografi yöntemi; HPTLC, mürekkeplerin ayrımı ve sınıflandırılması için kullanılan bir yöntem olup; özellikle dünyada tek örneği Amerika Birleşik Devletlerinde bulunan mürekkep kütüphanesinin 1920’lerden itibaren topladığı 8500 üzerindeki örneğin sınıflandırılması için de kullanılmıştır (13).

Böyle bir arşiv oluşturmaya şimdiden başlamak ve üreticilerden ürettikleri mürekkep ya da kalem örneklerinin temini için gerekli çalışmaları yapmak önemlidir. Çünkü mürekkep analizleri için gerekli arşiv ülkemizde henüz hiçbir adli laboratuvarda bulunmamaktadır. Mürekkep arşivinin oluşturulması durumunda mürekkep yaşı tayinine ait karşılaştırmalar ve mürekkep karşılaştırmalarını standart olarak kullanılacak mürekkep örnekleri ile yapma imkânı doğacaktır. Bu diğer analiz çalışmalarında da olduğu gibi çok önemlidir. Çünkü karşılaştırma örneklerinin referans standartlar olması deneylerin doğruluğu açısından çok önemlidir.

Tez çalışmasında bu yüzden başlangıç noktası olarak en sık uygulanan ayırma yöntemi olan ve ince tabaka kromatografisinin daha gelişmiş olan HPTLC yöntemi seçildi.

Yapılan çalışmada; mevcut yöntemlerden kaynaklarda bahsedilen hem tahribatlı hem de tahribatsız yöntemler ile rastgele seçilmiş, mümkün olduğunca farklı üreticiye ait 12 adet mavi, 14 adet siyah, 4 adet kırmızı olmak üzere toplam 30 tükenmez kalem örneği incelendi (1, 2, 7-28).

Kırmızı kalem sayısının az olmasının sebebi yazı ve imzaların genellikle mavi ya da siyah renkteki kalemlerle oluşturulmasıdır. Tahribatsız yöntem olarak, spektroskopik bir tekniği kullanan, morötesi/görünür bölge ve kızılötesi ışık kaynaklarına sahip **Video Spectral Comparator (VSC 2000)** (Foster& Freeman) cihazı ile kromatografik ve az tahribatlı bir yöntem olan Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (**HPTLC**) (**CAMAG**) cihazları kullanıldı. Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi için mürekkep örnekleri kâğıt üzerinden alınması için ön işleminden geçirildi. Bu işlem yöntemin tahribat verici kısmını oluşturmaktadır (1,13, 15). Ancak mahkemeden gelen bir belge üzerinde birden fazla işlem yapılması ve tahribatın ön işlem sayısı ile orantılı olarak artması yöntemin zayıf yönü olarak değerlendirildi.

Spektroskopi yöntemi için (**VSC 2000**) (Foster&Freeman) cihazı ile morötesi ve görünür bölge spektrometrisi kullanılarak değişik dalga boylarında (400-700 nm arasında) toplam 30 tükenmez kalem örneğine ait kâğıt üzerindeki mürekkep örnekleri incelendi. Bu inceleme sonucunda; 12 mavi tükenmez kalem örneğinden 5'i, 14 siyah tükenmez kalem örneğinden 9'u ve 4 adet kırmızı kalem örneğinden ise 2 tanesinin tüm dalga boylarına verdikleri yanıtlar aynı olduğu için birbirlerinden farklılıkları gözlenmedi. Bundan dolayı örnekler arası ayırım yapılamadı (**Tablo VII**).

Tablo VII: (VSC 2000) (Foster&Freeman) cihazı ile morötesi ve görünür bölge spektrometrisi kullanılarak elde edilen tükenmez kalem örneklerine ait sonuçlar ve yüzde oranları.

Örnekler	n	Ayrılan	%	Ayrılamayan	%
Mavi	12	7	58.33	5	41.67
Siyah	14	5	35.71	9	64.29
Kırmızı	4	2	50.00	2	50.00

Diğer yöntem; yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi (**HPTLC**) (Camag) ile kalem örnekleri incelenerek ilk yöntemle edilen elde edilen tükenmez kalemlere ait sonuçlar karşılaştırıldı.

