

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLI TIP ENSTİTÜSÜ
FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI
Danışman: Prof. Dr. Salih CENGİZ

SİYAH TÜKENMEZ KALEM MÜREKKEPLERİNİN
FOTOKİMYASAL DÖNÜŞÜMLERİNİN HPLC İLE
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak Haşim GÜNGÖR
Kimya Öğretmeni

İstanbul - 2013

Bu tez İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 32236

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan ve karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Fen Bilimleri Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Salih CENGİZ'e, bilgi ve deneyimleriyle tezime katkıda bulunan ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dilek SALKIM İŞLEK'e, laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Laborant Murat YAYLA'ya, bu çalışmada bana sağladıkları her türlü destek ve moral için enstitüdeki tüm değerli arkadaşlarıma, ayrıca bana her zaman destek olup sabır ve sevgilerini hiç esirgemeyen annem Feral GÜNGÖR'e; babam Tahsin GÜNGÖR'e, ablam Burçin Evrim TÜRK'e ve eniştem Harun TÜRK'e çok teşekkür ederim.

Burak Haşim GÜNGÖR

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Şüpheli Belge	3
2.2. Belge İncelemenin Temel Unsurları	3
2.2.1. Kağıt	3
2.2.1.1. Kağıdın Tarihçesi	3
2.2.1.2. Kağıdın Yapısı.....	4
2.2.1.3. Kağıdın Fiziksel Özellikleri	5
2.2.2. Yazı Araçları.....	8
2.2.3. Mürekkebin Yapısı ve Tarihçesi.....	8
2.3. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapısı	9
2.3.1. Boyalar ve Pigmentler	9
2.3.2. Çözücüler.....	11
2.3.3. Reçineler	12
2.4. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Tarihlemesi	13
2.4.1. Statik Yaklaşım.....	13
2.4.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım	14
2.4.3. Bağlı Dinamik Yaklaşım	14
2.5. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanma Süreçleri	14
2.5.1. Boyaların Solması.....	15

2.5.2.	Çözücülerin Buharlaşması.....	18
2.5.3.	Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi.....	20
2.6.	Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanması.....	20
2.6.1.	Doğal Yaşlanma.....	21
2.6.2.	Yapay Yaşlanma.....	21
2.7.	Mürekkep Yapı ve Yaş Tayininde Kullanılan Sistemler.....	22
2.7.1.	Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon - Uçuş Zamanı - Kütle Spektrometrisi (MALDI-TOF-MS).....	23
2.7.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi (GC-MS).....	23
2.7.3.	Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC).....	24
2.8.	Kromatografik Yöntemler.....	25
2.8.1.	Kromatografi Türleri.....	25
2.8.1.1.	Katı-Sıvı (Adsorpsiyon) Kromatografisi.....	26
2.8.1.2.	Partitasyon (Dağılma) Kromatografisi.....	26
2.8.1.3.	İyon Değişimi Kromatografisi.....	27
2.8.1.4.	Jel Filtrasyon Kromatografisi.....	27
2.8.2.	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	28
3.	GEREÇ ve YÖNTEM.....	30
3.1.	Çalışmada Kullanılan Gereçler.....	30
3.2.	Çalışmada Kullanılan Cihaz Ve Kısımları.....	31
3.3.	Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	32
3.4.	Çalışmada Kullanılan Kağıt ve Siyah Tükenmez Kalem Örnekleri.....	32
3.5.	Kullanılan Çözeltiler.....	32
3.5.1.	0.05 M Fosfat Tamponun Hazırlanması.....	33
3.6.	Tükenmez Kalem Örneklerinin Hazırlanması.....	33

3.7. Yapay Yaşlandırma	34
3.8. HPLC’de Yürütülen Analizler	34
3.9. HPLC Cihaz Parametreleri	34
4. BULGULAR.....	36
4.1. HPLC Kromatogramları	40
4.2. % Alan-Zaman Grafikleri.....	55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	61
ÖZET	64
SUMMARY	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan Bazik Viyole 3, Bazik Mavi 7, Bazik Mavi 26 ve Bakır Ftalosiyanın katyonik boyalarının molekül yapıları	11
Şekil 2.2 Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan Fenoksietanol, Fenoksietoksietanol, Dipropilen Glikol, Ftalik Anhidrit, Oleik Asit, Benzil Alkol, 2-Pirolidin ve Bütilen Glikol çözücülerinin molekül yapıları	12
Şekil 2.3: Caine M. A. ve ark.(2001) tarafından öngörülen metil viyolenin N-Demitalasyon mekanizması	16
Şekil 2.4: 1933'te Henriquez (Egerton G. S. ve Morgan A. G., 1970) tarafından öngörülen ve Kuramoto N. ve Kitao T. (1982) tarafından tekrar şekillendirilen; metil viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması	17
Şekil 2.5: Metil Viyole Ailesinin Demetilasyonu (Ezcurra M. ve ark., 2010)	18
Şekil 2.6: Kağıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci (Weyermann C. ve ark., 2011).....	18
Şekil 2.7: Kromatografinin Sınıflandırılması (www.kimyasal.net/yukle/kromatografi.doc).....	26
Şekil 2.8: HPLC Cihazının Şematik Gösterimi (www.lcreources.com)	29
Şekil 3.1: HPLC Sistemi	31
Şekil 3.2: Panç Alımı	33
Şekil 4.1: Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı	40
Şekil 4.2: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	40
Şekil 4.3: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	41
Şekil 4.4: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	41
Şekil 4.5: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	42
Şekil 4.6: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması	42
Şekil 4.7: 2 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı	43
Şekil 4.8: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	43

Şekil 4.9: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	44
Şekil 4.10: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	44
Şekil 4.11: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	45
Şekil 4.12: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması	45
Şekil 4.13: 3 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı	46
Şekil 4.14: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	46
Şekil 4.15: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	47
Şekil 4.16: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	47
Şekil 4.17: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	48
Şekil 4.18: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması	48
Şekil 4.19: 4 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı	49
Şekil 4.20: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	49
Şekil 4.21: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	50
Şekil 4.22: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	50
Şekil 4.23: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	51
Şekil 4.24: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması.....	51
Şekil 4.25: 5 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı	52
Şekil 4.26: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	52
Şekil 4.27: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	53
Şekil 4.28: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	53
Şekil 4.29: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı	54

Şekil 4.30: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması	54
Şekil 4.31: 1. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 4.32: 1. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı değişimi.....	55
Şekil 4.33: 1. Kalem Mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 4.34: 1. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 4.35: 2. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	56
Şekil 4.36: 2. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı değişimi.....	56
Şekil 4.37: 2. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	56
Şekil 4.38: 2. Kalem mürekkebindeki toplam alanine yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	56
Şekil 4.39: 3. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 4.40: 3. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 4.41: 3. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 4.42: 3.Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	57
Şekil 4.43: 4. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	58
Şekil 4.44: 4. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi.....	58

Şekil 4.45: 4. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi.....	58
Şekil 4.46: 4.Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı değişimi	58
Şekil 4.47: 5. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi.....	59
Şekil 4.48: 5. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi.....	59
Şekil 4.49: 5. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi.....	60
Şekil 4.50: 5.Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi.....	60

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1: Çalışmada Kullanılan Gereçler.....	30
Tablo 3.2: Çalışmada Kullanılan Cihazın Kısımları ve Markaları	31
Tablo 3.3: Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Markaları	32
Tablo 3.4: Gradyan Programı	35
Tablo 4.1: Faber Castell 2020 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler.....	36
Tablo 4.2: Faber Castell 1425 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler.....	37
Tablo 4.3: Faber Castell Grip 1440 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler.....	37
Tablo 4.4: Mikro M-35 Fine Grip siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler.....	38
Tablo 4.5: Linc Glycer Medium siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler.....	38
Tablo 4.6: 5 farklı siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapılarında bulunan CV, MV ve TPR'nin % Alanlarındaki değişimler	39
Tablo 4.7: 2 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri	61
Tablo 4.8: 5 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri	61
Tablo 4.9: 10 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri	61

KISALTMALAR

CIE: Uluslararası Işık Komisyonu

CV: Kristal Viyole

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

MV: Metil Viyole

NaH₂PO₄: Sodyum dihidrojen fosfat

nm: Nanometre

pH: Hidrojen Gücü

R_F: 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

Adli belge inceleme, adli bilimlerin önemli bir dalıdır. Bu dal, belgenin fiziksel ve kimyasal olarak incelenmesini kapsamaktadır. Gelişen dijital teknolojilere rağmen banknot paralar, antlaşmalar, kitaplar, mektuplar, vasiyetler gibi birçok unsurda hala kağıt ve yazı araçları kullanılmaktadır. Belgenin niteliği ve önemi göz önünde bulundurulduğunda, bu gibi belgelerde yazıların tamamen ya da kısmen değiştirilmesi yoluyla yapılan belge sahteciliği sıkça karşılaşılan bir durumdur (Weyermann C., 2005). Belge sahteciliği, Türk hukuk sisteminin de en çok bilirkişiliğe başvurduğu konulardandır. Hukuk sistemimizde belge sahteciliğiyle ilgili suçlar, 765 sayılı TCK'nın 339-357. maddeleri ile 01.06.2005 tarihli 5237 sayılı TCK'nın 204-212. maddelerinde belirtilmektedir (Taşdemir K., 2013).

Adli belge incelemede, yazarının kimliği ve belgenin yaşı ile ilgili sorular mahkemelerce bilirkişilere yöneltilmektedir. Yazarın kimliği detaylı bir fiziksel incelemeyle yazı karakterleri karşılaştırılarak belirlenmektedir. Belgenin yazımında kullanılan mürekkebin yaşı ve yapısı ise daha kapsamlı, ayrıntılı ve ileri analitik bir inceleme gerektirmektedir (Weyermann C., 2005). Bu inceleme, yazının temel unsurları olan mürekkep ve kağıdın fizikokimyasal süreçlerini kapsamaktadır. Yapılan literatür taramasında, yurt dışında bu konuda yapılan çalışmaların sayısının her geçen gün hızla arttığı görülmektedir.

Belge yazımında kullanılan en yaygın tükenmez kalem türlerinden biri de siyah tükenmez kalemidir. Bu yüzden, siyah tükenmez kalem mürekkebinin yapısının incelenmesi ve bu kalem türüyle yazılmış yazıların yaşlarına ilişkin analizlerin yapılması oldukça önemlidir.

Mürekkebin yapısındaki bileşenler zaman içerisinde değişmektedir. Bu değişim süreci bileşenlerin miktarlarında meydana gelen azalma ve artmalar yoluyla gözlenmektedir (Ezcurra M. ve ark.). Bunun yanı sıra zamanla fotokimyasal ürünler de oluşmaktadır. Mürekkep kağıt üzerinde doğal yollarla yaşlanabileceği gibi yapay yollardan da yaşlanmaya maruz kalabilmektedir. Yapay yaşlanma, mürekkebin bileşenlerinin zaman içerisindeki doğal yollardan uğradığı değişimlerin modellenmesine olanak sağlamaktadır (Weyermann C. ve ark., 2011).

Tez çalışmamızda bir belgenin saklanması sırasında ışığa maruz kalıp kalmadığının belirlenmesi için mürekkep yapısının ışık altındaki zamana bağlı moleküler dönüşümlerinin izlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kağıt üzerine çizilen çizgiler yapay olarak yaşlandırıldı. Bu analizler Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında Andrasko'ya (2001 a) ait yöntemin modifiye edilmesiyle elde edilen yöntem kullanılarak yürütüldü.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Şüpheli Belge

Bir gerçeğe tanıklık eden tüm gereçler belge olarak adlandırılmaktadır. Çekler, senetler, kontratlar, reçeteler, banknotlar vs. bu belgelere örnek olarak verilebilmektedir. Çoğu durumda belgenin niteliğine de bağlı olarak kişi tarafından imza ile onaylanması gerekmektedir. Bu gibi durumlarda karşılaşılabilecek sahtecilikler ise mahkemelerin yoğun olarak üzerinde durduğu bir konudur.

İlk sahtecilik olayı muhtemelen yazının bulunuşuyla beraber başlamış olsa da kaynaklardaki ilk olay 539 yılında gerçekleşmiştir (Locard E., 1959; Weyermann C., 2005). Belge incelemenin bilimsel bir boyut kazanması 20. Yüzyılın başlarında olmuştur. Reiss ve Bischoff, Osborn ve Brewster bu alanda bilimsel tezler üreten ilk uzmanlardır (Osborn A. S., 1910; Brewster F., 1932; Locard E., 1959; Weyermann C., 2005). Belge uzmanları belgedeki yazıların fiziksel özelliklerini detaylı bir şekilde karşılaştırarak yazarın kimliğini belirleyebilmektedir. Belgenin yazıldığı zamana ilişkin kaniya ise ancak mürekkep ve kağıdın karşılaştırılması yoluyla gidilebilmektedir (Ellen D., 1997).

2.2. Belge İncelemenin Temel Unsurları

Şüpheli belge 3 temel unsurdan oluşur. Bunlar kağıt, yazı araçları (kalem, inkjet vb.) ve mürekkeptir.

2.2.1. Kağıt

Kağıt üretiminin zaman içerisindeki gelişimi, kağıdın keşfinden günümüze kadar olan süreçte kronolojik olarak incelenebilmektedir. Günümüzde kullanılan kağıdın içeriğinde meydana gelen değişimler ise ayrıca incelenmelidir.

