

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

BELGEDEN MAVİ RENKLİ TÜKENMEZ KALEM
MÜREKKEPLERİNİN YAPI VE YAŞ TAYİNİ

FEN BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

DİLEK SALKIM İŞLEK

Uzman Kimyager
İSTANBUL, 2015

Bu tez projesi İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 29341 no lu proje ile desteklenmiştir. Tez çalışması için kullanılan ekipman ve TD-GC/MS , BAP GP-10-11052006 projesi ile alınmış olup, tüm bu imkanlar için İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve GP-10-11052006 projenin yürütücüsü ve çalışanlarına teşekkür ederim.

TEŞEKKÜR

1904 yılından beri Amerika ve Avrupa ülkelerinde çalışılan fakat 2012 yılına kadar ülkemizde bu konuyla ilgili hiçbir bilimsel çalışma olmamasına dikkat çekerek bu konuya yönümlerimi sağlayan, akademik alanda yapılan çalışmaların millete hizmet etmesi gerektiğini benimseten, bu zor süreçte bilgi ve tecrübesini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Salih CENGİZ'e,

Tezin geçirdiği aşamalardaki yol göstericiliklerinden ötürü hocalarım Prof.Dr. Süleyman AKMAN ve Yard.Doç.Dr. Hüseyin ÇAKAN'A,

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, karşılaştığım her zorlukta bana kendi tecrübeleri ile yoluma ışık tutan, bu hayattaki en büyük şansım olduğuna inandığım canım babam Uzm. Fizikçi Mümin Salkım'a, bu zor süreçte maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim canım ailem annem Fatma SALKIM ve kardeşim Sena SALKIM'a,

Karşılaştığım her zorlukta yokl göstererek motivasyonumu sağlayan hocam Doç.Dr. Hülya YÜKSELOĞLU'na,

Her konuda olduğu gibi tez çalışmamda da bana destek olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, engin mürekkep tecrübesini benimle paylaşan, eşim Yüksek Kimyager Önder İŞLEK'e ve en büyük hazinem biricik oğlum Alp Eren İŞLEK'e,

Bu çalışmanın gerek teorik kısmı gerekse deneysel kısmında benimle beraber çalışıp bana destek veren arkadaşım ve meslektaşım Kimyager Esra İŞAT'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Dilek SALKIM İŞLEK

İstanbul, 2015

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Hukuki açıdan belge	4
2.1.1. Belge Türleri	5
2.1.1.1. Resmi Belgeler	5
2.1.1.2. Özel Belgeler	6
2.1.1.3. Resmi Belge Hükümünde Belgeler	6
2.2. Belgeler Üzerinde Yapılan Sahtecilikler	7
2.3. Belgeyi oluşturan unsurlar:	9
2.3.1. Kağıt	9
2.3.1.1. Kağıt Hamuru Üretimi	9
2.3.1.2. Mürekkebin Kağıda Geçişini Etkileyen Parametreler	11
2.3.2. Yazı Yazma Araçları	12
2.3.3. Modern Yazı Yazma Araçları	13
2.3.3.1. Tükenmez Kalem	13
2.3.3.1.1. Tükenmez Kalem Tarihçesi	14
2.3.3.1.2. Tükenmez Kalem Mürekkebi	14
2.3.3.1.2.1. Boyar Maddeler	15
2.3.3.1.2.2. Çözücüler	16
2.3.3.1.2.3. Reçineler	17
2.4. Mürekkeplerden Yazı Yaşı Tayini	17
2.4.1. Statik Yaklaşım	18
2.4.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım	19
2.4.3. Bağıl Dinamik Yaklaşım	19
2.5. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanma Süreçleri	19

2.5.1. Boyaların Solması	19
2.5.2. Çözücülerin Buharlaşması	21
2.5.3. Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi	23
2.6. Mürekkep Yapı ve Yaş Tayini İle ilgili Yapılan Çalışmalar	24
2.7. Mürekkep Yapı ve Yaş Tayininde Kullanılan Sistemler	28
2.7.1. Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon - Uçuş Zamanı - Kütle Spektrometrisi (MALDI-TOF-MS)	28
2.7.2. Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC)	29
2.7.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	29
2.7.4. Termal Desorber/ Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi (TD/GC-MS)	30
2.7.4.1. Termal Desorber	30
2.7.4.2. Gaz Kromatografisi:	31
2.7.4.3. Kütle Seçici Dedektör(MSD)	32
2.7.5. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi(HPLC)	34
2.8. UV –VIS DEDEKTÖR	36
2.8.1. Sabit Dalga Boylu UV dedektör	36
2.8.2. Değişken (veya Çoklu) Dalga Boyu	37
2.8.3. Değişken (veya Çoklu) Dalga Boylu Dispersiv UV Dedektör	38
2.8.4. Diod Dizini (Diod Array) Dedektör	38
2.9. VALİDASYON	39
3. GEREÇ VE YÖNTEM	44
3.1. Kimyasal Maddeler	44
3.1.1. TD-GC/MS ile Fenoksietanol analizinde kullanılan kimyasallar	44
3.1.2. Boyar Maddelerin HPLC ile analizinde kullanılan kimyasallar	44
3.2. Kalem ve Kağıt Numuneleri	45
3.2.1. Arşiv Oluşturma Ve Numunelerin Hazırlanması	46
3.2.1.1. Fenoksietanol Analizi	46
3.2.1.2. Boyar Maddelerin Analizi	47
3.3. Cihazlar	47
3.3.1. Fenoksietanolün analizi için TD-GC/MS sistem koşulları	48
3.3.2. HPLC Koşulları	49
3.4. Validasyon Çalışması için Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	50
3.4.1. Fenoksietanolün validasyon çalışması için hazırlanan çözeltiler	50
3.4.2. Boyar maddelerin validasyon çalışması için Ana stok, stok ve kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	50

3.4.2.1. Çözücü Sistemleri.....	52
3.5. Boyar Maddelerin HPLC de analizi için Numune Alımı	52
3.6. METOTLARIN GEÇERLİ KILINMASI	52
3.6.1.Fenoksietanol Metodunun Geçerli kılınması.....	52
3.6.2.Boyar Maddelerin HPLC’de analizi için Validasyon Çalışması.....	53
3.7. Arşiv Analizlerinin Değerlendirilmesi	54
3.8. Saklama Koşullarının Mürekkebe Etkisi.....	55
3.9. Kişilerin bası izlerinin mürekkebe etkisinin Araştırılması.....	55
4. BULGULAR	56
4.1. Kısa Erimli Belgeler İçin TD-GC/MS de Fenoksietanol Analizi	56
4.1.1.Özgünlük ve Seçicilik.....	568
4.1.2.LOD ve LOQ değeri	58
4.1.3.Tekrarlanabilirlik	58
4.1.4.Arşiv Analizleri ve %V – Zaman Eğrisi.....	58
4.2. Belgeden CV, MV metodunu Geçerli Kılma Bulguları	64
4.2.1.Özgünlük	64
4.2.2.Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi, LOD ve LOQ değerleri	65
4.2.3.LOD ve LOQ değerlerinin Belirlenmesi	70
4.2.4.Kesinlik.....	71
4.2.4.1. Tekrarlanabilirlik.....	71
4.2.4.2. Laboratuvar içi Tekrarlanabilirlik	73
4.2.4.3. Laboratuvarlar arası Karşılaştırma	76
4.2.5.Geri Kazanım.....	82
4.3. Doğal Olarak Yaşlanmış Belgelerde CV,MV,TPR ve VB Değerleri	82
4.4. Saklama Koşullarının Yaşlanmaya Etkisi	86
4.5. Bası İzinin Etkisi.....	86
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	90
ÖZET	100
KAYNAKLAR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	107
EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
EK 1- F Dağılımı tablosu	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
EK 2- AKIŞ ŞEMASI	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: TD-GC/MS ile Fenoksietanol Analizinde Kullanılan Kimyasal Maddeler .	44
Tablo 3.2: Boyar Maddelerin HPLC ile analizinde kullanılan kimyasallar.....	44
Tablo 3.3: Kullanılan Cihazlar ve markaları.....	48
Tablo 3.4: GC’de kullanılan fırın programı.....	49
Tablo 3.5: HPLC pompa koşulları	49
Tablo 3.6: Cihazın UV Parametreleri	50
Tablo 4.1: %V±std -Zaman(ay) değerleri	63
Tablo 4.2: Analitlerin alıkonma zamanları	65
Tablo 4.3: TPR,MV,CV ve VB standard çözeltilerine ait pik alan ve %Alanları	68
Tablo 4.4: TPR,MV,CV ve VB Ya ait LOD ve LOQ Değerleri(n=6).....	71
Tablo 4.5: 2 ng/ml için TPR,MV,CV ve VB’ya tespit edilen konsantrasyon değerleri	72
Tablo4.6: 4 ng/ml konsantrasyon değerleri için TPR,MV,CV ve VB’ya ait Konsantrasyon Değerleri	72
Tablo4.7: 8ng/ml konsantrasyon değerleri için TPR,MV,CV ve VB’ya ait konsantrasyon Değerleri	72
Tablo4.8: 2ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri ...	73
Tablo 4.9: 4ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri ...	73
Tablo 4.10: 8ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri ...	73
Tablo 4.11: 1. Analistin hazırladığı 2 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB’ya ait pik alan değerleri	74
Tablo 4.12: 1. Analistin hazırladığı 4 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB’ya ait pik alan değerleri	74
Tablo 4.13: 1. Analistin hazırladığı 8 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB’ya ait pik alan değerleri	75
Tablo 4.14: 2. Analistin hazırladığı 2 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB’ya ait pik alan değerleri	75

Tablo 4.15: 2. Analistin hazırladığı 4 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri	75
Tablo 4.16: 2. Analistin hazırladığı 8 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri	76
Tablo 4.17: TPR,MV,CV ve VB' ya ait F testi değerleri	76
Tablo 4.18: 2011 yılına ait imzadan alınan örnekler (Aynı belge aynı örnek)(numune2)	76
Tablo 4.19: Aynı belge üzerinde farklı noktalardan alınan örnekler(numune3)	77
Tablo 4.20: Aynı belge üzerindeki aynı satırdan farklı noktalardan alınan örnekler(Numune4)	78
Tablo 4.21: Aynı belge üzerinde aynı satır farklı noktalardan alınan örnek(Numune 5)	79
Tablo 4.22: Aynı belge aynı satır üzerindeki farklı noktalar(Numune 6).....	80
Tablo 4.23: Aynı belge aynı satır üzerindeki farklı noktalar (Numune 7).....	81
Tablo 4.24: Geri Kazanım Değerleri	82
Tablo 4.25: 2005 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV	83
Tablo 4.26: 2007 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV ve VB.....	84
Tablo 4.27: 2009 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV ve VB.....	85
Tablo 4.28: Kağıt zarf ve poşet dosyada saklanan numunelerdeki CV/MV oranları	86
Tablo 4.29: 13 kişi tarafından aynı kalem ile aynı tarihte oluşturulmuş belgelerin HPLC verileri.....	87
Tablo 4.30: Farklı kalem ile farklı kişiler tarafından oluşturulmuş belgelerin HPLC analiz verileri	88

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Sürsarj Tekniği ile değiştirilen belge[6].....	8
Şekil 2.2: Sürsarj Tekniği ile değiştirilen belge [6].....	8
Şekil 2.3: Tükenmez Kalemin kısımları ve Mürekkebin bilyedeki görünümü	14
Şekil 2.4: Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyalar[3].....	16
Şekil 2.5: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde en sık kullanılan Çözücüler[3]	17
Şekil 2.6: Kristal viyolenin N-Demetilasyon mekanizması	20
Şekil 2.7: Kristal viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması	21
Şekil 2.8: Kağıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci	22
Şekil 2.9: Yaşlanma Eğrisi	23
Şekil 2.10: Humecki'nin yaş eğrisi	26
Şekil 2.11: Aginskynin yaş eğrisi.....	27
Şekil 2.12: MALDI TOF MS [31].....	28
Şekil 2.13: FTIR Spektrofotometresi[34].....	30
Şekil 2.14 Bir gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri.....	31
Şekil 2.15 HPLC cihazının parçaları[40]	36
Şekil 2.16 Sabit dalga boylu UV-Görünür dedektör	37
Şekil 2.17 Değişken Dalga Boylu Dispersiv UV dedektör	38
Şekil 2.18 Diod array UVdedektör	39
Şekil 3.1: 5mm lik punch ve tenax tup.....	47
Şekil 3.2: 1.2 mmlik punch örnekleri	47
Şekil 4.1: TD da 90°C ye tabii tutulmuş boş kağıda ait kromatogram örneği	56
Şekil 4.4.2: TD da 200°C ye tabii tutulmuş boş kağıda ait kromatogram örneği	57
Şekil 4.3: Fenoksietanol pikinin alıkonma zamanı	57
Şekil 4.4: 0.05 ng/ µl konsantrasyondaki fenoksietanol çözeltisinin kromatogram örneği	58
Şekil 4.5: TD da 90 °C de işleme tabii tutulmuş taze mürekkebe ait kromatogram.....	59
Şekil 4.6: TD da 200 °C de işleme tabii tutulmuş taze mürekkebe ait kromatogram....	59

Şekil 4.7: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 3 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	60
Şekil 4.8: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 5 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	60
Şekil 4.9: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 7 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	61
Şekil 4.10: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 8 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	61
Şekil 4.11: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 9 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	62
Şekil 4.12: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 10 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali	62
Şekil 4.13: % V-Zaman(ay) grafiği	63
Şekil 4.14: Metanol Çözücüsünün Kromatogramı	64
Şekil 4.15: CV, MV, TPR ve VB'ya ait piklerin kromatogramı	64
Şekil 4.16: 8ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	65
Şekil 4.17: 6ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	66
Şekil 4.18: 4ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	66
Şekil 4.19: 2ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	67
Şekil 4.20: 1ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	67
Şekil 4.21: 0.5ng/ml konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisinin kromatogramı.....	68
Şekil 4.22: TPR'ye ait Kalibrasyon Eğrisi	69
Şekil 4.23: MV'ye ait Kalibrasyon Eğrisi	69
Şekil 4.24: CV'ye ait Kalibrasyon Eğrisi	70
Şekil 4.25: VB'ya ait Kalibrasyon Eğrisi	70
Şekil 4.26: 0.05 ng/ml karışım çözeltisine ait kromatogram.....	71
Şekil 4.27: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	77
Şekil 4.28: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	77
Şekil 4.29: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	78
Şekil 4.30: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	78
Şekil 4.31: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	79
Şekil 4.32: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	79
Şekil 4.33: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	79

Şekil 4.34: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	80
Şekil 4.35: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	80
Şekil 4.36: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	81
Şekil 4.37: Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları	81
Şekil 4.38: İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları	82
Şekil 4.39: 2005 yılına ait belgenin kromatogram	83
Şekil 4.40: 2007 yılına ait belgenin kromatogram	84
Şekil 4.41: 2009 yılına ait belgenin kromatogram	85
Şekil 4.42 11.Kişi tarafından oluşturulmuş belgenin kromatogram	88
Şekil 4.43: 12.Kişi tarafından oluşturulmuş belgenin kromatogram.....	88
Şekil 4.44: 13.Kişi tarafından farklı kalem ile oluşturulmuş belgenin kromatogram	89
Şekil 4.45: 2.Kişi tarafından farklı kalem ile oluşturulmuş belgenin kromatogram	89

KISALTMALAR

FE	: Fenoksietanol
TD	: Termal Desorber
CV	: Kristal Viyole
MV	: Metil Viyole
TPR	: Tetrametil Para Rosanilin
VB	: Viktorya Mavisi
cm	: Santimetre
DAD	: Fotodiyot Array Detektörü
dk	: Dakika
g	: Gram
GC-MS	: Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPTLC	: Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi
LDI	: Lazer Desorpsiyon İyonizasyon
LOD	: Tayin Limiti
LOQ	: Niceleme Limiti
MALDI-MS	: Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon - Kütle Spektrometrisi
MALDI-TOF-MS	: Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon - Uçuş Zamanı -Kütle Spektrometrisi
m²	: Metrekare
M	: Molar
m	: Kütle
µL	: Mikrolitre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
MS	: Kütle Spektrometrisi

NaH₂PO₄ : Sodyum dihidrojen fosfat

nm : Nanometre

pH : Hidrojen Gücü

RF : Alıkonma Faktörü

TCK : Türk Ceza Kanunu

TOF : Uçuş Zamanı

TPR : Tetrametil Pararozanilin

UV : Ultraviyole

VB : Viktorya Mavisi

W : Watt

Z : Yük

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Belge; bir gerçekliğe tanıklık eden yazı, fotoğraf, resim, film vb materyaller olarak tanımlanırken adli bilimlerde ise bir olguyu ya da bir savın doğruluğunu gösteren, yazılı veya basılı kanıttır. Günlük hayatımızı düzenleyen ve insan tarihinin vazgeçilmez tanıklarından olan belge, kâğıdın keşfi ile beraber toplum düzeninin bir parçası olarak hayatın her aşamasında (iletişimden eğitime, kültürden sanata, sağlık ve daha birçok alanda) etkin rol oynamaktadır. Bilgisayarın yaşantımızda aktif olarak kullanılmasıyla belgeler dijital olarak hazırlansada belgenin geçerliliği için mürekkepli kalem ile atılmış imza gerekmektedir.

Belgeler insanlar arasında verilen sözlerin geçerliliğini sağlayan yazılı kanıtlar olduğundan kötüye kullanımı sıklıkla görülmektedir. Bu nedenle belge sahteciliği en yaygın suç türlerindedir. Adli yargı sistemi belgenin yazarı ve belgedeki şüpheli yazıların oluşturulma zamanları ile ilgili olarak bilirkişinin bilgi ve deneyimine ihtiyaç duymaktadır. Bilirkişiler bu sorulara cevap bulabilmek için kâğıdın ve mürekkebin yapısını ileri analitik yöntemlerle inceleyerek, verileri değerlendirmeleri gerekmektedir[1].

Yirminci yüzyılın başından beri Avrupada ve özellikle Amerikada şüpheli belgeler üzerinde adli kimya uzmanları ülkeleri çapında, federal hükümetler kapsamında ve özel sektörde, mürekkep yaş tayinini rutin olarak çok çeşitli kriminal olguyuda kapsayacak şekilde yapmaktadırlar. Burada temel amaç sahteciliğin delillerinin bilimsel deneylerle ortaya çıkarılmasıdır. Ülkemizde ise bu konu ile ilgili ilk çalışma mürekkebin çözücüsünün buharlaşmasının termodinamiği ile ilgili olup, Avcı ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yayınlanmıştır. Çalışmasında mürekkebin uçucusunun yüzeyden buharlaşmasını modelleme olarak kullanmış ancak yaşla bağlantısına değinmemiştir. Bu çalışmadaki modellemenin mürekkep yaş tayininde kullanılabileceği 2012 deki Antonio Cantu ve arkadaşlarının yayınladığı makalede öngörülmüştür[2,3]. 1904 yılından itibaren mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmaların

sayısı hızla artarak günümüze kadar gelmiştir. Avrupa Adli Bilimler Ağı olan ENFSI 2010 yılındaki genel kurul toplantısında mürekkep yaş tayininin standardlaştırılmasını “Monopoly Projesi” olarak desteklenmesi kararını aldı. 2010 yılında yaptığımız literatür taramasında Amerika ve Avrupada belgenin aynı kalem ve aynı mürekkep ile oluşturulup oluşturulmadığının belirlenmesinin yanı sıra belgedeki şüpheli yazıların arasında zaman farkı olup olmadığı sorularına cevap verebilecek yöntemleri içeren birçok çalışma mevcut iken ve üstelik bu çalışmaların temeli çok eskilere dayanmaktayken ne yazık ki ülkemizde bu konu ile ilgili herhangi bir bilimsel çalışmanın olmadığı tespit edildi. Bu nedenle 2010-2011 döneminde İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Laboratuvarında çalışmalara başlandı. Bu kapsamda Haziran 2011 tarihinde bu tezin yürütülmesi öngörüldü.

Çalışmalarımızın planması sırasında 0-24 aya kadar olan belgeleri kısa erimli, 24 aydan daha eski tarihli belgeleri ise uzun erimli olarak tanımladık. Yapılan araştırmalarda yaşı 24 aya kadar olan belgelerden mürekkebin çözücüsü fenoksietanolün zamanla kağıt üzerinden düşük bir hızla buharlaşarak yok olduğu (yani tamamen kuruduğu) tespit edilirken, uzun erimli belgelerde ise zaman ilerledikçe ise mürekkebin yapısında boyar madde olarak bulunan CV nin demetilasyonu sonucu metil viyoleye ve metil viyoleninde demetilasyonu sonucu tetrametil pararosanile dönüştüğu tespit edilmiştir[1]. Gerek fenoksietanoldeki değişim gerekse boyar maddedeki değişimler belgedeki şüpheli yazıların oluşturulma zamanları hakkında bilgi vermektedir.

Kısa erimli yöntemle şüpheli yazıların yazım zamanı kıyaslanması mürekkebin çözücüsü olan Fenoksietanolün analizi temeline dayanır. Bu nedenle çalışmamızda 0-24 aylık belgelerdeki şüpheli yazıların yazım zamanlarının kıyaslanmasında kullanılmak üzere Fenoksietanolün Termal Desorber–Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (TD-GC/MS) de tayinine imkân veren yöntemin geliştirilerek uygulanması amaçlandı. Belgedeki uzun erimli şüpheli yazıların kıyaslanmasında ise mürekkebin boyar maddelerinin (Kristal Viyole, Metil Viyole, Tetrametil Pararosanilin, Viktorya Mavisini) analizi temel alındı. Aynı belgedeki şüpheli yazıların oluşturulma zamanları 2 yıldan daha eski ise, boyar maddelerin zamana bağlı fizikokimyasal özelliklerini belirlemek üzere nitel ve nicel analizine gidilmesi gerekmektedir. Bu boyar maddelerin Yüksek

Basınçlı Sıvı Kromatografisindeki (HPLC) analizi bu amaca hizmet ettiğinden bu yöntemin geliştirilmesi ve uygulanması amaçlandı.

Geliştirilen yöntemler geçerli kılındıktan(validasyon) sonra piyasadan rastgele farklı model ve markaya ait 20 adet mavi tükenmez kalem temin edildi. Her ay düzenli olarak bası farkını ortadan kaldırmak için aynı kişi tarafından A₄ standard ofis kağıdına (80g/m²) 5 cm mesafe aralıklarıyla(Bu mesafenin nedeni fenoksietanolün kağıt yüzeyindeki göçünden dolayı girişim olmaması) çizgiler çizildi. Oda sıcaklığında %45-55 nem aralığında saklandı. Bu koşullarda saklanan belgeden her ay örnek alınarak Fenoksietanol'ün TD-GC/MS ile analizlenmesi sonucu bir yaşlanma eğrisi çizilmesi amaçlandı.

Uzun erimli belgelerin analizi için ise yukarıda belirtilen arşivin yanı sıra farklı kişiler tarafından farklı zamanlarda mavi tükenmez kalemler ile oluşturulmuş tarihi bilinen gerçek belgeler kullanılarak Kristal Viyole (CV), Metil viyole (MV), Tetrametil Para Rosanilin (TPR) ve Viktorya Blue'nun (VB) HPLC ile analizlendi. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde geliştirilen bu metotlar ile belgedeki mürekkeplerin yapıları ve yazım zamanı farkı olup olmadığına dair irdeleme yapıldı.

Belgenin saklama koşullarının mürekkebin zamanla değişimine etkisini incelemek için, kağıt ve şeffaf dosyada saklanan belgeler incelendi. Bunlara ilave olarak bası farkının zamanla mürekkep değişimine etkisine incelendi.

Belgedeki şüpheli yazıların oluşturulma zamanlarının kıyaslanması alanında yargı sistemine hizmet etmek isteyen bilirkişilere rehber olması amacıyla izleyeceği yol ve kullanacağı yöntemler için bir süreç akış şemasının belirlenmesi amaçlandı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. HUKUKİ AÇIDAN BELGE

Sahtecilik suçlarının maddi konusu belgedir. Belge; bir gerçekliğe tanıklık eden yazı, fotoğraf, resim, film vb dökümanlar olarak tanımlanır. Adli bilimlerde bir olguyu ya da bir savın doğruluğunu gösteren, yazılı veya basılı kanıttır.

Belge,765 sayılı TCK'da "kullanılan varaka" terimine karşılık olarak 5237 sayılı TCK ile yasal terim olarak hukukumuzda girmiştir. Belgeden söz edebilmek için içeriğinin yazıldığı nesne, zamana ve dış etkilere karşı dayanıklı ve belirli sürekliliği olmalıdır.Belgede aşağıda bahsedilen niteliklerin bulunması gerekir:

A-Yazılı olma: Belgeyi oluşturan irade, yazılı olarak saptanmalıdır. O halde belgeden söz edilebilmesi için öncelikle yazılı olma koşulunun gerçekleşmesi gerekir. Gereğe göre " yazılı kağıt niteliğinde olmayan şey, ispat kuvveti ne olursa olsun, belge niteliğini taşımamaktadır." cümlesi ile belirtilmektedir[4].

B- Yazının hukuki değer taşıyan, anlaşılabilir bir içeriği olmalıdır: İrade beyanını ortaya koyması gereken yazının anlaşılabilir, hukuken korunmaya değer bir içeriği olmalıdır. Bu durum 204. maddenin gerekçesinde " kağıt üzerindeki yazının, anlaşılabilir bir içeriğe sahip olması ve ayrıca bir irade beyanını ihtiva etmesi gerekir" şeklinde vurgulanmıştır[4].

C- Yazı imza içermelidir: Düzenleyicisinin teşhis edilebilir olması, belgeden söz edilmesi için vazgeçilmez bir koşuldur[4].

D- Yazı taşınabilir bir şeyin üzerine yazılmalıdır: Yazının belirli bir cisme ve taşınır bir şeye kaydedilmesi gerekli bulunduğundan bilgisayar programları ve verileri belge olarak kabul edilemez. Evrakın kendine özgü maddi bir varlığı olabilmesi için ise yazının, gerek üzerine yazı yazılmasına gerek elde taşınmaya ve devredilmeye elverişli bir şey üzerinde olması gerekir[4].

E- Yazıyı düzenleyenin belli olması gerekir: Yazının kim tarafından yazıldığı yazı ile ifade olunan irade beyanının sahibinin kim olduğu yazıdan anlaşılmalıdır. Aksi halde yazı belge niteliğini taşımaz[4].

F-Yazı hukuki değer taşımali ve hukuki sonuç doğurmalıdır: Ceza hukuku yönünden belge ispat gücünü taşımalıdır. Belgenin içeriğinde kanıtlama aracı olma gücü bulunmalıdır. Belge ayrıca hukuki değerde sahip olmalıdır. Hukuki değerden amaç, hukuki hüküm ifade etmesi ve hukuk alanında önem taşıyan herhangi bir olay için kanıt oluşturabilmesidir. Bunun yanında belge aynı zamanda hukuki sonuç doğurmalıdır. Belge bir hakkın değişmesine, doğumuna veya ortadan kalkmasına neden oluyorsa hukuki sonuç doğuruyor diye kabul edilir[4].

5237 sayılı TCK nın gerekçesinde; belge, eski dilimizde “evrak” kelimesi karşılığında kullanılmakta olup yazılı kağıt anlamına gelmektedir. Bu bakımdan, yazılı kağıt niteliğinde olmayan şey, ispat kuvveti ne olursa olsun, belge niteliği taşımamaktadır denilmektedir[4].

2.1.1. Belge Türleri

5237 sayılı kanun da olduğu gibi, belgelerin üç türü olduğu kabul edilmiştir. Bunlar,

- ✚ Resmi Belge
- ✚ Özel Belge
- ✚ Resmi belge hükmünde belgeler

Bu ayırım yalnızca işlenen suç nedeniyle verilecek ceza yönünden değil, suçun maddi unsurlarının gerçekleşmesi açısından aranan koşullar yönünden de önemlidir[4].

2.1.1.1. Resmi Belgeler

TCK da resmi belge tanımlanmamış, resmi belgenin ne olduğu öğretisi ve mahkeme kararlarına bırakılmıştır. Bazı yazarlar resmi belgeyi bir memur tarafından görev ve fonksiyonu sebebiyle düzenlenen yazı olarak tanımlamıştır[5]. Resmi belgelerin kanıtlama gücü, özel belgelere göre daha yüksektir. Bir belgenin resmi belge niteliğini taşıyabilmesi için üç unsurun birlikte varlığı zorunludur.

- ✚ Belge kamu görevlisi tarafından düzenlenmelidir
- ✚ Kamu görevlisi belgeyi görevi gereği düzenlemelidir.
- ✚ Belge, yasalarda belirtilen yönteme uygun ve zorunlu biçimsel koşulları içerecek Şekilde düzenlenmelidir.

Bir belgeye resmi niteliğini verebilmek için yalnızca kamu görevlisi tarafından düzenlenmesi yetmez. Bunun yanında, düzenlenen belge ile kamu görevlisinin arasında nedensellik bağı bulunmalıdır. Başka bir anlatımla belgenin düzenlenme nedeni kamu görevlisinin görevine girmelidir. Bu durum TCK 204/2. maddede açık bir Şekilde ifade edilmiştir.

Resmi belgede sahtecilik suunun oluşması için, belgeyi düzenlemek yeterli olup, belgenin kullanılması gerekmez. Buna karşılık özel belgede sahtecilik suunun gerçekleşmesi için özel belgeyi düzenlemek yetmez, suça konu özel belgenin kullanılması da gerekmektedir.

Resmi belgeler, kanıtlama gücü bakımından, sahteliği sabit oluncaya kadar geçerli belgeler ve aksi sabit oluncaya kadar geçerli belgeler olmak üzere ikiye ayrılır[4].

2.1.1.2. Özel Belgeler

Resmi belge niteliği taşımayan ve 5237 sayılı TCK'nın 210/1. maddesi uyarınca resmi belge hükmünde sayılmayan her türlü belge özel belgedir.

Özel belgelere örnek olarak ihbar yazısı, teminat mektubu, vergi beyanı, sigorta giriş bildirimini, mektup, kira sözleşmesi, dilekçe, tahliye taahhüdü verilebilir.

Özel belgelerin, belge sayılabilmesi için gerekli unsurlarının bulunması ve hukuki sonuç doğurması gerekir[4].

2.1.1.3. Resmi Belge Hükmünde Belgeler

Aslında niteliği bakımından özel belge olmalarına karşılık TCK bu belgeler üzerindeki sahteciliği 5237 sayılı TCK m.210/1 ve 765 sayılı TCK'nın 349/2 maddeleri resmi belge üzerinde işlenmiş gibi cezalandırmaktadır.

5237 sayılı TCK'nın 210/1. maddesi, resmi belge hükmünde kabul edilen belgeler; Emre veya hamile yazılı kambiyo senedi, Emtiayı temsil belge, Hisse senedi, Tahvil ve vasiyetnamedir. Bu belgeler üzerinde işlenen sahtecilik suçları TCK'nın 204/1 maddesindeki kamu görevlisi olmayan kişinin resmi belgede sahteciliği olarak cezalandırılır.

Bu tür belgeler üzerinde işlenen sahtecilik eyleminin cezalandırılması için bu belgelerin kullanılması gerekmez. Ancak bunun için bu tür belgelerin özel yasalarında aranan tüm unsurları taşımaları gerekir. Bu unsurlardan birinin eksik olması halinde belge özel belge sayılacaktır[4].

2.2. BELGELER ÜZERİNDE YAPILAN SAHTECİLİKLER

Sahtecilik kelimesi; bir şeyi gerçekmiş gibi göstermek, bu amaçla düzmece, yalan-dolanda bulunmak, hile yapmak gibi anlamları barındırmaktadır. Bilinen Sahtecilik yöntemleri;

1. ***Bütünü ile yapılan sahtecilik:*** Örneğin; boş bir nüfus cüzdanı, diploma, pasaport vb. matbu evrakın sahte mühür ve kaşe de kullanılarak yapılan sahteciliktir[4].
2. ***Kısmen yapılan sahtecilik:*** asıl (gerçek) belge üzerinde oynayarak hukuktaki ifadesiyle belgeyi tağyir edilmesi (değiştirilmesi)dir. Bu şekilde belge/değer-zaman-anlam açısından değişikliğe uğratılmış olur[4].
3. ***Ekleme:*** Belge üzerindeki yazı veya rakam kısımlarında çeşitli oynama veya eklemelerle harf veya rakamların anlam verdiği zamanı veya miktarı değiştirmektir[4].
4. ***Silme, kazıma:*** Belge üzerinde fiziksel yada kimyasal olarak silme ve kazıma işlemi yapılarak değer ve anlam bakımından değişiklik yapmak suretiyle yapılan sahteciliktir[4].
5. ***Sürşarj(değiştirme):*** Belge üzerinde harf, rakam veya kelimenin üzerinde oynayarak bunu başka bir harfe; rakam ise başka bir rakama dönüştürmek ve bu şekilde anlam, değer ve zaman bakımından değişikliğe uğratmaktır. Sürşarj tekniği ile değiştirilen belgeye örnek Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de verilmektedir.

Şekil 2.1’de orjinalinde 03/03 tarihinde bulunan belge 3 rakamı sürşarj tekniği kullanılarak 8’e dönüştürülmüştür[6].



Şekil 2.1: Sürşarj Tekniği ile değiştirilen belge[6]

Şekil 2.2’de ise belgede 2005 tarihinde bulunan 5 rakamı 9 a dönüştürüldüğü görülmektedir[6].



Şekil 2.2: Sürşarj Tekniği ile değiştirilen belge [6]

6. **Lekeleme:** Sürşarj ve silme-kazıma ile yapılan sahteciliklerde değişikliklerin göze çarpmaması ve dikkat çekmemesi için o yere mürekkep, boya vs. dökülmek suretiyle lekelemedir[4].
7. **Isıtma(Yakma)-eskitleme:** Yeni düzenlenmiş belgelere eski görünümünü vermek üzere fırında Ya da bir iki gün güneş ışığında bekletilerek kısmen sarartılması sonrasında nemli ortamda bekletilip belgenin yıllar önce düzenlendiği izlenimi verilmesidir[4].

İmzada Bazı Sahtecilik Yöntemleri:

1. **Üstten kopya yöntemi:** Gerçek bir imzanın örnek olarak kullanılıp, üstten hat ve çizgiler takip edilerek imzaların taklit edilmesidir.
2. **Bakarak kopya yöntemi:** Yetenekli kişilerin gerçek imzaları karşısına alarak orjinalini taklit etmesidir.

3. *İmza(yazı) Transferi yöntemi:* Orijinal imzaların yerinden bilgisayar ortamında alınarak istenilen belgenin altına gelecek şekilde ayarlanarak hazırlanan imzalıdır.

4. *İnkar kastıyla imza atma yöntemi:* Bu yöntem belge tanzim edildikten sonra sahteciliği yapacak kişi, ileride imzasını inkar etme kastıyla imzalama yöntemidir[4]

2.3. BELGEYİ OLUŞTURAN UNSURLAR:

Belge sahteciliğinin aydınlatılmasında belgeyi oluşturan unsurların detaylı incelenmesi gerekir. Bunlar:

- ✚ Kağıt
- ✚ Modern Yazı Yazma Araçları
- ✚ Mürekkep [1]

2.3.1. Kağıt

Kağıt; odun, kumaş yada belli otlardan elde edilen selülozdan yapılmış bir maddedir. Çoğunlukla yazma işlemlerinde kullanılan üzeri baskı ya da çizim yapılabilen veya ambalaj amacıyla kullanılan ince malzemedir. İlk olarak kağıt M.Ö. 2500-2000 yılları arasında, Nil nehri kıyılarında büyüyen uzun saz ağaçlarından yapılmıştır. Buna papirüs adı verilmiştir. Papirüs yapımında, sazların yan yana dizilmesiyle oluşan tabakalar, birbirinin üstüne yerleştirilir ve preslenip kurutulurdu. Papirüs ile kağıt arasındaki temel fark, kağıdı oluşturan maddelerin, lif yapısına indirgenip yeniden düzenlenmesidir. Günümüzde kullanılan kağıtla yakın özellikte olan, bitki, liflerinden yararlanılarak yapılan kağıt üretimi, MS 105 yılında Çinde yaşayan bir memur olan Tsai Lun tarafından icat edilmiştir[1,7].

2.3.1.1. Kağıt Hamuru Üretimi

Kağıdın ham maddesi selüloz çeşitli ham maddelerden (bitki, hayvan, mineral) alınabilir ya da sentezlenebilir. Kağıt endüstrisinin en önemli ve ekonomik lifi odun hamuru olmuştur. Lif yapışmasını (kohezyonunu) veya kağıdın kalitesini artırmak için kağıt hamuruna çeşitli ilaveler yapılır. Ağırta işlemi önceleri klorla yapılmış çevresel nedenlerden dolayı yerini sırasıyla ozon, klor dioksit ve hidrojen peroksite bırakmıştır.

Boyut ajanları (alum/reçine ölçüsü, alkil keten dimerler, alkenil susinik anhidrit); kuru mukavemet ajanları (katyonik nişasta, tutkal, poliakrilamidler); ıslak mukavemet ajanları (üre formaldehit, melamin formaldehit ve poliamin reçineleri); renklendirici ajanlar (asit, bazik ve direk boyalar, renkli pigmentler) kaplama ajanları (titanyum dioksit; sodyum bikarbonat) bahsedilmesi gereken fonksiyonel katkıların bazılarıdır[7].

Mekanik ve kimyasal (pişirme) olmak üzere başlıca iki yöntem kağıt hamuru üretiminde kullanılmaktadır. Mekanik yöntem ile üretilen kağıt hamurundan daha düşük kalitede (gazete kağıdı gibi) kağıt üretilmektedir. Odun parçaları (lif) ve sudan oluşan karışıma kağıt hamuru denilmektedir. Bu karışım birçok kez elekten geçirilerek, büyük parçaların küçültülmesi için yeniden işleme sokulur. Ardından, hamurdaki fazla su, değiştirici veya yalın makine ile hamurdan alınır.