Bu çalışmanın sonucunda da toplam 30 tükenmez kalem örneğine ait, kâğıt üzerinden çözücü yardımı ile alınmış mürekkep örnekleri incelendi. Bu inceleme mürekkep örneklerine ait grafikler üzerinden R_f değerlerinin karşılaştırılması ile gerçekleşti. Buna göre; 12 adet mavi tükenmez kalem örneğinden 4'ü, 14 adet siyah tükenmez kalem örneğinden 6'sı ve 4 adet kırmızı kalem örneğinden 2'si birbirlerinden ayrılamadı (**Tablo VIII**). Dikkat çeken bir husus; iki yöntemle de incelenen kırmızı tükenmez kalem örneklerinden ikisinin de birbirinden ayrılamamasıdır.

Tablo VIII: (HPTLC) (Camag) cihazı ile kromatografik yöntemle edilen elde edilen tükenmez kalem örneklerine ait sonuçlar.

Örnekler	n	Ayrılan	%	Ayrılamayan	%
Mavi	12	8	66.67	4	33.33
Siyah	14	10	71.43	4	28.57
Kırmızı	4	2	50.00	2	50.00

İki yöntemin birbirlerine göre ayırım gücü hesaplandığında HPTLC'nin az tahribatlı bir yöntem olmasına karşın tahribatsız spektroskopik yöntem için kullanılan VSC 2000 (Foster&Freeman) ile yapılan incelemeden daha üstün olduğu gözlemlendi (HPTLC ayırım gücü 0.97 iken VSC 2000 için 0.89 şeklinde). Bu oran kaynaklarda belirtilen değerlere yakın değerlerdir (9). Sonuç olarak her iki yöntem de mürekkep analizinde başarı ile uygulanabilir yöntemlerdir.

Spektroskopik yöntemin uygulanması için kullanılan VSC 2000 (Foster&Freeman) cihazının günümüzde daha yeni modelleri mevcuttur (VSC 6000). Bu yeni sistemlerin

özelliklerine bakıldığında spektral cevap aralığının biraz daha genişlediği görülmektedir (VSC 2000 için 400-750 nm iken; VSC 6000 için 350-850 nm). Bunun yanı sıra alternatif bir cihaz olarak FORENSIC XP- 4010D (TÜBİTAK-UEKAE) daha geniş bir spektral cevap aralığına sahiptir (400-1000 nm). Ancak çalışmada incelenen mavi, siyah mürekkepler için spektral cevap aralığının 480-550 nm dalga boyu olduğu görüldü. Bu aralık da kullanılan sisteminin inceleme sınırları içindedir.

Daha kesin sonuçlara ulaşabilmek için mürekkep içeriğine bağlı diğer mevcut ve yeni yöntemlerle kontrollü deneyler yapılmalı ve böylece araştırmacıların mürekkep analizinde çekinmeden kullanacağı standart prosedür oluşturulmalıdır. Bu çalışmanın daha çok mürekkep örneği ve karşılaştırmalı diğer yöntemlerle tekrarlanması bu alandaki gelişmelere ışık tutacaktır.

6. ÖZET

Adli bilimler; günümüzde destek aldığı diğer bilim dallarındaki teknolojik gelişmelerin ışığında daha doğru ve kesin sonuçlar elde etme çabası içindedir. Çünkü hizmet ettiği mahkemeler, olayları çözebilmek için adli bilimlerin sunduğu doğruluğundan şüphe duyulmayan kanıtlara ihtiyaç duyar.

Ayrıca mahkemelere sunulan kanıtların incelemeler sırasında zarar görmemesi gerekir. Bu yüzden adli bilimlerin özellikle belge inceleme alanında mürekkep incelemelerinde bazı yöntemler yeterince gelişine kadar kabul görmedi.

Sunulan bu çalışmada; mürekkep analizleri için günümüzde genellikle kullanılan tahribatlı ve tahribatsız yöntemler ayrıntılarıyla verildi.

Tahribatlı ve tahribatsız yöntemlere birer örnek seçilerek tükenmez kalem mürekkeplerinin karşılaştırılması amaçlandı. Spektroskopik ve tahribatsız yöntemle (VSC 2000), az tahribatlı kromatografik yöntemlere en yaygın olarak kullanılan Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC) seçilerek 12 adet mavi, 14 adet siyah ve 4 adet kırmızı olmak üzere toplam 30 tükenmez kalem örneği analiz edildi. Sonuç olarak HPTLC yönteminin ayırım gücünün daha yüksek olduğu görüldü. Her iki yöntemin de mürekkep analizlerinde uygulanabileceği kanısına varıldı.