2.2.1.1. Kağıdın Tarihçesi

İnsanoğlu tarih öncesi çağlardan beri mağara duvarlarını, taşları, tabletleri ve çeşitli yüzeyleri iletişim amaçlı kullanmıştır. Buna en güzel örnek tarih öncesi çağlara ait mağara duvarı

çizimleridir. Nil nehri civarında yetişen papirus bitkisi M.Ö. 3500'de üretilen ilk kağıdın hammaddesi olup ona ismini vermiştir. Papirüs bitkisinin kesilip prenslenmesiyle elde edilen bu kağıt türü rulo şeklinde hala günümüzde de varlığını sürdürmektedir. M.Ö. 1000'lerden beri ise hayvan derilerinden elde edilmiş parşömen Orta Doğu Asya'da kullanılmıştır. Bugünkü anlamda kağıt şüphesiz basamaklar halinde keşfedilse de Ts'ai Lun kağıdın keşfinin M.Ö. 605'te Çin'de olduğunu söylemektedir. Çinler bu sırrı M.S. 751'de savaşta Araplara kaptırmışlardır. Kağıdın Avrupa'ya geçişi ise 400 yıl sonra Arapların aracılığıyla olmuştur. İspanya 1151'de Avrupa'da ilk kağıt üreten ülke olmuştur. Onu sırasıyla 1189'da Fransa, 1320'de Almanya, 1411'de İsviçre ve 1494'de İngiltere takip etmiştir. 1600'da ise Amerika kağıt üreticileri arasına girmiştir. 15. yüzyılda Gutenberg tarafından Almanya'da matbaanın ve Hollanda'da da silindir kalıbın keşfiyle kağıt üretimi ivme kazanmıştır. Bunun akabindeki esas sorun hammadde temini olmuştur (Weyermann C., 2005). Bu yüzden 19. Yüzyılda hammadde olarak kullanılan bez ve pamuk fiberlerin yerini odun hamuru almıştır. 1857'de Houghton ham selüloz elde etmeye yarayan ilk kimyasal kağıt elde etme metodunu ortaya koymuştur (Grant J., 1937; Payot M., 1938; Kübler E., 1949).

2.2.1.2. Kağıdın Yapısı

Kağıt; odun, kumaş veya otlardan elde edilen selüloz hamurundan yapılan bir maddedir. Selüloz çeşitli ham maddelerden (bitki, hayvan, mineral) alınabilir ya da sentezlenebilir. Ancak günümüze dek kağıt endüstrisinin en önemli ve ekonomik lifi odun hamuru olmuştur. Lif yapışmasını (kohezyonunu) veya kağıdın kalitesini artırmak için kağıt hamuruna çeşitli ilaveler yapılmıştır. Ağırta işlemi önceleri klorla yapılmış çevresel nedenlerden dolayı yerini sırasıyla ozon, klor dioksit ve hidrojen peroksit bırakmıştır. Boyut ajanları (Ör: alum/reçine ölçüsü, alkil keten dimerler, alkenil susinik anhidrit); kuru mukavemet ajanları (Ör: katyonik nişasta, tutkal, poliakrilamidler); ıslak mukavemet ajanları (Ör: üre formaldehit, melamin formaldehit ve poliamin reçineleri); renklendirici ajanlar (Ör: asit, bazik ve direk boyalar, renkli pigmentler) kaplama ajanları (Ör: titanyum dioksit; sodyum bikarbonat) bahsedilmesi gereken fonksiyonel katkıların bazılarıdır (Scott W. E. ve ark., 1995; Levinson J., 2001; Göttching L. , 2004).

Her kağıt üreticisinin kendine has formülü vardır. Bu nedenle kağıt bileşimi çok çeşitlidir. Hem fiziksel (fiber dağılımı açısından dolayı) hem de kimyasal (çeşitli katkı seçimlerinden dolayı) çeşitli değişken niteliklerinden dolayı kağıt kompleks bir yüzeye sahiptir

(Weyermann C., 2005). Kağıdın fiziksel özellikleri birçok parametreden etkilenmektedir. Bu parametrelerin kağıda katkıları ise birleşerek kağıdın fiziksel yapısını şekillendirmektedir.

2.2.1.3. Kağıdın Fiziksel Özellikleri

Kağıdın gramajı, kalınlığı, nemi, Cobb değeri, dayanırlığı, yüzey düzgünlüğü ve porozite değerleri, optik özellikleri, yüzey pH değeri, su yolu gibi fiziksel parametreler kağıdın fiziksel özelliklerini oluşturmaktadır.

Gramaj kağıdın 1 m²'sinin gram cinsinden ağırlığıdır. Kağıdın bazı fiziksel özellikleri gramaja bağlı olarak değişim göstermektedir.

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. Kağıt nemi düştükçe kağıt kırılabilir bir hal almaktadır. Kağıt neminin fazlalığı ise kağıtta mürekkebin fiziksel ve kimyasal kurummasını geciktirmesi sebebiyle yazı kalitesini olumsuz olarak etkilemektedir. 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 aralıktta tutulması gerekmektedir. Cobb değerinin düşük veya yüksek olması mürekkebin kağıda teması sırasında yazı kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir.

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

Yüzey düzgünlüğü perdah olarak da bilinir. Perdah iyileştikçe yeterli örtücülük için gerekli mürekkep ihtiyacı azalmakta, yazı kalitesi ve yazı parlaklığı ise artmaktadır. Yüzey düzgünlüğü iki farklı metotla ölçülmektedir. Bendsten Metodu ile ölçüm yönteminde kağıt tabakası ile düz bir yüzeyin arasından geçen havanın hızı belirlenmektedir. Birim olarak ml/dk kullanılmaktadır. Sayısal değer küçüldükçe yüzeyin daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır. Bekk Metodu ile ölçüm yönteminde ise kağıt tabakası ile düz bir yüzey arasından geçen havanın geğiş süresi ölçülmektedir. Birim olarak saniye kullanılmaktadır. Sayısal değer büyüdükçe yüzeyin daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır. Kağıdın cinsine ve kullanım alanına göre bu değerler değişmektedir.

Porozite, birim zamanda ve birim basınç farkı altında birim alandan geçen ortalama hava akış miktarıdır. Hava geğirgenliği ml/dk olarak ifade edilmektedir. Porozite değeri sayısal olarak arttikça kağıdın hava geğirgenliğinin 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.

Kağıdın optik özellikleri 5 ayrı özellikten oluşmaktadır. Bunlar beyazlık, CIE, opasite, yüzey pH değeri ve su yoludur.

Kağıdın optik özelliklerinin ilki beyazlıktır. Beyazlık; bir maddeden yansıyan ışığın, ışığı tam olarak yansıtan bir maddedeki yansımaya oranı olarak tanımlanmaktadır. Beyazlık değeri, ölçüm yapılan cihazın UV filtresinin açık ya da kapalı olmasına bağlı olarak sayısal farklılık göstermektedir. Beyazlık değerinin sayısal olarak artması, kağıdın beyazlığının yüksek olduğunun göstergesidir. Kağıdın her iki yüzeyinin beyazlık değerinin aynı olması istenmektedir. Gözle görülür beyazlığın arttırılması amacıyla optik beyazlatıcılar ve çivit boya kullanılmaktadır.

Kağıdın optik özelliklerinin ikincisi CIE değeridir. Gün ışığı ışık kaynağı altında elde edilen değerler, floresans beyazlatıcı maddeler içeren veya içermeyen kağıdın gözle görülür beyazlığına karşılık gelmektedir. Sayısal olarak değer artması, kağıttaki gözle görülür beyazlığın artması olarak ifade edilmektedir.

Kağıdın optik özelliklerinin üçüncüsü opasitedir. Opasite, kağıdın ışık geçirgenliğini ifade etmektedir. Bu özellik bir kağıdın altındaki aynı cins kağıtları gösterme derecesinin tespitinde kullanılmakta ve % cinsinden ifade edilmektedir. Kağıdın ince olması, yazının arka yüzde görünme riskini arttırdığı için opasitesinin yüksek olması gerekmektedir.

Kağıdın optik özelliklerinin dördüncüsü yüzey pH değeridir. pH değeri, su içerisindeki asit veya baz konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. pH metre veya turnusol kağıdı ile ölçülmektedir. Sayısal olarak 1–14 arasında bir değere sahiptir. pH değerinin 7'den küçük olması suyun asit konsantrasyonunun yüksek olduğunu, 7'den büyük olması baz konsantrasyonunun yüksek olduğunu, 7 olması ise suyun nötr olduğunu göstermektedir. Seçilecek mürekkep ile yazılacak kağıt yüzeyinin pH değerlerinin uyumlu olması gerekmektedir. Yazı sırasında ise; mürekkebin çürüme yapmaması, ton farkı görülmemesi ve kuruma sorunlarının yaşanmaması için pH değerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Kağıdın optik özelliklerinin beşincisi ise su yoludur. Kağıdı meydana getiren elyafların sayfa içerisinde dizilişleri kağıdın su yolunu oluşturmaktadır. Kağıdın düz durma, dayanırlık, yırtılma gibi bazı fiziksel özelliklerindeki değişimler, elyafların diziliş yönü olan su yolu yönünde daha fazla gözlenmektedir. Bu yüzden su yolu kavramı dikkate alınması gereken bir

özelliğdir. Ülkemizde genel bir kural olarak kağıt ebadının ikinci sayısı su yolunu göstermektedir. Örneğin 64 × 90 ebadında olan bir kağıdın su yolu, uzunluğu 90 cm olan kenara paraleldir. (www.alkimkagit.com.tr, 07.04.2013)

2.2.2. Yazı Araçları

Yazı aracı belgenin ikinci temel unsurudur. Tarih boyunca insanlar çok çeşitli yazı araçları kullanmışlardır. Yazı araçları 2 gruba ayrılmaktadır. Bunlardan otonom yazı araçlarına mağara duvarları ve tabletlere yazmak için kullanılan keskin taşlar ve aletler, deriye yazı yazmak için kullanılan kuş tüyleri, kurşun kalem, tebeşir gibi örnekler verilebilir. Mürekkep içeren yazı araçları ise kalemler ve yazıcılardır. Kalemler uç tiplerine göre farklı türlere ayrılmaktadır. Tükenmez kalem, dolma kalem, keçeli kalem, fosforlu kalem, rollerball ve jel kalemler günümüzde kullanılan kalem türleridir. (http://en.wikipedia.org/wiki/Writing_instruments,27.04.13)

2.2.3. Mürekkebin Yapısı ve Tarihçesi

Yazı mürekkebi ilk olarak Mısır'da papirüslere yazmak için kullanıldı. İlk mürekkepler karbon temelli bileşiklerden oluşmaktaydı. Bu bileşikler mürekkep balığının ya da Çin'de karbonlu organik maddelerin çekitlenmesiyle elde edildi (Lucas A., 1945; Levinson J., 2001). 12. Yüzyılın başlarından itibaren, demir tuzlarından dolayı mavi renge sahip meşe palamudu ve tanninden elde edilmiş demir- gallatannatlı mürekkepler yaygın olarak kullanıldı. 19. yüzyılın sonlarında beraber kullanılan vanadyum tuzları ve anilin de artık kullanılmamaktadır. Günümüzde mürekkeplerin çoğu dolma kalem, keçeli kalem ve inkjet yazıcı mürekkeplerinde olduğu gibi su bazlı ya da tükenmez kalem mürekkeplerinde olduğu gibi glkol bazlıdır (Weyermann C., 2005).

Tükenmez kalem Biro tarafından Avrupa'da 1930'larda icat edildi ve 1944'ten itibaren de ABD'de ticari olarak üretilmektedir. 1950'lere dek tükenmez kalem mürekkepleri demir-gallatannat veya yağ bazlı çözücülerle yıkanabilen boyalar içermekteydi. Bu tarihten itibaren tükenmez kalem mürekkeplerinin çoğu glkol bazlıdır. 1954 bu mürekkeplere ftalosiyanın pigmentleri de eklendi (Levinson J., 2001).

Tükenmez kalem günümüzde en sık kullanılan yazı aracıdır. Top, mürekkep kutusu ve en dışta da muhafaza kısmı olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. Yazının yavaş kuruması, yayılması, bulaşması ve solması tükenmez kalemler için istenmeyen kriterlerdendir. Bu yüzden tükenmez kalem mürekkeplerinin yapısında; glikol solvent, renklendirici ajanlar (boyalar ve pigmentler), pas önleyiciler, pıhtılaştırıcılar, su geçirmez ajanlar, yağ iticiler ve diğer katkıları da bulunmaktadır. Bu özgün ve çeşitli bileşimleri de mürekkep formülünü iyi korunan endüstriyel bir sır yapmaktadır (Weyermann C., 2005).

2.3. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Yapısı

Tükenmez kalem mürekkeplerinin temel bileşenleri; çözücüler (% 50), boyalar ve pigmentler (% 25) ve reçineler (% 25) şeklindedir (Bügler J. ve ark., 2005; Weyerman C. ve ark., 2003). Diğer bileşenler ise çok küçük miktarlara sahiptir. Kayganlaştırıcılar, korozyon önleyiciler, emülsiyonlaştırıcılar, tamponlar, kalemin tıkanmasını önleyen katkıları, mikrobiyolojik üremeyi önleyen katkıları, pH ayarlayıcılar vb. bu bileşenlerden bazılarıdır (Brunelle R. L. ve Crawford K. R., 2003). Örneğin aril guadininler asit boylarla tuz oluşturmak için kullanılan ve mürekkepin pHını arttıran bazlardır (Ng LK. ve ark., 2002).