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

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

bir son görünüş verilmesine de yarar. Örneğin; kağıt hamurunu beyazlatmak amacıyla çoğunlukla kil, titan dioksit ve tebeşir gibi beyaz maddeler kullanılmaktadır. Kağıdın suya karşı direncinin arttırılması, su tabanlı mürekkeplerin etkisiyle kağıdın yırtılmasını engellemek amacıyla kağıt hamuruna reçineler katılır. Bu şekilde su tabanlı mürekkeplerle yazı yazılabilir. Baskı mürekkepleri, petrol ya da alkol tabanlı olduğundan basım için kullanılan kağıtların reçinelenmesine gerek yoktur. Bununla birlikte üretilen kağıtların büyük kısmında reçinelenme yapılmaktadır. Kağıtlarda renklendirme amacıyla çeşitli renk pigmentleri ve boya maddeleri eklenmektedir. Dolgu maddeleri, dövme yerine makinanın giriş bölümünde de hamura karıştırılabilir[8].

2.3.1.2. Mürekkebin Kağıda Geçişini Etkileyen Parametreler

Kalınlık; bir tek kağıt parçasının alt ve üst yüzeyi arasındaki mesafenin mikron cinsinden ifadesidir. Kağıdın kalınlığının homojen olması gerekmektedir. Çünkü kalınlık değerleri arasında oluşabilecek farklılıklar mürekkep alımının farklı olmasına dolayısıyla da ton farklılıklarının oluşmasına sebep olmaktadır. Kalınlık değeri uygulanacak mürekkebin basıncının ayarlanması açısından da önemlidir.

Nem; kağıdın bünyesinde bulundurduğu su miktarıdır. Kağıt neminin yüksekliği veya düşüklüğü kağıt kalitesinde olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Nem azaldıkça kağıt kırılabilir bir hal alırken, fazlalığında ise mürekkebin kurummasını geciktirdiğinden dolayı yazı kalitesi olumsuz olarak etkilenmektedir. Kağıt için yazı yazılmadan önceki nem kadar saklama koşullarındaki nem değeri de çok önemlidir. Kağıt hidrofil (suyu seven) yapıda olduğundan nemi kendisinininkinden yüksek bir ortama girdiğinde nem almaya, tersi durumda ise nemini vermeye eğilimlidir. Bu nedenle çevre nemi kağıt nemiyle dengede olmalıdır. Eğer bu denge yoksa kağıtla çevre arasında nem alışverişi olmaktadır. Bu da kağıtta düz duruşu etkilemekte, kağıda yazım esnasında titreşim ve kıvrılma sorunlarına yol açabilmektedir. Saklama koşullarında en ideal nem oranı % 55'dir.

Cobb değeri; kağıt yüzeyinin suya karşı gösterdiği direncin veya suyu kabulünün bir ölçüsüdür. Bu değer, belirli bir süre içerisinde 1 m² kağıt yüzeyi tarafından emilen su miktarının g/m² cinsinden ifadesidir. Emilim süresi dünya standartlarında ofset, fotokopi ve kuşe kağıtlarda 60 saniyedir. Cobb değerinin mutlaka

optimum bir aralıkta tutulması gerekmektedir. Cobb değerinin düşük veya yüksek olması mürekkebin kağıda teması sırasında yazı kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

Dayanıklılık; kağıdın kopmadan önce dayandığı birim genişlik başına düşen en büyük kopma direncidir. Yazı öncesi dayanıklılık kadar yazı sonrası dayanıklılık değeri de önemlidir. Yazı yazıldıktan sonra dayanıklılık değerinde artış olması gerekir. Bu artış gözlenmiyorsa kağıt – mürekkep dengesizliği var demektir. Dayanıklılık değerindeki bu artış %100 seviyelerine çıkabilmektedir.

Porozite; birim zamanda ve birim basınç farkı altında birim alandan geçen ortalama hava akış miktarıdır. Hava geçirgenliği ml/dk olarak ifade edilmektedir. Porozite değeri sayısal olarak arttıkça kağıdın hava geçirgenliğinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Porozite değeri de kağıdın cinsine ve kullanım alanına göre optimum düzeyde olmalıdır. Yazı kağıtlarında porozite değerinin yüksek olması mürekkebin kağıda nüfuz etmesi sırasında problem oluşturduğundan yazı kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

pH değeri; Seçilecek mürekkep ile yazılacak kağıt yüzeyinin pH değerlerinin uyumlu olması gerekmektedir. Yazı sırasında ise; mürekkebin kağıdın yapısını bozarak çürütmemesi, ton farkı görülmemesi ve kuruma sorunlarının yaşanmaması için pH değerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Yüzey düzgünlüğü(perdah); Yüzey düzgünlüğü iyileştikçe yeterli örtücülük için gerekli mürekkep ihtiyacı azalmakta, yazı kalitesi ve yazı parlaklığı ise artmaktadır[9].

2.3.2. Yazı Yazma Araçları

Kalemin tarihi yazının tarihinden eskidir. Eski insanlar duygu ve düşüncelerini toprağa veya kuma parmakları ile çeşitli şekiller, objeler çizerek anlatmışlardır. Daha sonra Sümerler düzgün tabletlerin üzerine çivi veya sivri objelerle şekiller çizmeye başlamıştır. Parmak ve çividen sonrası; kamış fırçalar, şimşir veya metal levhalar, fildişi kalemler, kuş tüyleri, mürekkepli kalem, kurşun kalem, tükenmez kalem, daktilo ve klavye olarak günümüze kadar gelmektedir.

Mürekkepli kalemin icadı milattan öncesine dayanmaktadır. İlk mürekkep is, gaz yağı, misk ve eşek derisinden elde edilmiş bir tür yapışkan maddeyle oluşturulmuştur. Bu madde bambu ya da kamışların içine doldurularak yazı yazılmaktaydı. Mürekkepli

kalem 1000 yılı aşkın süre kullanımdan düşmedi. Endüstri devrimi ile birlikte dolma kalemin icat edilmesi, kalem kullanımına yeni bir soluk getirdi. Günümüzde de kullanılmaya devam eden dolma kalemin mekanizmasında kalemin ucunda bir hava deliği ve üç küçük kanal yer alır; Böylece mürekkep etrafa damlamaz ve kalemin ucuna daha kolay gelir. 1935 yılında Lazslo Josef Biro adlı gazeteci matbaada kullanılan mürekkebin gazetenin üzerinde hemen kurduğunu fark edince bu mürekkebi dolma kalemde de denedi, fakat diğerlerinden daha yoğun olan bu mürekkep kalemin içinde akmadı. Gazeteci kalemin içindeki düzeneği değiştirip bilyeli düzenek kullandı. Bu bilye sayesinde her turda alınan az miktardaki mürekkep düzgün bir biçimde kağıda geçiyordu. Daha sonra bu ürünün patenti alınarak seri üretime geçildi. Günümüzde “pilot kalem” olarak bilinen kalemin düzeneğininide bu bilye oluşturmaktadır[10].

2.3.3. Modern Yazı Yazma Araçları

Şüpheli dökümalardaki kalem incelemelerinde kalemleri ikiye ayırmak mümkündür:

1-Tükenmez Kalem: Yağ bazlı boyar maddeler ve pigmentler içerir.

2-Tükenmez kalem olmayan kalemler: Su bazlı boyar madde ve pigment içerirler. Dolma Kalem, roller kalem, markerlar, jel kalemler.

Modern yazı araçlarından tükenmez kalemler 1945 yılında, keçeli kalemler 1963 yılında, marker kalemler 1970 yılında ve jel kalemler 1984 yılında piyasaya sürülmüşlerdir [11].

2.3.3.1. Tükenmez Kalem

Tükenmez kalem; içindeki borucuktaki özel ve koyu kıvamdaki mürekkebi, ucunda bulunan bilye sayesinde yüzeye aktaran modern bir yazı yazma aracıdır. Kullanılabilirliği ve bulunabilirliği ile günlük yaşamda yaygın bir kullanıma sahiptir. En yaygın mürekkep renkleri mavi, siyah ve kırmızı olup, diğer renklerde yazan tükenmez kalemler de üretilmektedir.

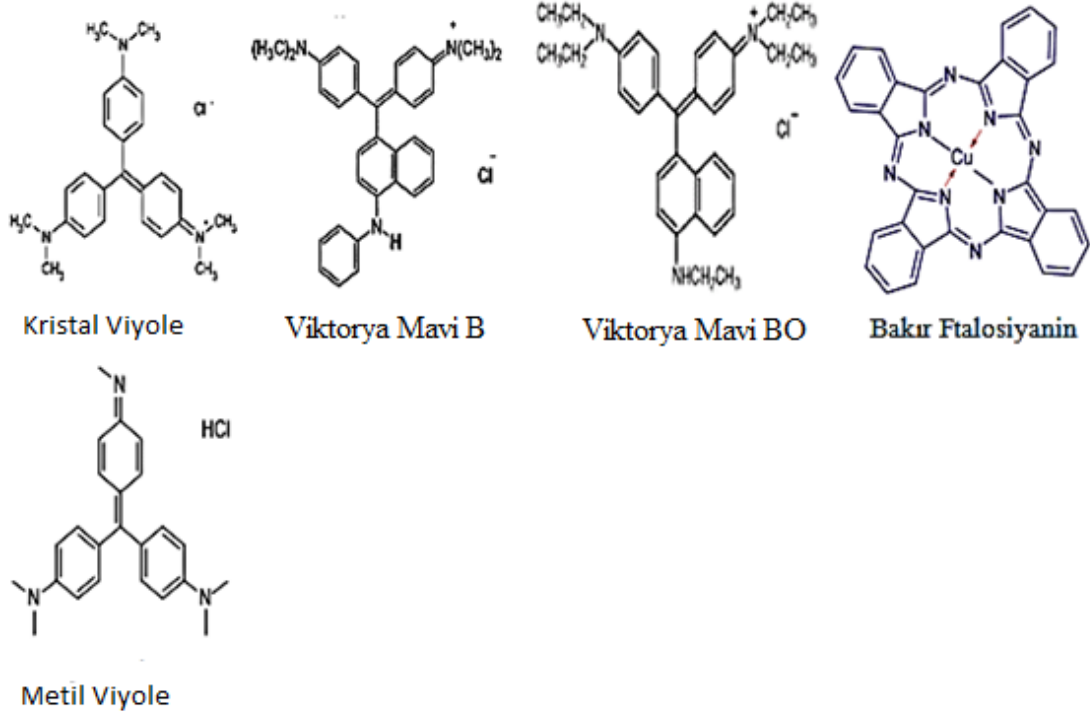
Tükenmez kaleme "tükenmez" denmesinin nedeni, onunla yaklaşık iki-üç kilometre uzunluğunda bir çizgi çizilebilmesidir. Tipik bir tükenmez kalemin içindeki ince plastik tüpün boyutları 2 mm (iç), 3 mm (dış) ve 120 mm.dir (uzunluk)[10].

2.3.3.1.2.1. Boyar Maddeler

Mürekkebe rengini boyar madde vermektedir. Bu maddeler inorganik veya organik yapıya sahip olabilir. İnorganik boyalardan oluşan mürekkebin rengi, kararlı kristallerdeki atomik geçişler sebebiyle oluştuğundan ışığa karşı kararlıyken organik boyalar ışığa karşı kararlı değildir.

Boylar renkli, iyonik, aromatik ve organik bileşiklerdir. Bu özellikleriyle boyların yapıları, UV dalga boyu sınırlarındaki ışınları (yaklaşık 200 nm) absorbe eden benzen molekülüne benzemektedir. Boyaların rengi, boya moleküllerin yapısında var olan kromoforun enerji seviyelerini değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Bu değişim sonucu görünür bölgede (400-800 nm) oluşan absorpsiyonu gözümüz renk olarak algılamaktadır. Boyanın rengi bazen de oksokromların molekülü iyonize hale getirip absorbansını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Boyalar ağırlıklı olarak katyonik (veya bazik) boyalardır. Yük taşıyan atom genellikle azottur. Yük sabit ya da değişken olabilir.

Tükenmez kalem mürekkebi renklendiricileri ucuz, sağlam ve kalıcı renge sahip olmalıdır. İnorganik boyalar az bulunmaları nedeniyle maliyeti yükselttiğinden çok fazla tercih edilmezken maliyeti düşük organik boyalar daha çok tercih edilirler. Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyar maddeler; Kristal Viyole (heksametil metil viyole), Metil viyole (pentametil metil viyole), Bazik Mavi 26 (viktorya mavi B), Bazik Mavi 7 (Viktorya mavi BO), ve bakır ftalosiyanın türevleridir [1,9,11].



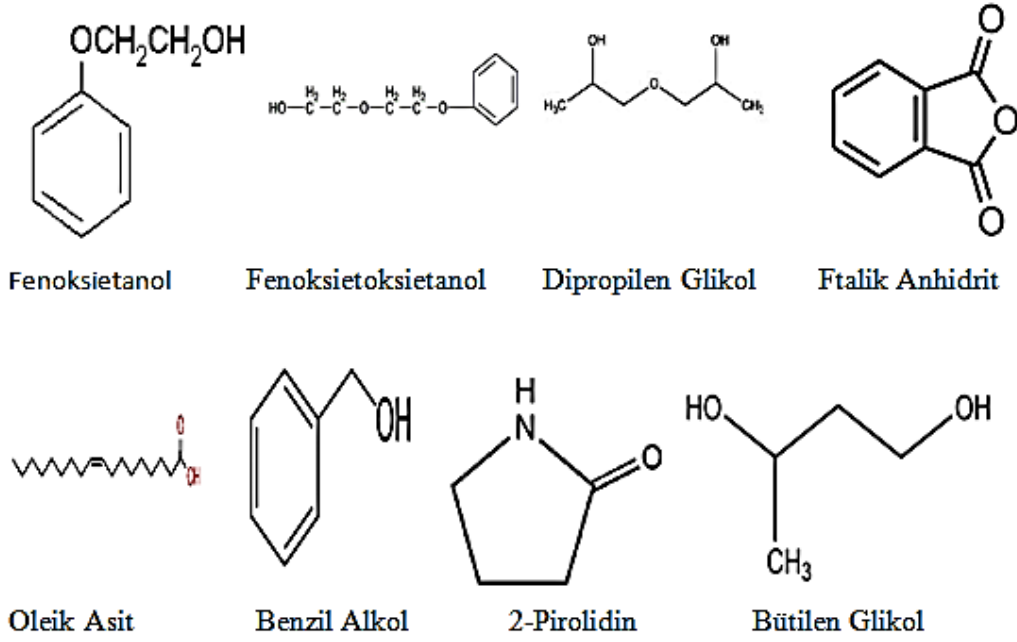
Şekil 2.4: Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan boyalar[1]

2.3.3.1.2.2. Çözücüler

Çözücülerin mürekkebe katılmasının nedenleri:renklendiricinin seyreltilmesi ve renklendiricinin kağıda tatbikinin seyreltilmesidir.

Tükenmez kalem mürekkebinde ilk olarak yağ bazlı çözücüler kullanıldı. Daha sonra yağ bazlı çözücüler yerini glikol bazlı çözücülere bıraktı. Glikol bazlı çözücüler, genellikle alkoller ve etilen glikole çeşitli alkil grupların bağlanmasıyla oluşan eterlerdir[11].

Glikol çözücünün tükenmez kalem mürekkeplerinde sıklıkla kullanılması sudan daha yoğun ve mürekkebin gereksinimlerine uygun olmasındandır. Glikol çözücüler, mürekkebin kalemin kartuşunda sıvı olarak kalmasını sağlamaktadır. Kağıda uygulandıktan sonra ise bu çözücüler mürekkebin hızlı bir şekilde kurummasına olanak vermektedir. Başlangıçta bu mürekkeplerde kullanılan çözücüler olein, castoroil(hint yağı) ve mineral yağıdır. Günümüzde yaygın olarak Fenoksietanol, Fenoksietoksi etanol, dipropilen glikol, ftalik anhidrid, oleik asit, benzil alkol, 2-prolidon, butilen glikol vb. çözücüler kullanılmaktadır[1].



Şekil 2.5: Tükenmez Kalem Mürekkeplerinde en sık kullanılan Çözücüler[1]

2.3.3.1.2.3. Reçineler

Reçineler monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen ve diğer moleküllere göre daha fazla molekül ağırlığına sahip maddelerdir. Bunlar tükenmez kalem mürekkebinin viskozitesini ayarlamak, film dayanırlığını ve mürekkebin bilyeden kağıda aktarılırkenki yağlama kalitesini arttırmak, mürekkebin kağıt üzerindeki kuruma aşamasında polimerleşerek mürekkep ile kağıt arasında bir bağ oluşturmak için mürekkebin yapısına katılırlar. Suda çözünmezler ancak mürekkep formülünde bulunan organik çözücülerde çözünürler. Reçineler yüksek molekül ağırlığına sahip doğal ve sentetik maddelerdir. Bunlar başlangıçta sıvıdır yavaş yavaş sertleşir. Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan reçine alkid reçine, poliester reçine, kolofon reçine, fenolik reçineler, klorur ve polivinill asetat, oleylamin, etoksilat, ftalik asit esteri, hidrojenlenmiş asetofenon ve kondense formaldehidir [1,11-13].

2.4. MÜREKKEPLERDEN YAZI YAŞI TAYİNİ

Tükenmez kalemler ile oluşturulmuş belgelerde belgenin ne zaman oluşturulduğunun tespiti oldukça zor bir süreçtir. Mürekkebi oluşturan kimyasalların zaman içindeki fiziko-kimyasal değişimlerinin ölçülebilir olması gerekir. Bu işlemlerin tamamı mürekkep yaş tayini olarak adlandırılır. Bu parametrelerin arasında tespit edilen

zamana bağlı değişimler yaşı tayini için duyulan gereksinimleri karşılamaktadır. Mürekkebin yapısındaki kimyasal değişimlerinin analizlerinin yorumlanması aşamasında kaynaklarda 3 farklı yaklaşıma raslanmaktadır. Bunlar:

- ✚ Statik Yaklaşım
- ✚ Mutlak Dinamik Yaklaşım
- ✚ Bağlı Dinamik Yaklaşım [14]

2.4.1. Statik Yaklaşım

Statik yaklaşım, mürekkebin içerisinde zamana bağlı olarak değişmeyen bileşenlerin (Nadir toprak elementleri vb) analizine dayanmaktadır. Buyüzden bu yaklaşıma statik yaklaşım denilmektedir. Her mürekkep üreticisinin kendi üretim reçetesi vardır. Yıllara göre mürekkebin yapısına kattıkları işaretleyiciler değişebilmektedir. Bu nedenle mürekkep üreticilerinin her yıl üretim reçetelerini adli laboratuvarlara bildirmesi gerekir. Böylelikle laboratuvarlarda yıllara ve üreticilere göre geniş bir veri tabanı oluşturulabilir. Bu veri tabanı sayesinde şüpheli yazıyı oluşturan mürekkebin bileşimi olası üretim tarihlerinin belirlenmesine olanak verir ve bu nedenle iddia edilen tarihte bu mürekkebin piyasada var olup olmadığı konusunda net bir fikir sahibi olunabilir[14].

Avrupa'da 1960 yılında Werner Hoffmann İsviçre Zürihteki Kanton Polis Laboratuvarında mürekkeplerin üretim tarihlerini tespit etmek için mürekkep referans koleksiyonunu kullandı. Amerikada ise 1968 yılında Brunelle Alkol, Tütün ve Ateşli Silahlar bürosunda ilk standard yazı mürekkebi referans koleksiyonunu oluşturdu. Bunu standard mürekkep kütüphanesi olarak tanıttı. Kütüphanede tükenmez kalem, dolma kalem ve sıvı mürekkeplerden oluşan 2000 farklı standard bulunuyordu. Bu kütüphane Amerika Gizli Servisi Adli Kriminal Laboratuvarındadır ve kullanılmaktadır. Bünyesinde dünyadan toplanmış 6000 farklı mürekkep standardı bulunmaktadır. Kütüphanenin kullanım amacı üretim tarihi bilinen mürekkeplerle sorgulanan belgedeki mürekkebi kıyaslayarak cevap vermektir. Ancak bu çalışmanın güncelliğinin korunabilmesi için mürekkep üreticileri ile laboratuvarın iş birliği içinde kalmalarının yanı sıra üreticilerin mürekkep bileşimlerindeki işaretleyicileri 5 yılda bir değiştirilmeleri gerekmektedir[15]. Veri tabanlarının sürekli güncellenememesi ve tüm

mürekkepleri kapsayamaması statik yaklaşım ile mürekkebin tarihinin belirlenmesinde en büyük dezavantajdır [1].

2.4.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım

Mutlak dinamik yaklaşım mürekkebin kağıt üzerindeki yaşlanma süreçlerini esas almaktadır. Mürekkep, kartuşta iken değil ancak kağıda uygulandıktan sonra yaşlanmaya başlamaktadır. Mürekkebin yaşlanması zaman haricinde birçok faktörden etkilenmektedir. Bunlar mürekkebin bileşimi, kağıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve saklama koşullarıdır [16]. Çoğu durumda bu bilgilere ulaşmak zordur. Bu da mürekkebin mutlak yaşının belirlenmesini güçleştirmektedir. Bu yüzden zaman yerine zaman aralıkları kullanılmaktadır[17].

2.4.3. Bağlı Dinamik Yaklaşım

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

2.5. TÜKENMEZ KALEM MÜREKKEBİNİN YAŞLANMA SÜREÇLERİ

Mürekkebin tükenmez kalemin kartuşunda değişime uğramadığı ya da çok yavaş bir değişim gösterdiği genel olarak kabul edilen bir görüştür. Mürekkebin kağıda uygulanmasından itibaren yaşlanma süreci başlamaktadır. Bu süreçte çözücüler kağıda nüfuz etmekte ve buharlaşma da eş zamanlı olarak başlamakta, boyalar solmakta, reçineler ise polimerleşmektedir. Yaşlanma süreci ışık ve sıcaklık faktörlerden etkilenmektedir. Mürekkebi oluşturan unsurlardan yaşlanmaya etkisi ayrıntılı incelenmiş olanlar; boyaların ışık etkisiyle solması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin sertleşip polimerleşmesidir[1,15,17].

2.5.1. Boyaların Solması

Boyaların solması sırasında görünür ya da ultraviyole ışığa maruziyet, fotokimyasal reaksiyonları tetiklemektedir. Organik bir molekülün bir fotonu absorblamasıyla ardarda bir dizi reaksiyon oluşmaktadır Bu reaksiyonlar, tepkimeye

giren bileşiklerin konsantrasyonu, reaksiyon ortamı, sıcaklık, ışığın şiddeti ve dalgaboyu gibi faktörlerden etkilenmektedir[1].

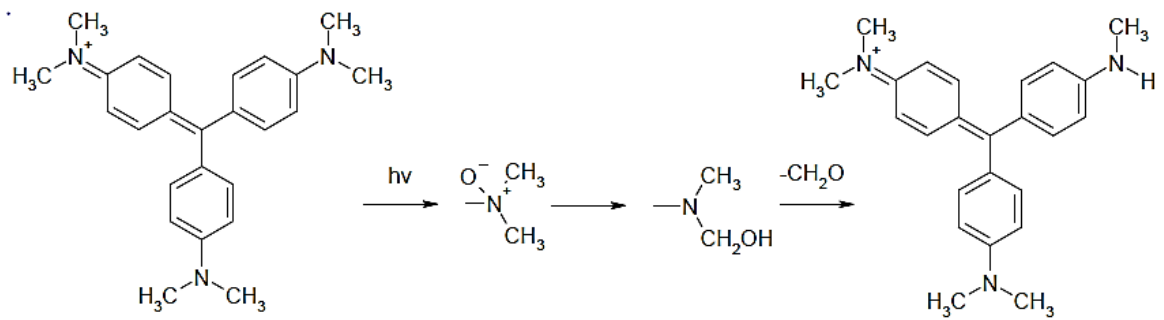
Mürekkebin içerisinde boyar madde olarak bulunan Kristal viyolenin de üyesi olduğu triarilmetan boyaları düşük maliyetleri ve güçlü renk özellikleri nedeniyle renklendirmede sıkça kullanılmaktadır. Ancak bu boyaların ışığa karşı dirençleri düşüktür. Işığa maruziyet ile beraber zaman içerisinde renklerinin koyuluğu azalmakta ve solmaktadır.

Boyaların solmasını kimyasal yapılarının yanı sıra çevresel faktörler de etkilemektedir. Oksijen, nem, sıcaklık, ışığın dalgaboyu ve boyaların konsantrasyonu, ışığa bağlı solmanın hızını ve hangi yolları takip edeceğini etkilemektedir[1].

Işığa bağlı solmayı etkileyen faktörler arasında kağıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey özellikleri, gözenek yapısı ve kağıdın içerisinde kalan çözücüler örnek olarak verilebilir. Bu faktörler ışığa bağlı solma üzerinde önemli ölçüde etkindirler [1].

Boyaların bozunmasının fotokimyasal süreci çeşitli yollardan olmaktadır:

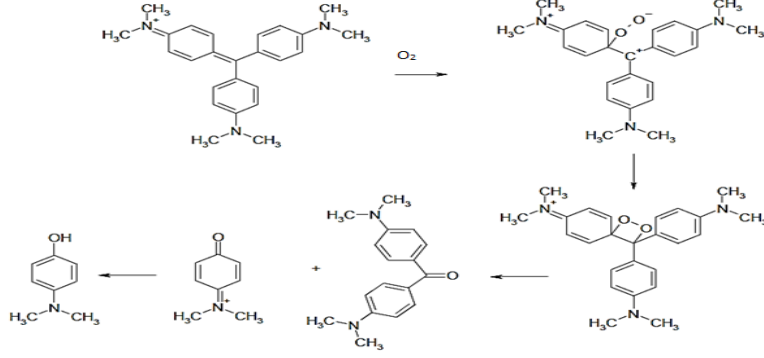
- Şekil 2.6’da gösterilen N- Demetilasyon olarak bilinen reaksiyonlar kolayca tayin edilmektedir. Bu reaksiyonlar ışığa maruziyete bağlı olarak boyanın metil gruplarının sırayla hidrojenlerle yer değiştirmesiyle oluşur. Bu yer değiştirmelerin her birinde molekül ağırlığı 14 g azalır.



Şekil 2.6: Kristal viyolenin N-Demetilasyon mekanizması

- İkinci reaksiyon türü oksijen aracılığıyla boyaların merkez C- Fenil bağlarının ayrıldığı reaksiyonlardır. Şekil 2.7’de gösterilen bu reaksiyonların sonucunda

fenoller ve benzofenonlar oluşur. Triaril metan boyalarının kağıt üzerinde ışığa maruziyetleri sonucu tekli oksijen oluşturdukları kanıtlanmıştır. Sudaki tekli oksijenlerden oluşan OH radikallerinin de bağların ayrılmasını sağladığı görülmüştür [18].



Şekil 2.7: Kristal viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması

- Üçüncü tip reaksiyonlar ise uyarılmış boya katyonunun elektron eklenmesi ya da fotokimyasal hidrojenasyonu sonucunda renksiz löko boya formuna dönüştürüldüğü reaksiyonlardır.

Her üç bozunma reaksiyonu aynı anda ve aynı koşullarda gerçekleşebileceği gibi ışığın yokluğunda da bozunmayı tespit eden çalışmalarda yapılmıştır. Bu farklılık saklama koşullarındaki farklılıklar, değişik zamanlarda yapılan analizler ve kullanılan metotların farklılığıyla açıklanmaktadır. Birçok faktörden etkilenmesine rağmen metil viyole ailesine ait boyaların yaşlanma süreçlerini incelemek, boyanın kağıt üzerinde solma mekanizmasını anlamak açısından gereklidir [1,9].

2.5.2. Çözücülerin Buharlaşması

Şekil 2.8’de gösterilen mürekkebin kuruması; eş zamanlı olarak çözücülerin ortam koşullarında buharlaşmasını, yüzeye tutunmasını ve kağıdın içerisinde yayılmasını içeren kompleks bir olaydır. mürekkep kâğıda uygulandığında çözücüsünün bir kısmı hızlıca buharlaşıp uçarken bir kısmı kağıda dik ve yatay olarak diffüzenir. Dik diffüzlenen çözücünün selulaza tutunamayan bir kısmında kâğıdın arka tarafından buharlaşıp uçar [17].



Şekil 2.8: Kağıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci

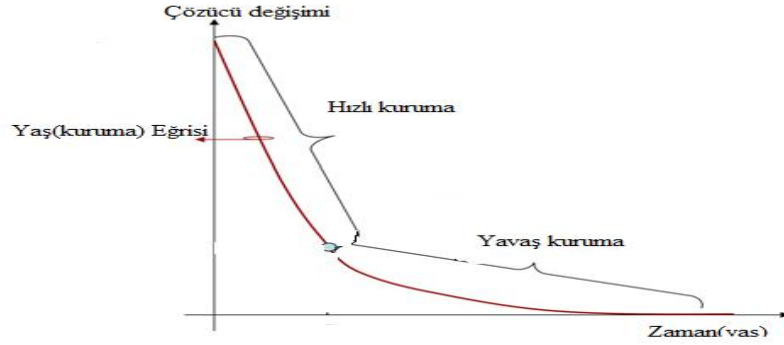
Bu olay esnasında sıcaklık, nem, kağıt – çözücü sisteminin yayılma ve tutunma özellikleri süreci etkilemektedir. İlk yapılan adli çalışmalarda sıcaklık, nem, komşu materyaller gibi saklama koşullarının; gözenek büyüklüğü, pH, kaplama gibi kağıt özelliklerinin; çözücüler, boyalar, reçineler ve katkıları gibi mürekkep bileşimini oluşturan maddelerin yaşlanma üzerine etkisi olmadığı düşünülmüştür. Ancak kuruma olayının temel prensipleri düşünüldüğünde bu faktörlerin ihmal edilmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Kuruma sürecini değerlendirirken birçok değişkenin de hesaba katılmasının önemine daha sonra yapılan çalışmalarda değinilmiştir [17,19-20]. Prensip olarak kuruma süreci; gözenekli bir katı maddeden sıvının buharlaşması için gerekli ısının ortamın havasından sağlandığı, aynı anda gerçekleşen bir ısı ve kütle transferidir. Prof. Dr. Atakan Avcı ve arkadaşları 1990 lar sonunda geliştirdiği uçucu çözücülerin uçucu olmayan çözücülerden buharlaşmasının zamana göre değişimini açıklayan aşağıdaki eşitliğe uyduklarını buldu[2].

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

Bu eşitlikte (Y) çözücünün zamanla azalma miktarı (yaşlanma), (M₀) bir sabit (değişmez), (M_f) Hızlı buharlaşan kısmın kütlesi (M_s) Yavaş buharlaşan kısmın kütlesi (t) ile ilgili zamanlardır. [2,3]

Cantu 2012 yılında yayınladığı makalede bu eşitliği temel alarak Avcının oluşturduğu modeldeki uçucu olmayan çözücünün yerine kağıdın selülozu ve uçucu çözücünün yerine mürekkebin çözücüsü olan fenoksietanolün konması durumunda pratikte alınan mürekkep yaşlanma eğrisinin modeldeki matematiksel eşitliğe uygun olduğunu göstermiştir. Kağıda diffüzlenerak selülozda çözünen fenoksi etanolün kaynama noktası ve selülozdaki çözünürlüğü yüksek olduğu için uygun saklama

koşullarında yukarıdaki eşitliğe uyarak kağıttan tam olarak buharlaşıp uçması 1 ile 2 yıl arasında değişmektedir[3,12]



Şekil 2.9: Yaşlanma Eğrisi

Elde edilen eşitliğe uygun eğri(Şekil2.9), uygulamada kağıt veya selülozdan çözücülerin kuruma sürecini iki ayrı evreye ayırmaktadır. Hızlı kuruma olarak adlandırılan ilk evrede çözücünün yüzeydeki miktarı fazla olduğundan buharlaşma hızlıdır. Yavaş kuruma olarak adlandırılan ikinci evrede çözücünün yüzeydeki miktarı azaldığından ve selüloz matriksi tarafından karşılanması (yüzeye doğru çıkışı veya geri diffüzyonu) gerektiğinden Kağıt yüzeyindeki buharlaşma hızı yavaştır[3].

2.5.3. Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi

Mürekkebin yapısında bulunan reçinelerin sertleşmesi, mürekkebin kağıda uygulanmasından hemen sonra başlamaktadır. Reçinelerin katlaşıp sertleşmesi moleküller arası uzaklıkların azalması, çapraz bağların oluşması, polimerleşme gibi birçok oluşumu içinde barındıran karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Reçinelerin sertleşmesiyle beraber çözünürlükleri azalır. Bizim için en önemlisi reçinelerin sertleşmesi sırasında çözücülerini ve boyaları çapraz bağları arasında hapsedmesidir. Böylece kağıt üzerindeki mürekkebin yaşlanması ile mürekkep çekitlenebilirliği arasında ters bir orantı meydana gelir. Ancak bu sertleşme 8 ay ile 2 yıl arasında kararlı duruma gelmektedir.

Reçinelerin sertleşmesinden kaynaklanan mürekkep çekitlenebilirliğindeki değişimler, asitlerdeki çözünme oranları ölçülerek gözlenmiştir. Yapılan ilk deneylerde yazı üzerindeki bir noktaya zayıf oksalik asit damlatılarak mürekkebin çözülmesi ölçülmüştür. Ardından gelen birçok araştırmacı da ince tabaka kromatografisini

kullanarak mürekkeplerin zayıf ya da kuvvetli asitler içerisinde çözünmesini ölçülmüştür. Bu çözme işlemleri tek basamaklı olabildiği gibi basamaklar halinde de yürütülebilmektedir[1,11].

2.6. MÜREKKEP YAPI VE YAŞ TAYİNİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Adli bilim uzmanları sahteciliği aydınlatmak için kağıt ve mürekkebi gelişmiş metotlarla incelemektedirler. Bu inceleme metotlarını Brunelle ikiye ayırmıştır. Geleneksel metot olarak nitelendirdiği metotların başında optik incelemeler (değişik dalga boylarında ışıklar, Infrared spektroskopisi vb.) gelmektedir. Optik incelemeler belgeye zarar vermeden inceleme yapmaya elverişli metotlardır. Bu metotlarla sadece farklı formülasyona sahip mürekkepler ayırt edilirken aynı bileşenleri içeren üretim reçeteleri farklı mürekkepler ayırt edilememektedir. Bu yüzden belgeye minimum zarar veren kromatografik metotlar geliştirildi. Fakat bu metotların geliştirilmesi 1950'lere kadar çok yavaş olmuştur. Bunun en önemli nedenleri; belge inceleme uzmanlarının belgenin orjinalliğini bozacak testleri yapmak istememeleri, istisnalar hariç bu alandaki uzmanların mürekkep ve kağıt ile ilgili yeterli bilimsel bilgiye sahip olmamasıdır. 1950 yılına kadar yapılan çalışmalara bakılırsa mürekkep yaş tayini ile ilgili ilk çalışma Mitchell tarafından 1904 yılında dolma kalem mürekkebi ile yapılmış olup, "Inks and Their Composition And Manufacture" adıyla yayınlanmıştır[19]. 1920 yılında ise yine Mitchell "Examination of the Age of ink in Writing" başlığı The Analyst dergisinde yaşla ilgili başka bir çalışmasını yayınlamıştır[20]. 1930 yılında Mitchell, Witte, Hess ve arkadaşları dolma kalem mürekkebinin yapısındaki klorür ve sülfat iyonlarının göçünü baz alarak bağıl yaş analizi hesapladılar. 1937 yılında Mitchell daha önce yayınladığı çalışmayı geliştirdi. Aynı kimyasal testleri kullandı. Tarihi bilinen standartla sorgulanan mürekkebin mavi renginin kaybolmasını kıyasladı. Yaptığı çalışma sonucunda demir gallotanatlı taze mürekkebe oksalik asit uyguladığında mavi rengin yayıldığını ancak 3-4 yıllık belgelerde ise bu yayılmanın daha az ve yavaş olduğunu tespit etti. Yaptığı bu çalışmayla kağıt üzerindeki dolma kalem mürekkebinin inceleyen ilk araştırmacı olmuştur[14-15].

1950'lerde belge inceleme uzmanları belge üzerindeki mürekkepleri incelenmeye başladılar. Linton Godawn 1950 yılında American Society of Questioned Document Examined toplantısında sıvı mürekkeplerin incelenmesi için disk yada İTK

nin kullanılabileceğini ilk defa dile getiren araştırmacılar oldular. 1952’de Somerford ve Souder sıvı mürekkeplerin kıyaslanması için kağıt kromatografisi ile çalışarak mürekkep incelemesinde mikro miktarın yeterli olduğunu gösterirken, belgeye verilen zararda minimumdu.1952 de tükenmez kalem piyasada yaygınlaşmasıyla beraber araştırmalar hız kazandı. Kikuchi 1959,1960 ve 1963 yıllarında yaptığı çalışmalarda Mitchellin tekniğini temel aldı. Yaptığı araştırmada kullandığı teknik mavi ve siyah mürekkebin kağıda uygulanmasından sonra HCL damlatarak çözücülerin kağıt üzerindeki dağılma sürelerini ölçmekti. Bu çalışma sonunda yeni mürekkeplerin eski mürekkeplere göre daha hızlı dağıldığını tespit etti[21,22,23]. Bu çalışmada kullanılan teknik günümüzde kullanılan çözücü ekstraksiyon tekniklerinin temelini oluşturdu. 1960’lı yılların başında Werner Hoffman Zürih Kanton Polis Laboratuvarında tükenmez kalemlerin imalat tarihini belirlemek için standart mürekkep referans koleksiyonunu kullandı. Sorgulanan mürekkebi bilinen mürekkeple karşılaştırırken Kağıt Kromatografisi, İnce tabaka kromatografisi ,spektrofotometri ve belgeye zarar vermeyen testleri kullandı[15].