7. SUMMARY

Forensic sciences; today received support in the light of technological developments in other disciplines more accurate and precise results are in an effort to obtain. Because they serve the courts, the presentation of events to solve forensic science evidence that we need not suspect that it is correct.

Also offered as evidence in court during the investigation of the evidence must not be damaged. Therefore, in forensic sciences, particularly in the field of document examination, ink examination was not accepted until sufficiently developed in some ways. Presented in this study, today ink analysis commonly used for destructive and nondestructive methods were given in detail.

Some examples of destructive and nondestructive method of selecting ink pens were compared. Spectroscopic and non-destructive method (VSC 2000), less destructive chromatographic methods most widely used High Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC) is selected 12 blue, 14 black and 4 red pens to a total of 30 samples were analyzed.

As a result of the discrimination power of HPTLC methods have proved to be higher. Both methods can be applied in the analysis of the ink was concluded.

8- KAYNAKLAR

- 1- Weyermann C, 2005, Mass Spectrometric Investigation Of The Aging Processes Of Ballpoint Ink For The Examination Of Questioned Documents, Inaugural Dissertation For the degree of Doctor, Justus-Liebig-University, Giessen.
- 2- Huber, A. R., Headrick A. M., 1999, Handwriting Identification: Facts and Fundamentals, pp.3, Crc Press, New York.
- 3- Bafra J., 2006, İmza ve Yazı İncelemeleri (Esas ve Teknikler), İstanbul Barosu Yayınları, İstanbul.
- 4- <http://www.mopak.com.tr/> (09/06/09)
- 5- <http://tr.wikipedia.org/> (09/06/09)
- 6-<http://www.alkimkagit.com.tr> (20/04/09)
- 7- Weyermann, C.; Kirsch, D.; Costa-Vera, C., Spengler, B., 2003, "Dating of Ink Entries by MALDI/LDI-MS and GC/MS Analysis: Reality or Utopia?", *Forensic Science International*, Vol.136(1), pp. 71-72.
- 8- Zlotnicka, J.A, Smith F.P, 1999, Chromatographic and electrophoretic approaches in ink analysis, *Journal of Chromatography B*, 733, pp. 265–272.

- 9-** LaPorte, Gerald M.; Arredondo, Marlo D.; McConnell, Tyra S.; Stephens, Joseph C., Cantu, Antonio A.; Shaffer Douglas, K., 2006; An Evaluation of Matching Unknown Writing Inks with the United States International Ink Library, *J Forensic Sci Vol.*, **51**, No.3
- 10-** Skoog, D. A.; Holler F. J.; Nieman, T. A.; 1992, Principles of Instrumental Analysis 5th ed., Chapter 6, pp.116-796, Crc Press, East Lansing, MI, USA.
- 11-** Aginsky, V; Riley, Welsh and Associates, 2000, Forensic Document Examinations, pp.566, Crc Press, East Lansing, MI, USA.
- 12-** Rouxa ,C. ; Novotnyb, M., Evansc, Ian; Lennaridd, C.; 1999, A study to investigate the evidential value of blue and black ballpoint pen inks in Australia, *Forensic Science International*, **101**, 167–176.
- 13-** LaPorte, G. M.; Arredondo M. D.; McConnell Tyra S.; Stephens J.C.; Cantu, A., A.; Shaffer, Douglas K.; 2006, An Evaluation of Matching Unknown Writing Inks with the United States International Ink Library; *J Forensic Sci*, Vol. **51**.
- 14-** Adam, Craig D.; Sherratt, Sarah L.; Zholobenko, Vladimir L.; 2008, Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV–vis absorption spectra; *Forensic Science International*, **174**.
- 15-** Weyermann C.; Marquis R.; Williams, Mazzella; Spengler, B., 2007, Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and High-Performance Thin-Layer Chromatography, *Forensic Sci*, Vol. **52**, No.1.

16- Weyermann Celine; Kirsch D.; Costa Vera C.; Spengle B.; 2007 , GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper; *Forensic Science International*, **168**, 119–127A.

17- Maind, S.D.; Kumar, S.A.; Chattopadhyay, N. ; Gandhi, Ch. ; Sudersanan, M.; 2006 Analysis of Indian blue ballpoint pen inks tagged with rare-earth thenoyltrifluoroacetates by inductively coupled plasma–mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis, *Forensic Science International*, **159**, 32–42.

18- Thanasoulas, N. C.; Parisi, N., A.; Nicholaos, P.; 2003, Multivariate chemometrics for the forensic discrimination of blue ball-point pen inks based on their Vis spectra, *Forensic Science International*, **138**, 75–84.