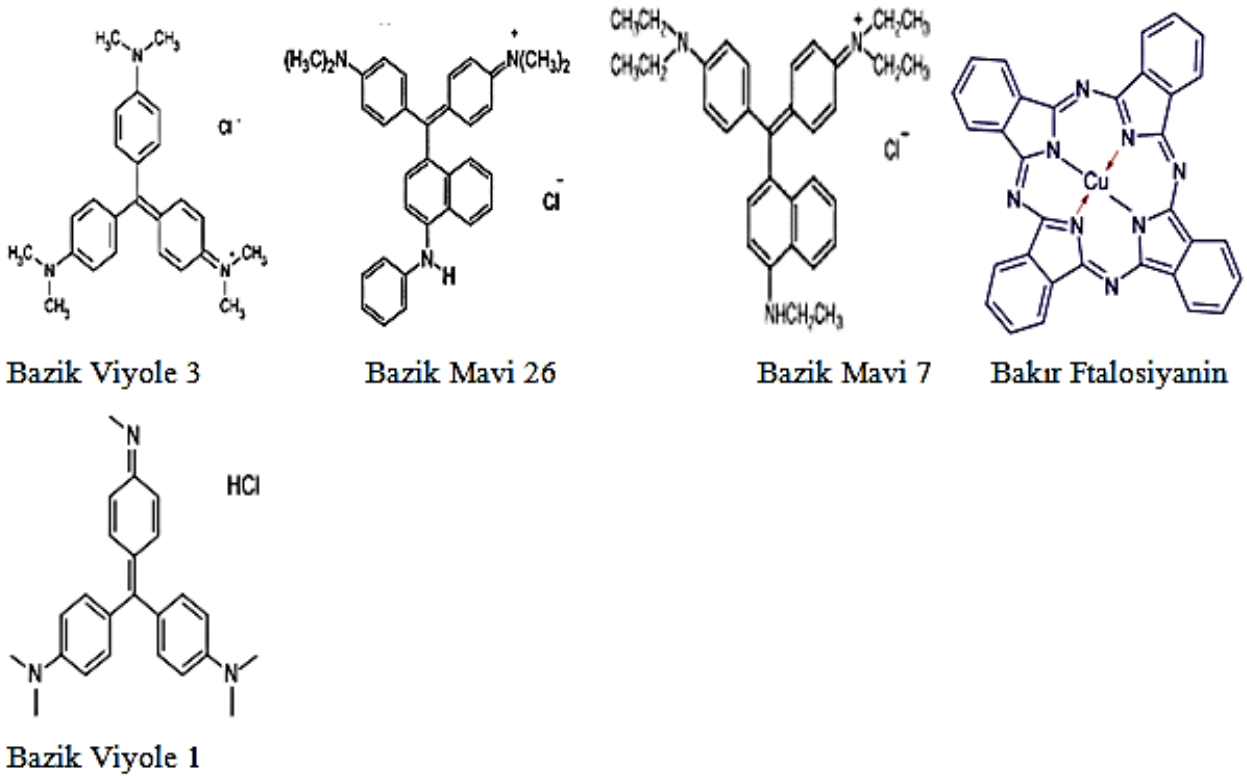
2.3.1. Boyalar ve Pigmentler

Doğal boyalar inorganik veya organik kökenlidir. İnorganik kökenli boyların rengi, kararlı kristallerdeki atomik geçişler sebebiyle oluştuğundan ışığa karşı tamamiyle karardır. Bu özelliklerinden dolayı inorganik boyların kullanımı daha avantajlıdır. Ancak az bulunmaları nedeniyle bu boyların kullanımları sınırlıdır (Suppan P., 1994). Bu nedenle organik boylar tercih edilmektedir. Organik boylar normalde renksiz olan mürekkep ve kumaş gibi maddeleri renklendirmede kullanılmaktadır. Trifenil metan esaslı bazı boylar keşfedilen ilk sentetik boylardandır (Allen N. S. ve ark., 1980; Hunger K., 2003).

Boylar renkli, iyonik, aromatik ve organik bileşiklerdir. Bu özellikleriyle boyların yapıları, UV dalga boyu sınırlarındaki ışınları (yaklaşık 200 nm) absorbe eden benzen molekülüne benzemektedir. Elektromanyetik spektrumda görünür ışık 400 ila 800 nm

aralığındadır. Organik bileşiklerin görünür ışık ve UV spektrumu, moleküllerindeki elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlerle alakalıdır. Boyaların rengi, boya moleküllerin yapısında var olan kromoforun enerji seviyelerini değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Bu değişim sonucu görünür bölgede oluşan absorpsiyonu gözümüz renk olarak algılamaktadır. Boyanın rengi bazen de oksokromların molekülü iyonize hale getirip absorbansını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır (Hesse M. ve ark., 1991; Williams D. H. ve Fleming I., 1997; Weyermann C., 2005).

Boyalar ve pigmentler mürekkebe rengini veren bileşiklerdir. Boyalar genellikle sulu çözeltiler şeklinde kullanılırlar. Boyaların substrat üzerindeki kalıcılıklarını arttırmak için bir renk sabitleyiciye ihtiyaç vardır. Pigmentler ise suda çözünmez ve genelde substrata ilgileri yoktur. Piyasada bir sürü renklendirici vardır ancak tükenmez kalem mürekkebi için olanlar ucuz, sağlam ve kalıcı renge sahip olmalıdır. Boyalar ağırlıklı olarak katyonik (veya bazik) boyalardır. Yük taşıyan atom genellikle azottur. Yük sabit ya da değişken olabilir. Anyonik (veya asit) boyalar ise nadiren de olsa mürekkep içerisinde bulunmaktadır. Bazik Viyole 3 (heksametil metil viyole), Bazik Viyole 1 (pentametil metil viyole), Bazik Mavi 26 (viktorya mavi B), Bazik Mavi 7 (viktorya mavi BO), Bazik Mavi 10 (Rodamin B) ve bakır ftalosiyanın türevleri (Pigment Blue 15) tükenmez kalem mürekkebinde bulunan standart mavi boyaların bazılarıdır (Sakayanagi M. ve ark., 1999; Ng LK., 2002; Weyermann C., 2005). Bu boyaların molekül yapıları Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan Bazik Viyole 3, Bazik Mavi 7, Bazik Mavi 26 ve Bakır Ftalosiyenin katyonik boyalarının molekül yapıları

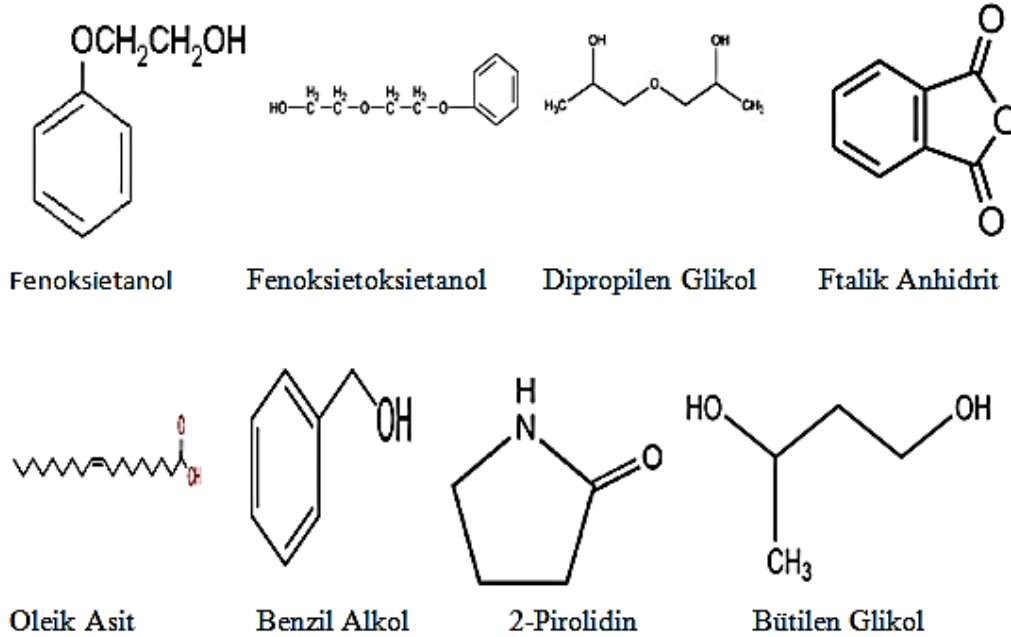
2.3.2. Çözücüler

Çözücülerin mürekkep içerisine katılımının 2 ana amacı vardır. Bunlar 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 (http://en.wikipedia.org/wiki/Glycol_ethers, 25.05.13).

Glikol çözücünün tükenmez kalem mürekkeplerinde sıklıkla kullanılması sudan daha yoğun ve mürekkebin gereksinimlerine uygun olmasındandır. Glikol çözücüler, mürekkebin kalemin kutusunda sıvı olarak kalmasını sağlamaktadır. Kağıda uygulandıktan sonra ise bu çözücüler mürekkebin hızlı bir şekilde kurumasına olanak vermektedir. Fenoksietanol,

fenoksietoksietanol, dipropilen glikol, benzil alkol, bütülen glikol, ftalik anhidrit, oleik asit, 2-Pirolidin tükenmez kalem mürekkeplerinde bulunan standart çözücülerin bazılarıdır (Fortini A., 2000; Brunelle R. L. ve Crawford K. R., 2003; Weyermann C., 2005). Bu çözücülerin molekül yapıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan Fenoksietanol, Fenoksietoksietanol, Dipropilen Glikol, Ftalik Anhidrit, Oleik Asit, Benzil Alkol, 2-Pirolidin ve Bütülen Glikol çözücülerinin molekül yapıları

2.3.3. Reçineler

Reçineler monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen ve diğer moleküllere göre daha fazla moleküler ağırlığa sahip maddelerdir. Bunlar tükenmez kalem mürekkebine viskoziteyi ayarlamak, film dayanırlığını ve mürekkep bilyeden kağıda aktarılırkenki yağlama kalitesini arttırmak için eklenmektedir ve mürekkebin kağıt üzerindeki kuruma aşamasında polimerleşerek mürekkep ile kağıt arasında bir bağ oluşturmaktadır (Brunelle R. L. ve Crawford K. R., 2003). Suda çözünmezler ancak mürekkep formülünde bulunan organik çözücülerde çözünürler. Keton, sülfamid, maleik, ksilen, alkit, fenolik ve kolofan reçineleri ile oleilamin etoksilat, ftalik asit ester, hidrojenlenmiş asetofenon ve formaldehit sıvısı mürekkeplerde kullanılan reçinelerden bazılarıdır (Brunelle R. L. ve Crawford K. R., 2003; Kirsch D. ve ark., 2005).

2.4. Tükenmez Kalem Mürekkeplerinin Tarihlemesi

Şüpheli belge incelemesinde, bir yazının belgeye ne zaman yazıldığıнын tayini oldukça önemli ve zordur. Son yıllarda mürekkep tarihlemesi ile ilgili çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Mürekkep yaş tayini çalışmalarının temelinde 3 temel yaklaşım vardır. Bunlar statik yaklaşım, mutlak dinamik yaklaşım ve bağıl dinamik yaklaşımdır (Brunelle R. L., 1992; Cantu A. A., 1995; Cantu A. A., 1996; Ezcurra M. ve ark., 2010; Weyermann C. ve ark., 2011).

2.4.1. Statik Yaklaşım

Statik yaklaşım, mürekkebin içerisindeki belli bir zaman dilimine özgü değişmez bileşenler üzerinde durur. Diğer bir ifadeyle bu yaklaşım belirli bir mürekkep bileşiminin ve kağıdın üretim tarihlerine odaklanır. Teknolojik gelişmelerle beraber mürekkep üretim metotları ve içerikleri sürekli gelişerek değişime uğramıştır. Ölçülen parametrelerin zamanla değişmemesinden yola çıkılarak incelenen mürekkep bileşiminin ilk üretim tarihine gidilebilir (Cantu A. A., 1995; Weyermann C. ve ark., 2011).

Mürekkep üretimindeki önemli değişikliklerin tarihleri mevcuttur. Ancak bu değişimlerin birçoğu endüstriyel bir sır olarak saklanmaktadır. Endüstriyel bilgilere ulaşmak amacıyla, mürekkep üreticileriyle iş birliği içerisinde Amerikan Gizli Servisi ve Bayern Ulusal Kriminal Dairesi mürekkep bileşimi veri tabanları oluşturmuştur (Bügler J. ve ark., 2010; Stephens J. ve Ramotowski J., 2010). Bu veri tabanlarının sürekli güncellenememesi ve tüm mürekkepleri kapsayamaması statik yaklaşım ile mürekkebin tarihinin belirlenmesinde dezavantaj yaratır. ABD’de 1970’lerden itibaren üretim tarihlerine ulaşmak amacıyla mürekkep etiketleme sistemi uygulanmıştır. Ancak etiketlenebilen mürekkepler mürekkep pazarının küçük bir bölümünü kapsar (Cantu A. A., 1995). Dolayısıyla mürekkep etiketleme de statik tarihleme yönünden dezavantajlıdır.