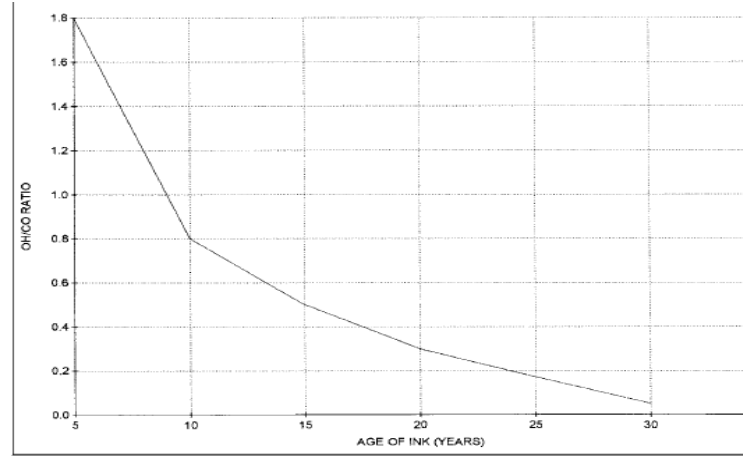
1961 yılında ise Crown ve arkadaşları tükenmez kalemlerdeki farklı boyar maddelerin ayırt eden kimyasal spot testi sundular. 1963 yılında Witte kağıt üzerindeki mürekkebin analizi için direkt belgeden numune alma teknikleri geliştirdi. Brunelle 1968 yılında Wittenin çalışmalarını temel alarak benzer bir örnekleme tekniği geliştirdi. Bu gelişmeler belgeye büyük zarar vermediği için önem taşımaktaydı. 1965 yılında Nakamura ve Shimoda tükenmez kalem mürekkeplerini TLC de analizlediler. Mobil faz olarak n butanol,etanol ve su (v/v: 50/10/15) kullandılar. Bu yöntemle metil viyole ailesini ayırmayı başardılar[15].

1966 yılında ise Tholl mürekkep analizlerinde TLCnin etkin bir ayırma yaptığını ve mikrogram miktarlarında bile ayırım sağlayabildiğini tespit etti[15].

1960 yılında da Werner Hofmann’ın yaptığı çalışmanın başarılı olması 1968 yılında Brunelle’nin ABD’de Alkol,Tütün ve Ateşli silahlar Bürosunda mürekkep yapı ve yaş tayini ile ilgili çalışmalarının önünü açtı ve 1975 yılında Brunelle ve Cantu bu büroda mürekkep etiketleme programını geliştirdi. Programın amacı üreticinin üretim yılını tespit ederek şüpheli belgedeki yazıların zamanı hakkında fikir yürütebilmektir. Bu çalışma statik yaklaşımın temellerini oluşturdu[11]. 1982 yılında Stewart’ın yaptığı çalışma mürekkebin yapısındaki çözücülerle ilgiliydi. mürekkep kağıda giriş yaptıktan

sonra zamanla organik çözücülerinin azaldığını GC-FID kullanarak tespit etti. Mürekkep formülünü TLC ile belirledi. Mürekkep kütüphanesi ile karşılaştırdı[24].

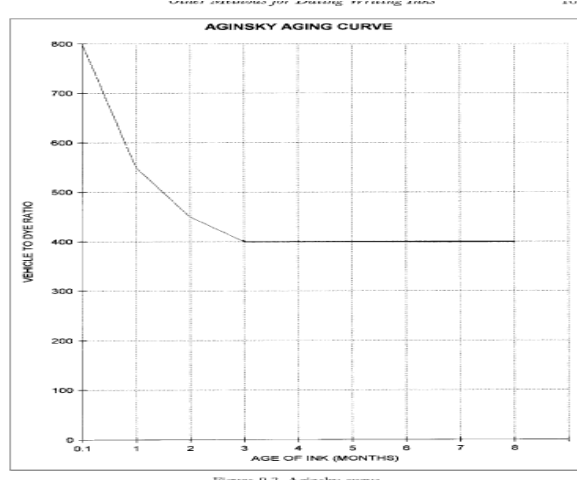
1985 yılında Humecki mürekkep çözücülerinin –OH, -CH ve –CO bandlarındaki değişimleri FTIR ile inceledi. OH/CO oranında zamanla azalma olduğunu tespit etti. 30 yıla kadar olan belgelerle çalıştı. Eğri Şekil 2.10 da verilmektedir[14].



Şekil 2.10:Humecki'nin yaş eğrisi

1988 yılında Cantu mürekkebin tarihlendirmesinde yapay yaşlandırma modelini ortaya koyarak bu yolla normal yaşlandırmadaki değişimlerinde öngörülebileceğini savundu. Örneğin mürekkebin 100 derecede 4 dakika ısıtılması normal koşullarda 20 derecede 3 ay kalmasına denk geldiğini tespit etti[25]. 1990 yılında Isaacs ve Clayton aynı kalem ile çeşitli aylarda çizdikleri numuneleri polar çözücülerle ekstrakte edip, diode array UV/görünür spektrometreyle analizleyip ekstraksiyon eğrileri çizdiler.2-3 gün aralıklarla toplam 4 aylık bir arşiv hazırlanarak HPLC cihazında analizlendi. Bu çalışmanın sonucunda; taze mürekkep numunelerinin eski mürekkep numunelerine kıyasla tamamiyle ekstrakte edilebilir olduğu tespit edilirken yaşlanma ile ilgili tatmin edici sonuç bulunamadı[11]. Aynı yıllarda Aginsky gaz kromatografî ve kütle spektrofotometri yöntemlerini bir arada kullanarak yaşa bağlı mürekkebin uçucu ve boya bileşenlerinin oranlamasını birer değişken olabileceğini ve bu değişkenin zaman bağımlı olabileceğini buldu. İkinci olarak ise mürekkebin kağıt üzerindeki yaşlanma sürecinde uçucu bileşenlerin çekitlenebilirliğini GC ile incelediğinde bununda zaman bağımlı olabileceğini gösterdi. 1993 yılında Aginsky reçineleri inceledi. Ayrıca mürekkepte bulunan reçine, diğer uçucu olmayan renksiz bileşenlerdeki değişimlerin ince-tabaka

kromatografisi ile tespitini kapsayan bir metotla analizledi. Bu değişiklikler ince-tabaka kromatogram sonuçlarının UV ışık altında gözlenmesi ve densitometre tarayıcı ile değerlendirilmesini kapsamaktadır. Aginskynin çizdirdiği eğri Şekil 2.11 de verilmektedir[27].



Şekil 2.11:Aginskynin yaş eğrisi

1995 yılında Brunelle aynı mürekkepten alınan iki örnekten biri oda koşullarında diğerisi ise ısıtılarak yapay yaşlandırdı. İnce tabakada analizledi. Elde edilen verileri karşılaştırdı[26]. 2000 yılında ise Brazeau ve Gaudreau katı faz mikroekstraksiyonu kullanarak kağıt üzerinden doğrudan ve zararsız olarak tükenmez kalem mürekkebinin uçucu miktar tayinini GC de gerçekleştirdiler. 2002’de ise mürekkebin yaklaşık yaşını tespit için uçucu kaybı oran metodunu ortaya koydular[28].

2004 yılında Lociciro ve ark. mürekkebi kağıt üzerinden solvent yardımıyla çekitleyerek GC’de analizledi. Uçucu bileşenlerin mürekkebin içerisindeki başka stabil bir bileşenin miktarıyla kıyaslanmasının yaş tayini bakımından anlamsız olduğu sonucuna vardı[29].

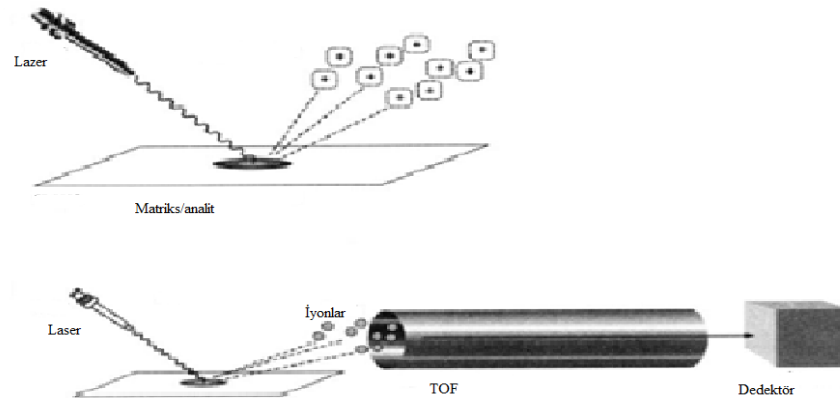
2005 ve 2006 yıllarında Kirsch ve ark. reçinelerin miktarını ve türünü MALDI ve ESI-MS sistemleri ile inceledi. Bu geliştirilen metot ile mürekkep partilerinin ve üretim tarihlerinin tespitinin mümkün olduğunu ayrıca mürekkep yaşlanma ürünlerinde tespit edildiğini belirttiler[11].

2.7. MÜREKKEP YAPI VE YAŞ TAYİNİNDE KULLANILAN SİSTEMLER

Mürekkep yapı ve yaş tayininde kullanılan sistemler incelendiğinde GC-MS, TD-GC/MS, MALDI-TOF/MS, HPTLC, FTIR ve HPLC sistemlerinin kimyasal analizlerde yaygın olarak kullanıldıkları görülmektedir. Mürekkebin yaşlanma sürecinde uğradığı değişimler bu sistemler yardımıyla ölçülür. GC-MS ve TD-GC/MS sistemleri mürekkebin uçucu bileşenleri incelenerek yapılan mürekkep yaş tayini analizlerinde kullanılmaktadır. HPTLC sisteminin sınırlı ayırım ve ölçüm gücü nedeniyle bu sistemin yerini HPLC sistemi almıştır. HPLC sistemi mürekkebin yapısında bulunan boyaların ayrılmasında ve nitel ölçümlerinin yapılmasında kullanılan etkin bir yöntemdir. MALDI-TOF-MS sistemi de son yıllarda mürekkep boyalarının analiziyle mürekkep yaşlanmasının incelendiği çalışmalarda kullanılmaktadır[9].

2.7.1. Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon - Uçuş Zamanı - Kütle Spektrometrisi (MALDI-TOF-MS)

MALDI kütle spektrometresinde kullanılan bir iyonizasyon tekniğidir. Burada hedef molekülün iyonlaşması, kolay iyonlaşabilen(iyonlaşma gerilimi düşük) bir matriksin yüksek enerjili bir UV laser ile ışınlanması yardımıyla olur. Bu yöntemle başlangıçta iyonlaşan matriks molekülleri yüklerini hedef moleküllere aktararak iyonlaşmasını sağlar. İyonlaşan moleküller hızlandırıcı iyon mercekları yardımıyla TOF analizörüne gönderilerek kütle/yük oranlarının etkisiyle oluşan hız farklarına göre ayrılır. Kullanılan lazer kaynaklarının kesikli atış yapması sayesinde bir iyon grubu ile arkadan gelen diğer iyon grubunun karışması önlenir. Detektöre çarpan iyonlar sayılır[30].



Şekil 2.12: MALDI TOF MS [31]

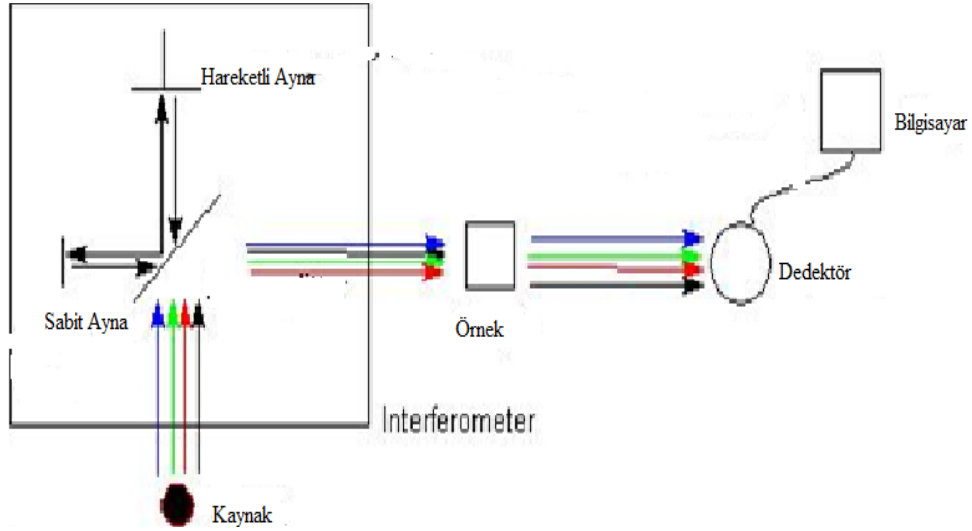
2.7.2. Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC)

İnce Tabaka Kromatografisi karışımları ayırmak için kullanılan bir tekniktir. Sabit faz cam, alüminyum ya da plastik tabakaya ince bir katman şeklinde kaplanmış silika jel, alüminyum oksit veya selülozdur. Örnekler plakaya uygulandıktan sonra mobil faz olarak kullanılan çözücü ya da çözücü sistemi kapiler etkiyle plakaya yayılmaktadır. Örnek bileşenlerinin plakada farklı oranlarda yürümeleriyle ayırım gerçekleşmektedir. Bu oran (R_F değeri), bir örnek bileşenin yürüdüğü mesafenin çözücünün yürüdüğü mesafeye bölünmesiyle hesaplanmaktadır. Yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi, ince tabaka kromatografisinin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem klasik ince tabaka kromatografisindeki basamakları otomatikleştirmekte, ayırımı arttırmakta ve daha doğru sayısal ölçümler vermektedir. Otomatikleşme, plakaya uygulanan damlacıkların boyutları ve yerleriyle alakalı farklılıkları ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca iki farklı çözücünün ardarda uygulanabilmesiyle daha güçlü bir ayırım gerçekleştirilebilmektedir.

HPTLC cihazı; uygulama, yürütme ve tarama olmak üzere 3 üniteden oluşmaktadır. Bilgisayar ile hem kromatogramlar hem de UV spektrumları kaydedilmektedir. Bileşenlerin tanımlanması cihazın kütüphanesindeki verilerle karşılaştırılarak yapılmaktadır[9,32].

2.7.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketlerini uyararak soğurulurlar. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde bu soğurulma, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. İnterferometre yardımıyla her dalga boyunu ayrı ayrı taramaksızın hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir[32-33].



Şekil 2.13:FTIR Spektrofotometresi[34]

Şekil2.13’den de anlaşılacağı üzere ışık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı’ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansyarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür[34].

2.7.4. Termal Desorber/ Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi (TD/GC-MS)

2.7.4.1. Termal Desorber

Bu teknik uçucu organik bileşikleri (VOC ler) gaz akışı altında konsantre hale getirip gaz kromatografisine (GC) enjekte etme esasına dayanır. Yüze absorplatılmış madde bir tüp içerisinde ısıtılarak analitlerin salınması sağlanır. Analitler soğuk trapte toplanır. Ardından toplanmış analitler trapin çok hızlı ısıtılmasıyla gaz haline geçerek GC ye enjekte edilir.

Kullanım alanları:

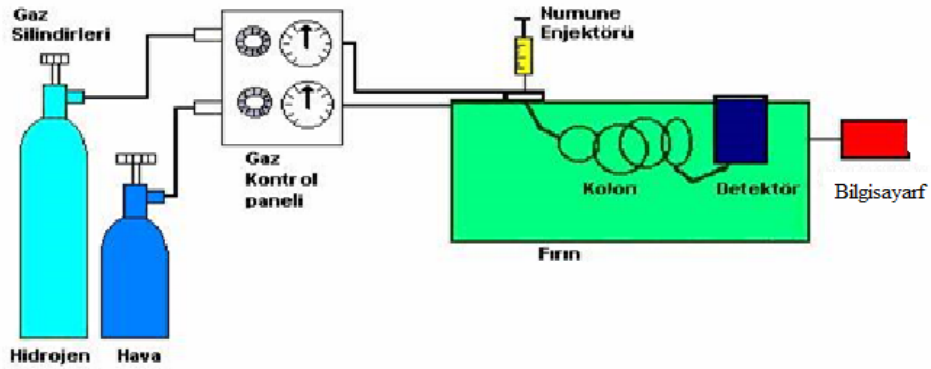
- Ortam havasının analizi
- İşyeri/mesleki analizler
- Ürün ve malzemelerden yayılan solvent kalıntıları
- Hastalık teşhisinde nefes analizi
- Yiyecek ve içecek için aroma profili belirlenmesi[35]

2.7.4.2. Gaz Kromatografisi:

Gaz kromatografisi uçucu veya uçucu hale getirilebilen organik maddelerin analizinde kullanılan bir tekniktir. Bugün üretilen sabit fazların, dayanabileceği maksimum sıcaklık yaklaşık 500°C olduğundan, kaynama dereceleri bu sıcaklığa kadar olan bileşikler analiz edilebilir. Öteki kromatografik yöntemlerin aksine gaz kromatografisinde analiz edilen maddeler ile hareketli faz arasında hiçbir etkileşme olmaz [36].

Gaz kromatografisinde ayrılacak karışım, kolon girişinde bulunan enjeksiyon kısmında, bir enjektör yardımıyla kolona verilir. Burası ısıtılmış durumdadır, karışım burada hemen buharlaşır ve taşıyıcı gaz yardımıyla kolona girer. Kolonda her bileşik, sabit fazdan taşıyıcı faza ve taşıyıcı fazdan sabit faza farklı hızlarda göç ederek, devamlı taşınırlar ve böylece birbirlerinden ayrılarak, farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Kolonun sonuna konan uygun bir dedektörle tespit edilerek miktarlarıyla orantılı olarak kaydedilirler[37].

Gaz Kromatografisi cihazı temel olarak numune enjeksiyon bölgesi, kolon fırını, ayırma kolonu, dedektör ve bilgisayar bölümlerinden oluşur[36].



Şekil 2.14 Bir gaz kromatografisi cihazının temel bölümleri

Gaz kromatografi sistemi Şekil 2.14’de görülen temel bölümlerden oluşur:

Taşıyıcı Gaz: Gaz Kromatografisinde, mobil faz olarak taşıyıcı gaz kullanılır. Taşıyıcı gazın görevi, maddeleri sürüklemektir. Uygun bir taşıyıcı gazda şu şartlar aranır:

- Ayrılacak bileşikle ve sabit fazla reaksiyona girmemeli
- Gaz difüzyonunu en düşük düzeyde tutabilmeli
- Saf, kolay bulunabilir ve ucuz olmalı
- Kullanılan dedektöre uygun olmalı

Mobil faz olarak helyum, azot ve argon gibi inert gazlar kullanılır. Kolon verimliliği, taşıyıcı gazın hızına bağlıdır. Kapiler gaz kromatografisinde, en çok tercih edilen taşıyıcı gaz olan helyumun başlıca avantajları yanıcı olmaması ve çok sayıda dedektörle çalışılabilmesidir[38].

Enjeksiyon Bölümü: Yüksek sıcaklıkta tutulan bu bölümde çözelti, sıvı ya da gaz halindeki örnek, bir enjektör kullanılarak, manüel olarak veya oto örnekleyici ile sisteme verilir. Örnek buradan taşıyıcı gaz akışı ile kolona geçer[36].

Kolon: Cam veya metal boru gibi sabit katı bir desteğin iç çeperine kaplanmış özel bir polimerden oluşan yapıya kolon adı verilir. Ayırma işleminin gerçekleştiği kolon, kromatografik sistemlerin en önemli kısmıdır. Bir ayırmanın başarılı olması büyük ölçüde uygun kolon seçimine bağlıdır. Gaz kromatografisinde dolgu ve kapiler kolon olmak üzere iki tip kolon kullanılmaktadır[336-381-33].

Dedektör: Gaz kromatografisinde farklı dedektörler kullanılabilir. Başlıca dedektörler şunlardır:

- Termal iletkenlik dedektörü (Thermal conductivity detector, TCD)
- Elektron yakalama dedektörü (Electron capture dedector, ECD)
- Alev iyonlaşma dedektörü (Flame ionization detector, FID)
- Kütle seçici detector (Mass selective detector, MSD)[37]

2.7.4.3. Kütle Seçici Dedektör(MSD)

Kütle spektrometresi gibi özel olarak üretilen sistemler, gaz kromatograf ile (ve HPLC sistemleri ile) birlikte dedektör olarak kullanılmaktadır.

Kütle dedektörü, gaz kromatografadan gelen örnekleri gaz halinde yüklü ve hareketli iyonlarına dönüştürerek, bunları kütle/yük oranlarına göre ayırır ve elde edilen spektrum maddenin teşhis ve tayinini sağlar. Burada yüklü bir parçacığın kütlesi m,

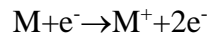
yükü de z'dir. Bir maddeden m/z oranları birbirinden farklı birçok parçacık meydana gelebilir. Cihaz, m/z değerleri aynı olan tanecik demetleri için birer pik çizer[36].

Oluşan iyonlar parçalanarak “parçalanma ürünlerini” oluştururlar. Parçalanma ürünleri kütle seçici analizörden geçerken m/z oranlarına göre ayrılır, çoğaltılırlar ve sayılırlar ve böylece ilgili maddeye ait kütle spektrumu oluşturulur[38].

Kütle Spektrumları, bağıl bolluk ve m/z değerleri arasında çizilen grafiklerdir. Kısmen basit bileşiklerin spektrumlarında bile, farklı yükseklikte çok sayıda pik görülür. Piklerin sayısı; bileşiğin yapısına, iyonlaşma potansiyeline ve kullanılan cihazın yapısına bağlıdır[36].

İyonlaştırma, kütle spektrometrisinin önemli aşamalarından biridir. Değişik iyonlaştırma şekilleri kullanılır. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi sistemlerinde en sık kullanılan iki yöntem elektron impakt iyonizasyonu ve kimyasal iyonizasyondur[36].

Çalışmamızda uyguladığımız iyonlaştırma tekniği elektron impakt iyonizasyonudur. Bu teknikte, moleküller, bir tungsten flamanın oluşturduğu yüksek enerjili (70eV) elektronlar tarafından bombardıman edilir. Çarpışma sonucunda molekülden bir elektron kopar. Bu şekilde oluşan iyon moleküler iyon (M⁺) adı verilir:



Moleküler iyon, devam eden elektron bombardımanı altında daha da parçalanarak, parçalanma iyonları adı verilen, daha düşük m/z oranına sahip iyonlara bölünür. EI modunda oluşan iyonların çok büyük bir kısmı pozitif yüklüdür. Bu parçalanma ürünlerinden elde edilen kütle spektrumu, belli şartlar altında analiz edilen, her madde için tipiktir, molekülün parmak izi olarak değerlendirilir. Negatif yüklü parçalanma ürünleri az sayıda ve küçük olduğundan molekül hakkında fazla bilgi sağlayamazlar. Elde edilen kütle spektrumu, ticari olarak hazırlanmış dijital kütle spektrumu kütüphaneleri ile karşılaştırılarak, parçalanma mekanizmalarının değerlendirilmesi yolu ile molekülün yapısı belirlenebilir. Elektron impakt iyonizasyon, uçucu ve ısıya dayanıklı, düşük molekül ağırlıklı maddelerin kütle analizlerinde en sık kullanılan yöntemdir[36,38].

Kütle spektrometrisi, kalitatif ve kantitatif analizler dışında yapı aydınlatılması, molekül ağırlığı tayini, izotop ve izotop oranları tayini vb. amacıyla kullanılmaktadır. Adli bilimler, sağlık bilimleri, çevre bilimleri bu yöntemin başlıca uygulama alanlarındandır[36].

2.7.5. Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi(HPLC)

HPLC (High Performance Liquid Chromatography) Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi kısaca HPLC olarak adlandırılır. Yüksek performans; yüksek çözünürlüğü (ayrımı) ifade eder. Mobil fazın yüksek basınçla ilerlemesi sağlandığı için de Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi olarak da adlandırılır.

HPLC analitik ayırma teknikleri amacı ile en yaygın kullanılan cihazdır. Yaygın kullanılmaya başlanması duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına uygundur. En önemlisi ise sanayinin birçok bilim dalının ve toplumun birinci derecede ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir. Bu tip bileşiklere örnek olarak amino asitler, proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar, ilaçlar ve pestisitler verilebilir. HPLC ünitesi: Degasser, pompa, autosampler, kolon ve dedektör olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır. Degasser; mobil fazlarda mevcut çözünmüş gazların giderilmesini sağlar[37].

Mobil Faz : Analiti taşıyan (Analiz ettiğimiz maddeler) hareketli fazdır, Mobil faz genellikle su ve sulu tampon çözeltiler, bunların metanol ve/veya asetonitril ile oluşturulan çözeltileri veya organik solventlerden oluşur. Mobil fazın bileşimi ve pH değeri ayırma direkt etkiler, kullanılan tekniğe, numune tipi ve kolona göre mobil faz seçilir[37].

Degazör : Mobil faz şişesinden taşınan hareketli fazdaki hava kabarcıklarının ve çözünmüş havanın giderilmesini sağlar, kullanılan mobil faz adedi ve pompa tiplerine göre uygun degazörler bulunmaktadır[39].

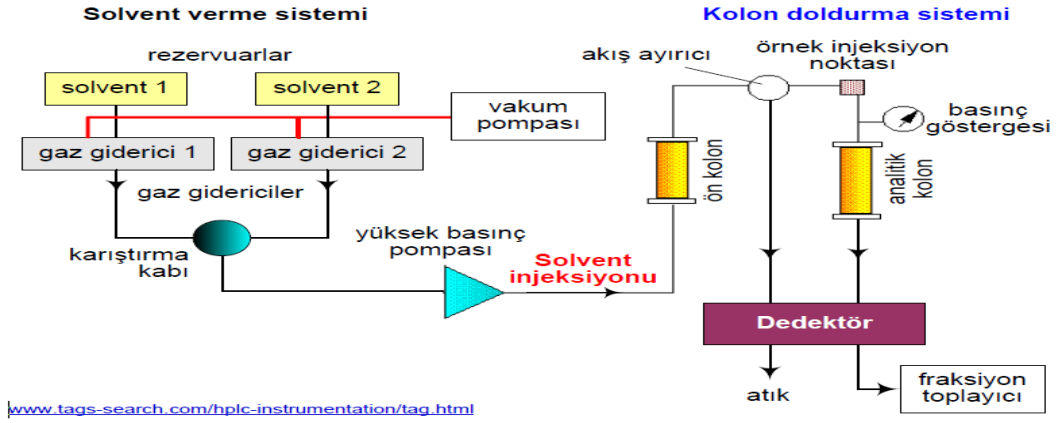
Pompa : Temel olarak pompa mobil fazın yüksek basınçla HPLC sistemi içinde hareket etmesini sağlar, degazörden mobil fazı çekip, örnekleme ve kolon ünitesine gönderir, bu işlemi akış hızını ve basınç değerini ayarlayarak gerçekleştirir. Akış hızı aralıklarına göre pompalar Analitik, Analitik-Preparatif ve Preparatif olarak

gruplandırılabilir. Analitik pompalar genellikle 0.1 – 5ml akış değerleri arasında kullanılır. Mobil faz adedi ve karıştırma kabiliyetlerine göre İzokratik (Tek Kanallı) , Binary Gradient (Çift Kanallı Mikserli) ve Quaternary Gradient (Dört Kanallı Mikserli-Miksersiz) olarak dizayn edilir. İzokratik çalışmalarda mobil faz önceden karıştırılıp hazırlanır, Gradient çalışmalarda karışım değişik zamanlarda değişik oranlarda yapılabilir. Bu sayede analiz kalitesi artırılıp, analiz süreleri azaltılabilir. Pompa ünitesi genellikle iki pistonlu başlık, basınç dengeleyici (damper), işlemci, inlet ve outlet check valflerden oluşur[40].

Örnekleyici : Örnekleyici analitlerin kolon ve dedektöre gönderilmesini sağlar. Örnekleyici temel olarak iki tiptedir; Manuel (El tipi) ve Otoörnekleyici (Otomatik) modeller. Manuel örnekleyicilerde numune bir şırıngaya çekilip valf yardımıyla sisteme gönderilir. Otoörnekleyicilerde ise bu işlemleri cihaz kendisi yapabilmektedir. Bazı ünitelerde soğutma, ısıtma, seyreltme ve karıştırma özellikleri vardır. 10 vialden 1000 viale kadar değişik kapasitede olanları bulunabilir. Otoörnekleyiciye numune verirken en önemli konu numunenin temiz olmasıdır, aksi halde sistem çabuk kirlenir veya tıkanır. Bu nedenle numuneleri yüklemeye önce mutlaka filtreden geçirmek gerekir[37,39,40].

Kolon: Kolon maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden yararlanarak birbirlerinden ayırt edilmesini sağlar. Genellikle Çelik, PEEK ve Camdan imal edilir, içi belli ölçülerde sabit fazla doldurulur (Silika veya polimer gibi).

Kolonlar genellikle fonksiyonel grup eklenmiş silika veya polimer bazlı dolguludur. HPLC nin hayata geçmesiyle kullanılmaya başlanan silika bazlı kolonlar artık yerini yavaş yavaş hızlı analiz yapabilen mikro ve nano gözenekli polimer bazlı kolonlara bırakmaya başlamıştır. Polimer kolonlar silika bazlı olanlara göre ortalama 3 kat daha uzun ömürlüdür ve rejenere edilebilir[37].



Şekil 2.15 HPLC cihazının parçaları[40]

2.8. UV –VIS DEDEKTÖR

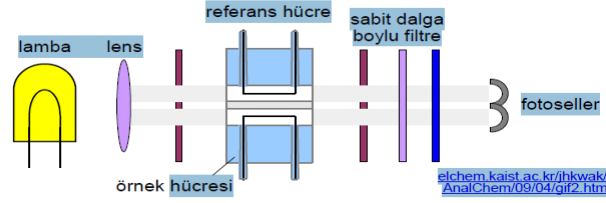
180-650 nm aralığında ışık absorblayabilen maddeler için uygundur. Hassasiyetleri yaklaşık olarak 10^{-8} - 10^{-9} mg/ml dir. Tüm olefinler, aromatikler , >CO, >CS, -N≡N- grupları içeren moleküller gibi pek çok bileşik UV bölgede(200-350 A) absorpsiyon yapar; tek veya çift bağları (π elektronlar) vardır ve bağlanmamış elektronları bulunur. Ultraviyole ve görünür bölge ışın dedektörleri bir örneğin ışığı absorblama yeteneğini ölçer[37]. 4 tip UV-VİS dedektör vardır:

- Sabit Dalga Boylu
- Değişken Dalga Boylu
- Değişken Dalga Boylu Dispersiv
- Diod Dizili(Diod Array)

2.8.1. Sabit Dalga Boylu UV dedektör

Sabit dalga boylu UV dedektörde tek dalga boyunda bir ışık kullanılır; ışık özel bir deşarj lambasından elde edilir. Bu amaçla kullanılan en popüler lamba düşük basınçlı cıva buharı lambasıdır; ışığının büyük kısmı 254 nm dalga boyundadır. Düşük basınçlı kadmiyum (225 nm) ve çinko (214 nm) lambalar da uygun diğer lambalardır. Lambalar tümüyle monokromatik değildir, diğer dalga boylarında ışık da yayarlar, ancak bunların şiddetleri çok düşüktür. Monokromatik ışık elde edilmesi için uygun bir filtre kullanılır.

Dedektör, kolondan gelen akımın geçtiği silindirik bir hücredir. Uygun bir UV lambadan (veya görünür bölgede çalışılıyorsa görünür lamba) gelen ışık örnek hücrelerinden geçer ve bir fotoelektrik hücreye çarpar. Sabit dalga boylu dedektörde ışığın dalga boyu kullanılan lambaya bağlıdır[41].

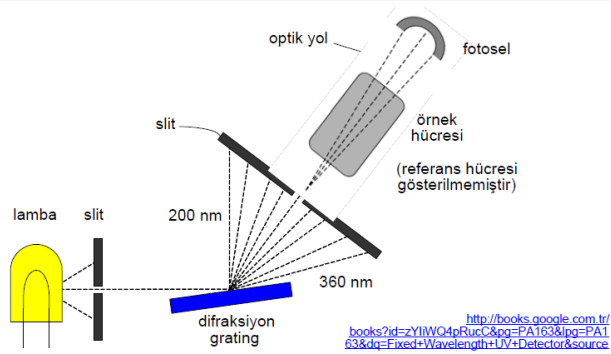


Şekil 2.16 Sabit dalga boylu UV-Görünür dedektör

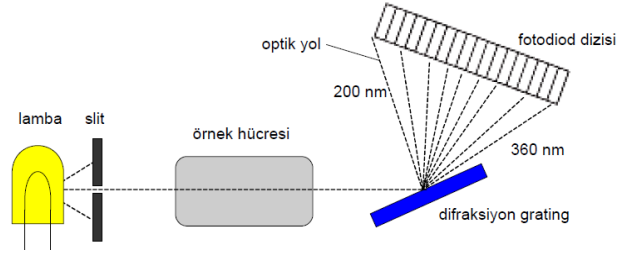
2.8.2. Değişken (veya Çoklu) Dalga Boyu

Işık kaynağı bir deuteriyum veya ksenon deşarj lambası gibi, dalga boyu aralığı geniş bir kaynaktır. Gelen ışık iki ayna (kavisli) tarafından paralelleştirilerek holografik bir difraksiyon grating üzerine gönderilir. Dağıtılan ışık kavisli bir ayna vasıtasıyla bir düz ayna üzerinde odaklanır ve bu aynanın açısı uygun değere getirilerek özel dalga boyu seçilir. Seçilen dalga boyundaki ışık bir mercek tarafından örnek akış hücresine, dolayısıyla kolon akımına gönderilir. Hücreden çıkan demet diğer bir mercek tarafından bir fotosel üzerinde toplanır; algılama, geçen ışığın şiddetinin bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Dedektör, genellikle tarama (scan) moduna göre ayarlanır; hareketli faz akışı durdurularak, örnek hücresindeki bileşenin spektrumunun çizilmesi tercih edilir.



Şekil 2.16: Değişken Dalgaboylu UV dedektörü



Şekil 2.18 Diod array UVdedektör

2.9. VALİDASYON

Laboratuvarın kendi geliştirdiği metodu uygulayabilmesi için metodun amaca uygun, güvenilir ve geçerli kılınmış olması gerekir. Validasyon; bir cihazın, yöntemin veya sistemin belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerin bütünü olarak tanımlanır. Yöntem esasları, geçerliliği yapılacak yöntemin uygulama amacına ve kapsamına bağlı olarak belirlenir[37].

Validasyon şu koşullarda yapılır:

- Standart bir yöntem bir laboratuvarında ilk defa uygulanacağı zaman,
- Bir analiz için yeni yöntem geliştirildiği zaman,
- Kullanılmakta olan yöntemde değişiklik yapıldığında,
- Geçerliliği belirlenmiş bir yöntem başka bir laboratuvarında kullanılacağı zaman
- Farklı bir kişi tarafından veya farklı bir cihazla kullanılacağı zaman,
- İki yöntemi karşılaştırmak için,
- Kalite kontrol testleri sonunda yöntemin performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında[38].

Uluslararası kabul edilen çeşitli geçerlilik (validasyon) kriterleri mevcuttur. ISO/IEC, ICH, US EPA, US FDA, USP, cGMP gibi kurumlar tarafından belirlenmiş kriterler kullanılmaktadır. Geçerlilik çalışmalarının hazırlık aşamasında yapılması gereken ilk iş öncelikle hangi maddenin hangi yöntem ile analiz edileceğini ve yöntemin amacını belirlemektir. Amacı belirlenen yöntem daha sonra bir dizi işleme test edilir. Yapılacak işlemlerin sırası ve sayısı yöntemin amacına göre değişmektedir.

Analizin nicel veya nitel oluşuna göre yapılan çalışmaların kapsamı da değişmektedir. Bir analitik yöntemin geçerliliği kanıtlanırken her bir aşama kaydedilir. Validasyon basamaklarının geçerlilik sınırları uluslararası düzeyde belirlenmiştir. Çalışma alanına, yonteme ve çalışılan numune türüne göre bu sınırlar değişkenlik gösterebilmektedir. Bir analitik yöntemin validasyonu boyunca yapılması gereken bir dizi temel çalışma vardır. Bazı yöntemlerde bu parametrelerin hepsi uygulanmazken, bazı çalışmalarda ise ilave parametreler de eklenir. Metotların validasyonu seviyesi belirlenmiş performans kriterlerine göre değişiklik gösterir.

- 1- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış ise verifikasyon yeterlidir.
- 2- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile geçerli kılınmış ancak farklı yapıda bir örnek ile çalışılacaksa doğruluk, kesinlik, tespit limiti ve tayin limiti verifikasyona yeni matris de ilave edilerek teyit edilmelidir.
- 3- Bir metot laboratuvarlar arası bir çalışma ile değil laboratuvar içi çalışma ile valide edilmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.
- 4- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış ve belirli performans parametreleri incelenmiş ise, verifikasyon parametrelerine mümkün olduğu kadar validasyon parametreleri de eklenmelidir.
- 5- Bir metot bilimsel bir dergide yayınlanmış ancak hiç bir performans parametresi incelenmemiş ise tam iç validasyon yapılmalıdır.
- 6- Bir metoda ait herhangi bir performans kriteri bulunmadığı veya laboratuvar içi geliştirilmiş ise tam iç validasyon yapılmalıdır[37,38].

Seçicilik ve Spesifiklik

Yöntemin analite özgü olup olmadığını ve matriste bulunan diğer maddelerin/analitlerin bu analite girişim yapıp yapmadığını, ya da analitlerin sinyallerinin birbirine girişim yapıp yapmadığını gösterir. Spesifiklik ve seçicilik için analit içeren örneklerin/çözeltilerin kromatogramları, analit içermeyen örneklerin/çözeltilerin kromatogramları ile kıyaslanır. Analit sinyalinin gözlemlendiği iyon kanalında

ve alıkonma zamanında, çözücüden/matriksten ve diğer analitlerden kaynaklanan bir girişim olmamalıdır[37].

Doğruluk (Accuracy): Ölçülen değer doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir, Analitik yöntemin doğruluğu, yöntem ile elde edilen deneme sonuçlarının gerçek değere yakınlığıdır. Bir analitik yöntemin doğruluğu yöntem ve gerçek değer tarafından toplanan test sonuçlarına dayanır. Doğruluk için gerçek değer birçok farklı yoldan elde edilebilir. Bu yollardan biri; yöntemin sonuçlarını, yerleşik yöntemlerden birinin sonuçları ile karşılaştırmaktır. İkinci yol ise; doğruluğun bilinen konsantrasyonlara sahip bir örneğin analiziyle kontrol edilmesidir. Doğruluk, analitin matriksten ayrılmasından ve analitik cihaza verilmesinden sonra elde edilecek cevap ile saf bir çözücü içinde çözünmeyen referans materyalin cevabının karşılaştırılmasına bağlıdır. Çünkü bu doğruluk örneğin hazırlanışının etkisini ölçer. Elde edilen değer mümkün olduğunca doğruya yakın olmalıdır. Doğruluk konsantrasyon başına kör hariç en az beş tayin ile belirlenir. Kabul edilebilir kriter, doğruluk için nominal değerden \pm % 15 den fazla sapmanın olmamasıdır[37-38].