19- Maind, S.D. ; Chattopadhyay N. ; Gandhi, Ch.; Kumar, S.C. .; Sudersanan, M.; 2007, Quantitative evaluation of europium in blue ballpoint pen inks/offset printing inks tagged with europium thenoyltrifluoroacetate by spectrofluorometry and ICP-AES, *Science and Justice*, **(48)**, pp. 61-66

20- LaPorte, Gerald M.; Wilson, J. D.; Cantu, Antonio A.; Mancke, Amanda, S.; Fortunato , Susan L.; 2004, The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint Inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry Relevance to Ink Dating, *J Forensic Sci*, Vol. **49**, No.1.

- 21-** Zieba-Palus, J.; Borusiewicz, R.; Kunicki, M.; 2007, PRAXIS—combined m-Raman and m-XRF spectrometers in the examination of forensic samples, *Forensic Science International*, Volume **175**, Issue 1 , pp.110.
- 22-** Zieba-Palus, J.; Borusiewicz, R.; Kunicki, M.; 2006, Application of the micro-FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy and XRF method examination of inks, *Forensic Science International*, **158**, pp. 164–172.
- 23-** Aitken, CGG; Taroni, F.; Statistics and evaluation of evidence for forensic scientist, statistics in practice, 2004, 2nd ed., Wiley, England.
- 24-** Slebodnik, Amanda J.; 2003, Hplc Analysis of Black Ballpoint Pen Ink Exposed to Different Light Conditions, A thesis of Master of Sciences, Michigan State University Department Of Criminal Justice.
- 25-** Stefan, Amy Renee; 2003, Forensic analysis of dyes and inks using a capillary electrophoresis diode array detection mass spectrometry and UV-visible microspectrophotometry with multivariate statistics, for the Degree of Doctor of Philosophy, University of South Carolina.
- 26-** Balko, Leah G., 2002, Laser desorption/ionization mass spectrometric (LDMS) analysis of samples of forensic interest Chemical characterization of colorants and other compounds, Master of Science, Michigan State University.

27- Kher, A.; Mulholland, M.; Green, Elinore; Reedy, Brian; 2006, Forensic classification of ballpoint pen inks using high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy with principal components analysis and linear discriminant analysis, *Vibrational Spectroscopy*, 270–277.

28- Denman, John A.; Kempson, Ivan M.; Skinner, William M., Kirkbride, K. Paul , 2007, Discrimination of pencil markings on paper using elemental analysis: An initial investigation, *Forensic Science International*.

29- Saferstein, Richard, Criminalistics-An Introduction to Forensic Science,1998, Fourth Edition. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.

30- Introduction to Forensic Sciences, William G. Eckert, Second Edition, 1992, Questioned Document, Chapter 9, pp.133-167, Elsevier, New York, USA.

31- Faruk, Aşıcıoğlu, 2005, Adli Belge İncelemesi, Beta Yayınları, İstanbul.

32- www.srrb.noaa.gov 10/08/2009

33- Levinson J., Questioned Documents – A Lawyer’s Handbook, 2001, Academic Press, London and California.

34- ES, Van A.; De Koeijer J.; Van der Peijl ,G.; 2009, Discrimination of document paper by XRF, LA–ICP–MS and IRMS using multivariate statistical techniques, *Science and Justice* , (49), pp.120-126.

35- <http://www.fbi.gov/hq/lab> (20/11/2009)

36- http://www.rp-photonics.com/rgb_sources.html (24/02/2010)

9 - ÖZGEÇMİŞ

Tunçay Mehmet KARAYEL, 1968 yılında Kars'ın Digor ilçesinde doğdu. Sırasıyla, Şişli 19 Mayıs İlköğretim Okulu, Şişli Ortaokulu ve Kabataş Erkek Lisesinde öğrenim gördü.

1989 yılında Trakya Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Labaratuvar Bölümünü bitirdi.

2000 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü bitirdi.

1990-2003 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Kardiyoloji Enstitüsünde çalıştı.

2000 yılında fizikçi kadrosuna atandı.

2003 yılında İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsüne geçti.

2006-2007 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Anabilim Dalı Başkanlığında yüksek lisans eğitimine başladı.

Halen İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsünde fizikçi ünvanı ile çalışmaktadır.

Tunçay Mehmet KARAYEL

Fizikçi