Statik tarihleme açısından en uygun ortam ise kağıttır. Kağıt taklit edilmesi zor bir yapıya sahiptir. Günümüzde kaliteli kağıtlarda kullanılan mikro baskılar ve filigranlar üretim tarihini de içermektedirler. Dolayısıyla yazının muhtemel olarak yazılabileceği ilk tarihte bilinmektedir (Weyermann C., 2005).

2.4.2. Mutlak Dinamik Yaklaşım

Mutlak dinamik yaklaşım mürekkebin kağıt üzerindeki yaşlanma süreçlerini esas almaktadır (Cantu A. A., 1996). Mürekkep, kalemin kutusunda iken değil ancak kağıda uygulandıktan sonra yaşlanmaya başlamaktadır (Grim D. M. ve ark., 2002; Andrasko J. ve Kunicki M., 2005). Mürekkebin yaşlanması zaman haricinde birçok faktörden etkilenmektedir. Bunlar mürekkebin bileşimi, kağıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri ve saklama koşullarıdır (Kikuchi Y., 1959; Weyermann C., 2009). Çoğu durumda bu bilgilere ulaşmak zordur. Bu da mürekkebin mutlak yaşının belirlenmesini güçleştirmektedir (Weyermann C. ve ark., 2011).

2.4.3. Bağlı Dinamik Yaklaşım

Bağlı dinamik yaklaşım yazılardaki mürekkeplerin yaşlarının karşılaştırılmasını esas almaktadır. Bu yolla yazıların yaşı kronolojik olarak sıralanabilmektedir (Cantu A. A., 1996). 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 (Cantu A. A. ve Prough R. S., 1987; Weyermann C. ve ark., 2011).

2.5. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanma Süreçleri

Dinamik yaklaşımın her iki türü de mürekkebin kağıt üzerindeki yaşlanma süreçlerini esas almaktadır. Mürekkebin tükenmez kalemin kartuşunda değişime uğramadığı ya da çok yavaş bir değişim gösterdiği genel olarak kabul edilen bir görüştür (Grim D. M. ve ark., 2002). Mürekkebin kağıda uygulanmasından itibaren yaşlanma süreci başlamaktadır. Bu süreçte çözücüler kağıda nüfuz etmekte ve buharlaşma da eş zamanlı olarak başlamaktadır. Aynı zamanda boyalar solmakta, reçineler ise polimerleşmektedir. Yaşlanma süreci nem, ışığa maruz kalma, sıcaklık gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Ayrıca kağıdın karmaşık bileşimi de yaşlanma sürecini fizikokimyasal olarak etkileyen bir faktördür. Mürekkebi oluşturan unsurların yaşlanmalarını detaylı bir şekilde incelemek gerekir. Bu unsurlar sırasıyla boyaların solması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin sertleşip polimerleşmesidir.

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 (Coyle J. D., 1986; Becker H. G. O. ve ark., 1991). Bu reaksiyonlar, tepkimeye giren bileşiklerin konsantrasyonu, reaksiyon ortamı, sıcaklık, ışığın şiddeti ve dalgaboyu gibi faktörlerden etkilenmektedir (Klessinger M. ve Michl J., 1989; Weyermann C., 2005).

Metil viyolenin de bir üyesi olduğu triarilmetan boya türleri düşük maliyetleri ve güçlü renk özellikleri nedeniyle renklendirmede sıkça kullanılmaktadır. Ancak bu boya türlerinin ışığa karşı dirençleri düşüktür. Işığa maruziyet ile beraber zaman içerisinde renklerinin koyuluğu azalmaktadır (Caine M. A. ve ark., 2002; Brezova V. ve ark., 2003).

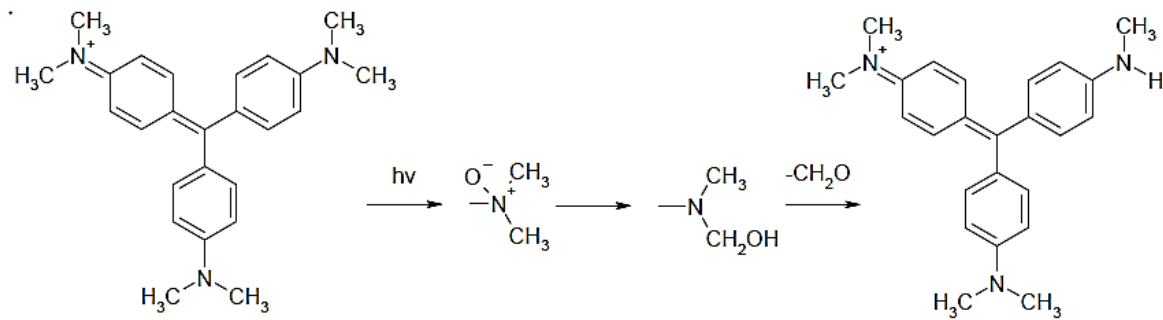
Boyaların solmasında yapılarının yanı sıra çevresel faktörler de etkindir. Oksijen, nem, sıcaklık, havadaki kirlilikten kaynaklanan sülfür dioksit ve azot oksitleri, ışığın dalgaboyu ve boya türlerinin konsantrasyonu, ışığa bağlı solmanın hızını ve hangi yolları takip edeceğini etkilemektedir (Egerton G. S. ve Morgan A. G., 1970; Keuch P., 2003; Keuch P., 2004).

Işığa bağlı solmayı etkileyen faktörler kağıda bağlı özelliklerinden de kaynaklanmaktadır. Kağıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey özellikleri, gözenek yapısı ve kağıdın içerisinde kalan çözücüler kağıda bağlı faktörlere örnek olarak verilebilir. Bu faktörler ışığa bağlı solma üzerinde önemli ölçüde etkindirler (Brezova V. ve ark., 2003; Weyermann C., 2005).

Boyaların bozunmasının fotokimyasal süreci çeşitli yollardan olmaktadır. Bu reaksiyonların sonucunda da çeşitli ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu sürecin ve ürünlerinin endüstriye ve çevreye etkileri birçok çalışmanın konusu olmuştur (Li X. ve ark., 1999; Sarnaik S. ve Kanekar P., 1999; Brezova V. ve ark., 2003). Örneğin ışık etkisiyle uyarılmış boya türlerinin bozunma sürecinde, solventlerden veya kağıttan türeyen birçok radikal çevreye salınmaktadır (Brezova V. ve ark., 2003).

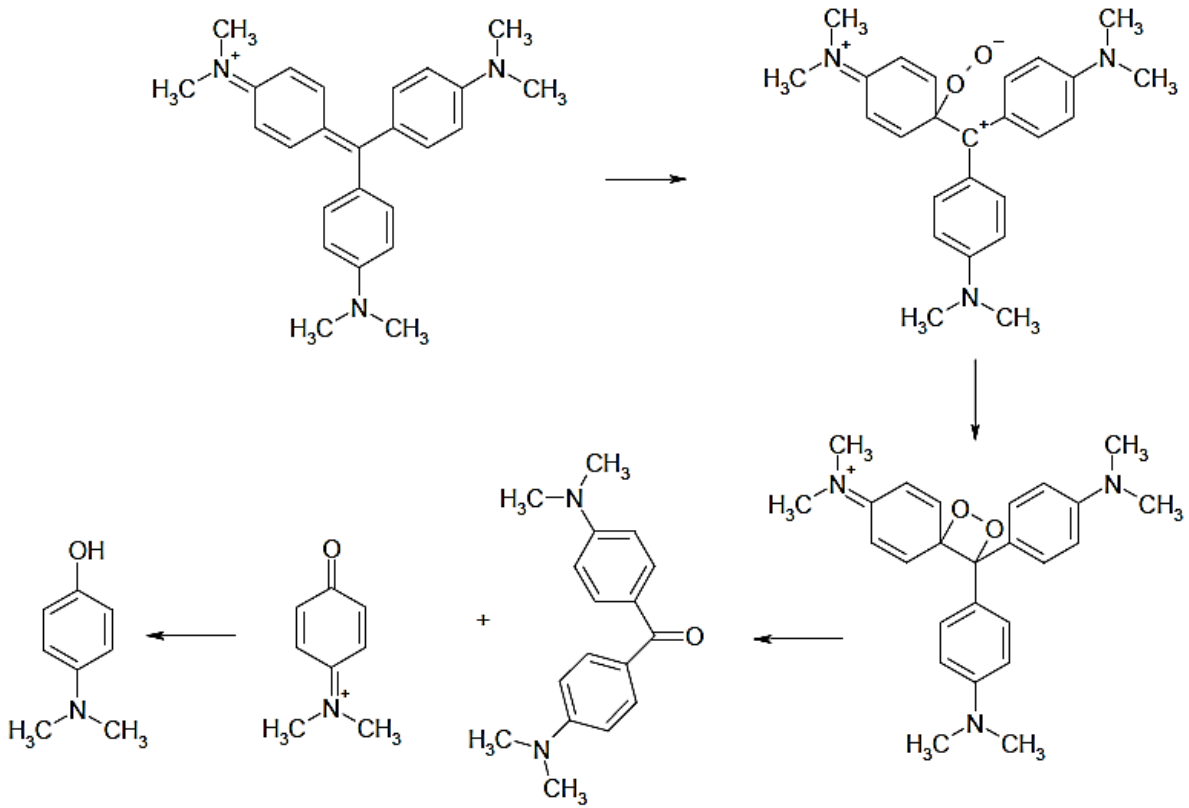
Boyaların solmasına dair reaksiyonlar farklı ve çeşitlidir (Egerton G. S. ve Morgan, A. G. 1970; Kuramoto N. ve Kitao T., 1982; Li X. ve ark., 1999; Sarnaik S. ve Kanekar P., 1999; Caine M. A. ve ark., 2001; Grim D. M. ve ark, 2001; Brezova V. ve ark., 2003; Weyermann C. ve ark., 2006) :

- a) Şekil 2.3'te 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 2.3: Caine M. A. ve ark.(2001) tarafından öngörülen metil viyolenin N-Demitalasyon mekanizması

- b) İkinci reaksiyon türü tekli oksijen aracılığıyla boyaların merkez C- Fenil bağlarının ayrıldığı reaksiyonlardır. Şekil 2.4'te gösterilen bu reaksiyonların sonucunda fenoller ve benzofenonlar oluşur. Triaril metan boyalarının kağıt üzerinde ışığa maruziyetleri sonucu tekli oksijen oluşturdukları kanıtlanmıştır (Brezova V. ve ark., 2003). Sudaki tekli oksijenlerden oluşan OH radikallerinin de bağların ayrılmasını sağladığı görülmüştür (Li X. ve ark., 1999).



Şekil 2.4: 1933'te Henriquez (Egerton G. S. ve Morgan A. G., 1970) tarafından öngörülen ve Kuramoto N. ve Kitao T. (1982) tarafından tekrar şekillendirilen; metil viyolenin tekli oksijen etkisiyle dimetilaminobenzofenon ve dimetilaminofenol ürettiği reaksiyon mekanizması

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

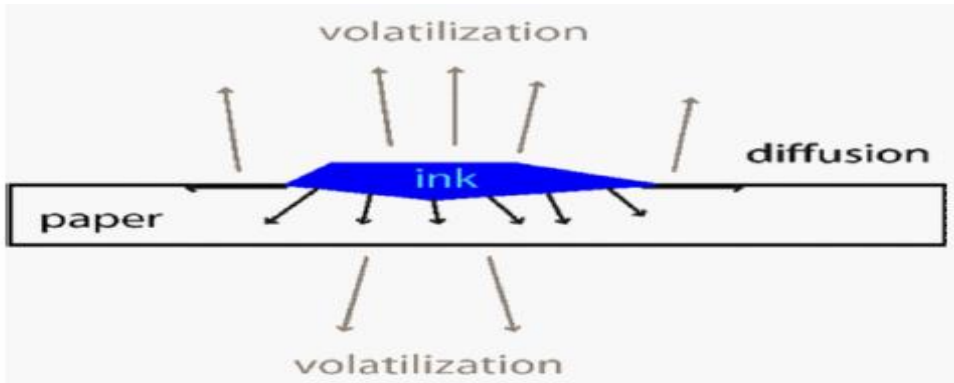
Tüm bu bozunma reaksiyonları aynı koşullarda ve aynı anda gerçekleşmektedir. Işığın yokluğunda da bozunmanın olduğuna dair karşıt görüşlü çalışmalarda yapılmıştır (Aginsky V. N., 1995; Grim D. M. ve ark., 2001; Andrasco J., 2001 b; Ng KL.ve ark., 2002). Bu farklılık saklama koşullarındaki farklılıklar, 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 (Weyermann C., 2005; Excura M. ve ark., 2011). Bu ailenin demetilasyonu Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Metil Viyole Ailesinin Demetilasyonu (Ezcurra M. ve ark., 2010)

2.5.2. Çözücülerin Buharlaşması

Şekil 2.6'da gösterilen mürekkebin kuruması; eş zamanlı olarak çözücülerin ortam koşullarında buharlaşmasını, yüzeye tutunmasını ve kağıdın içerisinde yayılmasını içeren kompleks bir olaydır. Buharlaşma mürekkebin yüzeyinde, mürekkebe yakın olan kağıt yüzeyinde ve mürekkebin olmadığı kağıdın diğer yüzeyinde gerçekleşmektedir (Weyermann C. ve ark., 2011).