Kesinlik: Kesinlik, herhangi bir değer tekrarlanabilme kabiliyeti veya bireysel test sonuçlarının birbirine yakınlığının bir derecesidir. Yöntem kesinliği, standartların onayladığı bir dizi farklı ölçümün test sonuçlarına etkisidir. Kesinlik için kabul edilen kriter analizin tipine dayanır. Kalite kontrol analizi için bağıl standart sapma % 1 den daha iyi olan kesinlik kolaylıkla başarılabilirken, biyolojik örnek için % 15' den fazla ve diğer konsantrasyon seviyelerinde % 10 bağıl standart sapma ile kesinlik sağlanabilir. Çevresel ve besin örneklerinde kesinlik, daha çok örnek matriksine dayanır. Ayrıca kesinlik, analit konsantrasyonuna, analiz tekniğine bağlı olup bağıl standart sapma % 2 ve %20 den fazlaya kadar çeşitlilik gösterebilir[37,39].

Kesinlik ölçümünü 4 faktör etkilemektedir. Bunlar zaman (kısa ve uzun zaman aralığı), kalibrasyon (aynı ekipmanda dahi ölçümler arasında yeniden kalibrasyon yapıp yapılmadığı), operatör (aynı veya değişik operatörler) ve ekipman (ölçümlerde aynı veya farklı ekipmanların kullanılıp kullanılmadığı) olup bunların değişkenliğine göre kesinlik de değişmektedir.

Kesinliğin 3 seviyesi vardır; Tekrarlanabilirlik, ara tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik[37].

Tekrarlanabilirlik: Tekrarlanabilirlik, aynı kişi tarafından aynı şartlarda kısa zaman zarfında sabit bir örneğin belli bir yöntem kullanılarak yapılan bir dizi işlemin, kesinliği olarak tanımlanır. Tekrarlanabilirlik, kesinliğin bir göstergesidir. Tekrarlanabilirlik bir laboratuvarında bir analist ve bir cihaz kullanılarak kısa bir zaman diliminde sağlanır. En az 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan örneklerde tayin yapılmalı ve herbir örnekten en az 2 yada 3 er tayin yapılarak yakın standard farklılığı hesaplanmalıdır. Sonuçlar standard sapma ve % bağıl standard sapma cinsinden verilir[37-39].

Ara tekrarlanabilirlik: Ölçü sürecindeki çeşitliliğin(farklı zamanlar/farklı analistler/farklı ekipman) etkisini göstermek için gerçekleştirilen kesinlik çalışmalarıdır.

Tekrar Üretilirlik: ICH tarafından tanımlanan tekrar üretilebilirlik laboratuvar arasındaki kesinlik değerini temsil eder. Objektif olan sonuç, yöntemin farklı laboratuvarlarda da aynı sonuçları vermesine bağlıdır. Bir analitik yöntemin tekrar üretilebilirliği; farklı analistlerinin farklı laboratuvarlarda homojen karışımlardan elde edilen örnek analizlerine ve yöntemin özgüllük göstergeleri içinde olan, fakat yine de farklılık gösterebilen çevresel ve operasyonel durumların kullanılmasına bağlıdır. Tekrar üretilebilirlik standart sapma, varyans veya varyasyon katsayısı ile ifade edilir. Bağımsız analiz sonuçları arasındaki tutarlılığı gösterir. Kesinlik doğruluğun gerçeklik dışındaki diğer bir bileşeni olup rastgele hataların dağılımını gösterir[37].

Ara tekrarlanabilirliğin ve tekrar üretilebilirliğin diğer amacı, farklı laboratuvarlar tarafından üretilen tekrarlı sonuçların ortalamalarının istatistiksel olarak yakınlığını karşılaştırmaktır. Analistler arası çalışmada analist değişkenine, günler arası çalışmada gün değişkenine, laboratuvarlar arası karşılaştırmada da laboratuvar değişkenine faktör denilmektedir[37-38].

Geri Kazanım (Recovery): Gerçekliğin tespiti için sertifikalı referans materyal, referans metot ve yeterlilik testinin bulunmadığı durumlarda geri kazanım çalışması yapılır. Geri kazanım çalışmasının en büyük avantajı orijinal matrikste çalışma yapılabilmesidir. Çalışma için orijinal matriks yani validasyon çalışmasının yapıldığı matriks, aranan analit ile zenginleştirilir. Bunun yanında dezavantajı, orijinal örneklerde aranan analitlerin örnekle olan fiziksel ve kimyasal bağlarının çok güçlü olmasına rağmen, zenginleştirilen örneklerde dışardan katıldığı için bu şekilde bir bağ

oluşmamasıdır. Bunun sonucunda geri kazanım çalışmasında her zaman daha başarılı sonuçlar elde edilebilir[37].

Geri kazanım sonuçlarının aksi ilgili yasal mevzuat yada metot performans verilerinde belirtilmedikçe %80 ile %110 arasında değişmesi başarılı olarak kabul edilir. Sonuçlar konsantrayona bağlı olarak değişiklik göstereceğinden yasal limitlerin olduğu çalışmalarda düşük konsantrasyonlarda da çalışma yapılmalıdır. Eurachem rehberinde geri kazanım çalışması en az 6 tekrarla yapılması önerilmiştir. Çalışmaların ölçüm aralığına göre bir kaç konsantrasyonda yapılması gerekir[38].

Gözlem Limiti (LOD): Maddeye ait sinyalin gözlenebildiği en düşük derişimdir. Çeşitli tayin yöntemleri mevcuttur. En basiti sinyal/ gürültü oranının 3 olduğu konsantrasyonun LOD olarak kabulüdür[37].

Tayin Limiti (LOQ): LOQ değerleri içinde çeşitli tayin yöntemleri mevcuttur. En basiti sinyal/gürültü oranının 10 olduğu konsantrasyonun LOQ olarak kabulüdür[37].

Sağlamlık: Sağlamlık testleri operasyonel göstergelerin analiz sonuçları üzerindeki etkilerini ölçer. Çeşitli şartlar altında yöntemin analitik sonuçlarının kabul edilebilir doğruluk ve kesinliğini saptama kabiliyeti olarak da tanımlanabilir. Sağlamlık, yöntemin bir veya birden daha fazla göstergesi değiştirildiğinde tekrar validasyona ihtiyacı olup olmadığına karar verilmesini sağlar. ICH dökümanları; gelişme fazı sırasında, bir yöntemin sağlamlık gelişimini dikkate almayı tavsiye eder. Farklı oda sıcaklığı ve farklı labarotuvarlardaki nem, farklı tecrübeye sahip analizciler, farklı firmaların aletleri, farklı kaynaklardan belirteçler sağlamlığa etki eden faktörler arasındadır[37,38]

Doğrusallık ve Sınırlar: Bir analitik yöntemin doğrusallığı test sonuçlarından doğrudan elde edilerek ya da çok iyi tanımlanmış matematiksel derişimleri belli, belirli bir sırada verilen örnekler içinde analitin değişik konsantrasyondaki örneklerinden elde edilir. Doğrusallık % 80 - % 120 oranındaki konsantrasyon uzunluğuna sahip beş ya da beşten fazla standarttan üçten altıya kadar uygulama serisiyle sağlanır. Cevap doğrudan veya çok iyi tanımlanan matematiksel hesaplara dayanmalıdır. Eğer sıfır olmayan bir değer elde edilirse bu yöntemin doğrusallığı üzerinde bir etki olmadığını kanıtlar. Bir analitik yöntemin sınırları; bir yöntemin doğruluğu, doğrusallığı ve kesinliği kullanılarak karşılaştırılmış en düşük en yüksek değerler arasındaki süreçtir. Sınırlar, normalde bir analitik yöntemden elde edilen test sonuçları olarak aynı üniteler içinde açıklanır[37-38].

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu tez çalışması İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü Adli Bilimler Laboratuvarında 2011-2015 yılları arasında gerçekleştirildi. Mavi renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında uçucu olarak kullanılan Fenoksietanolün TD-GC/MS ile ve yine mavi renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında boyar madde olarak kullanılan VB, CV ve CVnin dönüşüm ürünleri MV ve TPR'nin HPLC ile analiz metotları valide edildi. Bu yöntemlerle piyasadan rastgele seçilmiş farklı marka ve modeldeki 20 adet mavi tükenmez kalemle oluşturduğumuz arşivin yanı sıra enstitümüz bünyesindeki arşivden alınan farklı kişiler tarafından farklı zamanlarda hazırlanmış mavi tükenmez kalemlerle oluşturulmuş belgelerden numuneler alınarak analizlendi.

3.1. KİMYASAL MADDELER

3.1.1. TD-GC/MS ile Fenoksietanol analizinde kullanılan kimyasallar

Çalışma boyunca kullanılan kimyasallar Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1: TD-GC/MS ile Fenoksietanol Analizinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Temin edildiği yer
Fenoksietanol(analitik saflıkta)	Fluka
Metanol HPLC grade	Merck(Almanya)

3.1.2. Boyar Maddelerin HPLC ile analizinde kullanılan kimyasallar

Çalışma boyunca kullanılan kimyasallar Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2: Boyar Maddelerin HPLC ile analizinde kullanılan kimyasallar

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

3.2. KALEM VE KAĞIT NUMUNELERİ

Kalem numunelerinin uygulandığı kağıt Standard ofis A4 (80gr/m²) kağıdıdır. Piyasadan farklı marka ve modellerden rastgele seçilmiş 20 adet mavi renkli tükenmez kalem temin edildi. Bu kalemler;

- Art Ballpoint pen
- Pensan Mv Pen Vision
- Fibracolor H1 Text 660
- 1425 Faber Castell (Türkiye)
- Bic Bu²
- Reynolds Medium
- Mondo A One
- Stabilo Liner
- Ticon
- Türkiye Adel Fix111
- Bic Medium
- Faber Castell Ball Pen 1423G
- Faber Castell 1424 Auto
- Schneider (Almanya)
- Atlas
- Tratto
- Pilot BPS-GP
- Adel Auto Fix 121
- Pensan Ofis Pen
- 1440 Faber Castell

3.2.1. Arşiv Oluşturma Ve Numunelerin Hazırlanması

Analiz için belgelerin saklandığı ortamın nemi %45-65, sıcaklık 20-23 °C dir. Geliştirilen yöntemler geçerli kılındıktan(validasyon) sonra piyasadan rastgele farklı model ve markaya ait 20 adet mavi tükenmez kalem temin edildi. Her ay düzenli olarak bası farkını ortadan kaldırmak için aynı kişi tarafından A4 standard ofis kağıdına (80g/m²) 5 cm mesafe aralıklarıyla(Bu mesafenin nedeni fenoksietanolün kağıt yüzeyindeki göçünden dolayı girişim olmaması) çizgiler çizildi. Oda sıcaklığında %45-55 nem aralığında saklandı. Bu koşullarda saklanan belgeden her ay örnek alınarak Fenoksietanol'ün TD-GC/MS ile analizlenmesi sonucu bir yaşlanma eğrisi çizilmesi amaçlandı.

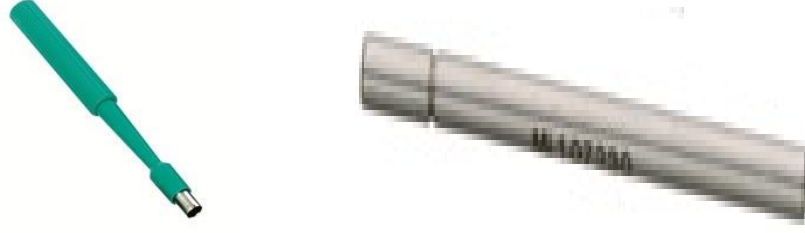
Uzun erimli belgelerin analizi için ise yukarıda belirtilen arşivin yanı sıra farklı kişiler tarafından farklı zamanlarda mavi tükenmez kalemler ile oluşturulmuş tarihi bilinen gerçek belgeler kullanılarak Kristal Viyole (CV), Metil viyole (MV), Tetrametil Para Rosanilin (TPR) ve Viktorya Blue'nun (VB) HPLC ile analizlendi. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde geliştirilen bu metotlar ile belgedeki mürekkeplerin yapıları ve yazım zamanı farkı olup olmadığına dair irdeleme yapıldı.

Belgenin saklama koşullarının mürekkebin zamanla değişimine etkisini incelemek için, gün ışığı altında ve karanlık ortamda bekletilen belgeler aynı zamanda kağıt ve şeffaf dosyada saklanan belgeler incelendi. Bunlara ilave olarak bası farkının zamanla mürekkep değişimine etkisinde incelendi.

Bu çalışma boyunca 180 arşiv örneği ile çalışıldı

3.2.1.1. Fenoksietanol Analizine ait Örneklerin Hazırlanması

Fenoksietanolün TD*GC/MS de ile analiz metodunun geçerli kılınmasında kullanılan çözeltilerin hazırlanması bölüm 3.4.1 de detaylı bir şekilde verilmiştir. Kalemler ile standard ofis kağıdına 10cm aralıklarla bası farkı olmasın diye aynı kişi tarafından, mümkün olduğunca aynı bası gücünü sağlamak amacıyla cetvel ile çizgiler çizildi. İlk çizildiği anda ve daha sonra her ay boyunca bu numunlerden punch yardımı ile 5 mm'lik kısım alındı. Aktif karbonu boşaltılmış tenax tüpüne numune konularak TD-GC/MS de analizlendi.



Şekil 3.1: 5mm lik punch ve tenax tüp

3.2.1.2. Boyar Maddelerin Analizine Ait Örneklerin Hazırlanması

Kristal Viyole(CV), Metil viyole(MV), Tetrametil Para Rosanilin(TPR) ve Viktorya Mavinin (VB) HPLC de analizine imkan veren metodun validasyonunda kullanılan çözeltilerin hazırlanması bölüm 3.4.2 de detaylı bir şekilde verilmiştir. Belgeden bu boyar maddelerin HPLC de analizinde ise farklı kişilerin farklı zamanlarda oluşturduğu belgeler kullanıldı. Belgelerden punch yardımı ile 2 tane 1.2 mm'lik kesit alınarak 2 ml'lik vialer konuldu. 100µL metanol konuldu. 5dk yüksek devirde vortekslendi.



Şekil 3.2: 1.2 mmlik punch örnekleri

3.3. CİHAZLAR

Kullanılan cihazlar ve markaları Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan Cihazlar ve markaları

Cihaz Adı	Markası ve Modeli
pH metre	Thermo Orion 3 star pH Benchtop
Ultrasonic Banyo	Bandelin Sonarex
Otomatik pipet ve uçları(2-20µL pipet ve uçları,10-100 µL pipet ve uçları, 100-1000 µL pipet ve uçları,500-5000 µL pipet ve uçları)	Eppendorf Research
Termal Desorber	Unity
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi	Agilent HP 6890 N/5975 B
HPLC Sistemi	Thermo Scientific Degazer Spectra System SCM 1000, Pompa Spectra System P1000, Autosampler Spectra System AS3000, UV dedektör 1000
HPLC Kolon	Phenomenex Onyx C ₁₈ Monolitik kolon(100X4.6mm)
HPLC otosampler vialı insert	Agilent
HPLC otosampler vialı(2.0 mL)	Agilent
Balon Joje	Isolab
±0.1 mg duyarlılıkta hassas dijital terazi	Precisa XB 220 A
Vortex Karıştırıcı	Heidolph
Bidistile Su cihazı	Milli Direct Q3
Punch	Harris 1.2 mm
Punch	5mm

3.3.1. Fenoksietanolün analizi için TD-GC/MS sistem koşulları

Belgeden fenoksietanol analizi için 5 mm'lik punch ile alınan numuneler aktif karbonu çıkartılmış boş tenax tüp içine yerleştirildi. Numune Termal Desorber(TD) da 90 °C ve 200 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta salınımına tutuldu. Her ay için üç tekrarlı analiz yapılarak oranın ortalaması grafiğe geçirildi.

Numune TD-GC/MS in Termal Desorber kısmında 90°C de 20 dk boyunca salınımına tutuldu. Buharlaşan fenoksietanol trapte -10 °C de 5 dk boyunca toplandı. Trapin sıcaklığı aniden 300 °C ye çıkartıldı. Bu sıcaklıkta 3dk boyunca numune bekletildi. Numune GC-MS'e transfer edildi.

GC Koşulları:

Kolon: DBVR-X kolon(60mX0.25mm; film kalınlığı 1.4µm)

*Transfer line Sıcaklığı:*140 °C

Fırın Programı: Kullanılan fırın programı tablo 3.4 de verilmiştir.

Tablo 3.4: GC’de kullanılan fırın programı

Artış (°C/dk.)	İlk Sıcaklık (°C)	Bekleme (dk.)	Toplam Süre (dk.)
	45	1	20
30	100	-	
12	190	4	
50	200	5	

Tarama Modu: SIM (m/z= 94, 138.10)

Solvent Ertelemesi: 15dk

MS analizörü sıcaklığı: 150°C

MS İyon kaynağı sıcaklığı: 230°C

Aynı numune Tenaxdan çıkarılmadan 5 dk boyunca 200 °C de aynı GC/MS koşullarına tabii tutularak analizlendi. Her iki sıcaklıktaki pik alan değerleri alınarak %V değeri hesaplandı.

$$\%V = M_{90^{\circ}C} / (M_{90^{\circ}C} + M_{200^{\circ}C}) \times 100$$

3.3.2. HPLC Koşulları

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

Mobil Faz B: Metanol

Mobil Faz C: Asetonitril

Kolon: C₁₈ monolitik kolon(100X4.6mm)

HPLC pompa koşulları Tablo 3.5, UV dedektörünün değerleri Tablo 3.6 da verilmiştir.

Tablo 3.5: HPLC pompa koşulları

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

Tablo 3.6: Cihazın UV Parametreleri

Zaman(dk)	Dalga Boyu
0-6	570
Yükselme Süresi(dk)	2
Veri Toplama(Hz)	10

3.4. VALİDASYON ÇALIŞMASI İÇİN KULLANILAN ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

3.4.1. Fenoksietanolün validasyon çalışması için hazırlanan çözeltiler

Balon jöjelerde hazırlanan kalibrasyon çözeltileri +4°C’de, ağzı parafilm ile kaplanmak suretiyle muhafaza edildi. Kalibrasyon için kullanılan etken maddenin saflığı sertifikalandırılmış olup >%99.0 olduğundan safsızlık oranı hesaplamalarda göz ardı edildi.

11ng/µl Ana Stok çözelti: 1 ml standard fenoksietanolden alındı. 100 ml ye tamamlandı.

2.5 ng/µl Stok çözelti: 2.27 ml ana stok çözeltiden alındı. 10 ml ye tamamlandı.

2.0 ng/µl Stok çözelti: 1.82 ml ana stok çözeltiden alındı. 10 ml ye tamamlandı.

1.5 ng/ µl Stok çözelti: 1.36 ml ana stok çözeltiden alındı. 10 ml ye tamamlandı.

0.5 ng/ µl Stok çözelti: 0.45 ml ana stok çözeltiden alındı. 10 ml ye tamamlandı.

3.4.2. Boyar maddelerin validasyon çalışması için Ana stok, stok ve kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Her bir analite ait standart maddelerin anastok, stok çözeltileri aşağıda bahsedildiği şekilde hazırlandı. Kalibrasyon çözeltileri ise bu stok çözeltinin seyreltilmesi şeklinde hazırlandı. Balon jöjelerde hazırlanan kalibrasyon çözeltileri +4°C’de, ağzı parafilm ile kaplanmak suretiyle muhafaza edildi. Kalibrasyon için kullanılan tüm etken maddelerin saflıkları sertifikalandırılmış olup >%99.0 olduğundan safsızlık oranları hesaplamalarda göz ardı edildi.

Kristal Viyole Stok Çözelti(1mg/ml): 25mg CV tartıldı. 25 ml'ye metanol ile seyreltildi.

Metil Viyole Stok çözelti(1mg/ml): 25 mg MV tartıldı. 25 ml'ye metanol ile seyreltildi.

10µg/ml Karışım stok çözelti: 1mg/ml lik ana stok çözeltilerden 100µL alınarak metanol ile 10 mL'ye seyreltildi.

50ng/ml Karışım stok Çözelti: Hazırlanan 10µg/ml karışım çözeltilerinden 250 µL alınarak 50 ml ye metanol ile seyreltildi.

Kalibrasyon Çözeltilerin Hazırlanması

10ng/ml Kalibrasyon çözeltisi: 50 ng/ µl'lik karışım çözeltilerinden 2000 µL alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

8ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 50 ng/ µl'lik karışım çözeltilerinden 1600 µL alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

6ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 50 ng/ µl'lik karışım çözeltilerinden 1200 µL alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

4ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 50 ng/ µl'lik karışım çözeltilerinden 800 µL alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

2ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 50 ng/ µl'lik karışım çözeltilerinden 400 µL alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

1ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 2ng/ml'lik kalibrasyon çözeltilerinden 5ml alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

0.5ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 1ng/ml'lik kalibrasyon çözeltilerinden 5ml alınarak 10 ml'ye metanol ile seyreltildi.

0.05 ng/ml Kalibrasyon Çözeltisi: 0.5ng/ml'lik kalibrasyon çözeltilerinden 1 ml alınarak 10 ml'ye seyreltildi.

3.4.2.1. Çözücü Sistemleri

Mobil Faz A: pH=3, 0.05 M fosfat tamponu

0.05 M 1L NaH₂PO₄ çözeltisi hazırlamak için; m=7.80g NaH₂PO₄ tartıldı ve 1L suya tamamlandı. 0.05 M 250 ml H₃PO₄ hazırlanması; d=1.71 g/ml %85(v/v) lik derişik H₃PO₄ çözeltisinden 1.69 ml H₃PO₄ alındı ve 250ml ye tamamlandı.

Mobil Faz B: Metanol **Mobil Faz C:** Asetonitril

3.5. BOYAR MADDELERİN HPLC DE ANALİZİ İÇİN NUMUNE ALIMI

Belgelerden 1.2mm lik punch ile 2 disk alınarak 2 ml'lik vialde konuldu. 100µL metanol konuldu. 5dk yüksek devirde vortekslendi. HPLC sistemine verildi.

3.6. METOTLARIN GEÇERLİ KILINMASI

3.6.1. Fenoksietanol Metodunun Geçerli kılınması

- **Özgünlük:**

Özgünlük çalışması için Fenoksietanol analizlenerek seçilen yöntemin her bir analiti tayin edebilme yeteneği tespit edildi. Seçilen SIM parametresi m=138.1 özgün olarak fenoksi etanolden kaynaklanan bir iyon olduğu ve kağıttan gelen herhangi bir diğer maddeden kaynaklanmadığı teyid edildi.

- **Seçicilik**

Seçicilik çalışmasında standard fenoksietanolden hazırlanan çözelti, boş kağıt ve mürekkep numunesi sisteme verildi. M=138.1 Fenoksietanolün alıkonma zamanında mürekkep ve matriksten kaynaklanan bir girişim olmadığı gözlemlendi.

- **LOD ve LOQ Belirlenmesi**

7ng/µl, 5ng/ µl, 2.5 ng/ µl, 1 ng/µl, 0.5ng/ µl ve 0,05ng/ µl konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlandı. Sisteme verildi. LOD ve LOQ değeri 0.05 ng/ml olarak belirlendi. Bu değer çalıştığımız 24 aylık belgelerdeki fenoksietanol değerinin çok altındadır.

- **Tekrarlanabilirlik**

Tekrarlanabilirlik için arşivden 5 aylık numunenin farklı yerinden alınan mürekkep örnekleri 3.3.1 de anlatıldığı gibi hazırlanarak sisteme verildi. %V değeri ve standard sapma hesaplandı.

3.6.2. Boyar Maddelerin HPLC’de analizi için Validasyon Çalışması

CV, MV, TPR ve VB nun HPLC de analizine imkan veren metodun validasyonu gerçekleştirildi. Validasyon parametreleri;

- **Özgünlük:**

Özgünlük çalışması için analizde yer alan TPR, MV,CV ve VB analizlenerek seçilen 570 nm dalga boyunda yöntemin her bir analiti tayin edebilme yeteneği tespit edildi.

- **Seçicilik**

Seçicilik çalışmasında kör metanol, gün ışığında bekletilen kör kağıt ve çekmede bekletilen kör kağıt ve CV, MV ve VB Standard çözelti karışım çözelti piklerinin elde edildiği kromatogramlar kıyaslanmış ve bu maddelerin geldiği alıkonma zamanında çözücünden ve matriksten kaynaklanan bir girişim olup olmadığı gözlenmiştir.

- **Doğrusallık ve Ölçüm Aralığı**

Bir kalibrasyon grafiğinin lineer olduğunun göstergesi r^2 değerinin ± 1 'e yakın olmasıdır. 10,8,6,4,2,1,0.5 ve 0.05 ng/ml kalibrasyon çözeltileri sisteme herbiri ardışık 6 kez verildi. Pik alanı-konsantrasyon eğrisi çizildi.

- **Tayin Limiti(LOD) ve Ölçüm limitlerinin (LOQ) belirlenmesi**

Tespit edilebilen en düşük derişimdeki sinyalin ortalamasının standard sapmasının 3 katı LOD ve 10 katı LOQ olarak kabul edildi.

- **Tekrarlanabilirlik (Gün içi ve Günler arası ölçüm değerleri)**

Tekrarlanabilirlik çalışmasında 2,4,8 ng/ml derişimindeki örneklerin 6 tekrarlı analizinin standard sapmaları ve % bağıl standard sapmaları hesaplandı.

- **Tekrar Üretilirlik**

- Laboratuvarlar içi Tekrar Üretilirlik

Farklı analistler tarafından 2,4,8 ng/ml konsantrasyonundaki numuneler hazırlanıp, aynı metot ile aynı sistemde analizlendi.

- **Laboratuvarlararası Arası Karşılaştırma**

Farklı tarihlerde oluşturulmuş 6 belgenin aynı satır, aynı imza ve farklı satırlarından 3.2.1.2 de anlatıldığı gibi numuneler alındı. Çevre Analiz Laboratuvarı ve kendi laboratuvarımızda aynı metot, farklı analist, farklı cihaz ile analizlendi. CV/MV oranına değerlendirildi.

- **Geri Kazanım**

Yeni oluşturulmuş bir belgedeki mürekkep örneğinden 2 punch alındı. Metanol eklendi. Yüksek devirde (4000rpm) vorteksledi. üç kez sisteme arka arkaya verildi. Çözücüsü uçuruldu. Tekrar metanol ilave edilip yüksek devirde vorteksledi. Sisteme üç kez ardaşık verildi.

- **Sistem Uygunluk Testi**

Analitleri içeren karışım çözeltisi analizlerden önce ve ardışık analizler arasında sisteme verilerek alıkonma zamanları ve pik değerleri kontrol edildi.

3.7. ARŞİV ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Belgeden fenoksietanolün analizi için 0-24 ay arası 20 farklı belge TD-GC/MS de analizlendi. %V değerleri hesaplanarak %V-zaman grafiği çizildi. Grafikten elde edilen eğri 0-24ay arası belgeler için kullanılabileceği tespit edildi.

Belgeden boyar maddelerin analizi için ise farklı kişiler tarafından farklı zamanlarda oluşturulmuş 160 belgeden alınan numuneler HPLC de analizlenerek CV/MV, MV/TPR, CV/TPR oranları hesaplandı.

3.8. SAKLAMA KOŞULLARININ MÜREKKEBE ETKİSİ

Kağıt zarf ve şeffaf dosyada 3 farklı kalem ile aynı tarihte oluşturulmuş belgeler aynı şartlarda saklandı. (sıcaklık:22⁰C ve Nem:%52) Analizlendi

3.9. KİŞİLERİN BASI İZLERİNİN MÜREKKEBE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

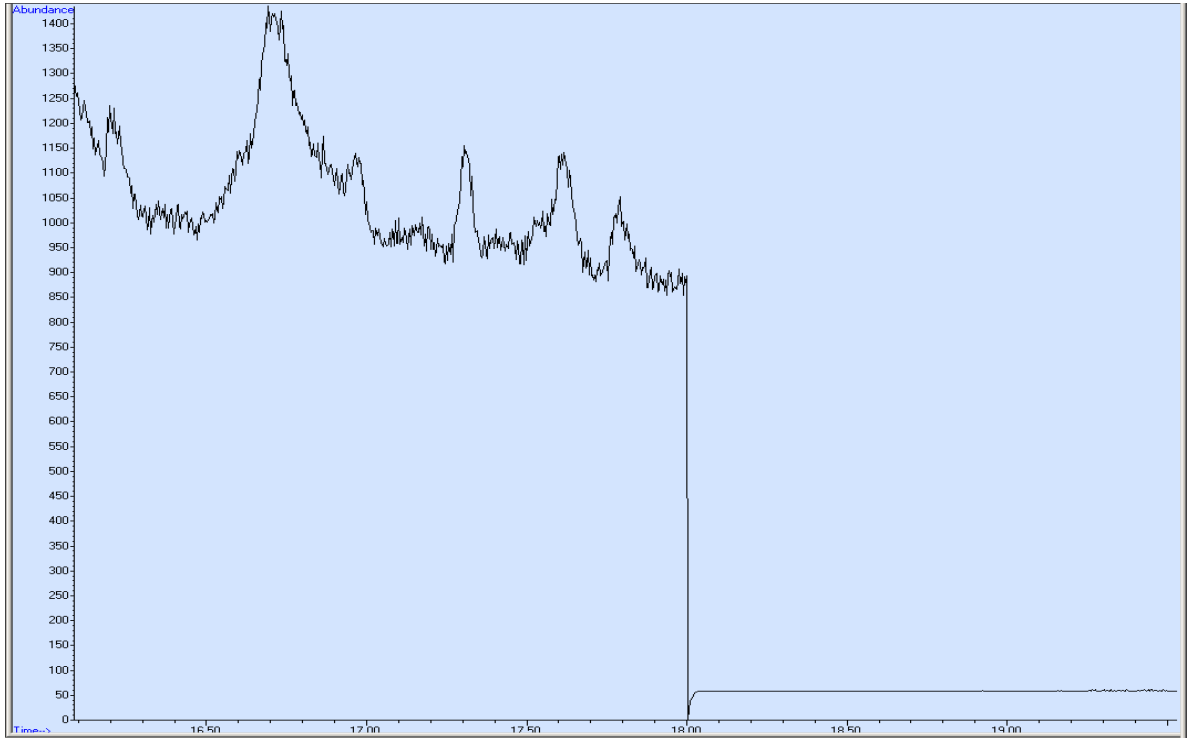
Kişilerin yazı yazarken kağıda kalem tarafından yaptıkları bası değişkendir. Çok bastıran bir kişinin kağıda bıraktığı mürekkep ile daha az bastıran kişinin kağıda bıraktığı mürekkep miktarı aynı olup olmadıklarına bakıldı. Bu etkinin incelenmesi için 20 farklı kişi tarafından aynı kalem ve farklı kalemle aynı zamanda belgeler oluşturuldu. 3.5 maddesinde anlatıldığı gibi numuneler hazırlanıp sisteme verildi.

4. BULGULAR

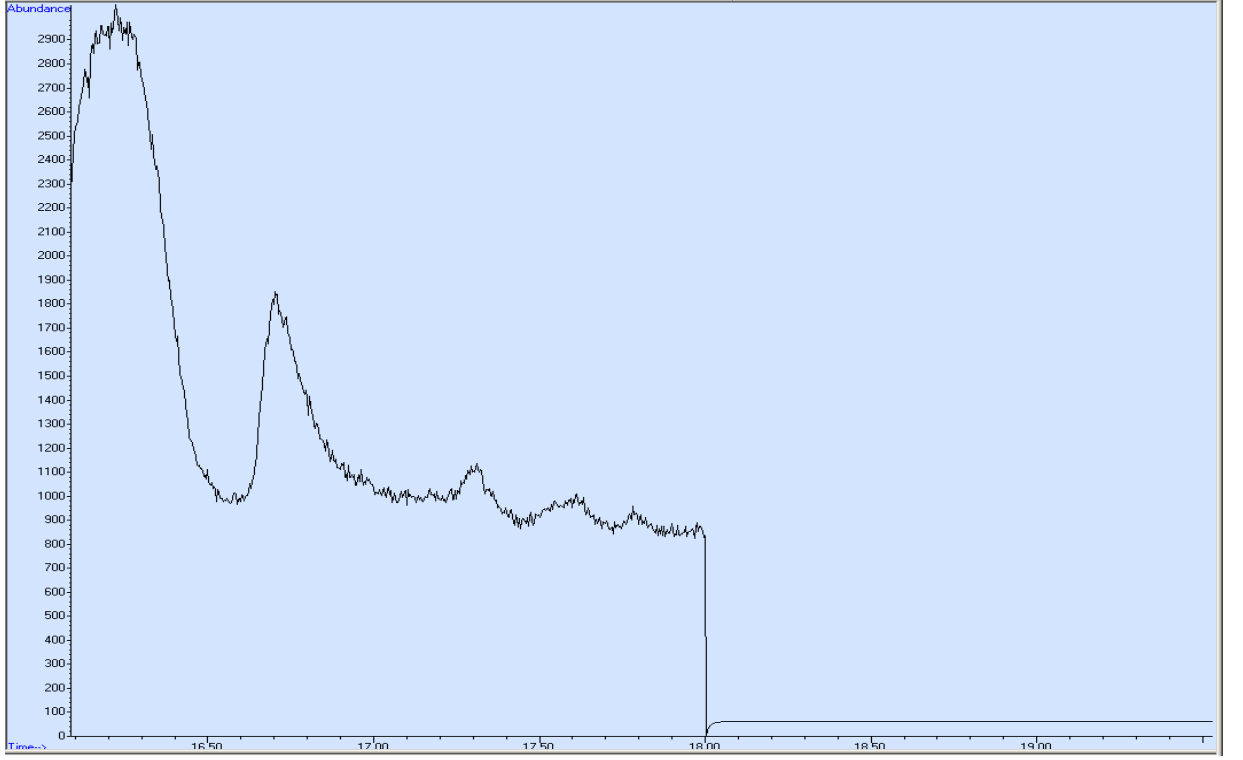
4.1. KISA ERİMLİ BELGELER İÇİN TD-GC/MS DE FENOKSİETANOL ANALİZİ

4.1.1. Özgünlük ve Seçicilik

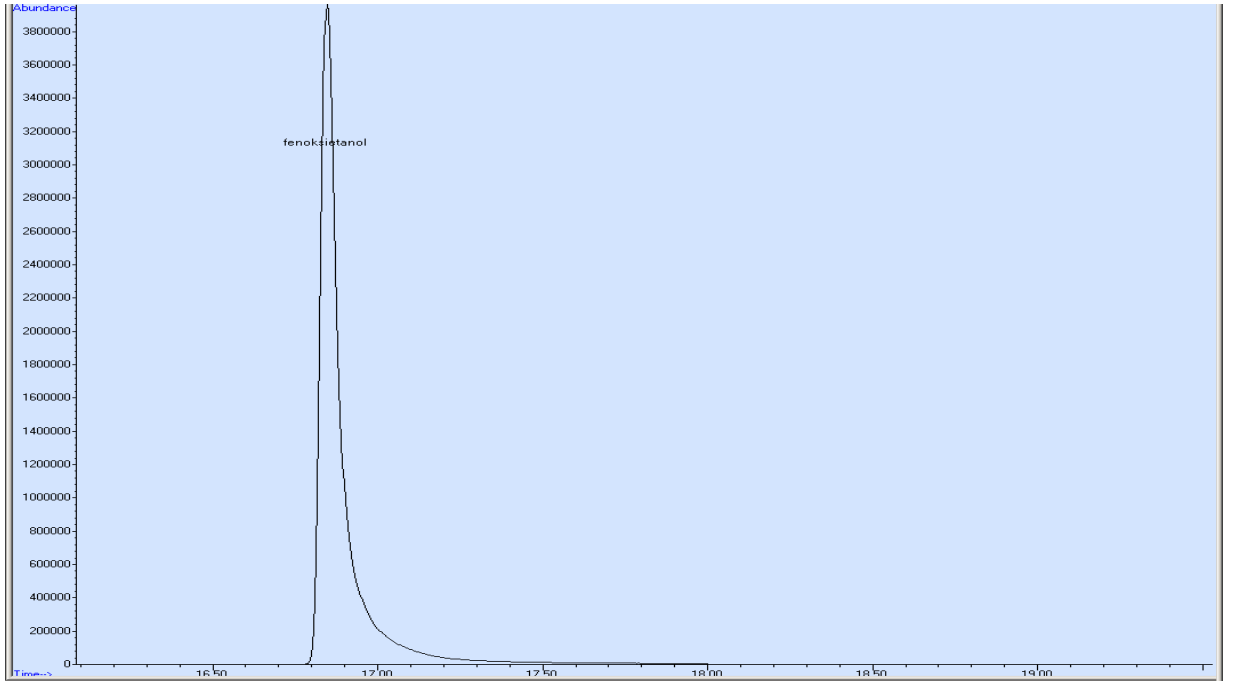
Özgünlük için fenoksietanolün alıkonma zamanında kağıttan kaynaklanan ve 138.1 molekül ağırlığına karşın gelen bir girişim olmadığı tespit edildi. Boş kağıda ait TD-GC/MS kromatogramları Şekil 4.1 ve 4.2 de verilmektedir. Seçicilik için ise Fenoksietanol standard çözeltisi kağıda 1 μ l enjekte edilerek sisteme 3.2.1.1 de anlatıldığı gibi Termal Desorber da hem 90°C de hem de 200°C de verildi. Fenoksietanole ait alıkonma zamanı 16,58dk da kullanılan dedektörün 138.1 ağırlıklı iyonunu özgün olarak seçerek belirlediği. Şekil 4.3 de gösterilmektedir.