Şekil 2.6: Kağıt üzerinde eş zamanlı olarak gerçekleşen mürekkebin kuruma süreci (Weyermann C. ve ark., 2011)

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. (Stewart L. F., 1985; Aginsky V. N., 1996). 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 (White P., 2004; Weyermann C.; 2005;

Weyermann C. ve ark, 2011). Prensip olarak kuruma süreci; gözenekli bir katı maddeden sıvının buharlaşması için gerekli ısının ortamın havasından sağlandığı, aynı anda gerçekleşen bir ısı ve kütle transferi oluşturmaktadır (Avcı A. ve ark., 2001).

Kuruma süreci 3 ayrı faza ayrılmaktadır. Artan kuruma hızı olarak adlandırılan ilk faz esnasında, mürekkebin kağıdın fiberleri içerisinde yanlara doğru yayılmasıyla ıslak olan dış yüzey alanı genişlediğinden buharlaşma hızı artmaktadır. Eğer bu değer çok küçükse bu süreç ihmal edilmektedir. Sabit kuruma hızı olarak adlandırılan ikinci faz, yüzey alanıyla buharlaşma hızı sabit bir duruma geldiği anda başlamaktadır ve yüzeyde denge koşulları oluşmaktadır. Düşen kuruma hızı olarak adlandırılan bu fazda çözücünün kağıdın içerisinden yüzeye doğru çıkışı, kağıt yüzeyindeki buharlaşma hızından yavaş olmaktadır. Bu esnada iki türlü mekanizma oluşmaktadır. İlk mekanizmada buharlaşma yüzeyi kağıdın gözeneklerine doğru çekilmektedir. Bu hızın ilk düşüşün gerçekleştiği mekanizmadır. İkinci mekanizmada ise selüloza tutunan kısmın artmasıyla kılcal geçişler durmakta ve buharlaşma kağıdın içerisinde gerçekleşmektedir. Bu ise hızın ikinci düşüşün gerçekleştiği mekanizmadır (Bird R. B. ve ark., 1960; Avcı A. ve ark., 2001; Weyermann C., 2005).

Gözenekli yapıda çözücülerin kurumasında tutunma ve yayılma mekanizmaları önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden birçok dış faktör hesaba katılmalıdır. Bunlar arasında kağıdın, havanın ve mürekkebin sıcaklıkları; havanın ve çözücülerin buhar basınçları; laboratuardaki hava hareketleri; çözücü karışımının buharlaşma özellikleri ile kağıt ve mürekkebin ısı transferine etki eden özellikleri sayılabilir (Weyermann C., 2005).

Mürekkebin başlıca çözücülerinden olan fenoksietanolün kağıda uygulandığı andan itibaren birkaç dakika içerisinde %89 –%98 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalma fenoksietanolün buharlaşmasından kaynaklanır (Lociciro S., 2004). Başka bir çalışmada ise su bazlı boyalarda çözücünün kağıda giriş hızının, buharlaşma hızından 20 kat daha fazla olduğu görülmüştür (Selim M. S. ve ark., 1997). Bu tespitler mürekkep üreticilerinin kolayca uygulanabilen ve ortamın hava koşullarında kolayca kuruyabilen mürekkepler üretmesindeki amaçla örtüşmektedir. Mürekkebin kolayca uygulanabilmesi, kağıtla tükenmez kalem arasında düşük bir sürtünme kuvveti sağlamaktadır. Mürekkebin ortam koşullarında kolayca kuruyabilmesi ise uygulandıktan sonra mürekkebin etrafa bulaşmasını engellemektedir. Bu

koşulları sağlamak üzere çözücüler boyaların aksine uzun yıllar mürekkebin içerisinde kalmaları için değil, mürekkebin kağıda uygulanmasına yardımcı olmak için eklenmektedirler. (Weyermann C. ve ark., 2003).

2.5.3. Reçinelerin Polimerleşip Sertleşmesi

Mürekkebin yapısında bulunan reçinelerin sertleşmesi, yazımdan hemen sonra başlamaktadır. Reçinelerin sertleşmesi moleküller arası uzaklıkların azalması, çapraz bağların oluşması, polimerleşme gibi birçok oluşumu içinde barındıran karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Reçinelerin sertleşmesiyle beraber mürekkebin çözünürlüğü azalmaktadır. Sertleşme sırasında reçineler, çözücüler ve boyaları hapsedmektedir. Böylece kağıt üzerindeki mürekkebin yaşı ile mürekkep çekitlenebilirliği arasında ters bir orantı meydana gelmektedir. Ancak 8 ay ila 2 yıl arasında reçinelerin sertleşmesi dengeye ulaşmaktadır (Ezcurra M. ve ark., 2010).

Reçinelerin sertleşmesinden kaynaklanan mürekkep çekitlenebilirliğindeki değişimler, asitlerdeki çözünme oranları ölçülerek gözlenmiştir. İlk olarak yazı üzerindeki bir noktaya zayıf oksalik asit damlatılarak mürekkebin çözülmesi ölçülmüştür (Kikuchi Y., 1959). Ardından gelen birçok araştırmacı da ince tabaka kromatografisini kullanarak mürekkeplerin zayıf ya da kuvvetli asitler içerisinde çözünmesini ölçmüştür. Bu çözme işlemleri tek basamaklı olabildiği gibi basamaklar halinde de yürütülmüştür. (Kuranz R. L., 1986; Brunelle R. L. ve ark., 1987; Cantu A. A. ve Prough R. S., 1987; Aginsky V. N., 1994; Brunelle R. L., 1995; Kirsch D. ve ark., 2005).

Mürekkep çekitlenebilirliğinin verimliliğini belirleyen iki kriter vardır. Bu kriterlerin ilki çekitleme hızıdır. Çekitleme hızının belirlenirken zaman içerisinde çekitlenebilen mürekkep miktarının azalması ve bu miktarın çekitlenmesi için geçen süresinin artması beklenmektedir. Diğer kriter ise çekitlenebilen mürekkep miktarıdır. Zaman içerisinde çekitlenebilen mürekkep miktarının azalması beklenmektedir (Ezcurra M. ve ark., 2010).

2.6. Tükenmez Kalem Mürekkebinin Yaşlanması

Mürekkebin kağıda uygulanmasından itibaren boya solması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin polimerleşip sertleşmesi süreçlerinin birleşmesiyle mürekkebin yaşlanmasını

sağlayan fizikokimyasal değişimler oluşmaktadır (Ezcurra M. ve ark., 2010). Bu fizikokimyasal değişimler doğal nedenlere bağlı olabildiği gibi yapay nedenlerle de olabilmektedir. Yaşlanmayı sağlayan kaynağın çeşidine göre de mürekkep yaşlanması, doğal yaşlanma ve yapay yaşlanma olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.6.1. Doğal Yaşlanma

Doğal yaşlanma süreci belgenin yazımıyla başlamaktadır. Doğal yaşlanma sürecinde mürekkebin uğradığı fizikokimyasal değişimlerin takip ettiği yollar çeşitlidir. Bu süreç; mürekkep bileşimi, kağıdın çeşidi ve saklama koşulları gibi temel faktörlerden etkilenmektedir. Örneğin, saklama koşulları çevresel koşullara bağlıdır. Belgeye etki eden ışık şiddeti, sıcaklık, hava akımı ve nem belgenin saklandığı ortamın çevresel koşullarına göre değişiklik göstermektedir (Weyermann C. ve ark., 2008).

Mürekkep yaş tayininde karşılaşılan en önemli sorun, belge yazımında kullanılan kalemin bileşiminin, yazı yazılan kağıdın cinsinin ve saklama koşullarının bilinmemesidir (Weyermann C., 2005). Bu yüzden mürekkep yaş tayini yapılırken izlenecek en güvenilir yol aynı kaleme ait, aynı kağıda yazılmış ve aynı saklama koşullarında tutulmuş yazıların karşılaştırılmasıdır. Bu yazılara örnek olarak günlüklerdeki ya da defterlerdeki yazılar verilebilir (Cantu A. A. ve Prough R. S., 1987; Cantu A. A., 1988).

Laboratuvar ortamında mürekkebin doğal yaşlanmasını gözlemlemek için, aynı tükenmez kalem örneklerine ait ve aynı kağıtlara yazılmış yazılar incelenerek sonuçları rapor edilmiştir. Laboratuvar koşullarında incelenecek yazılar belirli sıcaklık, nem ve ışık koşullarında saklanarak doğal yollarla yaşlandırılmıştır. Bu sayede saklama koşullarındaki değişimlerle beraber kullanılan kağıt ve mürekkebin cinsinin doğal yaşlanma sürecine etkileri gözlenmiştir. Doğal yaşlanma sürecinde mürekkebin geçirdiği fizikokimyasal değişimler yapay olarak da sağlanabilir (Brunelle R. L. ve Cantu A. A., 1987; Ezcurra M. ve ark., 2010).

2.6.2. Yapay Yaşlanma

Yapay yaşlanma, doğal yaşlanma süreçlerini hızlı bir şekilde elde etmek için kullanılmaktadır. Bu yaşlanma sırasında yazılar, yüksek sıcaklığa ya da ışığa maruz

bırakılmaktadır. Uygulanacak sıcaklık ve ışık değerleri yaşlandırmayı sağlayacak şekilde belirlenmektedir. Yaşlanma sırasında, mürekkebin bileşiminde bulunan boyaların ve solventlerin uğradığı değişimlerin modellenmesini yapmak amaçlanmaktadır (Weyermann C. ve ark., 2008).

Yapay yaşlanmayı esas alan ilk mürekkep yaş tayini metodu 1988 yılında sunulmuştur. Bu metotta yazılar ışık, sıcaklık, nem gibi etkilere maruz bırakılarak doğal yaşlanma süreci hızlandırılmıştır (Cantu A. A., 1988). Yapay yaşlandırılma yapılarak bir belgenin olduğu yaşlı gösterilmesi ihtimalinin mahkemelere sorulmasıyla, yapay yaşlanma ilk kez literatürde yer almıştır (Stewart L. F., 1982; Osborn A. S., 1910). Bu konu üzerine şüpheli belgenin yaşını belirlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır (Brunelle R. L., 1992; Lyter A. H., 1994; Aginsky V. N., 1996; Stewart L. F. and Fortunato S. L., 1996; Aginsky V. N., 1998; Brunelle R. L.; 1998, Andrasko J., 2001 a; Grim D. M. ve ark., 2002; Weyermann C. ve ark., 2006). Bilim dünyasında fikir ayrılıkları olmasına rağmen ABD ve Avrupa'daki birkaç laboratuvarında yapay yaşlanma esasına dayalı metotlar rutin olarak kullanılmaktadır (Aginsky V. N., 1998; Bügler J. ve ark., 2005).

Belge üzerindeki yazıların yapay yaşlandırması üç ana nedenle yapılmaktadır. Bunlardan ilki bir belgeyi olduğundan daha eski tarihli göstermek içindir. İkincisi yapay yaşlandırma yoluyla mürekkebin yaşlanma eğrisini elde etmek için yapılmaktadır. Üçüncüsü ise çevresel koşulları belirli koşullarda tutarak doğal yaşlanmayı öngörmeyi amaçlamaktadır (Weyermann C. ve ark., 2008). Yapay yaşlandırmayla sağlanan doğal yaşlanma modellenmesi, mürekkep yaşlanma süreçleri hakkında daha fazla bilgiye hızlı bir şekilde ulaşma imkanı sunmaktadır.

2.7. Mürekkep Yapı ve Yaş Tayininde Kullanılan Sistemler

Mürekkep yapı ve yaş tayininde kullanılan sistemler incelendiğinde GC-MS, MALDI-MS, HPTLC ve HPLC sistemlerinin kimyasal analizlerde yaygın olarak kullanıldıkları görülmektedir. Mürekkebin yaşlanma sürecinde uğradığı değişimler bu sistemler yardımıyla ölçülür. GC-MS Sistemi 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 (Samanidou V. F.

ve ark., 2004). MALDI-TOF-MS sistemi de son yıllarda mürekkep boyalarının analiziyle mürekkep yaşlanmasının incelendiği çalışmalarda kullanılmaktadır (Weyermann C. ve ark., 2006).

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

Lazer desorpsiyon iyonizasyonu (LDI) eş zamanlı ve birbiriyle bağlantılı iki süreçten oluşmaktadır. Atom ve moleküller katı örnekten lazer enerjisi yardımıyla dışarı salınırlar ve süblimleşirler. Aynı zamanda salınan moleküller iyonlaşmaktadırlar. Bu süreçlerin gerçekleşmesi için örneğin lazer ışığın dalgaboyundaki enerjisi absorblaması gerekmektedir (Posthumus M. A. ve ark., 1978).

Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyonda ise örneğe bir matriks eklenmektedir (Karas M. ve ark., 1989). Matriks, verilen lazer dalgaboyunu absorblayarak örneğin fazla parçalanmasını engellemektedir. Çoğu durumda matriks eklenmesi tekniğin duyarlılığını geliştirmektedir (Lottspeich F., 1999).

Uçuş Zamanı (TOF) sürekli atımlı olmayan LDI kaynağı için uygun bir kütle analizörüdür. Oluşan iyonlar elektrik alan yardımıyla lineer bir tübe doğru hızlandırılırlar. Uçuş zamanı kütle bölü yük oranının kareköküyle orantılıdır.

$$T=c.\sqrt{\frac{m}{z}}$$

Kütle Spektrometrisi bileşiğin bilinmeyen bileşenlerini tanımlamak, bilinen bileşiklerin miktarını ölçmek ve molekülün kimyasal yapısını ortaya çıkarmak için kullanılan etkili bir analitik yöntemdir. İyonlar iyon kaynağında oluşturulmakta ve kütle analizöründe kütle bölü yük (m/z) oranlarına göre ayrılmaktadır.

2.7.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometrisi (GC-MS)

Kütle spektrometrisiyle eşleştirilmiş gaz kromatografiyle kompleks karışımların küçük miktarlarının analizi mümkündür (Gohlke R. S., 1959). Gaz kromatografide ayırım, maddenin kolonda bulunan iki faz arasındaki dağılımıyla gerçekleşmektedir. Bu fazların biri kolona

kaplanmış sabit sıvı fazdır. Diğer faz ise kolon boyunca geçen ve örnek moleküllerini taşıyan gazdır. Örnekler uçucu ve ısı dengede olmalıdır. Farklı özelliklerinden dolayı örnek bileşenleri taşıyıcı gaz ve sabit faz arasında farklı dağılım göstermektedirler. GC-MS için tercih edilen iyonizasyon metodu elektron çarpıştırma yöntemidir. Bir molekül için parçalanma şekli spesifik ve kütüphane yardımıyla molekül tanımlanmaktadır. GC'ler genellikle dörtlü (kuadropol) kütle analizörleriyle eşleştirilmektedir.

2.7.3. 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. (http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_layer_chromatography, 29.05.2013)

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.

(http://en.wikipedia.org/wiki/High_performance_thin_layer_chromatography, 29.05.2013)

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 (Türkmen Z. ve ark., 2008).

2.8. Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin biri sabit biri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması, tanınması ve saflaştırılması işlemlerinin genel adıdır. Karışımda bulunan maddelerin hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanmaktadır. Hareketli faz gaz veya sıvı; sabit faz da sıvı veya katı olabilmektedir (Skoog D. ve ark. , 1998).

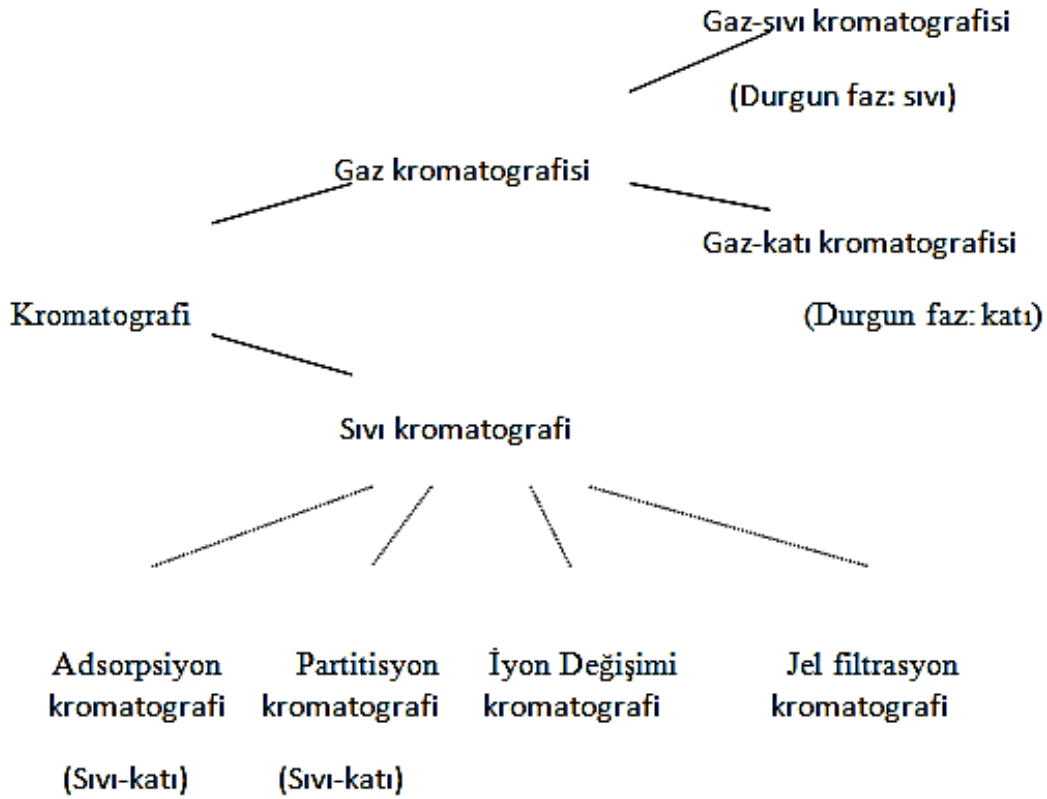
İlk kez Rus botanikçi Tswett (1903) tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Tswett bu yöntemi yeşil yapraklardaki pigmentleri bir kolon yardımıyla ayırmak için kullanmıştır. Kullandığı kolonda oluşan renkli bantlar bu yönteme adını vermiştir (Salkım D., 2008).

1930'lu yıllardan itibaren kromatografi teknikleri gelişmeye başlamıştır. İnce Tabaka Kromatografisinin temelleri 1938'de İzmailov ve Schraiber tarafından atılmıştır. Stahl da 1958'de bu yöntemi geliştirmiştir. 1941'de Martin ve Synge'nin çalışması sıvı kromatografisinde köklü değişiklikler yapmıştır. Ayrıca bu çalışma genel olarak gaz kromatografinin ve kağıt kromatografisinin de temellerini oluşturmuştur. Gaz kromatografi hakkındaki ilk çalışma 1952'de yayınlanmıştır. 1960'ların sonuna kadar gaz kromatografisi gelişmiş bir analitik teknik haline gelmiştir (Johnson E. L.ve Stevenson R., 1978).

Sıvı kromatografisi, başlarda geniş çaplı cam kolonlarda ve ortam şartlarında yapılmıştır. Analiz süreleri uzun ve prosedürleri ise yorucuydu. 1960'lı yılların sonlarından itibaren sıvı kromatografi geliştirilerek gaz kromatografisini tamamlayıcı bir teknik halini almıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) de bu ilerlemelerin bir sonucu olarak geliştirilmiştir (Johnson E.L. ve Stevenson R., 1978).

2.8.1. Kromatografi Türleri

Kromatografi faz tiplerine göre gaz kromatografi ve sıvı kromatografisi şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Sıvı kromatografisi de kendi içerisinde adsorbsiyon kromatografisi, partitasyon kromatografisi, iyon değişimi kromatografisi, dışlama (jel filtrasyon) kromatografisi olarak 4 gruba ayrılmaktadır (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978; Gündüz T., 2004).



Şekil 2.7: Kromatografinin Sınıflandırılması (www.kimyasal.net/yukle/kromatografisi.doc)

2.8.1.1. Katı-Sıvı (Adsorpsiyon) Kromatografisi

Katı-sıvı kromatografisi, çözünen maddelerin silika jel ve alumina gibi polar adsorbanlara tutunması esasına dayanan bir tekniktir. İnce Tabaka Kromatografisi de katı-sıvı kromatografisinin bir türüdür. Bu teknik organik çözücülerde çözünen ve iyonize olmayan bileşenler için uygundur (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978).

2.8.1.2. Partitasyon (Dağılma) Kromatografisi

Partitasyon kromatografisi, çözünen maddelerin birbirine karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımı esasına dayanan bir tekniktir. Bu çözücülerden biri sabit diğeri ise mobil fazdır (Gündüz T., 2004).

Sıvı-sıvı kromatografi partitasyon kromatografisinin bir türüdür. Bu kromatografi türünde polar ya da apolar bir sabit faz etkisiz bir desteğin üzerine kaplanıp kolon doldurulmaktadır. Mobil fazda kolon içerisinden geçmektedir (Salkım D., 2008).

Sabit fazın kimyasal olarak etkisiz bir desteğe bağlanmasıyla daha sağlam kolonlar elde edilmiştir. Bu tür kolonlar ile, partitasyon kromatografisinin bağlı faz kromatografisi denen türü ortaya çıkmıştır (Johnson E.L. ve Stevenson R., 1978) .

Partitasyon kromatografisi eğer sabit faz mobil fazdan daha polar ise normal faz olarak adlandırılır. Eğer mobil faz sabit fazdan daha polar ise de ters faz olarak adlandırılmaktadır (Gündüz T., 2004) .

2.8.1.3. İyon Değişimi Kromatografisi

İyon değişimi kromatografisi, dolgu maddesinin iyonik kısımlarıyla mobil faz arasında meydana gelen iyon değişimleri esasına dayanan bir tekniktir. İyon değiştirici maddeler olarak stiren divinylbenzen kopolimerlerine fonksiyonel grupların eklenmesiyle elde edilen reçineler kullanılmaktadır. Sulfonik asit ya da kuaterner amin türü reçineler uygulamalarda çoğunlukla tercih edilmektedir (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978).

Bu kromatografi türü sağlık bilimlerinde aminoasitlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. İyon değiştirme kromatografisi hem katyonlara hem de anyonlara uygulanabilmektedir (Salkım D., 2008).

2.8.1.4. Jel Filtrasyon Kromatografisi

Jel filtrasyon kromatografisi, karışımın içerisindeki bileşenlerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasına özgü bir tekniktir. Jel filtrasyon kromatografisinin birçok adı vardır. Bunların en yaygın olanları jel geçirim kromatografisi ve dışlama kromatografisidir. Bu teknikte kullanılan dolgu maddesi, gözenekli inert bir yüzeye sahip bir jeldir. Küçük moleküller bu gözenekli ağ yapısına girmekte ve durgun haldeki mobil fazda tutulmaktadır. Büyük moleküller ise gözenekli yapıya giremeyip kolonu tutulmadan terk etmektedirler (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978; Gündüz T., 2004; Salkım D., 2008).

2.8.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, sıvı kromatografi tekniğinin özel bir uygulamasıdır ve HPLC olarak da adlandırılmaktadır. Bu yöntemde sabit faz olarak kullanılan dolgu maddelerinin tanecik boyutunun küçültülmesi sonucu, hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyümektedir. Böylece kolonun etkinliği arttırılmış olmaktadır. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için basınç uygulanması gerekmektedir (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978; Skoog D. ve ark. , 1998).

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi sistemi 4 ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar pompa, enjektör, kolon ve detektördür. Ayrıca dataların işlendiği bir bilgisayar sistemi de mevcuttur.

• Pompa :

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazında kullanılan sıvı mobil fazı kolona doğru ilerletmeye yarayan kısımdır. Sabit basınç ve sabit yer değiştirme pompaları olmak üzere 2 ana türü vardır. Sabit basınç pompaları akış hızını değiştirerek basıncı sabit tutmaktadır. Bu pompaların kullanımları sınırlıdır ancak HPLC kolonlarına dolgu yapmak için kullanılırlar. Sabit yer değiştirme pompaları ise yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu pompalar kendi arasında ikiye ayrılır. Bunlar pistonlu pompalar ve şırınga tipi pompalardır. Pistonlu pompalar atımlı akış sağlamaktadır. Eğer kullanılan detektör akışa duyarlı ise stabil bir taban çizgisi elde etmek için atış yavaşlatıcıya ihtiyaç duyarlar. Temel avantajları ise haznelerinin sınırsız olmasıdır. Şırınga tipi pompalar atımsız akış sağlar ancak hazneleri sınırlıdır (Johnson E.L. ve Stevenson R., 1978).

• Enjektör :

Örneğin kolona verilmesi enjektörler aracılığıyla olur ve kolonun baş kısmına kolon dolgusuna en az zarar verecek şekilde verilmesi gerekmektedir. Bu akışın durdulması ve çözücü akışı devam ederken olmak üzere iki biçimde yapılmaktadır. 3 çeşit enjektör tipi bulunmaktadır. Bunlardan ilki duran akıştır. Akış durdurulur. Enjeksiyon ortam basıncında yapılır. Akış tekrar başlatılır. İkincisi septum tipi enjektörlerdir. 60–70 atmosfer basınca kadar dayanıklıdırlar ancak kaçan küçük partiküller tıkanmaya sebep olabilir. Üçüncü tip lup valf tipi enjektörlerdir. Bu

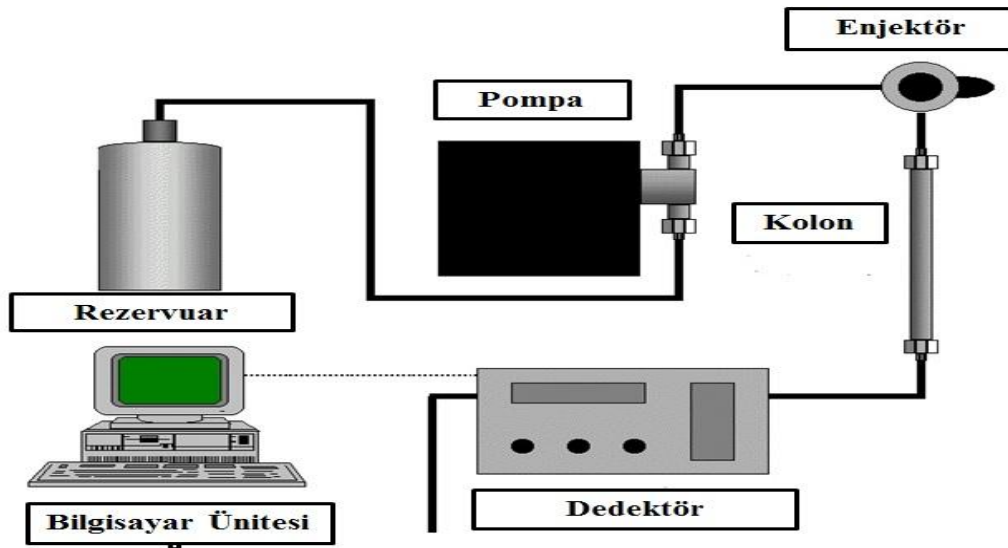
enjektörler otomatik sistemlerde 10 mikrolitreden fazla hacimlerin enjeksiyonunda kullanılmaktadır. Dolu aşamasında örnek lupu atmosferik basınçta dolar. Valfin çalışmasıyla luptaki örnek kolona doğru akar (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978; Gündüz T., 2004).