Şekil 4.1: TD da 90°C ye tabii tutulmuş boş kağıda ait kromatogram örneği



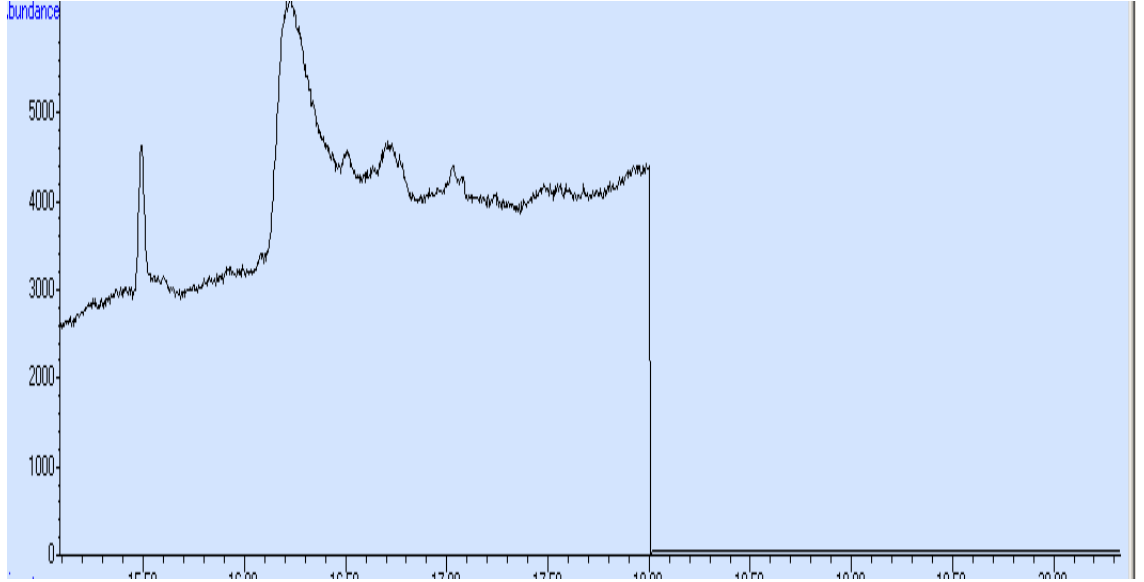
Şekil 4.2: TD da 200°C ye tabii tutulmuş boş kağıda ait kromatogram örneği



Şekil 4.3: Fenoksietanol pikinin alıkonma zamanı

4.1.2. LOD ve LOQ değeri

Bu yöntem için LOD değeri 0.05 ng/μl olarak kabul edildi. Bu değer 24 aylık belgelerdeki fenoksietanol miktarının çok altındadır.



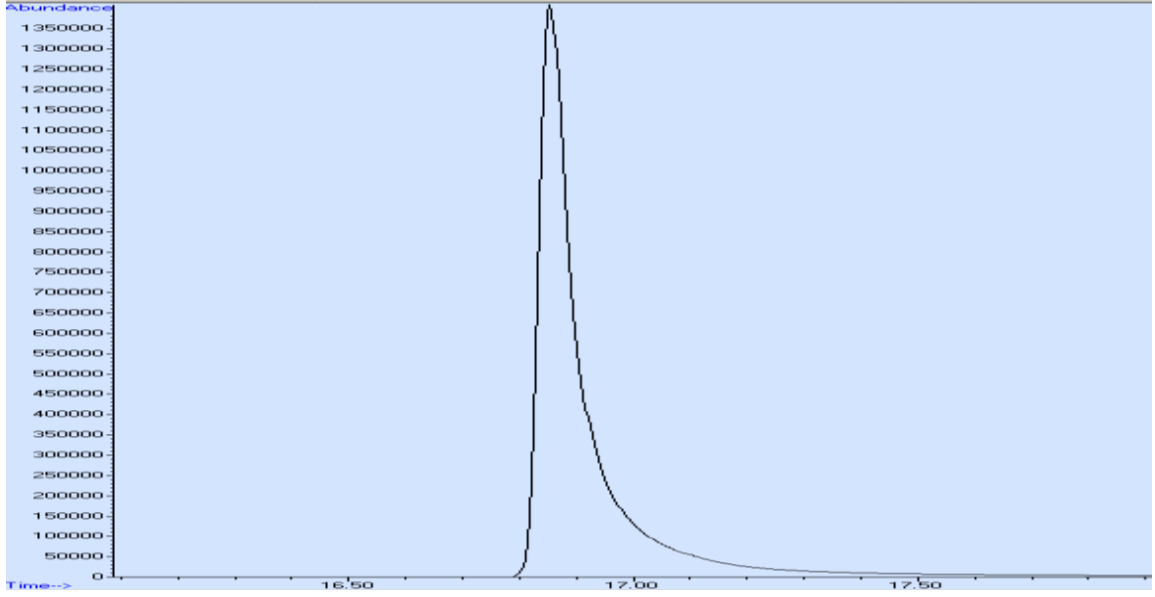
Şekil 4.4: 0.05 ng/ μl konsantrasyondaki fenoksietanol çözeltisinin kromatogram örneği

4.1.3. Tekrarlanabilirlik

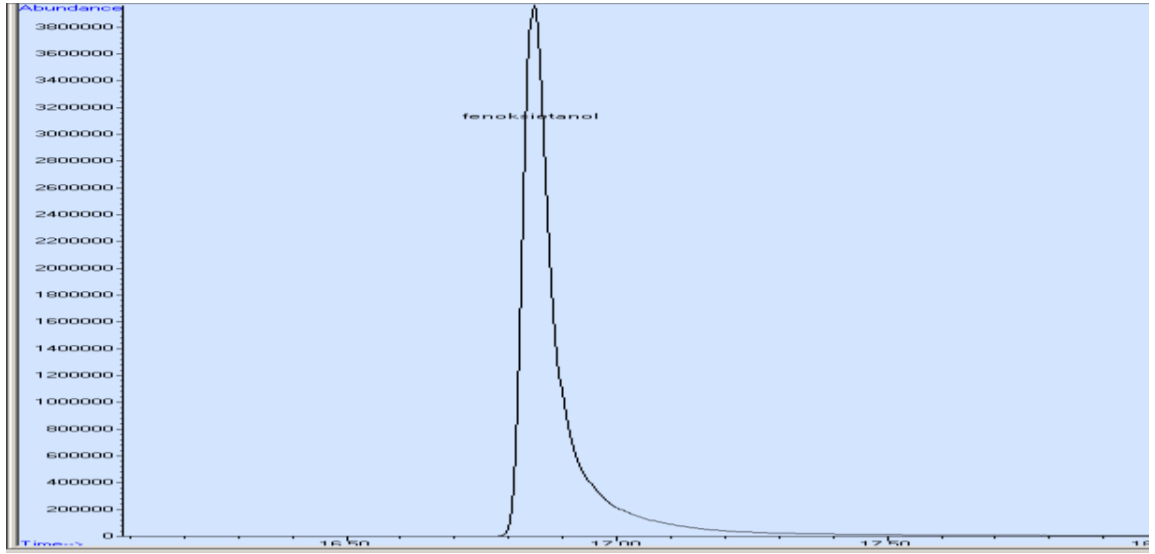
Arşivden 5 aylık numunenin 3 farklı noktasından alınan mürekkep numuneleri TD-GC/MS de analizlendi. %V değeri 31.4 ± 1.85 olarak hesaplandı.

4.1.4. Arşiv Analizleri ve %V – Zaman Eğrisi

Arşivdeki numuneler her ay düzenli olarak analizlendi. Taze mürekkebe ait 90 °C deki fenoksietanol pikine ait kromatogram Şekil 4.5de yine aynı mürekkebe ait 200 °C deki fenoksietanol pikine ait kromatogram Şekil 4.6 da verilmektedir.

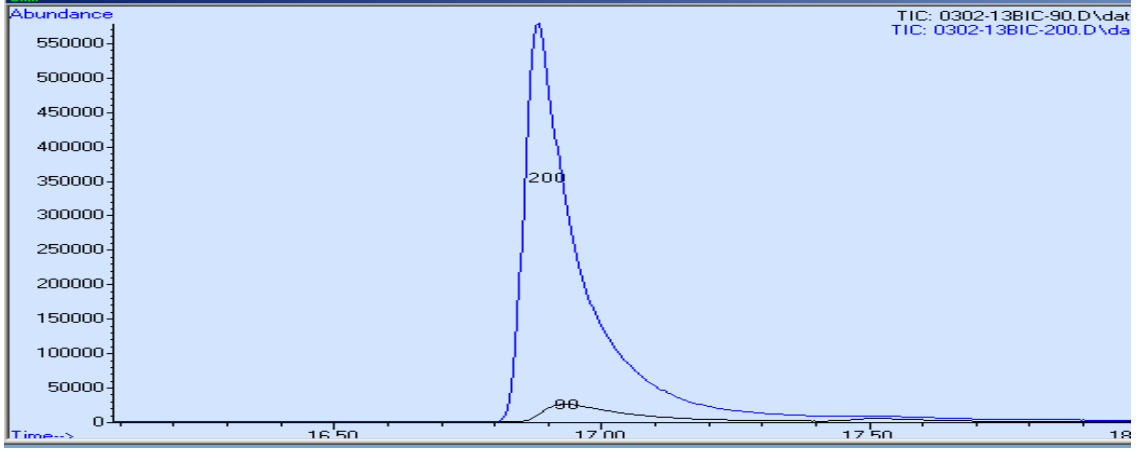


Şekil 4.5: TD da 90 °C de işleme tabii tutulmuş taze mürekkebe ait kromatogram



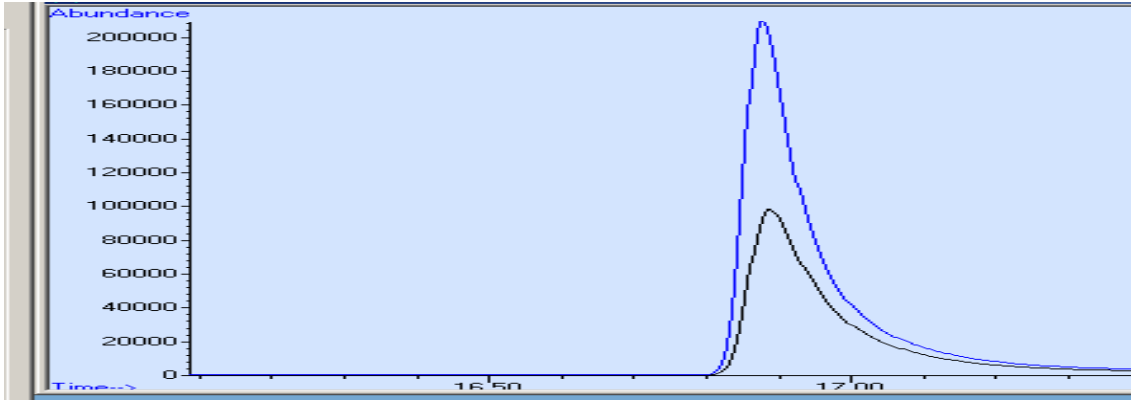
Şekil 4.6: TD da 200 °C de işleme tabii tutulmuş taze mürekkebe ait kromatogram

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 3 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.7'de verilmektedir.



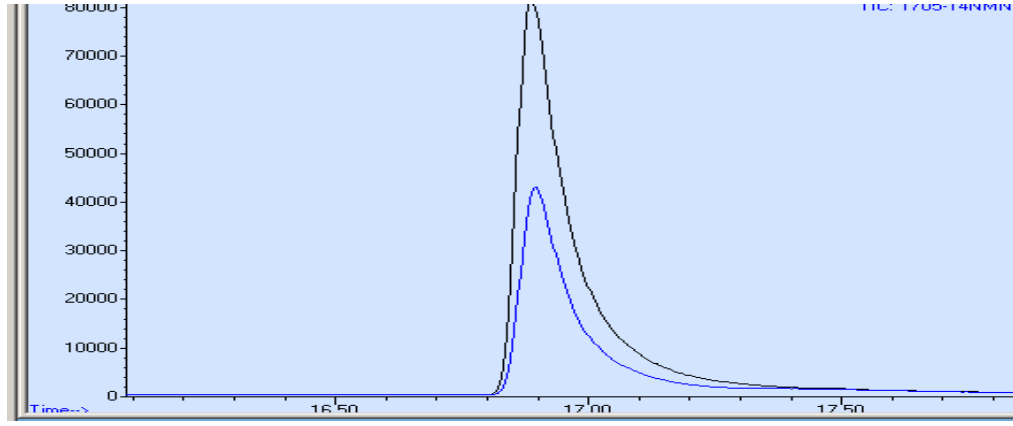
Şekil 4.7:TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 3 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 5 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.8 da verilmektedir.



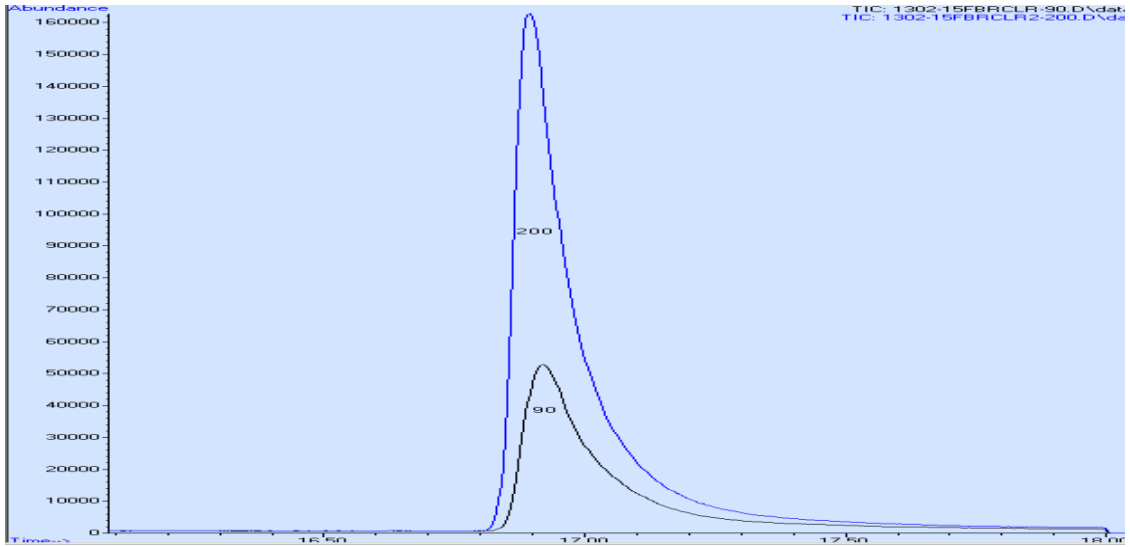
Şekil 4.8:TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 5 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 7 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.9'da verilmektedir.



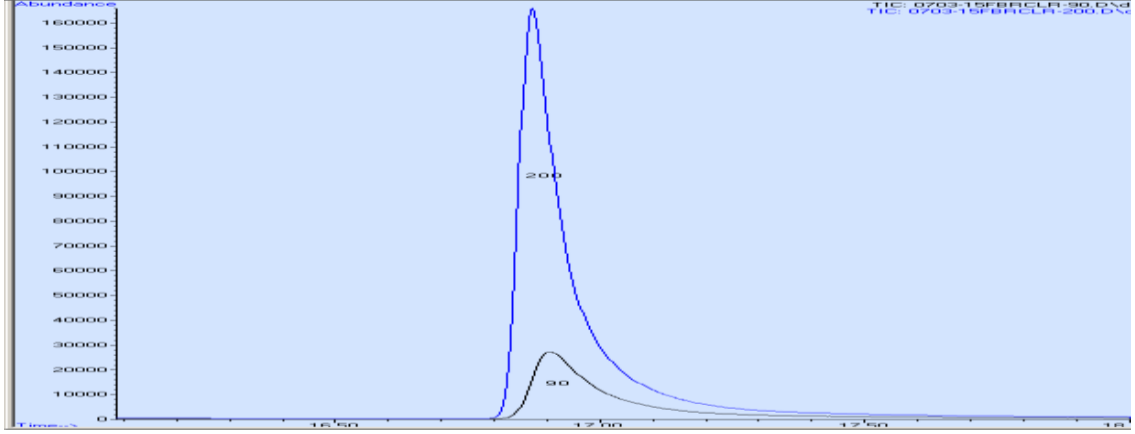
Şekil 4.9:TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 7 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 8 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.10'da verilmektedir.



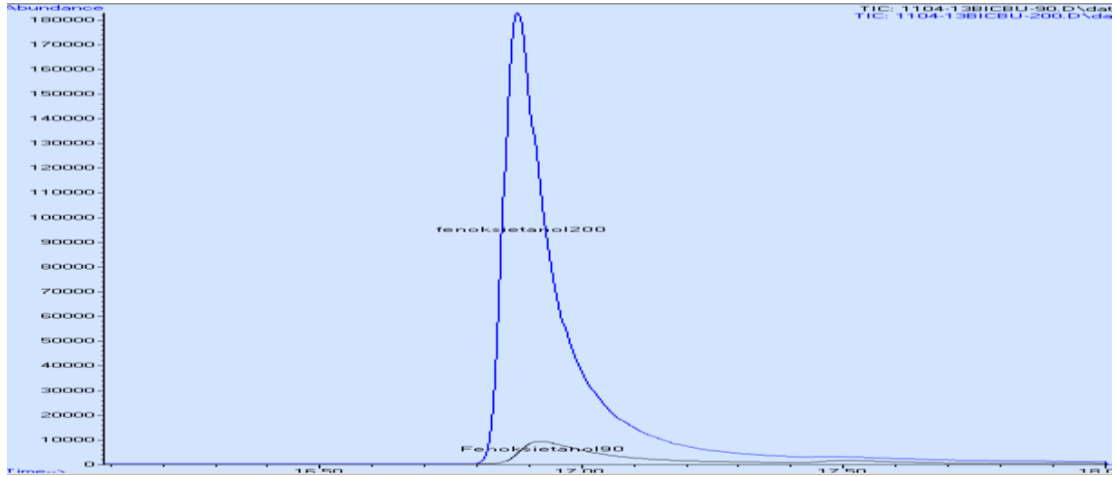
Şekil 4.10:TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 8 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 9 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.11'da verilmektedir.



Şekil 4.11: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 9 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 10 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali Şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4.12: TD da 90 °C ve 200 °C termal işleme tutulmuş 10 aylık kaleme ait kromatogramların üst üste çakıştırılmış hali

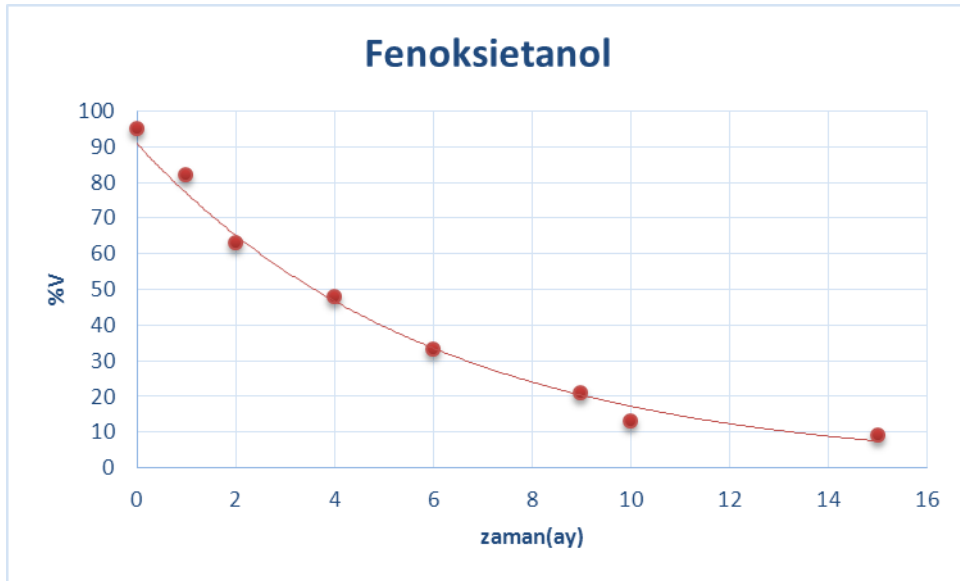
Numunenin TD’da 90°C ve 200°C ye tabii tutulması sonucu GC’de elde edilen pik alan değerleri aşağıdaki formülde yerine konularak %V değerleri \pm std hesaplandı. Tablo 4.1 % V-zaman değerleri verilmektedir.

$$\%V = \frac{m_{90}}{m_{90} + m_{200}} \times 100$$

Tablo 4.1: %V±std -Zaman(ay) değerleri

Analiz sayısı (n)	Zaman(ay)	%V±std(ay)
3	0	95±1
3	1	82±1
3	2	63±0.7
3	4	48±0.5
3	6	33±0.5
3	9	21±0.3
3	10	13±2
3	15	9±1.3

%V-zaman grafiği Şekil 4.13de gösterilmektedir.

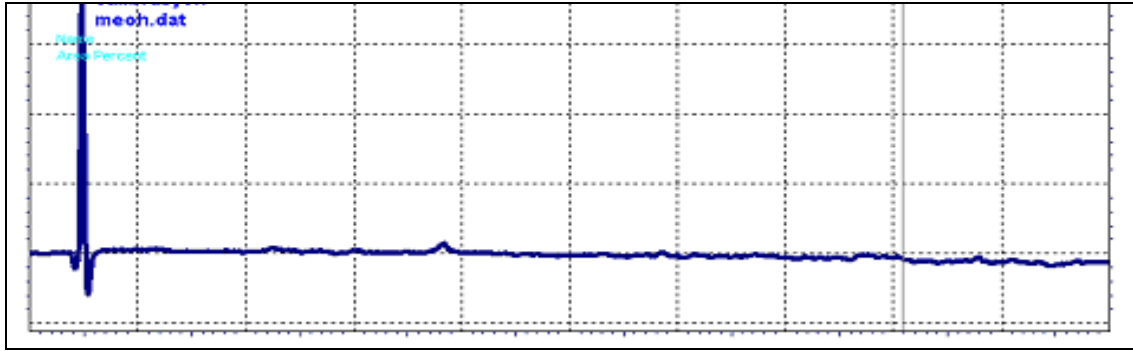


Şekil 4.13: %V-Zaman(ay) grafiği

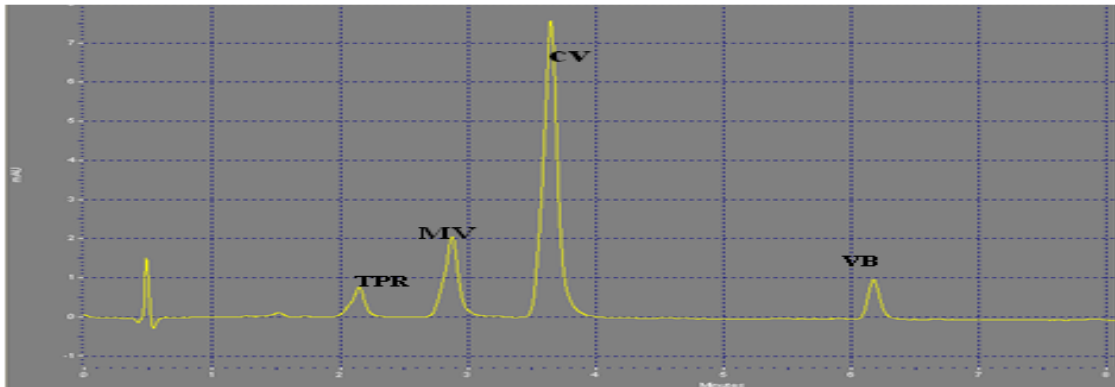
4.2. BELGEDEN CV, MV METODUNU GEÇERLİ KILMA BULGULARI

4.2.1. Özgünlük

Özgünlük için analitlerin standartlarından hazırlanan CV,MV,TPR ve VB karışım çözeltilerine ait kromatogramlardaki piklerin alıkonma zamanlarında çözücüden veya kağıttan kaynaklanan ve 570 nm absorbansı olan herhangi bir girişim olmadığı gözlemlendi. (Şekil 4.14) CV, MV, TPR ve VB analizi için geliştirilen metotta bu analitlerin alıkonma zamanlarına bakıldığında ayırıcılığın 1 in çok üzerinde olduğu ve yöntemin her analite karşı 570 nm de seçici olduğu tespit edildi. Kromatogram Şekil 4.15de gösterilmektedir. CV, MV, TPR ve VB'nun alıkonma zamanları ise Tablo 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.14: Metanol Çözücüsünün Kromatogramı



Şekil 4.15: CV, MV, TPR ve VB'ya ait piklerin kromatogramı

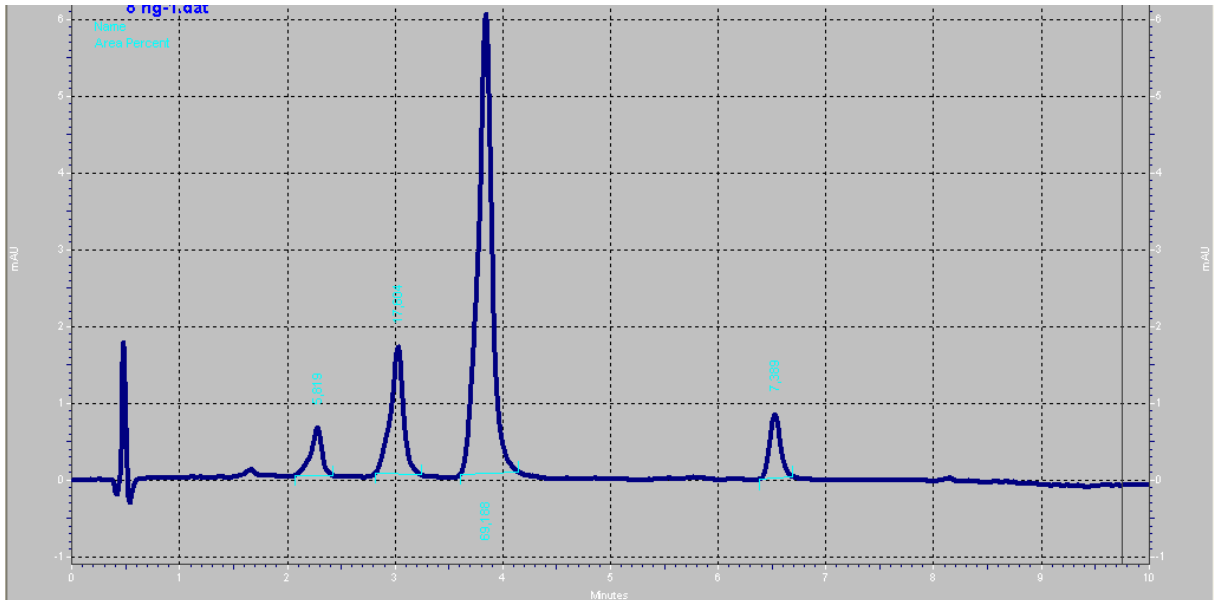
Tablo 4.2: Analitlerin alıkonma zamanları

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

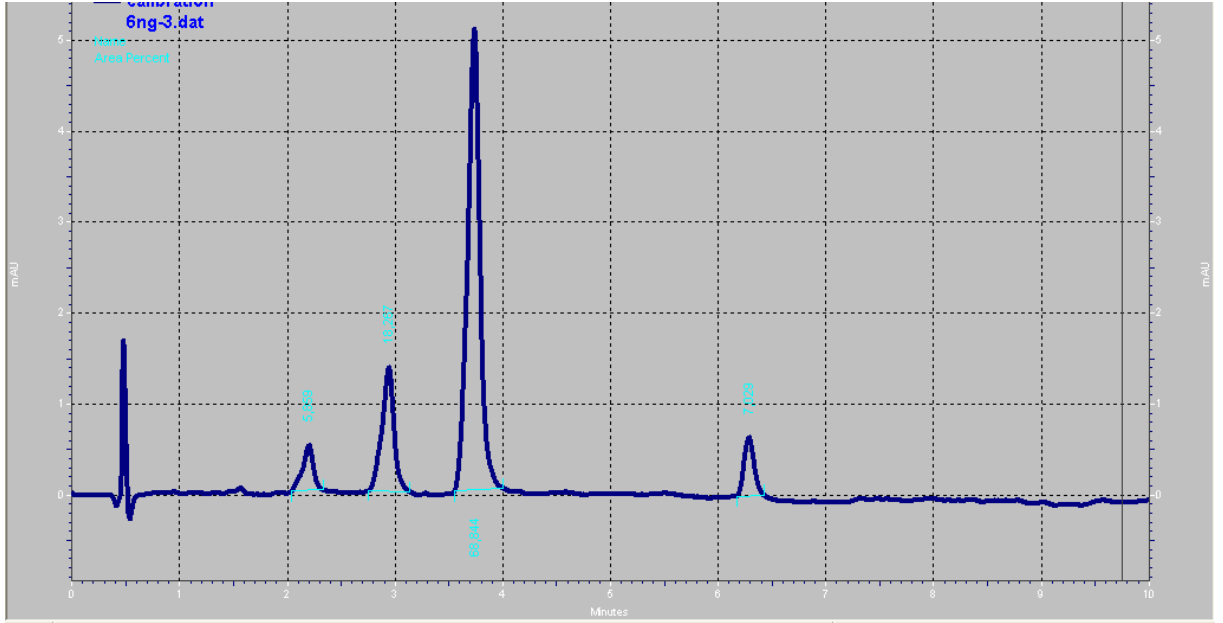
4.2.2. Kalibrasyon Eğrisinin Çizilmesi, LOD ve LOQ değerleri

Bölüm 3.4.2 de anlatıldığı gibi CV,MV ve VB standardlarının metanolde çözeltileri belirtilen konsantrasyonlarda hazırlandı. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri ardışık olarak sisteme 6 kez verildi. Elde edilen 6 değerın ortalaması alınarak CV, MV,TPRve VB'nun kalibrasyon eğrileri çizildi.

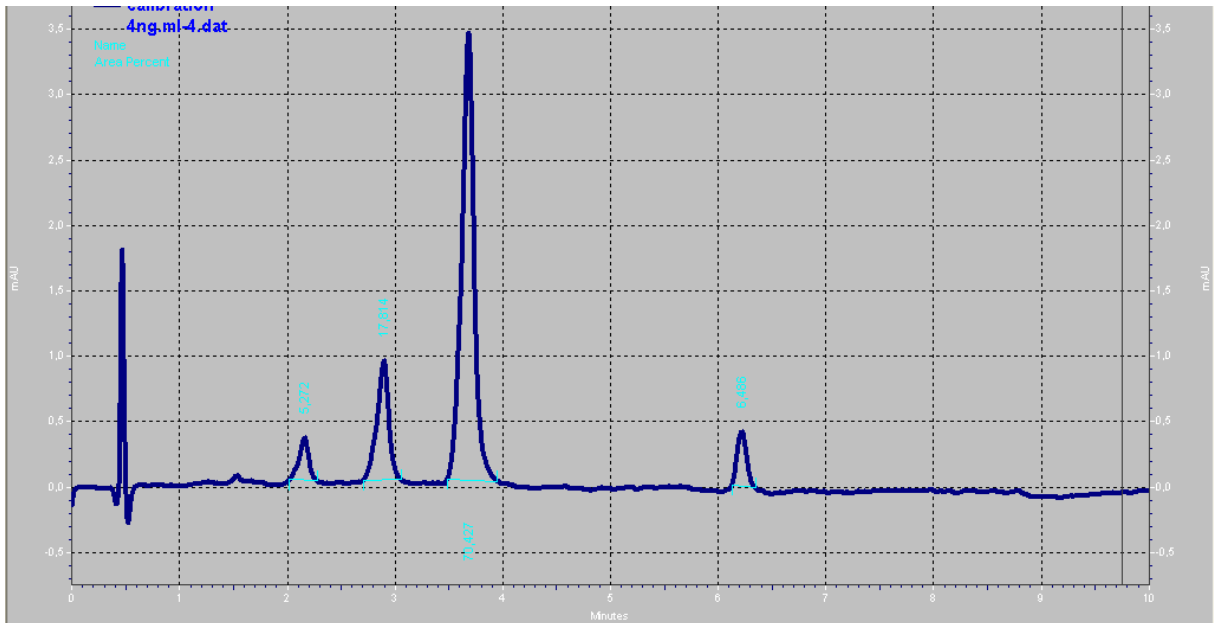
10ng/ml, 8ng/ml, 6ng/ml, 4ng/ml, 2ng/ml, 1ng/ml 0.5ng/ml ve 0.05 ng/ml kalibrasyon çözeltilerinin kromatogramları sırasıyla Şekil 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21 de verilmektedir.



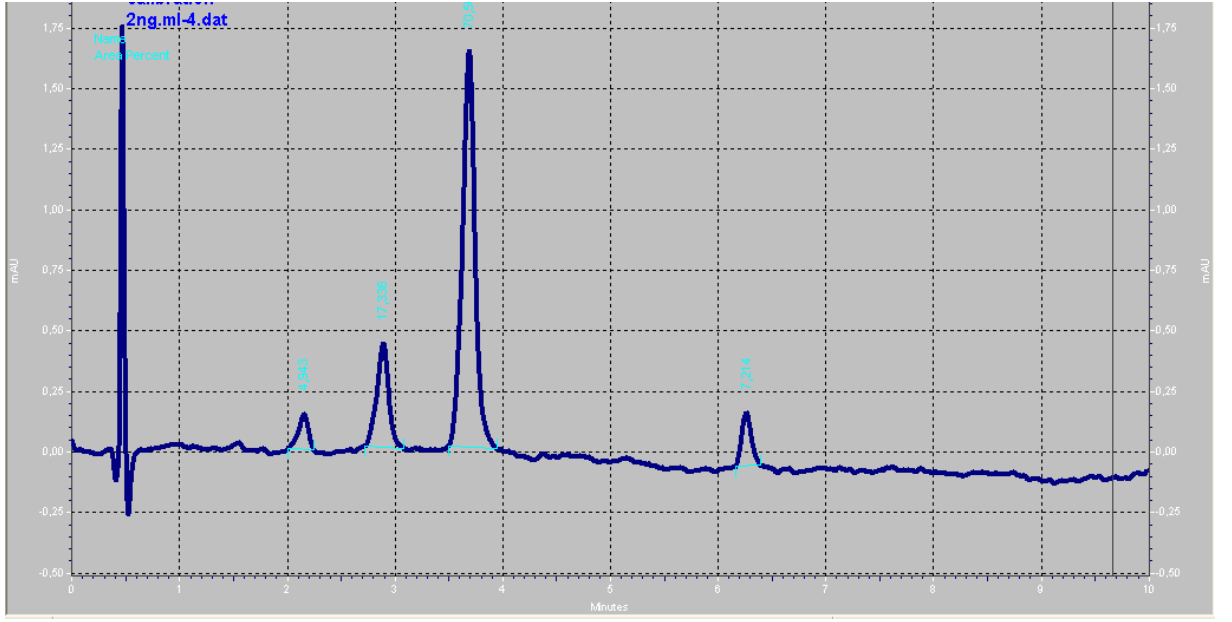
Şekil 4.16: 8ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltilisine ait kromatogram



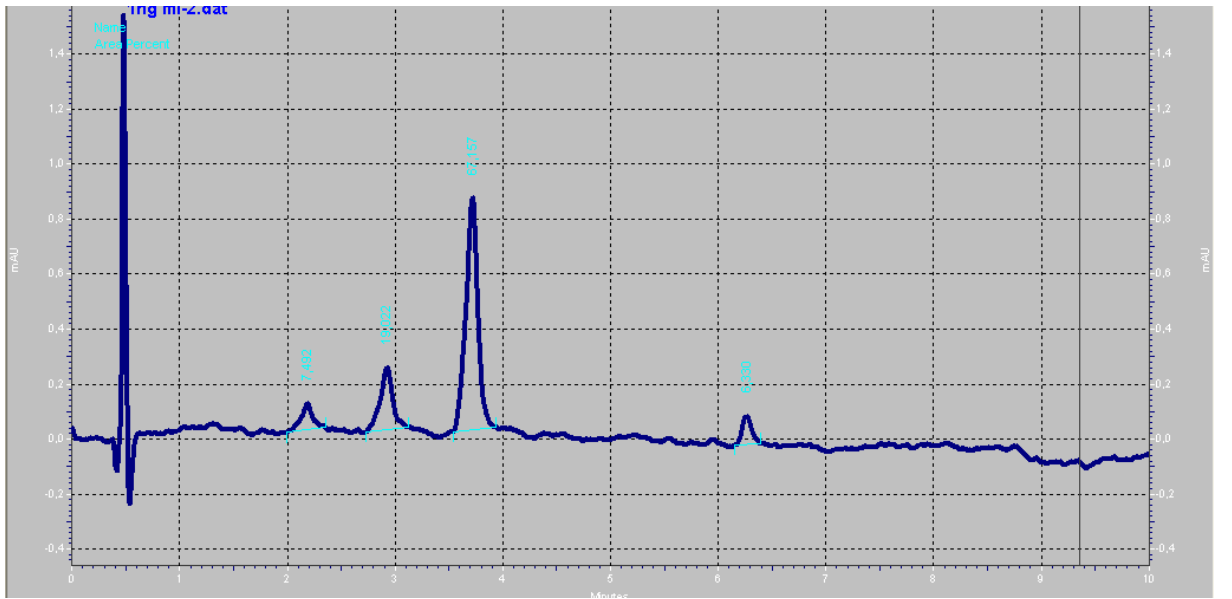
Şekil 4.1716: 6ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltisine ait kromatogram