- **Kolon :**

Kolon, kromatografinin en önemli kısmıdır. Kolonlar 2 gruba ayrılmaktadır. Bunlar analitik ve preparatif kolonlardır. Analitik kolonların iç çapları 2 – 6 milimetredir. Bu kolonların uzunlukları dolgunun türüne göre değişmektedir. Analitik kolonların bir türü olan zar tipi dolgular için genel olarak uzunluk 50 ila 100 santimetredir. Gözenekli mikropartikül kolonlar içinse 10 ila 30 santimetre uzunluklar daha yaygındır. Preparatif kolonların çapları genellikle 6 milimetre veya daha fazladır. Uzunlukları ise 25 ila 100 santimetre arasındadır (Johnson E. L. ve Stevenson R., 1978; Gündüz T., 2004).

- **Dedektör :**

Dedektör kolondan çıkan örnek birleşenlerinin varlığını ve miktarını tespit etmek için gereklidir. HPLC cihazında kullanılan dedektörler UV/Görünür, Floresans, DAD, MS, MS/MS vb.dir (Gündüz T., 2004).



Şekil 2.8: HPLC Cihazının Şematik Gösterimi (www.lcreources.com)

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Gereçler

Tablo 3.1: Çalışmada Kullanılan Gereçler

Ultrasonik Banyo	Bandalin Sonorex
pH Metre	Thermo Orion 3 Star
Saf Su Cihazı	Millipore
Vakumlu Süzme Seti	S & H Labware
Vakum Pompası	G & M Technology Incorporation
Cam Fiber Ön Filtre	Millipore
Hassas Terazi	Precisa XB-220A
Panç Aleti	Harris Uni-Core, 1.2 mm
Vorteks	Heidolph Reax Top
Işık Kaynağı	Osram Ultra-Vitalux (300 W)
HPLC Viali	Clean Pack (32 x 11,6 mm)
HPLC Insert	Minigrip (250 µL)
HPLC Vial Kapağı	Agilent
Pipet	Eppendorf
Pipet Ucu	Eppendorf (1000 µL, 200 µL)
Balon Joje	IsoLab (500 mL, 1000 mL)

3.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz Ve Kısımları

Tablo 3.2: Çalışmada Kullanılan Cihazın Kısımları ve Markaları

HPLC Degazör	Thermo Spectra System SCM 1000
HPLC Pompa	Thermo Spectra System P 1000
HPLC Otoörnekleyici	Thermo Spectra System AS 3000
HPLC UV/Görünür Detektör	Thermo Spectra System UV 1000
HPLC Floresans Detektör	Thermo Spectra System FL 300
HPLC Kontrolör	Thermo Spectra System SN 4000
C18 Monolitik Kolon	Onyx (100 x 4.6 mm)
PC	IBM
PC Yazılımı	ChromQuest Software



Şekil 3.1: HPLC Sistemi

3.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Tablo 3.3: Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Markaları

Sodyum dihidrojen fosfat	Merck
Fosforik Asit	Merck
Metanol (HPLC Grade)	Merck
Asetonitril (HPLC Grade)	Merck
Kristal Viyole	Merck

3.4. Çalışmada Kullanılan Kağıt ve Siyah Tükenmez Kalem Örnekleri

A4 Kağıt (80 g/m², beyaz, 210 × 297 mm) Mopak Rekort Laser

Reçine ve Solventleri Birbirinden Farklı Boya ve Pigmentleri Aynı Olan Siyah Tükenmez Kalemler :

- 1- Faber Castell Grip 2020
- 2- Faber Castell 1425
- 3- Faber Castell 1440
- 4- Mikro M – 35 Fine Grip
- 5- Linc Glycer Medium

3.5. Kullanılan Çözeltiler

Mobil faz olarak % 100 metanol, % 100 asetonitril ve 0.05 Molar fosfat tamponu (pH = 3) kullanıldı.

3.5.1. 0.05 M Fosfat Tamponun Hazırlanması

- Andrasko'nun (2001 a) geliştirdiği HPLC yönteminin modifiye edilerek kullanıldığı HPLC yönteminde analiz için ilk önce 7.801 g sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) tartılıp balon joje içerisinde distile su ile 1000 mL'ye tamamlandı.
- 1.685 mL fosforik asit alınarak balon joje içerisinde distile su ile 500 mL'ye tamamlandı.
- Fosfat çözeltisinden 877 mL alınıp fosforik asit çözeltisiyle 1000 mL'ye tamamlanarak pH'ı 3'e ayarlandı.
- Tampon vakumlu filtre yardımı ile süzüldü.

3.6. Tükenmez Kalem Örneklerinin Hazırlanması

Seçilen 5 adet farklı formüle sahip siyah tükenmez kalem örneğiyle kağıda çizgiler çizildi. Her bir kalem örneği için kağıtta 2 adet çizgi oluşturuldu. Çizgilerin oluşturulmasından sonra her bir kalem örneğine ait çizgiden Şekil 3.2'de gösterilen panç aleti yardımı ile ikişer adet panç alındı.

Alınan panç örnekleri, HPLC viallerinin içerisindeki insertlere konuldu. İnsertlerin içerisine 100 μL metanol eklendi. Viallerin kapakları kapatılarak her bir örnek 5 dakika vortekslendi.



Şekil 3.2: Panç Alımı

3.7. Yapay Yaşlandırma

İlk panç örneklerinin alınmasından sonra çizgilerin bulunduğu kağıt lamba düzeniğinden 15 cm uzaklığa yerleştirildi. Kağıt üzerindeki çizgiler 1, 2, 4 ve 6 saat Osram Ultra-Vitalux (300 W) ışık kaynağı altında yaşlandırıldı. Çizgiler karanlık bir odada 1 saat süreyle lambanın ışığına maruz bırakıldı. Bir saatin sonunda, her bir örnek için iki panç alınıp üzerine 100 µL metanol eklendi ve 5 dakika vortekslendi. Çizgiler 1 saat daha ışığa maruz bırakıldı. Daha sonra ise çizgiler iki kez ikişer saat süreyle ışığa maruz bırakıldı. Her aşamanın ardından panç alınıp üzerlerine 100 µL metanol eklendi ve 5 dakika vortekslendi.

3.8. HPLC'de Yürütülen Analizler

Ekstraksiyonu gerçekleştirilen tüm örnekler cihazın otoörnekleyici bölmesine yerleştirildi. Örneklerin cihazdaki analizleri 5 aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada 5 kaleme ait ve hiç yaşlandırılmamış mürekkep örnekleri, 20 µl'lik enjeksiyon hacminde cihaza verilerek analizlendi. İkinci aşamada 5 kaleme ait ve 1 saat süreyle yaşlandırılmış mürekkep örnekleri, aynı enjeksiyon hacminde cihaza verilerek analizlendi. Üçüncü, dördüncü ve beşinci aşamalarda ise sırasıyla 2 saat, 4 saat ve 6 saat yaşlandırılmış her bir kalem türüne ait mürekkep örnekleri, aynı enjeksiyon hacminde cihaza verilerek analizlendi.

3.9. HPLC Cihaz Parametreleri

- **Pompa Koşulları :**

Mobil faz karışımındaki çözücüler sırasıyla A: 0.05 M Fosfat Tamponu, B: %100 Metanol ve C: %100 Asetonitrildir. Yürütme 4 gradyandan oluşur. Başlangıçta mobil faz karışımındaki çözücülerin % oranları sırasıyla A: %50, B: %30, C: %20'dir. Akış hızı 3 ml/dk'dır. 0.2 dakika içerisinde karışımındaki yüzdeleri aynı kalmak koşuluyla akış hızı 3.5 ml/dk'ya çıkar. 0.2 dakikadan 8. dakikaya kadar akış hızı aynı kalmak koşuluyla karışımındaki yüzdeler sırasıyla A: %30, B: %40, C: %30 olur. 8. Dakikadan 10. dakikaya kadar karışımındaki yüzdeler tekrar A: %50, B: %30, C: %20 olacak şekilde değişir. Bu gradyanda ayrıca akış hızı 3.5 ml/dk'dan 3 ml/dk'ya düşer.

- **Toplam analiz süresi:** 10 dk
- **Maximum Basınç:** 200 bar
- **Enjeksiyon Hacmi:** 20 μ L
- **UV/Görünür Detektör:** 570 nm, tungsten ve döteryum lamba açık
- **Kolon Fırın Sıcaklığı:** 20 $^{\circ}$ C
- **Tabla Sıcaklığı:** Kapalı

Tablo 3.4: Gradyan Programı

Step	Süre (dk)	Mobil Faz A (%) 0.05 M Fosfat Tamponu	Mobil Faz B (%) % 100 Metanol	Mobil Faz C (%) % 100 Asetonitril	Akış Hızı (ml/dk)
1	0.00	50	30	20	3
2	0.2	50	30	20	3.5
3	8	30	40	30	3.5
4	10	50	30	20	3

4. BULGULAR

5 adet farklı formüle sahip siyah tükenmez kalem mürekkebine ait çizgiler çizimlerinden hemen sonra ve Osram Ultra-Vitalux (300 W) ışık kaynağına 1, 2, 4 ve 6 saat maruz bırakıldıktan sonra analizlendi. Mürekkep bileşiminde bulunan metil viyole ailesine ait boyaların alanlarındaki değişimler Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. Boyaların % Alanlarındaki değişimler ise Tablo 4.6'da sunulmuştur. Bu verilerin elde edildiği HPLC kromatogramları Şekil 4.1-4.30 arasında görülmektedir. % Alan- zaman grafikleri ise Şekil 4.31-4.50 arasında sunulmuştur. Kromatogramlarda 2. dakika gözlenen pik tetrametil pararozanilini (TPR), 3. dakika yakın zamanda gözlenen pik metil viyoleyi (MV), 3-4. dakika arasında gözlenen pik kristal viyoleyi (CV), 6-7. dakika arasında gözlenen pik viktorya mavisini (VB), 2. dakikadan önceki pikler ise yaşlanma ürünlerini göstermektedir.

Tablo 4.1: Faber Castell 2020 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler

FABER CASTELL GRİP 2020				
ZAMAN	CV	MV	TPR	TOPLAM ALAN
0 SAAT	71342	17196	1030	96595
1 SAAT	55048	28327	4860	88679
2 SAAT	36274	24569	6878	67721
4 SAAT	27703	25017	10814	63688
6 SAAT	18030	19346	10073	47582

Tablo 4.2: Faber Castell 1425 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler

FABER CASTELL 1425				
ZAMAN	CV	MV	TPR	TOPLAM ALAN
0 SAAT	37738	24635	5185	71141
1 SAAT	21535	21642	7015	51939
2 SAAT	12608	15195	6717	36105
4 SAAT	6749	10846	5693	31221
6 SAAT	3469	6021	3834	13822

Tablo 4.3: Faber Castell Grip 1440 siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler

FABER CASTELL 1440				
ZAMAN	CV	MV	TPR	TOPLAM ALAN
0 SAAT	84190	23922	1772	109884
1 SAAT	48060	26231	5375	80363
2 SAAT	32298	23447	6953	62698
4 SAAT	16429	15538	6994	59319
6 SAAT	11198	12123	6899	49626

Tablo 4.4: Mikro M-35 Fine Grip siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler

MİKRO M-35 FİNE GRİP				
ZAMAN	CV	MV	TPR	TOPLAM ALAN
0 SAAT	92506	25297	2001	126381
1 SAAT	45386	22684	3281	84581
2 SAAT	33660	20434	4454	75241
4 SAAT	16774	15080	5393	55015
6 SAAT	13429	12506	5705	50664