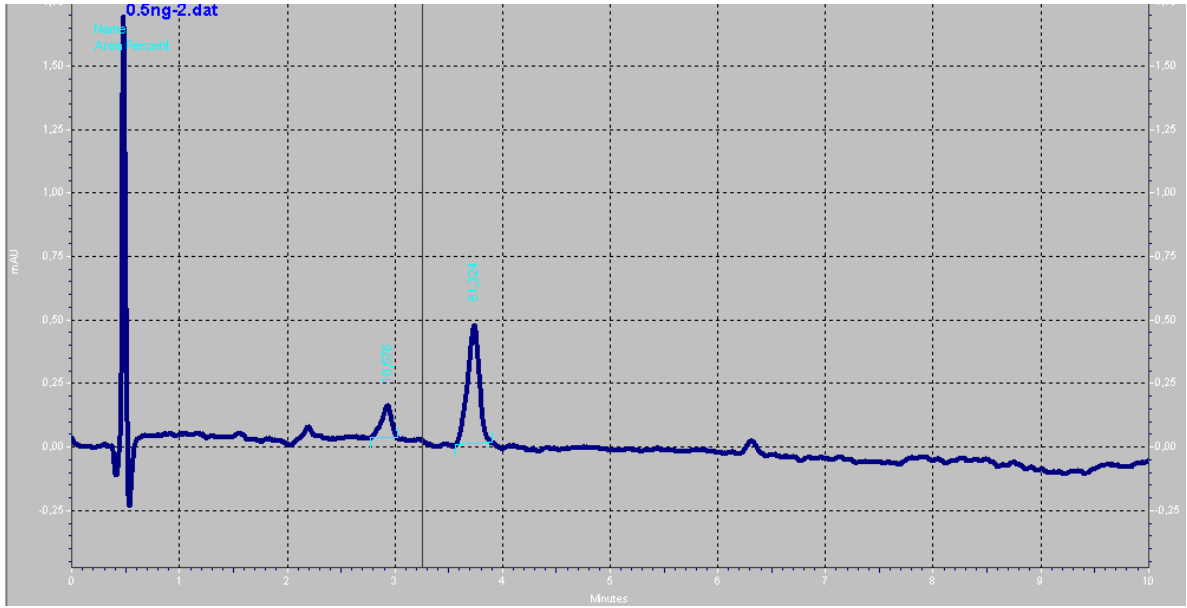
Şekil 4.18: 4ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltisine ait kromatogram



Şekil 4.17: 2ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltisine ait kromatogram



Şekil 4.18: 1ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltisine ait kromatogram

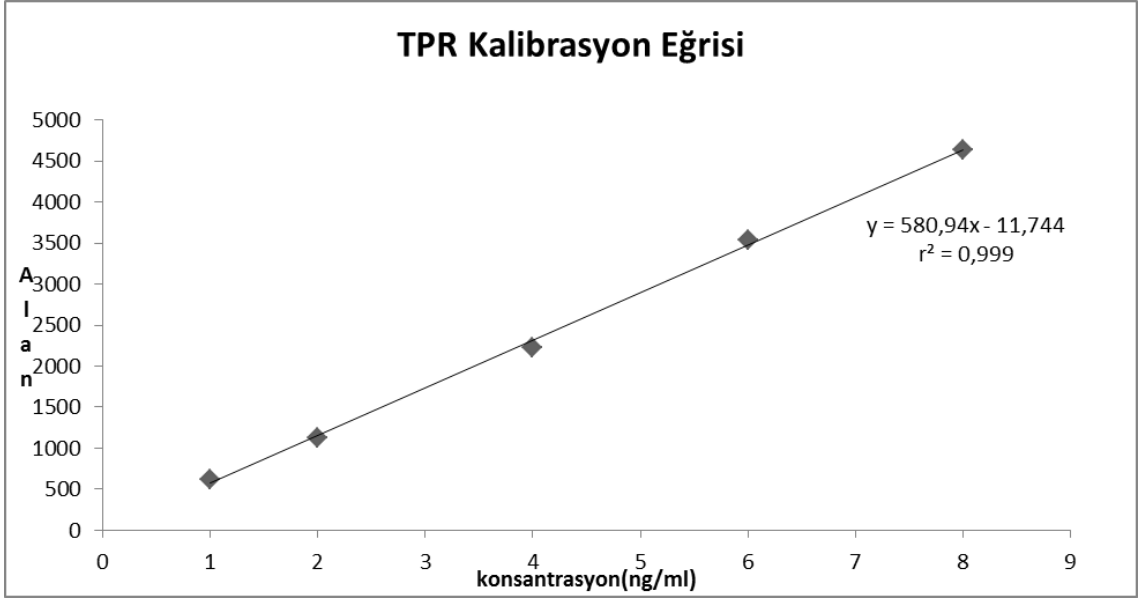


Şekil 4.21: 0.5ng/ml konsantrasyonundaki analitlerin (CV,MV,TPR ve VB) karışım çözeltisine ait kromatogram

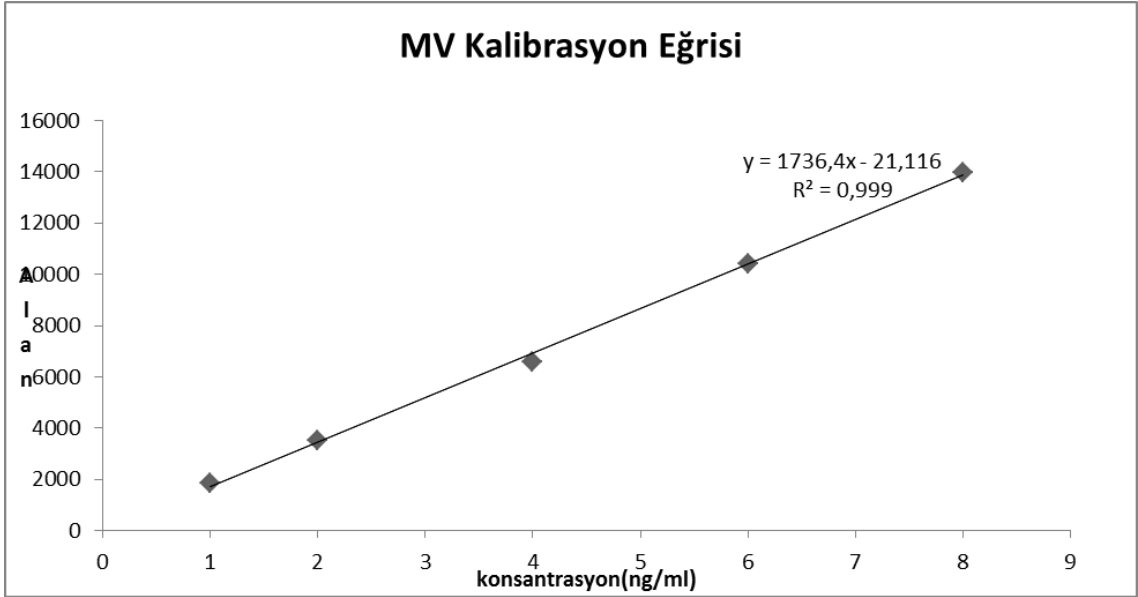
CV,MV ve VB standard çözeltilerine ilişkin veriler Tablo 4.3’de verilmektedir. Kalibrasyon eğrileri Şekil 4.22,4.23,4.24 ve 4.25’de verilmektedir.

Tablo 4.3: TPR,MV,CV ve VB standard çözeltilerine ait pik alan ve %Alanları

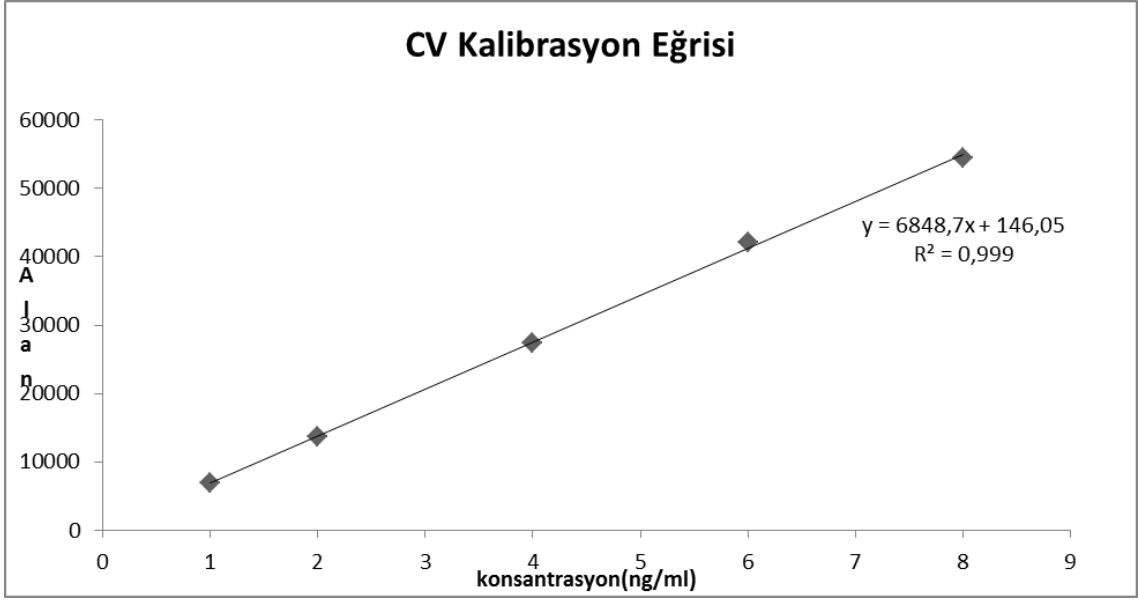
Konsantrasyon(ng/ml)	TPR	TPR	MV	MV	CV	CV	VB	VB
	Alan	%Alan	Alan	%Alan	Alan	%Alan	Alan	%Alan
0.5	-	-	869	18.81	3751	81.18	-	-
1	623	6.22	1852	15.72	6980	71.98	666	6.85
2	1130	5.73	3508	17.81	13724	69.71	1327	6.72
4	2220	5.72	6599	17.00	27346	70.46	2635	6,79
6	3530	4.63	10401	17.67	42038	69.62	4180	6.901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



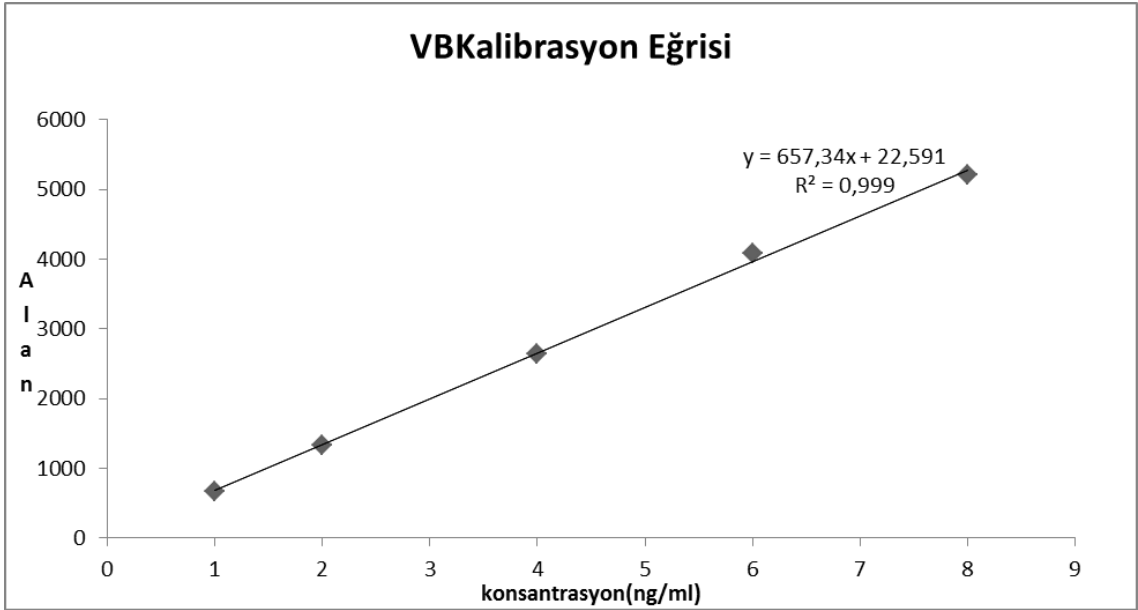
Şekil 4.19: TPR'ye ait Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.20: MV'ye ait Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.24: CV'ye ait Kalibrasyon Eğrisi



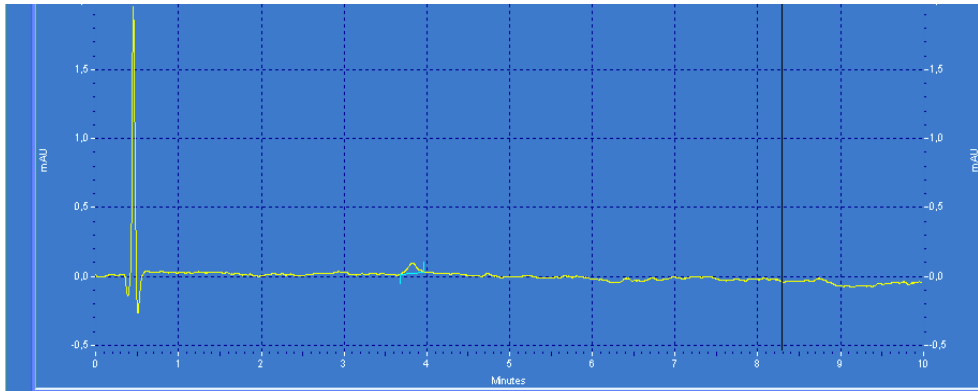
Şekil 4.215: VB'ya ait Kalibrasyon Eğrisi

4.2.3. LOD ve LOQ değerlerinin Belirlenmesi

TPR, MV, CV ve VB'ya ait LOD ve LOQ değerleri Tablo 4.4 de verilmektedir.

Tablo 4.4:TPR,MV,CV ve VB Ya ait LOD ve LOQ Değerleri(n=6)

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



Şekil 4.26 0.05 ng/ml karışım çözeltisine ait kromatogram

4.2.4. Kesinlik

4.2.4.1. Tekrarlanabilirlik

2, 4 ve 8ng/ml’lik çözeltiler aynı gün içinde ve aynı analist tarafından hazırlanıp sisteme herbiri ardışık 6 kez verildi. 2, 4 ve 8ng/ml konsantrasyonlarına ait pik alan değerleri Tablo 4.5, 4.6 ve 4.7 de verilmektedir. 2, 4 ve 8 ng/ml konsantrasyon değerlerine karşılık gelen, ortalama konsantrasyon,standard sapma(sd), bağıl standard sapma(%RSD) ve ortalama geri kazanım değerleri Tablo 4.8, 4.9 ve 4.10’da verilmektedir.

Tablo 4.5: 2 ng/ml için TPR,MV,CV ve VB'ya tespit edilen konsantrasyon değerleri

2ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1.Analiz	2.18	2.02	2.09	2.47
2.Analiz	1.94	1.98	1.97	1.74
3. Analiz	2.02	2.25	2.06	1.80
4.Analiz	1.67	1.74	1.96	2.07
5.Analiz	2.26	2.01	1.97	2.26
6.Analiz	1.93	2.00	1.95	1.65

Tablo 4.6: 4 ng/ml konsantrasyon değerleri için TPR,MV,CV ve VB'ya ait Konsantrasyon Değerleri

4ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1.Analiz	3.95	4.22	4.03	3.47
2.Analiz	4.32	4.0	4.05	4.15
3. Analiz	4.21	3.88	4.03	3.74
4.Analiz	3.70	4.22	4.02	3.84
5.Analiz	3.91	3.82	4.00	4.54
6.Analiz	3.88	3.88	3.86	4.24

Tablo 4.7: 8ng/ml konsantrasyon değerleri için TPR,MV,CV ve VB'ya ait konsantrasyon Değerleri

8ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1.Analiz	8.22	8.30	8.3	7.80
2.Analiz	8.37	8.38	8.0	7.69
3. Analiz	7.63	8.07	8.04	7.82
4.Analiz	7.66	7.72	7.76	8.04
5.Analiz	7.86	8.08	7.97	8.06
6.Analiz	8.26	8.08	7.97	7.67

Tablo 4.8: 2ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri

	ORT.Konsantrasyon	STD	%RSD
TPR	2.00	0.32	10.44
MV	2.00	0.23	8.09
CV	2.00	0.17	2.96
VB	2.00	0.17	16.19

Tablo 4.9: 4ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri

	ORT.Konsantrasyon	STD	%RSD
TPR	3.99	0.22	5.72
MV	4.00	0.17	4.43
CV	3.99	0.07	1.74
VB	3.99	0.39	9.66

Tablo 4.10: 8ng/ml konsantrasyon değeri için TPR,MV,CV ve VB ya ait ortalama,standard sapma(STD) ve Bağıl standard sapma(%RSD) değerleri

	ORT.Konsantrasyon	STD	%RSD
TPR	8.00	0.32	4.15
MV	8.10	0.23	2.84
CV	8.00	0.17	2.17
VB	7.84	0.17	2.14

4.2.4.2. Laboratuvar içi Tekrarlanabilirlik

Farklı günlerde iki analist tarafından hazırlanan aynı konsantrasyonlardaki karışım çözeltileri sisteme verildi. 1. Analiste tarafından hazırlanan 2, 4, 8 ng/ml olmak üzere 3 farklı konsantrasyondaki karışım çözeltileri sisteme ardışık 6 kez verildi. CV,MV,TPR ve VB ya ait ardışık 6 tekrarın pik alan değerleri Tablo 4.11, 4.12 ve 4.13 de verilmektedir.

2. Analist tarafından hazırlanan 2, 4, 8 ng/ml olmak üzere 3 farklı konsantrasyondaki karışım çözeltileri sisteme ardışık 6 kez verildi. CV, MV, TPR ve

VB ya ait ardışık 6 tekrarın pik alan değerleri Tablo 4.14, 4.15 ve 4.16 de verilmektedir.

Tablo 4.11: 1. Analistin hazırladığı 2 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

2ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	2.17	2.00	2.03	2.06
2	1.90	2.03	2.00	1.75
3	2.08	1.91	2.01	2.11
4	1.89	2.05	1.97	2.16
5	1.83	1.97	2.00	2.14
6	2.06	2.04	1.98	1.77
ortalama	1.99	2.00	2.00	2.00

Tablo 4.12: 1. Analistin hazırladığı 4 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

4ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	3.90	4.00	4.01	4.37
2	4.09	4.17	4.04	3.75
3	4.23	3.98	4.01	3.81
4	4.06	4.06	4.03	4.11
5	3.64	3.89	3.97	3.93
6	4.08	3.90	3.92	4.02
ortalama	4.00	4.00	4.00	4.00

Tablo 4.13:1. Analistin hazırladığı 8 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

8ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	8.08	8.34	8.17	7.81
2	7.79	7.72	8.09	8.20
3	8.21	7.74	7.70	7.70
4	8.10	8.02	8.14	8.35
5	7.82	8.04	8.02	8.09
6	7.99	8.14	7.88	7.84
ortalama	8.00	8.00	8.00	8.00

Tablo 4.14: 2. Analistin hazırladığı 2 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

2ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	2,18	2,02	2,09	2,47
2	1,94	1,98	1,97	1,74
3	1,67	2,25	2,06	1,8
4	2,26	1,74	1,96	2,07
5	1,93	2,01	1,97	2,26
6	2,18	2	1,95	1,65
ortalama	2,03	2	2	2

Tablo 4.15: 2. Analistin hazırladığı 4 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

4ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	3,95	4,2	4,05	3,46
2	4,32	4	4,03	4,20
3	4,22	3,88	4,02	3,87
4	3,71	4,22	4	4,63
5	3,91	3,82	3,86	4,30
6	3,88	3,88	4,03	3,86
ortalama	4	4	4	4,05

Tablo 4.16: 2. Analistin hazırladığı 8 ng/ml konsantrasyondaki TPR,MV,CV ve VB'ya ait pik alan değerleri

8ng/ml	TPR	MV	CV	VB
1	8.22	8.30	8.00	7.80
2	8.37	8.38	8.30	7.69
3	7.63	8.08	8.04	7.82
4	7.66	7.72	7.76	8.04
5	7.86	8.08	7.97	8.06
6	8.26	8.07	7.97	7.67
ortalama	8.00	8.11	8.07	7.85

Her iki analistin yaptığı analizler için F testi değerleri Tablo 4.17'de verilmektedir.($\alpha=0.05$) Elde ettiğimiz değerler 3.98 den küçük olduğundan %95 güven aralığı içindedir.

Tablo 4.17: TPR,MV,CV ve VB' ya ait F testi değerleri

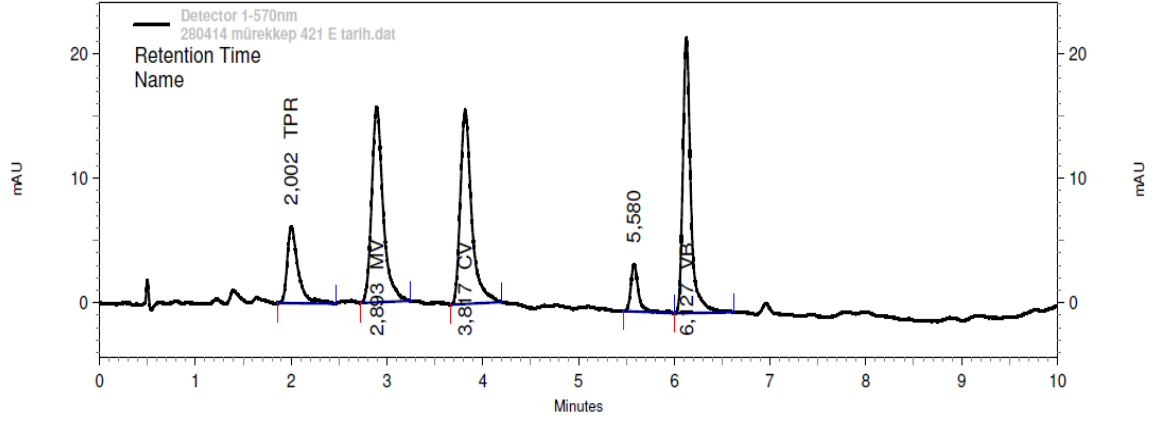
Konsantrasyon (ng/ml)	TPR F-test	MV F-test	CV F-test	VB F-Test
2	0.29	0.03	0.04	0.25
4	0.82	0.30	0.35	0.21
8	0.17	0.94	0.94	0.38

4.2.4.3. Laboratuvarlar arası Karşılaştırma

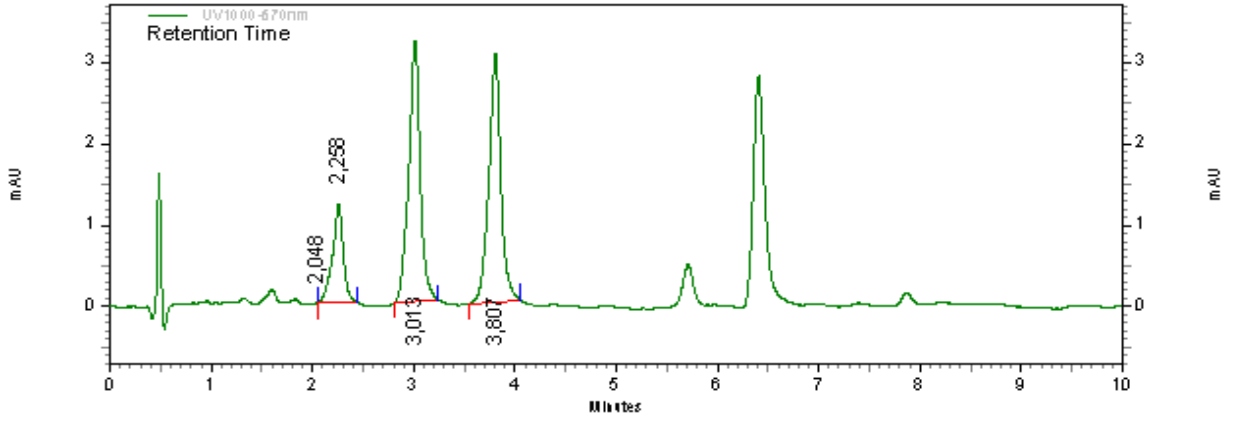
Laboratuvarlar arası karşılaştırma için TS EN ISO/IEC 17025 standardına sahip Çevre Analiz Laboratuvarı ile çalışıldı. 7 ayrı belgeden numuneler alındı. HPLC de analizlendi. Elde edilen veriler Tablo 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22ve 4.23'de ve bu analizlere ait kromatogramlar tabloların altında verilmektedir.

Tablo 4.18: 2011 yılına ait imzadan alınan örnekler (Aynı belge aynı örnek)(numune2)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam alan	CV/MV
Çevre Lab.	62815	15.12	178381	42.95	174049	41.91	415245	0.97
İ.Ü Adli Tıp Enst.	8961	14	26112	42.98	25680	42.26	60753	0.98



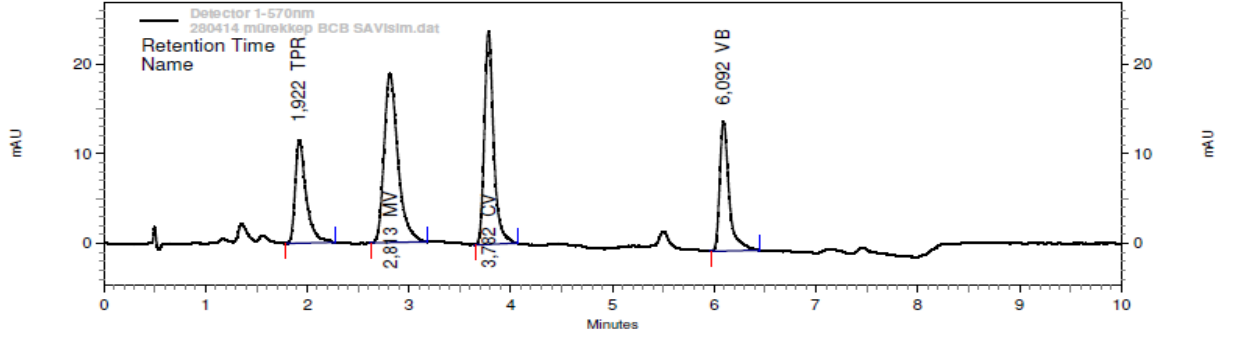
Şekil 4.22: 2011 yılına ait alınan numunenin Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



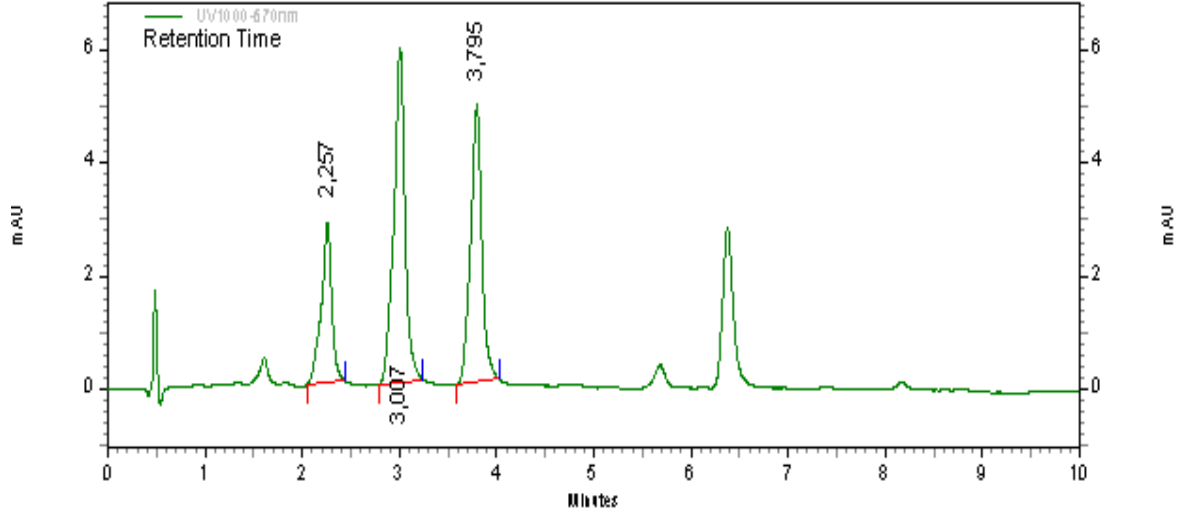
Şekil 4.2823: 2011 yılına ait alınan numunenin İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Tablo 4.19: Aynı belge üzerinde farklı noktalardan alınan örnekler(numune3)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam Alan	CV/MV
Çevre Lab.	86054	20.74	178518	44.01	150227	36.37	414799	0.84
İ.Ü Adli Tıp Enst.	21108	19.61	47356	44.01	39144	36.37	107608	0.83



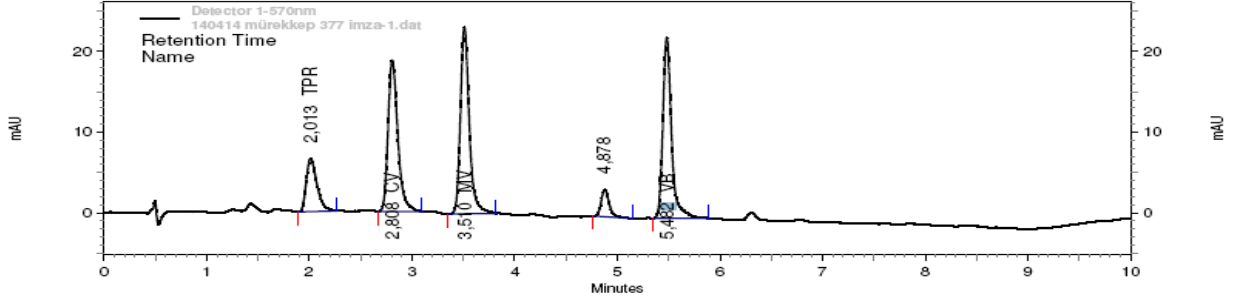
Şekil 4.29: Numune 3 ün Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



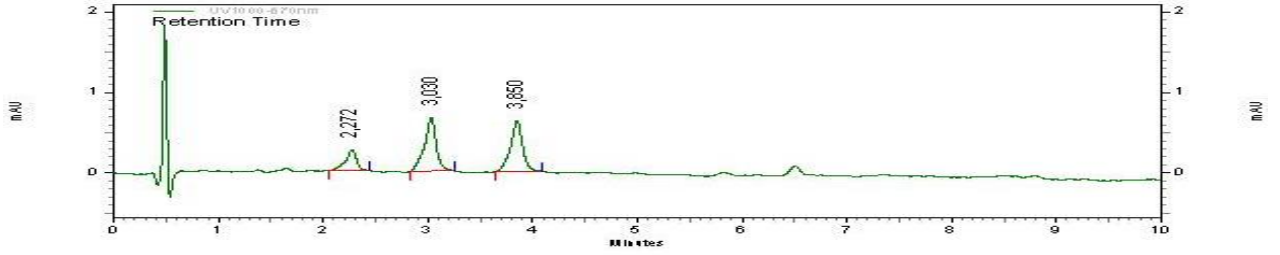
Şekil 4.30: Numune 3 ün İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Tablo 4.20: Aynı belge üzerindeki aynı satırdan farklı noktalardan alınan örnekler(Numune4)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam alan	CV/MV
Çevre Lab.	47754	15.36	124412	40.03	138598	44.60	310764	1.11
İ.Ü Adli Tıp Enst	1864	15.30	5265	43.23	5050	41.46	12179	0.95



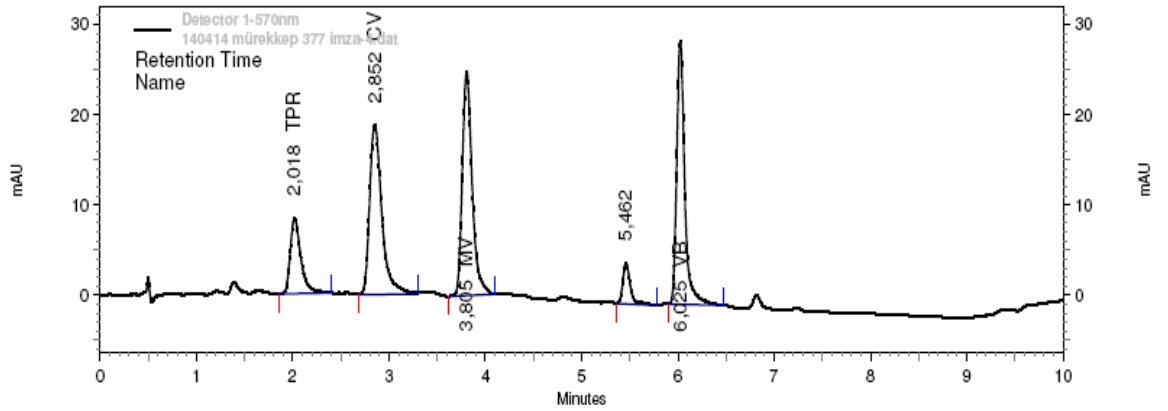
Şekil 4.3124: Numune 4 ün Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



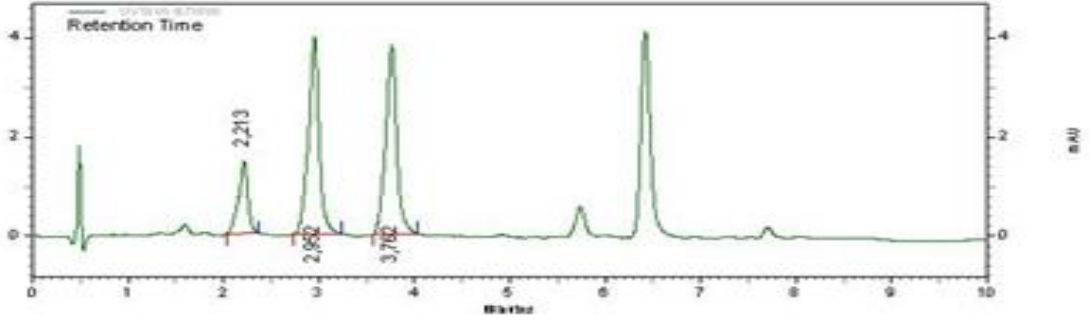
Şekil 4.32: Numune 4ün İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Tablo 4.21: Aynı belge üzerinde aynı satır farklı noktalardan alınan örnek(Numune 5)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam alan	CV/MV
Çevre Lab.	64422	15.83	166082	40.81	176684	43.36	406991	1.06
İ.Ü Adli Tıp Enst	10073	14.10	30873	43.22	30476	42.67	71422	0.98



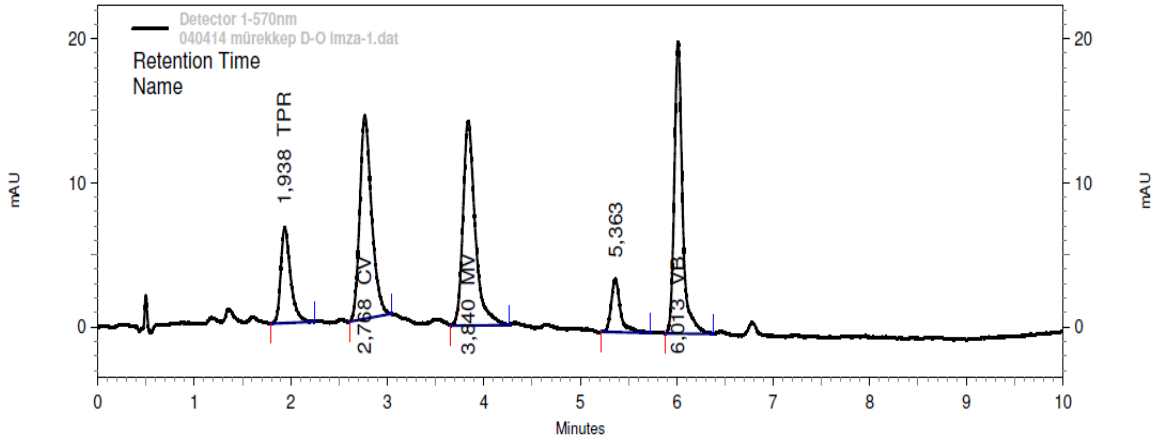
Şekil 4.253: Numune 5 in Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



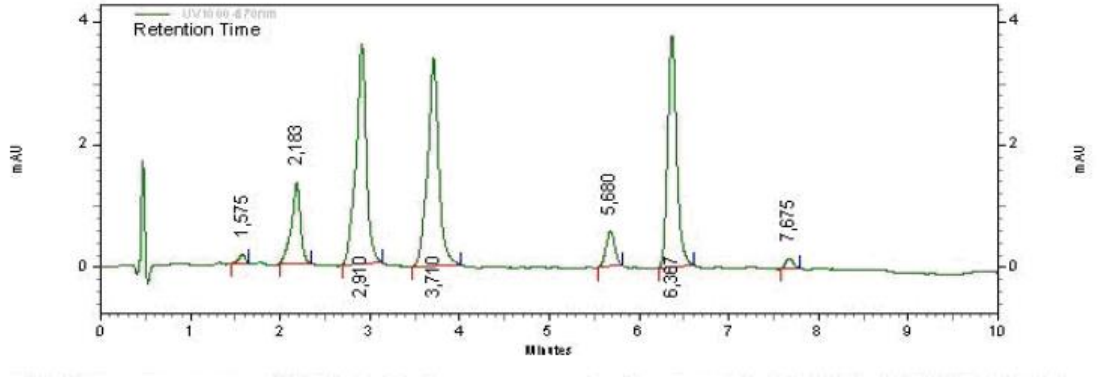
Şekil 4.34: Numune 5 in İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Tablo 4.22: Aynı belge aynı satır üzerindeki farklı noktalar(Numune 6)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam alan	CV/MV
Çevre Lab.	46925	16.01	121127	41.35	124875	42.63	292927	1.03
İ.Ü Adli Tıp Enst	9228	13.57	28920	42.55	29805	43.86	67953	1.03



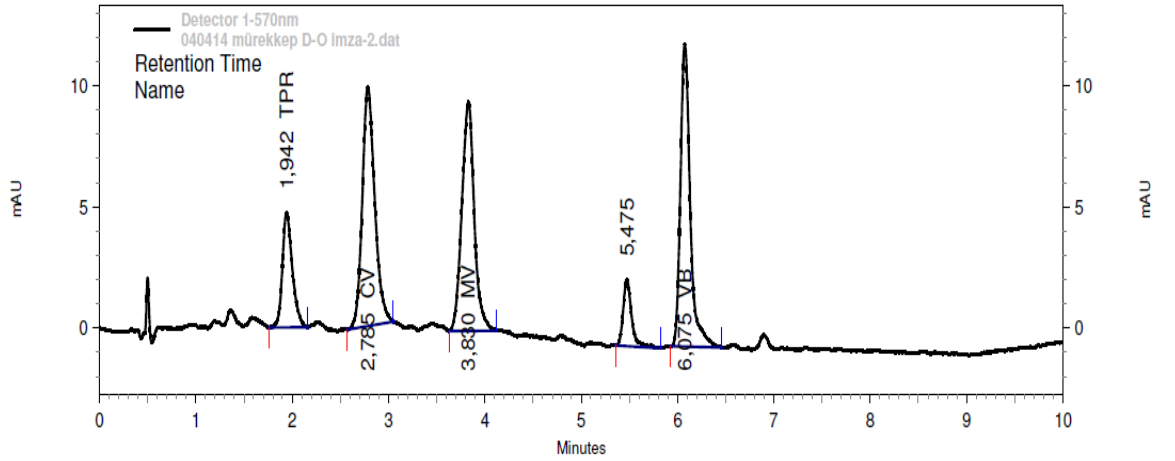
Şekil 4.35: Numune 6nın Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



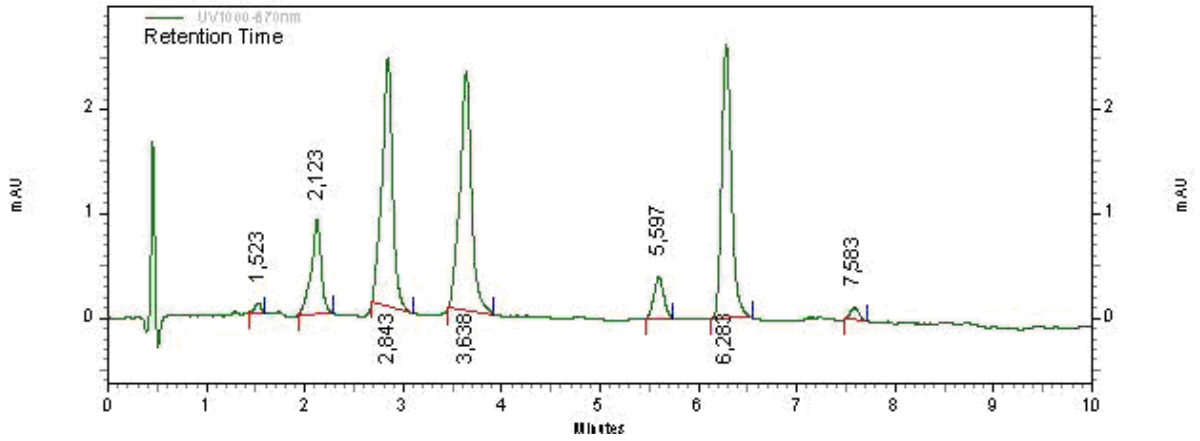
Şekil 4.266: Numune 6 nin İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Tablo 4.23: Aynı belge aynı satır üzerindeki farklı noktalar (Numune 7)

	TPR	%TPR	MV	%MV	CV	%CV	Toplam alan	CV/MV
Çevre Lab.	34139	16.46	88745	42.79	84480	40.73	207364	0.95
İ.Ü Adli Tıp Enst	6215	14.48	17737	41.33	18963	44.18	42915	1.06



Şekil 4.277: Numune 7 nin Çevre Analiz Laboratuvarı sonuçları



Şekil 4.38: Numune 7 nin İ.Ü Adli Tıp Enstitüsü sonuçları

Laboratuvarlar arası karşılaştırma sonuçlarına F testi uygulandı. Elde edilen değer 0.71 dir. ($\alpha=0.05$) Elde ettiğimiz değer 5.99 dan küçük olduğundan %95 güven aralığı içindedir.

4.2.5. Geri Kazanım

Yeni oluşturulmuş bir belgedeki mürekkep örneğinden 2 punch alındı. Metanol eklendi. Yüksek devirde çalkalandı. 3 kez sisteme arka arkaya verildi. Çözücüsü uçuruldu. Tekrar metanol ilave edilip yüksek devirde çalkalandı. Sisteme 3 kez ardaşık verildi. Geri kazanıma ait veriler Tablo 4.24’da verilmektedir.

Tablo 4.24: Geri Kazanım Değerleri

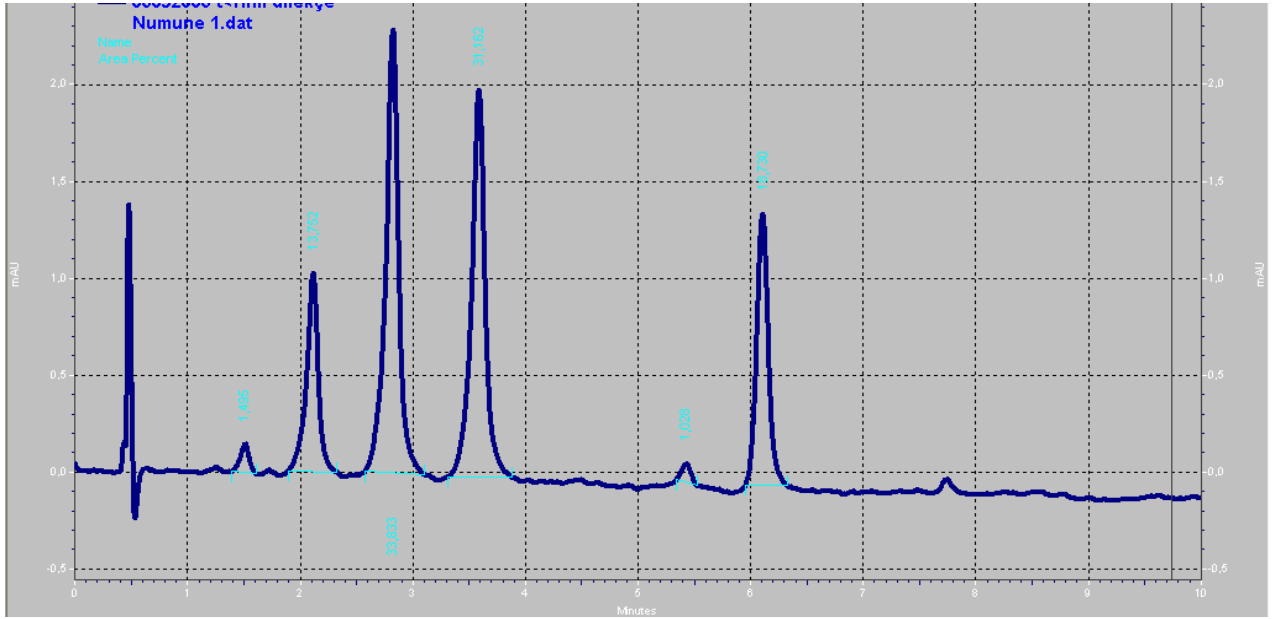
	Metanol Buharlaştırılmadan önce alınan pik alan değerleri ortalaması	Metanol buharlaştırıldıktan sonra alınan pik alan değerleri ortalaması	Geri Kazanım
CV	14384	-	100
MV	13682	140	97.7
TPR	3792	-	100

4.3. DOĞAL OLARAK YAŞLANMIŞ BELGELERDE CV,MV,TPR VE VB DEĞERLERİ

2005 yılına ait belgeler arasından rastgele seçilmiş bir belgenin CV,MV,TPR, VB’ya ait Alan,%Alan, Toplam AlanCV/MV değerleri Tablo4.25 de verilmektedir.

Tablo 4.25: 2005 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV

	Alan	%Alan	CV/TPR	MV/TPR	CV/MV	Toplam Alan
TPR	1839	17.98	1,99	2,56	0.79	10230
MV	4719	46.13				
CV	3672	35.89				
VB	-					

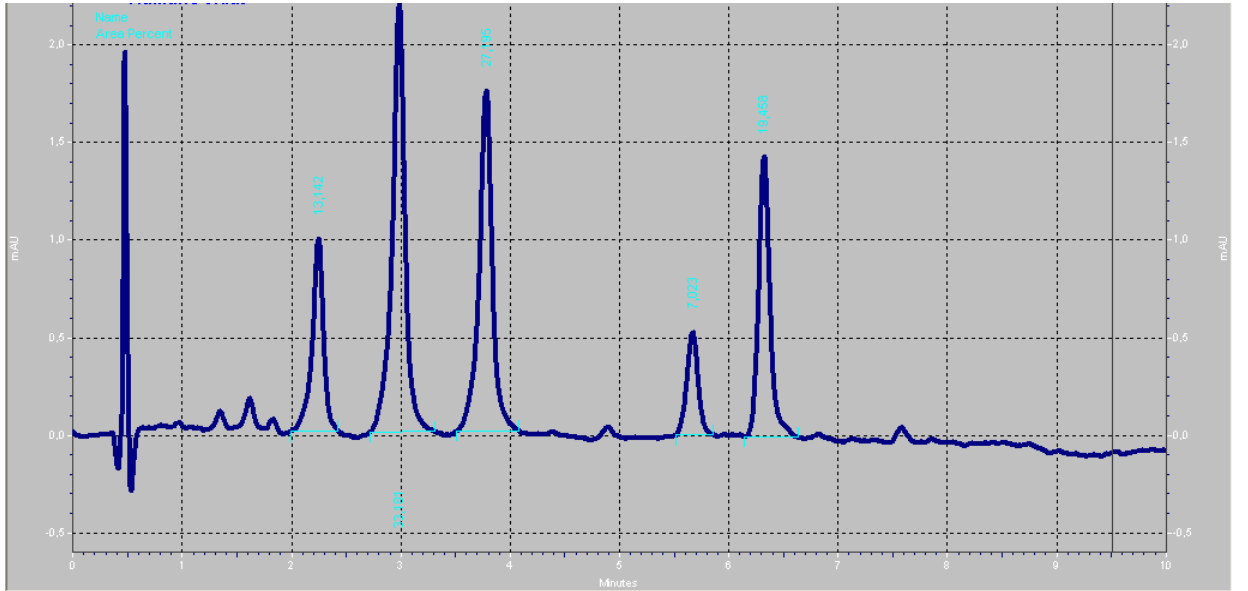


Şekil 4.39: 2005 yılına ait belgenin kromatogram

2007 yılına ait belgeler arasından rastgele seçilmiş bir belgenin CV,MV,TPR, VB'ya ait Alan, %Alan, Toplam Alan CV/MV değerleri Tablo4.26 verilmiştir.

Tablo 4.26: 2007 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV ve VB

	Alan	%Alan	CV/TPR	MV/TPR	CV/MV	Toplam Alan
1.6dkda gelen pikin analiti	759	1.75	1.89	2.23	0.85	43405
TPR	6604	15,22				
MV	14724	33.92				
CV	12519	28.84				
5.7 dk da gelen pikin analiti	836	1.93				
VB	7963	18.35				

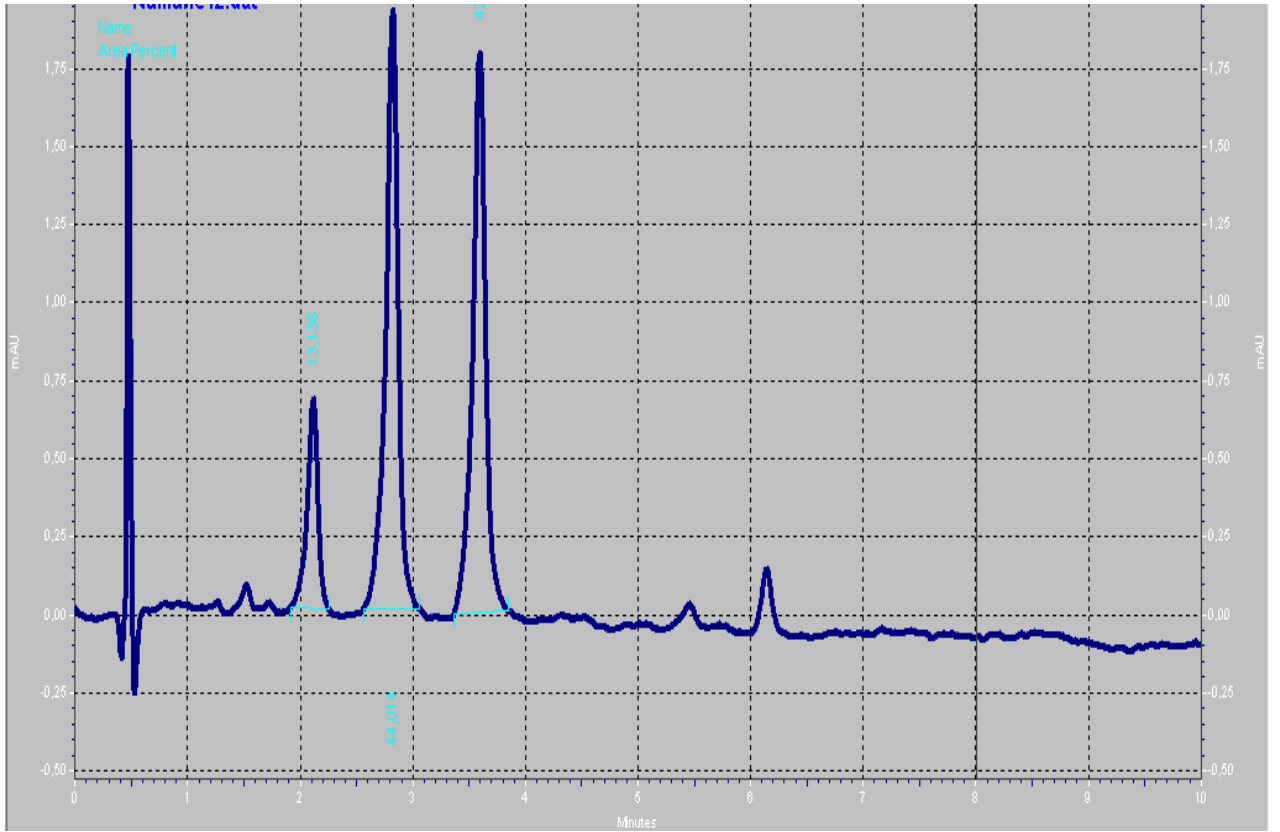


Şekil 4.40: 2007 yılına ait belgenin kromatogram

2009 yılına ait belgeler arasından rastgele seçilmiş bir belgenin CV,MV,TPR, VB'ya ait Alan,%Alan, Toplam AlanCV/MV değerleri Tablo4.27 de verilmiştir.

Tablo 4.27: 2009 yılına ait doğal yaşlanmış belgeden alınan numunede TPR,MV,CV ve VB

	Alan	%Alan	CV/TPR	MV/TPR	CV/MV	Toplam Alan
TPR	3367	14.76	2.19	2.40	0.91	22810
MV	8099	35.51				
CV	7361	32.27				
VB	3983	17.46				



Şekil 4.281: 2009 yılına ait belgenin kromatogram

4.4. SAKLAMA KOŞULLARININ YAŞLANMAYA ETKİSİ

Tablo 4.28:Kağıt zarf ve poşet dosyada saklanan numunelerdeki CV/MV oranları

NUMUNE ADI	TPR ALAN	MV ALAN	CV ALAN	%TPR	%MV	%CV	TOPLAM ALAN	CV/MV
D-P22 Poşet Dosya	6421	22576	25432	11.79	41.47	46.72	54429	1.12
K-P22 Kağıt Zarf	15133	39725	40922	15.79	41.47	42.72	95780	1.03
D-P4 Poşet Dosya	2934	10721	11539	11.64	42.55	45.80	25194	1.07
K-P4 Kağıt zarf	3050	8415	7700	15.92	43.93	40.19	19155	0.91
D-P5 Poşet Dosya	2546	9240	10198	11.58	42.03	46.00	21984	1.1
K-P5 Kağıt Zarf	1430	3867	4220	15.02	40.63	44.34	9517	1.09

D-P22 : K1P22 Oluşturulma Tarihi : 05.12.2012 Analiz Tarihi: 10.10.2013

K-P22: 22 Nolu numune (Faber Castel) Oluşturulma Tarihi :23.11.2011
Analiz Tarihi: 09.08.2012

D-P4: K1P4 Oluşturulma Tarihi : 05.12.2012 Analiz Tarihi: 06.11.2013

K-P4: 4 Nolu numune (art ballpoint) Oluşturulma Tarihi : 19.04.2012

D-P5 : K1P5 Oluşturulma Tarihi : 05.12.2012 Analiz Tarihi: 06.11.2013

K-P5: 5 nolu numune (pensan mv pensation) Oluşturulma Tarihi : 19.04.2012 Analiz Tarihi:06.11.2013

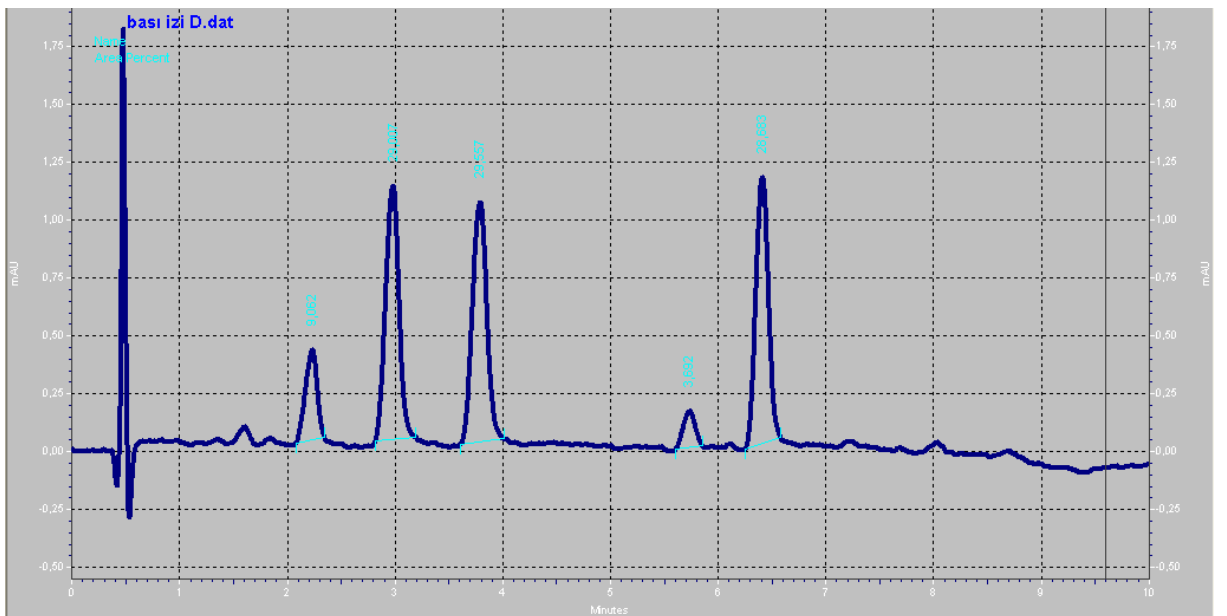
4.5. BASI İZİNİN ETKİSİ

13 kişi tarafından aynı kalem ile aynı tarihte oluşturulmuş belgelerin HPLC analizi ile elde edilen veriler Tablo 4.29'da, kromatogramlar Şekil 4.42 ve 4.43'de verilmektedir.

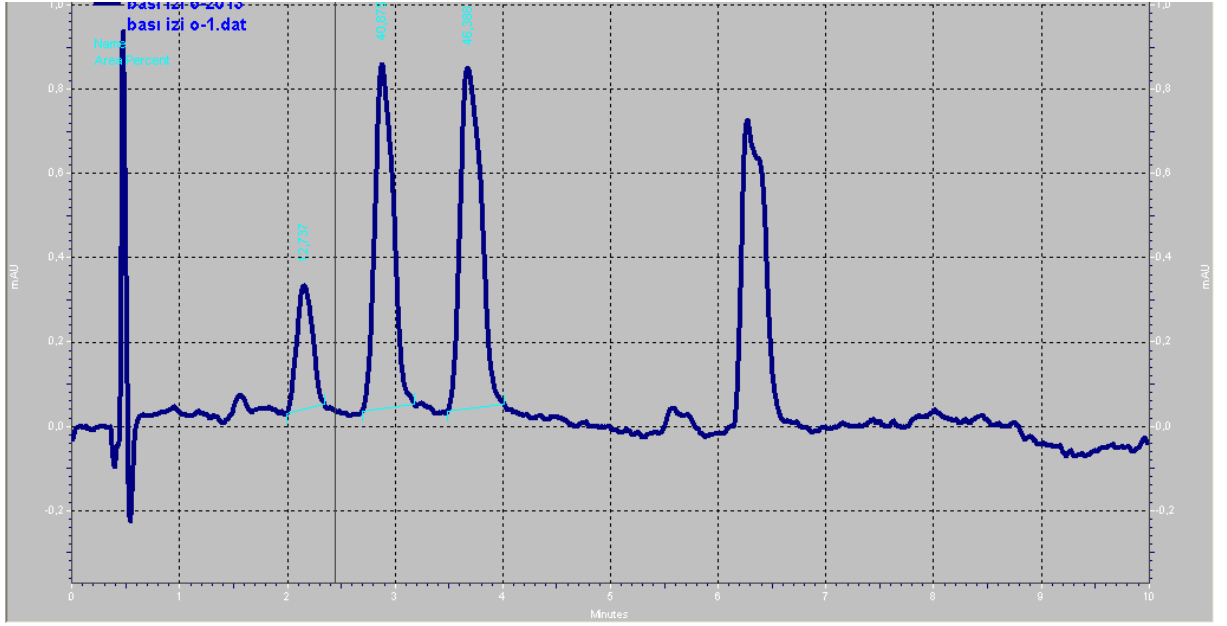
Tablo 4.29: 13 kişi tarafından aynı kalem ile aynı tarihte oluşturulmuş belgelerin HPLC verileri

ADI	TPR	MV	CV	CV/MV
B-1	2916	7634	7217	0.94
B-2	7196	21086	20219	0.95
B-3	3696	11517	12057	1.04
B-4	3866	10436	10725	1.03
B-5	3802	10886	11045	1.01
B-7	4918	12779	12411	0.97
B-8	4689	10856	10577	0.97
B-9	3910	11706	10959	0.94
B-10	2640	7573	7278	0.96
B11	2965	9491	9671	1.01
B12	2258	8044	8977	1.11
B13	2971	9534	10820	1.13

Elde ettiğimiz CV/MV oranlarına standard sapma ± 0.06 olarak tespit edildi.



Şekil 4.42: 11.Kişi tarafından oluşturulmuş belgenin kromatogram

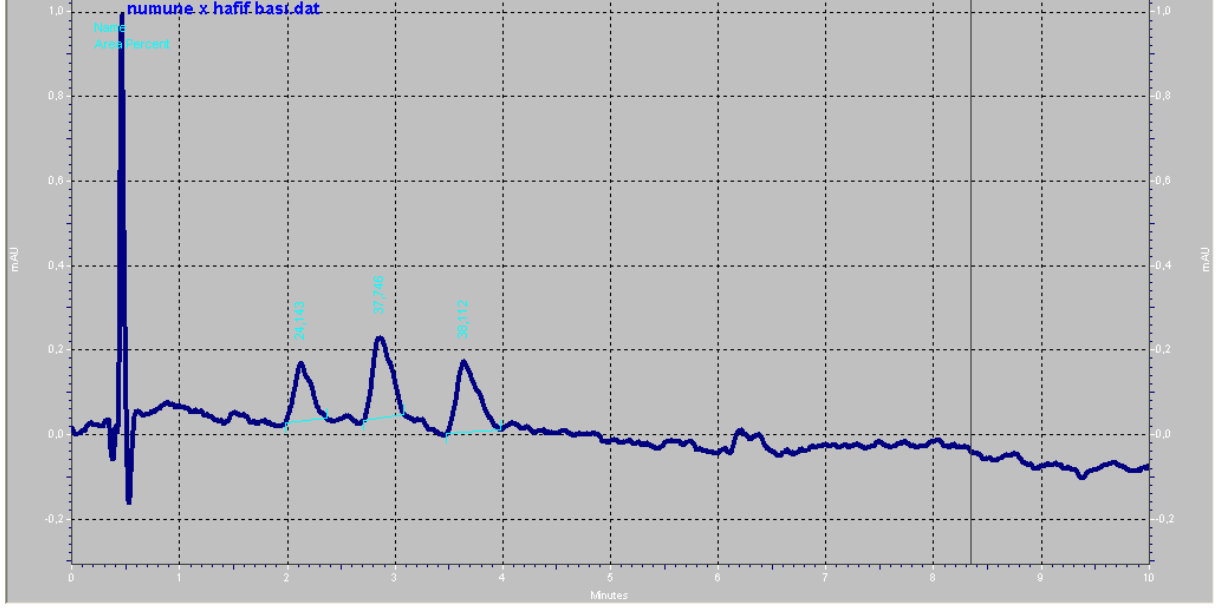


Şekil 4.43: 12.Kişi tarafından oluşturulmuş belgenin kromatogram

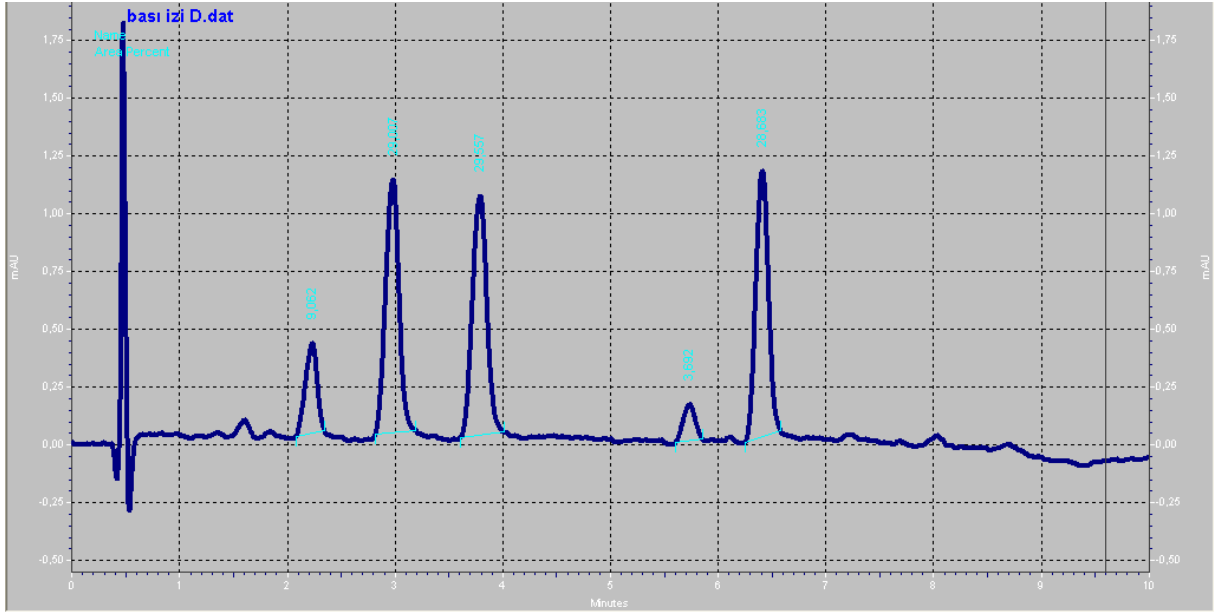
Farklı Kalem ile farklı kişiler tarafından oluşturulan belgelerin kıyaslanması Tablo 4.30'da verilmektedir. Elde edilen verilerin standard sapması ± 0.05 olarak hesaplandı.

Tablo 4.30: Farklı kalem ile farklı kişiler tarafından oluşturulmuş belgelerin HPLC analiz verileri

ADI	TPR	MV	CV	CV/MV
B-12	2227	4322	2680	0.62
B-13	1391	3843	3011	0.78
B-14	2875	6235	4388	0.70
B-16	2384	4688	3089	0.65
B-17	3097	5614	3641	0.65
B-18	3998	6447	4124	0.63



Şekil 4.294: 13.Kişi tarafından farklı kalem ile oluşturulmuş belgenin kromatogram



Şekil 4.4530: 2.Kişi tarafından farklı kalem ile oluşturulmuş belgenin kromatogram

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Belge; bir gerçeğe tanıklık eden yazı, fotoğraf, resim vb doküman olarak tanımlanmakta ve günlük hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. Adli Bilimlerde ise belge; bir olgunun ya da bir savın doğruluğunun yazılı veya basılı kanıtıdır. Belgeler kişilerin verdikleri sözlerin hukuki geçerliliğini gösterdiğinden, hukuksal ilişkinin kurulması, sona erdirilmesi, hak ve yükümlülüklerin kanıtlanmasında önemli araçlardır. [40].

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

Belgedeki şüpheli yazıların oluşturuldukları zamanın belirlenmesi veya karşılaştırılması ve bu yazıların aynı kalem ve aynı mürekkep yapısı ile oluşturulup oluşturulmadığının iddialarının desteklenmesi veya reddedilmesi mürekkebin ileri analitik yöntemlerle analizi ile mümkün olabilir. Mavi tükenmez kalem mürekkebinin yapısının ana bileşenleri; boyar maddeler, çözücüler ve reçinelerdir. Bu üç bileşenin zamana bağlı olarak değişim gösterdiği günümüze kadar yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir[11].

Yapılan Kaynak taramalarında mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmaların temelini Mitchell tarafından 1904 yılına kadar dolma kalem mürekkebi ile atıldığı tespit edildi. Bu çalışma “Inks and Their Composition And Manufacture” adıyla kitap olarak 1904 yılında yayınlanmıştır[19]. 1920 yılında ise yine Mitchell “Examination of

the Age of ink in Writing” başlığı ile The Analyst dergisinde yaşla ilgili çalışmalarının sonuçlarını yayınlamıştır[20].

1952 yılında piyasada tükenmez kalem yaygınlaşması ile tükenmez kalem mürekkebi ile ilgili çalışmalarda hız kazandı. Bunların başında Brown ve Kirk tükenmez kalem mürekkebinin boyar maddelerini elektroforez ile ayırmayı başardılar[11]. 1959 yılında Kikuchi mürekkebin çözücülerinin kağıt üzerindeki dağılma sürelerini ölçtü. Bu çalışmada yeni mürekkeplerin eski mürekkeplere göre daha hızlı dağıldığını tespit ederek tükenmez kalem mürekkep yaş tayini ile ilgili çalışmalara öncülük ederek, günümüzde kullanılan çözücü ekstraksiyon tekniklerinin temelini oluşturdu[15]. 1960 ların başında Werner Hoffman statik yaklaşımla ilgili çalışmalara başladı. Zürih Kanton Polis Laboratuvarında tükenmez kalem mürekkeplerin üretim tarihini belirlemek için standard referans mürekkep koleksiyonunu kullandı. Bu çalışmada mürekkepleri birbirleri ile karşılaştırma için kağıt kromatografisi, İnce Tabaka Kromatografisi, Spektrofotometri ve belgeye zarar vermeyen optik yöntemleri kullandı. Bu çalışmanın başarılı olması 1968 yılında Brunelle'nin Amerikada Alkol, Tütün ve Ateşli Silahlar Bürosundaki çalışmaların önünü açtı. 1975 de Brunelle ve Cantu bu büroda mürekkep etiketleme programını geliştirdi. Programın amacı üreticinin üretim yılını tespit ederek şüpheli yazıların zamanı hakkında fikir yürütebilmektir. Bu çalışmalar statik yaklaşımın temelini oluşturdu. 1961 yılında ise Crown ve arkadaşları tükenmez kalemdeki boyar maddeleri ayırt edebilen spot test geliştirdiler. 1963 yılında Witte kağıt üzerindeki mürekkebin analizi için belgeden doğrudan örnek alma tekniklerini geliştirdi. Bu çalışmayı temel alan Brunelle 1968 yılında benzer bir örnekleme tekniği geliştirdi. Bu çalışmalar belgeye büyük zarar vermediği için önem taşımaktaydı. 1965 yılında Nakamura ve Shimoda tükenmez kalem mürekkeplerini TLC de analizleyerek metil viyole ailesini ayırmayı başardılar. 1982 yılında Stewart'ın yaptığı çalışma mürekkebin çözücülerini ilgiliydi. Mürekkebin formülünü TLC ile belirleyip, kütüphane ile karşılaştırdı. Mürekkebin kağıda geçişinden sonra organik çözücülerin zamanla azaldığını GC-FID ile tespit etti[11].

1985 yılında ise Humecki FTIR ile mürekkep çözücülerinin $3100/3500\text{cm}^{-1}$ (OH/CO) oranındaki azalma ile yaş arasında bir ilişki kurdu, 0-22 yıl arası belgelerle çalıştı. Oranda 30 yıl boyunca bir azalmanın olduğu görüldü ancak hızlı düşüşün ilk 10 yılda olduğunu tespit etti [14].

1987 yılında Cantu ve Prough mürekkebin bağıl yaşını ölçmek için Solvent Ekstraksiyon Tekniği' ni geliştirdiler. Metodu geliştirmeden önce; mürekkeplerin aynı formülde olması, aynı kağıtta olması yada aynı depolama alanında beklemiş aynı kalitede farklı kağıt parçalarında numune alınması gibi şartlar belirlidiler. Böylece kağıt üzerinde daha uzun süre kalan mürekkep kurumadan dolayı ekstraksiyonu zor olacağından ekstraksiyon verimi düşük olacak, mürekkep kağıt yüzeyinde ne kadar az beklemişse ekstraksiyon veriminin artacağı hipotezini kanıtladılar. Böylece ekstraksiyonun "etkinliği", kullanılarak ekstraksiyon oranı olarak hesaplanmış ve bunun zamana bağımlılığı ortaya konmuştur[46]. 1987 yılında Brunelle ve ark. bağıl yaş çalışmalarında Tekli çözücü ekstraksiyon tekniğini kullandı. Mürekkep lekesinden zayıf çözücüler kullanılarak numuneyi ekstrakte edip ince tabaka kromatografisi ile ekstrakte edilen mürekkep miktarına baktılar. Cantu'dan farklı olarak Brunelle ve arkadaşları metodlarında ekstraksiyon oranı kullanmadılar. Bu çalışmada bilinmeyen mürekkebin yaşı bilinen mürekkeplerin yaşları ile karşılaştırılmıştır. Bundan ötürü metodun dezavantajı kütleye bağımlı ve bilinmeyen mürekkep miktarının bilinen mürekkep yaşı ile benzer olması gerekmektedir[47]. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için Brunelle ve Lee 1989 da kütleden bağımsız ve boya oran tekniğini kullanan bir metot geliştirerek iki görüş ileri sürdüler. Bunlardan ilki mürekkep yaşlandıkça organik çözücülerde daha az çözünmektedir. Diğeri ise boyaların bozunması ve renklerinin solmasının yaşlanmaya bağılı olduğudur[48]. Çalışmamız ikinci görüş temel alınarak yürütülmüştür.

1990 yılında Isaacs ve Clayton aynı kalem ile çeşitli aylarda çizdikleri numuneleri polar çözücülerle ekstrakte edip, diode array UV/görünür spektrofotometreyle analizleyip ekstraksiyon eğrileri çizdiler. Taze mürekkep numunelerinin tamamıyla ekstrakte edildiğini saptadılar. Ancak yaşlanma ile ilgili tatmin edici sonuç bulamamalarının en önemli nedeni boyar maddedeki bozunmanın yıllar bazında gerçekleşmesidir[49].

Andrasko ve ark. 2001 yılında boyar maddelerin HPLC analizine imkan veren metodundaki örnek hazırlama ve analiz süreleri bizim çalışmamıza temel teşkil etmesine rağmen analiz süresinin uzun olması bir dezavantaj olarak görülmüş ve bu durum çalışmamız sırasında düzeltilmiştir.

Andrasko yaptığı çalışmada mürekkebe ışığın etkisini incelemiş, boyar maddelerdeki değişimleri UV/VIS dedektörlü HPLC ile analizlemiştir. Yaptığı

çalışmada farklı marka mavi renkli tükenmez kalemleri farklı ışık koşullarında muhafaza edip analizlemiştir. Çalıştığı tüm kalemlerde CV, MV bulunduğunu belirtmiştir. 3 hafta karanlık ortamda bekletilen numunelerde bir değişim gözlenmezken, çeşitli saatlerden sonra gün ışığı alan ortamda bekletilen mürekkep bileşimlerinde değişimler olduğunu belirtmiştir. CV ve MV nin miktarında azalma olurken TPR nin miktarında artış olduğunu gözlemlemiştir. Bu bulgular bizim sonuçlarımızı desteklemektedir[50].

2007 yılında Weyermann ve ark. mürekkep kağıda uygulandıktan sonra fenoksietanolün kağıt yüzeyinden buharlaşmasının zamanla ilişkisini açıklamak için 1.5 yıllık belgelerden fenoksietanol, etoksietanol, dipropilen glikol ve fenoksietoksietanolü GC-MS de analizlediler. Temel çözücüler dışındaki diğer az miktardaki çözücüler mürekkebin kağıda nüfuz ettikten sonra hızlı bir şekilde buharlaştığı, etoksietanolün miktarındaki azalmanın 10 gün içinde durduğu, dipropilen glikol, fenoksietanol ve fenoksietoksietanolün miktarlarında 2 hafta içinde hızlı bir düşüş olduğu ve fenoksietanol, etoksietanol ve dipropilen glikolün temas halinde saklanan kağıtlarda mürekkebin bulunduğu kağıttan alt veya üstteki kağıda diffüzlenererek göç ettiğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarında bağıl pik alanı (RPA)–Zaman eğrisi kullanıldığında Fenoksietanolü 562 günlük belgelerde tespit edebildiklerini ve çalıştıkları numunelerin %90 dan fazlasında fenoksietanole rastladıklarını belirttiler. Bunların yanında belgedeki mürekkebin yaşlanmasının kağıdın tipine, mürekkebin cinsine ve belgenin saklama koşullarına bağlı olduğunu saptadılar. Elde ettikleri sonuçları değerlendirdiklerinde kesin tarihlenmenin mümkün olmadığını ancak yaş dilimlerinin belirlenebileceğini, taze, yaşlı veya daha yaşlı belge mürekkeplerinin kıyaslanabileceğini bildirdiler. Bu çalışmalardan sonraki (ENFSI-EDEWG) bildirimlerinde bu kıyaslamanın yazımın ilk 3 ayı, 3-6 ayı 6-9 ayı ve 9-15 ayı ile 15 aydan daha yaşlı belge mürekkepleri ile ilgili kıyas veya yorum yapılabileceğini belirttiler[51]. Bu çalışmayı temel aldığımız deneylerimizin sonuçları Wyermann-Bugler ve ark. elde etmiş olduğu eğriye uyduğunu ve sonuçta mürekkep yaştın belirlenmesinde kullanabileceği tespit edilmiştir.

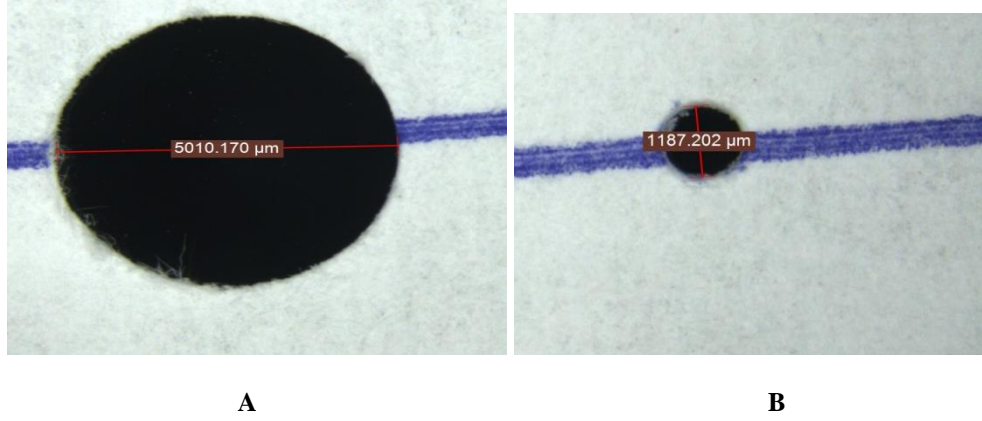
Samandiou ve ark. 2007 yılında yayınladıkları makalede tükenmez kalem mürekkeplerini ters faz HPLC yöntemi ile analizleyerek, metodlarını valide etmişlerdir. Metotlarında belgeden kesilen örneklerin asetonitrille ekstrakte edildiği, mobil faz

olarak amonyum asetat(0.05M), asetonitril ve metanol kullanıldığı, kolon olarak interstil 5m (250x4mm) kullanıldığı görülmüştür. CV'nin alıkonma zamanı 17.83 dk, viktorya mavisinin alıkonma zamanı ise 20.39 dk dır. CV nin LOD ve LOQ değerleri; 0.07ng ve 0.2 ng, VB nun LOD ve LOQ değerleri 0.3ng ve 1 ng dır[52]. Bizim çalışmamızda C₁₈ monolitik kolon kullandığımızdan akış hızı 3ml/dk olarak belirlendiğinden CV için 17.83 dk lık alıkonma zamanı yerine 3.38 dk ve VB için 20.39 yerine 6.20dk olarak elde edildi. CV için bulduğumuz değerler LOD değeri 0.02 ng, LOQ değeri 0.06 ng VB için ise LOD değeri 0.42 ng ve LOQ değeri 1.39 ngdır. CV için bulduğumuz değerler daha düşük iken VB için yüksek ancak çalışma aralığının altındadır.

2008 yılında Bugler ve Arkadaşları 1 hafta ile 1.5 yıllık belgelerden oluşan 85 farklı mürekkep numunesini belgeden 0.5 cmlık kare kesitler olarak TD-GC/MSe verdiler. Numunelerini önce 70°C sonra 200 °C olmak üzere iki farklı termal salıma tabii tuttular. Trap te -100°C de maddeyi topladılar. GC de 5-MS kolon kullandılar. %Vye karşı zaman eğrisi çizdiler. 15 aya kadar azalan ve sonra azalmanın neredeyse durduğu bir eğri elde ettiler[12]. Elde ettikleri bu eğrinin Avcı ve Cantunun çalışmalarında matematiksel olarak tanımladıkları eğrilere de uyduğu görüldü[2,3]. Kullandıkları metodun LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.4 ve 1 ng idi[12]. Buglerin metodunun örnek salınım kısmında yaptığımız değişikliklerle laboratuvarımızın koşullarına uygun olarak optimize ettiğimiz bu çalışmada örnekler 90°C ve 200 °C de iki sıcaklığa ardışık olarak tabii tuttuk. Isısal olarak salınan örnek buharını trapte -10°C de topladık. GC kolonu olarak Buglerin HP5MS kolonu yerine DBVX kolon kullandık ve duyarlılığı iyileştirmek amacıyla MS dedeksiyonunu SIM moduna ayarladık. Bu koşullar altında elde ettiğimiz LOD değeri 0.05ng/µl iken 0-15 ay arası yaşlanma eğrisi şekil 4.13 de gösterilmiştir. Saklama koşullarımızda 15 aydan sonraki punch lardan yapılan analizlerde fenoksietanol miktarı yaş tayininde kullanma limitlerinin altına düşmüştür.

Bu çalışmada hem kısa erimli yaş tayini gerektiren belgeler için hem de uzun erimli yaş tayini gerektiren belgeler için iki ayrı sistemde iki ayrı yöntem geliştirildi. Geliştirilen her iki yöntemde belgeden numuneler punch yardımı ile alındığından numune alma işlemi standard hale getirildi. Böylelikle cihaza verilen numune

boyutunun sabit olması; cihazda analizlenen mürekkep miktarının her seferinde aynı olmasını sağladı. Bu da numune alma esnasında analistten gelen hatanın önüne geçilmesini ve standard numune alınmasını sağladı. Fenoksietanolün analizi için punch yardımı ile 0.5 cm lik bir alan, boyar maddelerin HPLCde analizi için punch yardımı ile 1.2 mmlik kısmı belgeden alınarak analizlendi. Şekil 5.1 ve 5.2 de belgeye verilen zarar optik kamera ile görüntülenmiştir.



Şekil 5.1: A) Fenoksietanol analizi için kullanılan punch aletinin belgede açtığı deliğin çapı B) Boyar maddelerin analizi için kullanılan punch aletinin belgede açtığı deliğin çapı

Bu çalışmada geliştirilen her iki metotda da numunelerin direkt sistemlere verilmesi, yöntemlerde ekstraksiyon aşamalarının olmaması örnek hazırlamada madde kaybının önüne geçmiştir.

Fenoksietanol için düşük termal desorber sıcaklığı optimizasyonunda 70 °C, 90 °C ve 100 °C kullanıldı. En tutarlı oran 90 °C de elde edildi. Bu yüzden düşük termal sıcaklık 90 °C olarak kullanıldı. Yüksek desorber sıcaklık 200 °C olarak belirlendi. Fenoksietanolün TD-GC/MS de analizine imkan veren metodun geçerli kılınması adımlarında LOD değeri 0.05ng/µl olarak belirlendi. Tekrarlanabilirliği için ise arşivdeki numuneler analizlendi. Standard sapması ±1.85 olarak tespit edildi. 20 farklı marka ve formülasyona ait arşiv her ay analizlendi. %V değerlerinin ortalamaları alınarak %V-zaman grafiği çizildi. Eğrinin 15 aya kadar deneysel olarak değişiminin devam ettiğini gözlemlendi. %V değeri sayesinde basıdan kaynaklanan mürekkep miktarlarındaki farklılıklar elimine edilmiş oldu. Bu oluşturduğumuz metodun yeni, 15 ay içinde oluşturulmuş belge ve daha eski belgelerin yazım zamanlarının birbirleriyle kıyaslanmasına imkan verdiği saptandı.

CV, MV, TPR ve VB nun HPLC de analizine imkan veren metodun geçerli kılma işlemleri standard çözeltiler kullanılarak gerçekleştirildi. Geçerli kılma prosedürü çerçevesinde; seçicilik ve spesifiklik, geri kazanım, kesinlik, LOD ve LOQ, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik, laboratuvarlararası karşılaştırma ve sistem uygunluk yönünden test edilerek yöntem geçerli kılındı.

Bu çalışmada HPLC analizinde C₁₈ monolitik kolon kullanıldı. Bu kolon ile çözücü akışı yüksek seviyeye çıkabildiği için analiz süresi kısaltmakta ve basınç ayarlanabildiği için ayırma gücü iyileştirilebildiği görüldü.

Seçicilik için kör, metanol, CV, MV ve VB standard çözeltilerinin 570 nm deki piklerinin elde edildiği kromatogramlar kıyaslandı ve bu Standard madde piklerinin geldiği alıkonma zamanında çözücünden veya kağıttan kaynaklanan bir girişim olmadığı gözlemlendi.

LOD ve LOQ değerleri sırasıyla TPR için 0.5 ve 1 ng/ml, MV için 0.3 ve 0.5 ng/ml, Cv için 0.02 ve 0.05 ng/ml ve VB için 0.5 ve 1 ng/ml dir.

Numunenin tamamının analizlenebildiğine dair veriler tablo 4.24 de verilmektedir.

Üç farklı konsantrasyon için gün içi değişime ilişkin %RSD değerleri 2ng/ml konsantrasyondaki VB nun %RSD si hariç %10 nun altındadır.

Farklı günlerde farklı analistler tarafından hazırlanan aynı konsantrasyonlar için F testi sonuçları 2ng/ml konsantasyondaki TPR için 0.53, MV için 0.99, CV için 0.67 ve VB için 0.31dir. 4ng/ml konsantasyondaki TPR için 0.98, MV için 0.40, CV için 0.48 ve VB için 0.35dir. 8 ng/ml konsantasyondaki TPR için 0.17, MV için 0.55, CV için 0.54 ve VB için 0.10dur. %95 güven aralığı sınırları içinde bütün F testi değerleri 13 altında olduğu için kabul edilebilir sınırlar içindedir. F tablosu Ek1'dedir.

Laboratuvarlar arası karşılaştırma testi için ISO-IEC-TSE 17025 akredite bir laboratuvar olan Çevre Analiz Laboratuvarı aynı metot ile analizlendi. CV/MV değerleri karşılaştırıldı.

Bu çalışmada geliştirilen yöntemlerle aynı belge üzerinde yazılmış şüpheli yazıların kıyaslanıp, yazılma zamanları arasında fark olup olmadığının tespit

edilebildiği görülmüştür. Bu metotların her ikisi birlikte kullanılarak Yargı sistemindeki belge sahteciliği şüphesinde hakim ve savcıların hangi sorularına cevap verip veremediği Tablo 5.1 de verilmektedir.

Tablo 5.1: Valide edilen metotlarla Yargı Sisteminden gelen sorulara cevap verilebilirliği

SORULAR	EVET(E)/ HAYIR(H)
1-) Belgenin tamamı aynı yapıdaki tükenmez kalem mürekkebi ile mi yazıldı	E(HPLC)
2-) Farklı iki belge aynı yapıdaki tükenmez kalem mürekkebi ile mi yazıldı	E(HPLC)
3-) Belgenin yazılma zamanı 0-24 ay aralığında mı	E(TD-GC/MS)
4-) Belgenin üzerindeki yazının devamı olan fakat sonradan aynı kalemle eklenen yazı mürekkebi farklı zaman aralığında mı yazıldı ?	E(HPLC ve TD-GC/MS)
5-) Belge ne tür mürekkepli kalemle yazılı?	E(HPLC)
6-) Belge ışık etkisinde kaldı mı	E(HPLC)
7-) Farklı belgedeki yazıların yazılma zamanları kıyaslanması (0-24 ay)	E(TD-GC/MS)
8-) Pilot kalem, dolma kalemle oluşturulmuş belgelerde zaman kıyaslaması	H(Her iki Yöntem)
9-) Uzun erimli yaş kıyaslamasında hatalardan kaynaklanan belirleme sınırlaması var mı	E(HPLC) (4 yıl)

Laboratuvara gelen belgelerde şüpheli yazıların mürekkeplerinin yapılarının ve yaşlarının belirlenerek kıyaslanması ile ilgili analizlerde numunenin kabulünden raporlanmasına kadar Kanada sınır koruma teşkilat laboratuvarından Luc Brazeau'nun uyguladığı akış şeması bu çalışmadaki tüm metotları kapsayacak şekilde dönüştürülerek standart bir belge kabul ve raporlama süreci hazırlandı. Süreç şeması EK2 de verildi. Buna göre belgenin analize kabul edilip edilmeyeceği yanında hangi yöntemin kullanılarak nasıl raporlanacağı öngörülmüştür.

Bu çalışma için gerek yapılan literatür taramasında gerekse yapılan analizlerde önemli bulgularımızdan biri belgenin saklama koşullarının, incelenecek belgenin

analize uygunluğu ve bilirkişinin gerekli belge kimyası bilgi ve deneyimine sahip olması gerektiğinin öneminin vurgulanmasıdır[14].

Belgedeki mürekkebin zamanla yapısındaki değişime etki eden faktörlerin başında çevresel faktörler gelmektedir. Çevresel faktörlerin etkisini incelemek için Yaptığımız çalışmada 20 farklı marka ve formülasyona ait kalem ile hazırlanan belgeler oda sıcaklığında çekmecede, dosyada ve kağıt zarf içinde saklandı. Hem çözücü hemde boya bozunması incelendiğinde %V değerleri ve CV/MV oranlarında anlamlı bir değişim olmadığı saptandı. Belgedeki yazıların yapı ve yaşlarının kıyaslanmasında CV/MV oranının kullanılabilceği görüldü. Bu oranın kişilere özgü olan kalemin bası etkisinden kaynaklanan mürekkep miktarı farkını elimine edebildiği tespit edildi.

Bu çalışmada geliştirilen metotlar belli bir kalınlığın üzerindeki ve belli kalitedeki selüloz kağıt üzerine yazılmış olan mavi tükenmez kalem mürekkepleri ile oluşturulmuş yazı ve imzaların yapı ve yaş tayinine uygulanabildiği görülmüştür. Çevre ve benzeri olumsuz koşullardan kaynaklanan belirsizliklerin uygulamalardaki olumsuz etkisini en aza indirmek üzere 24 ay zarfında yazılmış yazıların fenoksietanol analizi yapıp %V değerlerine doğrudan mutlak yaş olarak vermek yerine raporlamada ay bazında zaman aralığı kullanılmasının uygun olacağı saptanmıştır. (Belgenin analize kabulü ve raporlama ile ilgili ayrıntılı bilgi EK2 deki süreç akış şemasında verildi.) Şüpheli yazıların zamanlarının belirlenmesinde fenoksietanol analizine gidilemiyorsa yani belgedeki iddia 24 aydan daha eski ise ve şüpheli yazıların oluşturulma zamanları arasında en az 4 yıl fark olduğu düşünülüyorsa, boyar maddelerin HPLC de analiz verileri değerlendirilip, CV/MV oranlarına bakılıp kıyaslanma yapılabileceği saptandı. Burada şüpheli yazılar arasında en az 4 yıl farkın aranmasının nedeni fenoksietanoldeki değişim aylar bazında tespit edilebilirken krsital viyolenin bozunma reaksiyonunun analiz sonuçlarına anlamlı bir değişimle yansımalarının yıllar bazında olmasıdır. HPLC yönteminin uzun erimli yaş tayininde hata sınırlarının LD-TOF-MS ile kıyaslanamayacak kadar büyük olduğu buna rağmen dikkatli kullanıldığında amaca hizmet edeceği anlaşılmıştır. Zafiyetlerin önüne geçmek üzere uygulamada soru ve iddiaları yanıtlamak üzere her iki yöntemin aynı anda kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Belgeden mavi tükenmez kalem mürekkeplerinin yapı ve yaş tayinlerine imkan veren metotlar geliştirilerek, bu metotlardan elde edilen veriler ile mürekkep yapı ve yaş

analizlerinin standardizasyonu sağlanarak yargı sistemimizdeki belge sahteciliği alanındaki boşluğun giderilebileceği anlaşılmıştır.

ÖZET

Belgelerde sahtecilik en çok işlenen suç türlerindedir. Hukuk sistemi bu suç türünün aydınlatılmasında adli belge uzmanlarına danışmaktadır. Belgenin kim tarafından oluşturulduğu grafolojik bir inceleme gerektirirken, belgedeki şüpheli yazıların aynı zamanda mı yoksa farklı zamanlarda mı yazıldığı sorusu ise kimyasal bir inceleme gerektirmektedir. Mürekkebi oluşturan bileşenlerdeki zamana bağlı değişimlerin tespiti bu incelemenin temelini oluşturmaktadır. Dünyada 1904 yılından beri bu alandaki çalışmalar hız kazanarak günümüze kadar gelirken ülkemizde bu alandaki çalışmalar sınırlıdır. Bu nedenle bu alanda bilimsel deneylerin yargı sistemine desteğinin yetersiz kalması sahteciliğe açık kapı bırakmaktadır.

Bu çalışmada belgeden mavi renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında ana çözücü olarak kullanılan Fenoksietanol ve ana boyar madde olarak kullanılan Viyole ailesinin analizine imkan veren metotlar geliştirildi. Bu metotların karşılaştırılması güncel hayattaki kullanılabilirliğinin denetlenmesi ile ilgili çalışmalar ISO-IEC-TSE 17025 akredite bir laboratuvar olan Çevre Analiz Laboratuvarı ile beraber yürütüldü.

Belgeden Fenoksietanolün analizi için TD-GC/MS de yarı nicel metot geliştirilerek valide edildi. Bu metot ile 0-24 aya kadar olan belgelerin analizlenebileceği ve mürekkeplerinin yazım zamanlarının belirlenebileceği tespit edildi.

Çözücüsü tamamen uçmuş ve böylece uzun erimli yaş tayini gerektiren belgeler için mürekkebin boyar maddesi Kristal Viyole, Metil Viyole, Tetrametil Para Rosanil ve Viktorya Mavisinin HPLC de analizine dayalı metot geliştirilerek valide edildi.

Bu metodla yapılan arşiv çalışmaları CV/MV oranının belgedeki şüpheli yazıların zamanının kıyaslanmasında kullanılabileceğinin yanı sıra kişilere özgü olan kalemin kağıda bıraktığı basıdaki mürekkep miktarını analizde elimine ettiği görülmüştür. Aynı

arşiv çalışmaları sonucunda HPLC yönteminin uzun erimli yaş tayininde hata sınırlarının LD-TOF-MS ile kıyaslanamayacak kadar büyük olduğu buna rağmen dikkatli kullanıldığında amaca hizmet edeceği anlaşılmıştır. Zafiyetlerin önüne geçmek üzere uygulamada soru ve iddiaları yanıtlamak üzere her iki yöntemin aynı ayda kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Her iki yöntemin birlikte kullanılmasına rehberlik eden bir süreç akış şeması oluşturulmuştur. Böylece yargı sistemimizdeki zafiyetin giderilmesine katkıda bulunulmuştur. Dünyada standart uygulamalarına geçilmiş olan yöntemlerin ülkemiz laboratuvarları koşullarında kullanılabilmesinin yolu açılmıştır.

SUMMARY

Forgery on documents is one of the most common crimes. In order to clarify this crime type law system consults with forensic document experts. While recognizing the writer of the document a graphological examination is needed but a chemical examination is needed to recognize if suspected writings are written at the same time or at different times. The base of this examination is consist of the determination of the components changing in time. While studies in the world are coming today with an increase, studies in our country are limited. Due to the lack of assistance of experiments to law system, forgery can find an open door to itself.

In this study new methods have improved which give opportunity to analyse main solvent Fenoxietanol and main dye violet family used in blue roll pen ink. compasion and usability in daily life studies are carried out with Çevre Analiz Laboratuvarı which is an ISO-IEC-TSE 17025 accredited laboratory.

For the analysis of Fenoxietanole from document a self quantitative method on TD-GC/MS has developed and validated. It is determined that, with this method it is possible to analyse documents from 0 to 24 months and determine ink writing dates.

For the documents which lost their solvents completely and as a result of this long range age determination needed ones are validated with the HPLC analysis of crystal violet, methyl violet, tetramethyl para rosanil and Victoria blue dyes.

In this method's archive studies, CV/MV ratio can be used for the comparison of dates of suspicious writings on documents and it seem that this ratio eliminates ink amounts which are individual. And in the same archive study it is recognized that error limits of HPLC is incomparable much more higher than LD-TOF-MS for long range age determination but it is recognized that can be useful when used carefully. In order to prevent debility and to answer question and claims, both technique must be used at the same time. A process flow schema has been formed as a guide for the usage of both techniques. Consequently this helped to remove debility at law system. The road of usage in our country laboratories are canalized which have been used with standart applications in the World.

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 Doctor degree, Justus-Liebig University, Giessen Germany.
- [2] Avcı A., Can M., Etemoglu A. B. (2001) A Theoretical Approach to the Drying Process of Thin Film Layers, *Applied Thermal Engineering*, 21: 465-479.
- [3] Cantu A. A. (2012) A study of the evaporation of a solvent from a solution Application to writing ink aging, *Forensic Science International*, 219: 119-128
- [4] Taşdemir K.(2013) Belgelerde Sahtecilik Suçları Haziran 2013 Ankara Ertem Basım Ltd. Şt.,
- [5] Erman S., Özek Ç.(1996), Ceza hukuku özel bölüm, kamu güvenine karşı işlenen suçlar, s 373, İstanbul
- [6] <http://www.grafolojibilirkisi.com/sursaj-teknigi-ile-degistirilen-belgeye-ornek-2.html> Erişim Tarihi: 13.06.2014
- [7] Levinson J. (2001) Questioned Documents – A Lawyer’s Handbook, Academic Press, London and California
- [8] Bostancı, Ş. (1987). Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü Yay.No.114, O.F.Yay.No.13, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon
- [9] Güngör B., (2013) Siyah Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Fotokimyasal Dönüşümlerinin HPLC ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi
- [10] [www. http://tr.wikipedia.org/wiki/Tükenmez_kalem](http://tr.wikipedia.org/wiki/Tükenmez_kalem) Erişim Tarihi: 30.05.2015
- [11] Ezcurra M., Góngora, J. M. G., Maguregui, I., Alonso, R. (2010) Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper, *Forensic Science International*, 197(1-3): 1-20.
- [12] Bugler J., Buchner H., (2008) Age Determination of Ballpoint ink by Thermal Desorption and gas Chromatography-mass Spectrometry, *J.For.Sci.* (53) 982-988
- [13] 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): 71-72.

- [14] Brunelle L., Crawford K., (2003) *Advances in The Forensic Analysis and Dating of Writing Ink* Charles C Thomas Publisher LTD
- [15] Brunelle R., Reed R.W. (1985) *Forensic examination of ink and paper*, Charles C Thomas, USA
- [16] Andrasco J., Kunicki M. (2005) Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges, *Journal of Forensic Science*, 50 (3): 542-547.
- [17] 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.
- [18] Caine M. A., McCabe R. W., Wang L., Brown R. G., Hepworth J. D. (2001) The Influence of Singlet Oxygen in the Fading of Carbonless Copy Paper Primary Dyes on Clays, *Dyes and Pigments*, 49: 135-143.
- [19] Mitchell, C. A. (1904) *Inks: Their Composition and Manufacture*. Charles Griffin & Company Ltd. Exeter Street Strand London UK.
- [20] Mitchell, C. (1920) Examination of the Age of Ink in Writing. *The Analyst*; XLV:247–258
- [21] Kikuchi Y., (1959) Estimation of Age of Blue Black Ink writing (I), *Japanese Police Science Laboratory Report* 12 (3) (1959) 379–386.
- [22] Kikuchi Y., (1960) Studies on the Age of Iron-Gallotannate Ink Writing (II) the Chromatic Study of Ink Stain, *Journal of Criminology* 26 (2) 39–59.
- [23] Kikuchi Y., (1963) Estimation of Age of Blue Black Ink Writing (III), *Japanese Police Science Report* 16 (1) 83–86.
- [24] Stewart L.F., (1985) Ballpoint ink age determination by volatile compounds component comparison—a preliminary study, *Journal of Forensic Sciences* 30 (2) 405–411.
- [25] Cantu A., (1988), Comments on the accelerated aging of ink *Journal of Forensic Sciences* 33 (3) 744–750
- [26] Brunelle R., Two multiple sequential approach to determining the relative age of writing inks, (1995) *International of Forensic Document Examiners* 1 (2) 94–98.
- [27] Aginsky V., (1993) Some for new ideas dating ballpoint inks—a feasibility study, *Journal of Forensic Sciences* 38 (5) 1134–1150

- [28]Brazeau, L., Gaudreau, M.,(2000) The use of Solid Phase Micro-Extraction (SPME) in the development of a method to determine the ageing characteristics of inks, 58th meeting of the ASQDE in Ottawa
- [29]Lociciro S., Dujourdy L., Mazella W., Margot P., Lock E.,(2004) Dynamic of the aging of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyerthanolby GC-MS *Science justice* 44(3) 165-171
- [30]Wieser A., Schnedier L., Jung J. Schubert S.,(2012) MALDI-TOF MS in icrobiological diagnostics—identification of microorganisms and beyond (mini review), *Appl Microbiol Biotechnol*, 93:965–974
- [31]Çakır İ. (2012) Mikroorganizma tanısında gerçekleşen gelişmeler: MALDI TOF MS ile mikroorganizma tanısı *Türkiye 11. Gıda Kongresi Hatay*
- [32]Türkmen Z., Mercan S., Cengiz S. (2008) Eroin, Morfin, Kokain ve MDMA'nın Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi ile Eş Zamanı Tayini, *Adli Tıp Dergisi*, 22(1): 13-24
- [33]Kılıç E., Yılmaz H., Enstrümental Analiz İlkeleri, (6. Baskı) Ankara, Bilim yayıncılık
- [34]www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf Erişim Tarihi 13.06.2014
- [35]en.wikipedia.org/wiki/Thermal_desorption Erişim Tarihi 13.06.2014
- [36]Salkım D. (2008) Fluoksetin ve Metaboliti Norfluoksetinin GC-MS Yöntemiyle Biyolojik Materyallerden Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [37]Cimder M., Demirci A., (2004) Gaz ve Sıvı Kromatografileri, Ankara Bilim Yayıncılık
- [38]Gündüz T, İnrümental Analiz, 9. Baskı Gazi Kitapevi, Ankara
- [39]www.gıdaarege.akdeniz.edu.tr Erişim Tarihi: 13.06.2014
- [40]http://www.bayar.edu.tr/besergil/25_BOLUM_8.pdf Erişim Tarihi: 03/01/2015
- [41]www.bayar.edu.tr/.../3_kromatografi_dedektorleri.pdf Erişim Tarihi: 03/01/2015
- [42]Söğüterteş Ö., Kayalı A., (2005) Analitik Yöntem Geçerliliğine Genel Bir Bakış, *J. Fac. Pharm*, 34 (1) 41 - 57,
- [43]www.turklab.org/kimyasal-analizlerde-metot-validasyonu-ve-verifikasyonu-rehber-kitabi Erişim Tarihi 13.06.2014

- [44]Anılanmert B. (2014) GHB, Ketamin, Norketamin, Fenobarbital, Tiyopental, Zolpidem, Zopiklon ve Fenitoin'in LC/MS/MS Yöntemi ile İdrardan Eş zamanlı Tayini, Doktora Tezi, İstanbul
- [45]Cengiz S., (2013) Adli Belge İncelemelerinde İmza ve Yazının Mürekkep Yaşı Tayini, *Adli Bilimler Dergisi*, Vol12,7-18
- [46]Cantu A., Prough R., (1987)On the relative aging of ink—the solvent extraction technique, *Journal of Forensic Sciences* 32 (5) 1151–1174.
- [47]Brunelle R., Breedlove C., Midkiff C.(1987), Determining the relative age of ballpoint inks using a single-solvent extraction technique, *Journal of Forensic Sciences* 32 (6) 1511–152
- [48]Brunelle R., Lee H., (1989) Determining the relative age of ballpoint ink using to singlesolvent extraction mass-independent approach, *Journal of Forensic Sciences* 34 (5) 1166–1182.
- [49] Isaacs M., Clayton, N.,(1990) The examination of Aged Ballpoint Ink Writing by Solvent Extraction/Spectrophotometry, Technical note no. 749, Central Research and Support Establishment, Home office Forensic Science Service, Aldermaston Reading, Berkshire, RG7 4PN
- [50] Andrasko J,(2001) HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different conditions *J Forensic Sci.* 46(1): 21-30
- [51] Weyermann C., Kirsch D., Vera C.c., Spengler B. (2007) A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on a paper *J Forensic Sci* 168: 119-127
- [52]Samandiou V.F.,Nikolaidou K.I., Papadoyannis I.N., (2007) Development and Validation of a Gradient-HPLC-PDAD Method for the Identification of Ballpoint Pen Ink Components:Study of Their Decomposition on Aging for Forensic Science Applications, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 27(2) 215-235

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Dilek SALKIM İŞLEK

Doğum tarihi: 19/08/1981

Adres: İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, 34303, Cerrahpaşa, İstanbul-Türkiye

e-posta: dsislek@istanbul.edu.tr, salkimdilek@gmail.com

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans

İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri 2007

Tezsiz Yüksek Lisans

İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2003

Lisans

T.Ü Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2002

İş Deneyimleri

- İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Adli Bilimler Laboratuvarı Kalite Yöneticiliği 2011-2013
- İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Adli Bilimler Laboratuvarı Kalite Yönetici Yardımcısı 2010-2011
- İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü'nde *Araştırma Görevlisi* 2010-
- İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Öğrenci Asistanlığı 2005-2010
- *BAP GP-10-11052006 projesi Yardımcı Araştırmacı* 2006-

İş/Çalışma Konuları

Biyolojik Örneklerde Her Türlü İlaç Etken Maddesi ve Yasa Dışı Maddelerin Kalitatif ve Kantitatif Analizi

Kromatografik ve Spektroskopik Teknikler (GC-MS, HPLC, HPTLC, UV, ICP-MS)

Mürekkep Yapı ve Yaş Tayini

Kanda mertil alkol ve etil alkol Analizi HS-GC/MS

Projelerde Yaptığı Görevler

1-“**Fluoksetin ve Norfluoksetinin İdrardan(Biyolojik Materyalden Tayini)**”(yüksek Lisans) başlıklı Proje No:T – 853/02062006 sayılı İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi projesinde **yürütücü** (2006-2007).

2- “**Belgeden Mavi Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapı ve Yaş Tayini**” (doktora Tezi) *İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 29341 no lu projesinde yürütücü*

3-“**Adli Toksikoloji ve Hemogenetik Laboratuvarını Geliştirme**” başlıklı ve GP-10-11052006 sayılı İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi GÜDÜMLÜ projesinde **yardımcı araştırmacı** (2006-2012).

Ödüller

2007 “**Başarılı Araştırmacı**” Ödülü

İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Değerlendirme Kurulu tarafından Sağlık Bilimleri alanındaki tezler arasında yapılan değerlendirmede, Dilek Salkım **2007 yılı “Başarılı Araştırmacı Ödülü** “ ne layık görülmüştür

Katıldığı Eğitim ve Sertifika Programları

- **OHSAS 18001:2007 İş sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi İç denetçi** sertifikası Ankara 08/03/2010
- **ISO 14001:2004 Çevre Yönetim Sistemi İç Denetçi** sertifikası Ankara 07/03/2011
- **ISO 9001:2008 Kalite Yönetim sistemi İç Denetçi** sertifikası Ankara 06/03/2011
- **ISO/ IEC 17025:2005 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının yeterliliği** sertifikası Ankara 05/03/2011
- **Analitik Yöntem Validasyonu”** İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü, 27 Mayıs 2011, İstanbul, Türkiye.

- **One day one seminar – Validation: When Enough is Enough**” Institute of Forensic Sciences, Istanbul University, 23-24 Eylül 2010, İstanbul, Türkiye.
- **“Thermo HPLC Kullanım ve Bakımı”** Dolunay, 20 Ağustos 2009, İstanbul, Türkiye.
- **“LA-ICP-MS – Xseries II Prensipleri ve Kullanımı”** Thermo Scientific, Mart 2008, İstanbul, Türkiye.
- **“Agilent Technologies Thermal Desorber”** SEM, 5 Şubat 2008, İstanbul, Türkiye
- **“CAMAG HPTLC Sistemi kullanımı, aplikasyon ve software eğitimi”** İno Kimya Lab. Cih. Tic. Ltd. Şti., 9 Nisan 2007, İstanbul, Türkiye.
- **“Zivak Tandem Gold LC-MS-MS Kullanımı ve Bakımı”** Dolunay, 17-18 Eylül 2009, İstanbul, Türkiye.
- **Agilent Technologies GC/MSD”** SEM, 5-8 Mart 2007, İstanbul, Türkiye.
- **“Agilent Technologies Headspace”** SEM, 9 Mart 2007, İstanbul, Türkiye.

Teknik Beceriler

- Microsoft Ofis Programları (Word, Excel, Power Point vb.)
- SPSS (İstatistik programı)
- Analitik Teknikler
 - İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)
 - Sıvı Kromatografisi-Ardışık Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)
 - Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS, HS-GC/MS)
 - Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC)
 - Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi(HPLC)

ESERLER

Ulusal Hakemli Dergilerde Basılan Makaleler

M.Ö. Kulusayın, B. Karadayı, A. Kaya, M.B. Doğan, Ş. Karadayı, K. Daştan, T. Zorlu, **D.Salkım İşlek**, E. Ozar, I. Erkan, E.H. Yükseloğlu **Evaluation of Awareness for Emergency Unit Workers in Collecting, Keeping and Transferring of Biological Evidences from Forensic Cases**, Med-Science

Münevver Açikkol, **Dilek Salkım**, (2010): *GC-MS analysis of fluoxetine and its active metabolite norfluoxetine in human urine*. Marmara Pharmaceutical Journal, 14: 98-103

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan sözlü sunumlar,

Elif Baykara, Münevver Açikkol, **Dilek Salkım**, **Pozition of Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry in Environmental Science**, Integrated Costal Zone Management–Biodiversity–Marine - Environment, Reha Midilli Cultural Center, Foça, Türkiye, 19 – 22 October 2006, Abstract Book, p.51 (Sözlü Sunum).

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Sözlü Sunumlar

Adli Bilimlerde Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi ve Uygulamaları (Sözlü sunum)

Zeynep Türkmen*, **Dilek Salkım**, Münevver Açikkol, Salih Cengiz

14. Ulusal Adli Tıp Günleri, 17-21 Ekim 2007, Aksu, Antalya, Türkiye, s. 217-220.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler:

B.H.Güngör, **D.Salkım İşlek**, E. İşat, S. Cengiz “**Determination of Potochemical changes in Black Ballpoint Pen Ink by HPLC method**” 8th EDEWG Conference, 21-24 october 2014 Ankara, Turkey

I.Erkan, M.Ö.Kulusayın, T. Zorlu, E. Özar, I.Tarı Cömert, **D.Salkım İşlek**, E. H. Yükseloğlu, “**The Effect of Brain Functions on Criminal Behaviors: Approach on Crime Prevention**”; 2nd International Congrees of the molecular biology association of Turkey, 22-23 November 2013 İstanbul

D.Salkım İşlek, B.H. Güngör, S. Cengiz “**Artificial Aging of Crystal Violet Ink Dye**”; American Academy of Forensic Sciences 66. Scientific Meeting Washington DC(Seattle); 18-23 February 2014

B.H. Güngör, **D. Salkım İşlek**, S. Cengiz “**Determination of Physicochemical changes in Black Ballpoint Pen by HPLC method**”; American Academy of Forensic Sciences 66. Scientific Meeting Washington DC(Seattle); 18-23 February 2014

M.Ö. Kulusayın, B. Karadayı, A. Kaya, T. Zorlu, I. Erkan, Ş. Karadayı, **D.Salkım İşlek**, M.B. Doğan, E. Ozar, R. Ö. Kulusayın, E.H. Yükseloğlu “**Evalutaion of The Custody and Maintenance of Biological Evidences from medico-legal cases in emergency units**”; The 9 th Annual meeting of The Balkan Academy of Forensic Sciences(BAFS) 12-15 June 2013 İstanbul

S. Cengiz, **D.Salkım İşlek**, B.Anılanmert, “**Determination of the Age of Ink Entries From Questioned Documents with TD-GC/MS and HPLC methods**”; American Academy of Forensic Sciences 65. Anniversary Meeting Washington DC; 18-23 February 2013

D.Salkım İşlek, Ö. Bilgiç, B.H. Güngör, A.Öğütçü, S.Cengiz “**Determination of the age of an ink entry from questioned document with TD-GC/MS**”; European Academy of forensic Sciences 2012 20-24 August 2012

M. Açikkol., **D. Salkım**, “**Simultaneous Identification and Quantitation of Fluoxetine and Norfluoxetine in Urine by GC/MS**”, The Sixth Annual Meeting of Balkan Academy of Forensic Sciences, Kavala/Greece, 18-21 June 2009, Abstract Book, CRIM/FTOX 206

M. Açikkol., S. Mercan., Z. Türkmen., **D. Salkım.**, S. Cengiz., “**Importance of Strategy and Standardization for Postmortem Toxicological Analysis**”, IV. Mediterranean Academy of Forensic Sciences Meeting, Antalya ,October 14-19, 2009, Abstract CD,

Münevver Açikkol, **Dilek Salkım**, Elif Baykara, “**Microextraction Techniques in Environmental Analysis**”, Integrated Costal Zone Management – Biodiversity – Marine Environment, Reha Midilli Cultural Center, Foça, Türkiye, 19 October-22 October 2006., Abstract Book, p.57

D. Salkım İşlek, S. Ramadanoğlu, S. Cengiz; “**Alcohol Intoxication Case Report**” ; American Academy of Forensic Sciences 64. Scientific Meeting Atlanta

Ulusal Bilimsel toplantılarda sunulan poster

E. H. Yükseloğlu, Y. Gülekçi, I. Erkan, G. Rayimoğlu, **D. Salkım İşlek**, T. Zorlu, M.Ö. Kulusayın “**Parmak izi Geliştirme Tekniklerinde kullanılan kimyasalların DNA’nın elde edilmesine etkisi**”; XI. Adli bilimler Kongresi 23-26 Nisan 2014

Dilek Salkım*, Münevver Açikkol, Zeynep Türkmen, Salih Cengiz “**Adli örneklerle uygulanan ekstraksiyon yöntemleri (Poster Sunumu)**”14. Ulusal Adli Tıp Günleri, 17-21 Ekim 2007, Aksu, Antalya, Türkiye, s. 382-385.

Atf Alan Makaleler

[**M. Açikkol, D.Salkım (2010)**: GC-MS analysis of fluoxetine and its active metabolite norfluoxetine in human urine. **Marmara Pharmaceutical Journal 14:98-103**

İçin

1-Tabrizi A.B., Rezazadeh A., Advanced Pharmaceutical Bulletin, 2(2); 157-164
(2012)