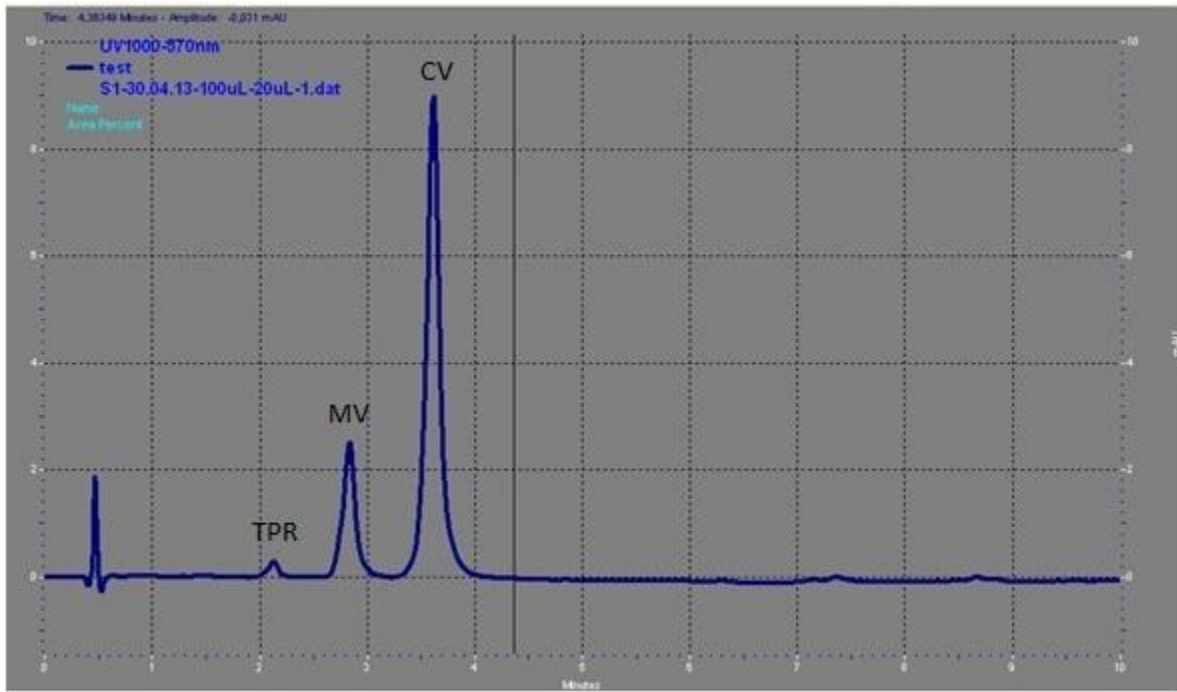
Tablo 4.5: Linc Glycer Medium siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapısında bulunan CV, MV ve TPR'nin alanlarındaki değişimler

LİNC GLYCER MEDIUM				
ZAMAN	CV	MV	TPR	TOPLAM ALAN
0 SAAT	88686	28518	3236	125972
1 SAAT	62049	25855	4139	96698
2 SAAT	51720	26649	5122	92047
4 SAAT	41642	25025	7065	91838
6 SAAT	28217	18697	7411	78606

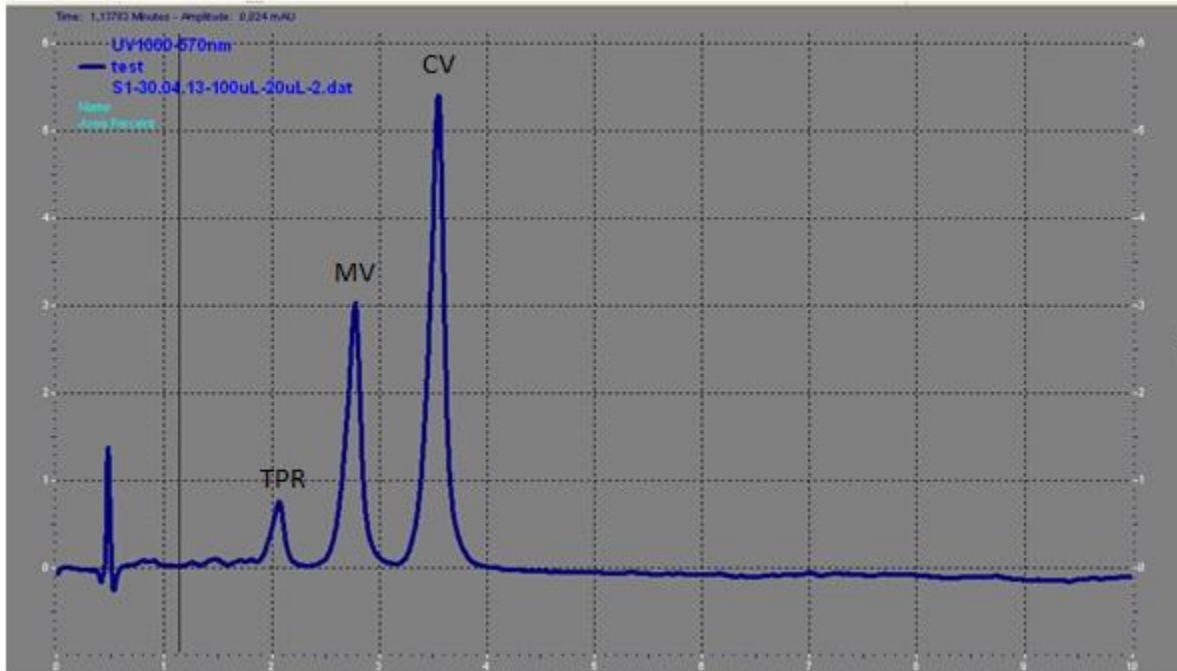
Tablo 4.6: 5 farklı siyah tükenmez kalemine ait mürekkebin yapay olarak yaşlandırılmasıyla yapılarında bulunan CV, MV ve TPR'nin % Alanlarındaki değişimler

SİYAH TÜKENMEZ KALEMLER	YÜZDE ALAN														
	0 SAAT			1 SAAT			2 SAAT			4 SAAT			6 SAAT		
	CV	MV	TPR	CV	MV	TPR	CV	MV	TPR	CV	MV	TPR	CV	MV	TPR
Faber Castell Grip 2020	74	18	1	62	32	5	54	36	10	43	39	17	38	41	21
Faber Castell 1425	53	35	7	41	41	14	35	42	19	22	45	24	25	44	28
Faber Castell 1440	77	22	5	60	33	7	52	37	11	28	26	12	23	24	14
Mikro M-35 Fine Grip	73	20	2	54	26	4	45	27	6	31	28	10	27	25	11
Linc Glycer Medium	70	23	3	64	27	4	56	29	6	45	27	8	36	23	9

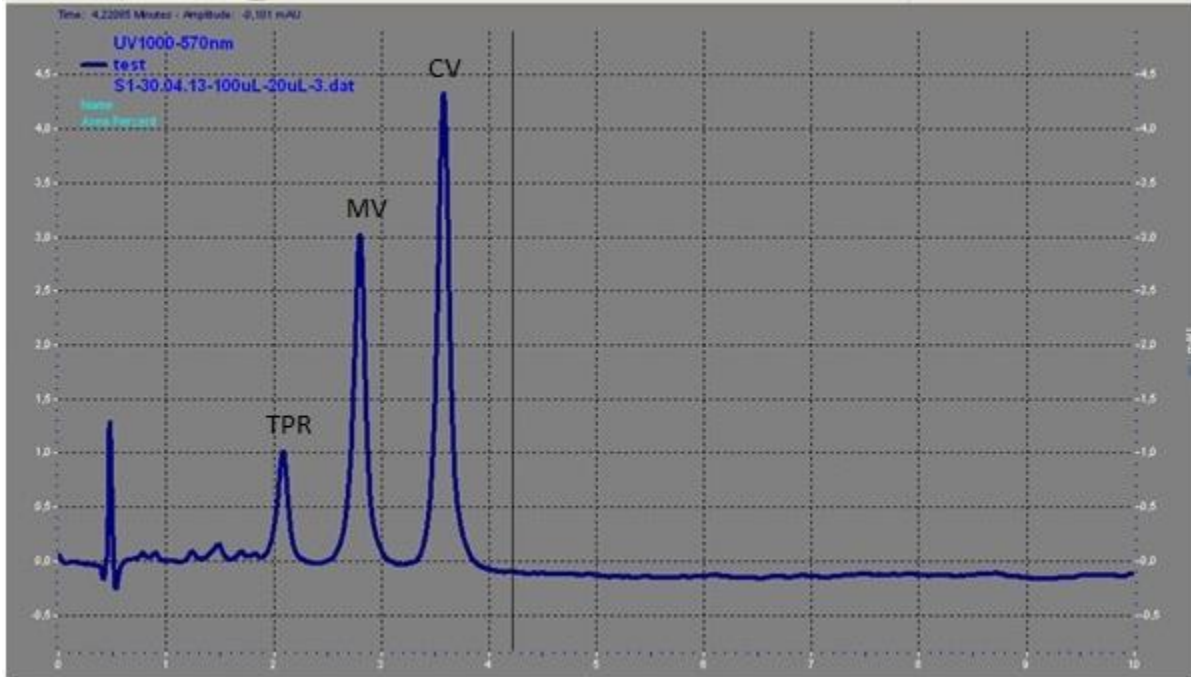
4.1. HPLC Kromatogramları



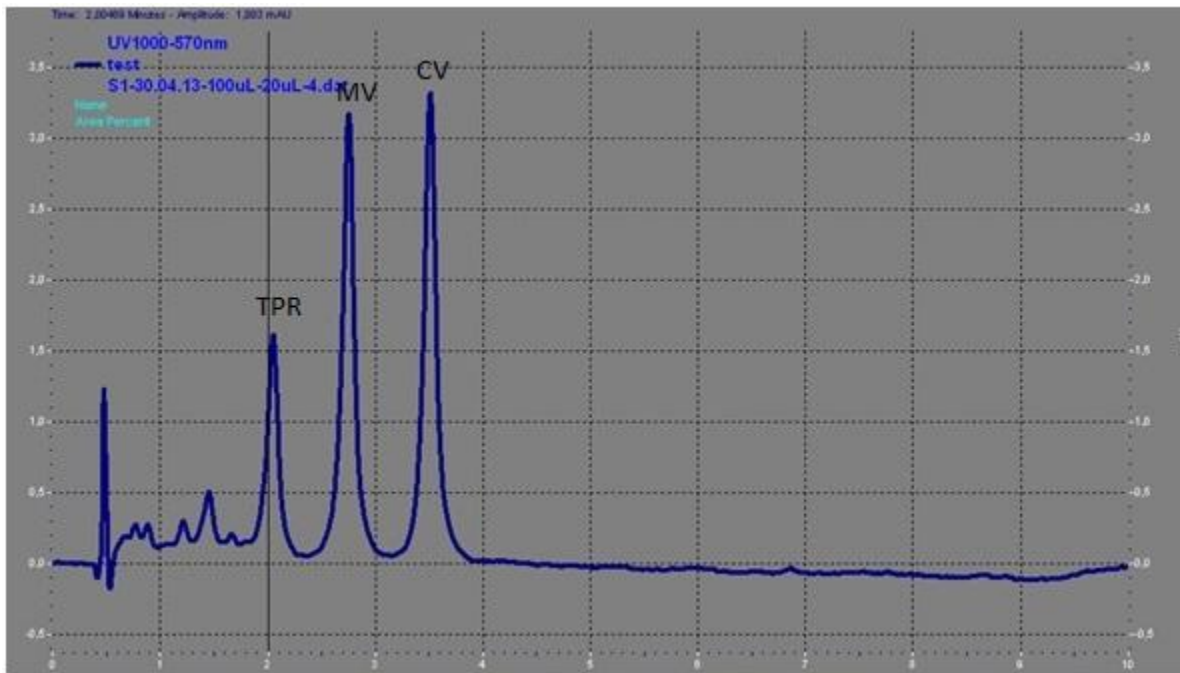
Şekil 4.1: Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı



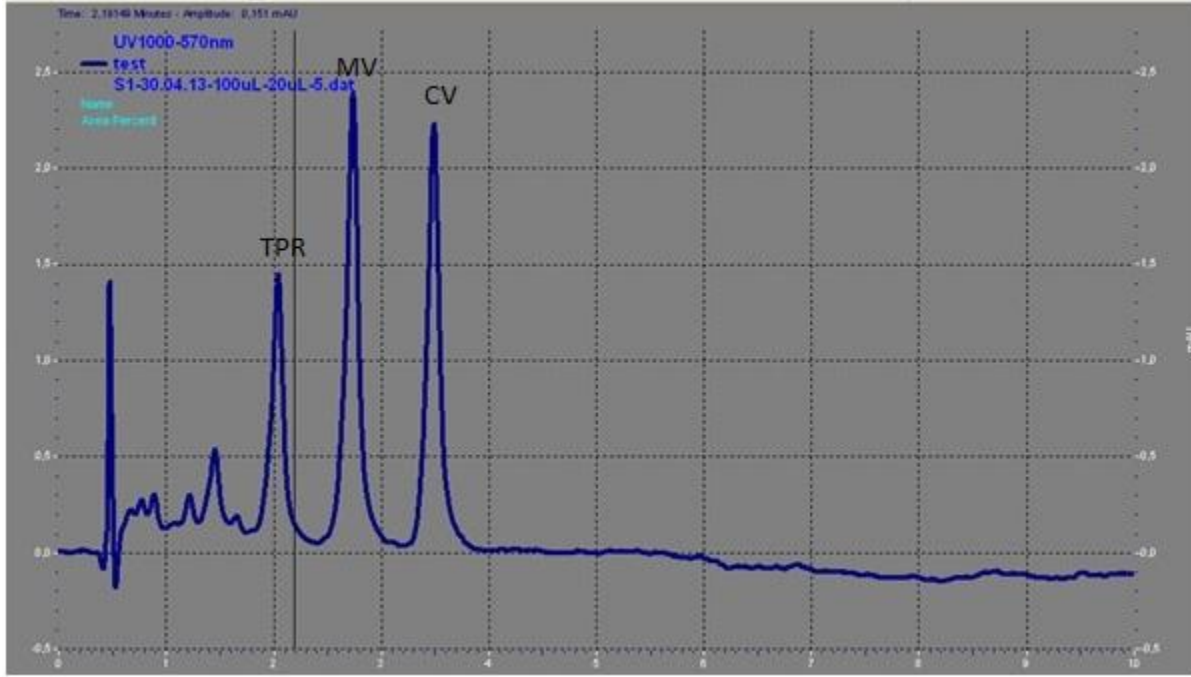
Şekil 4.2: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



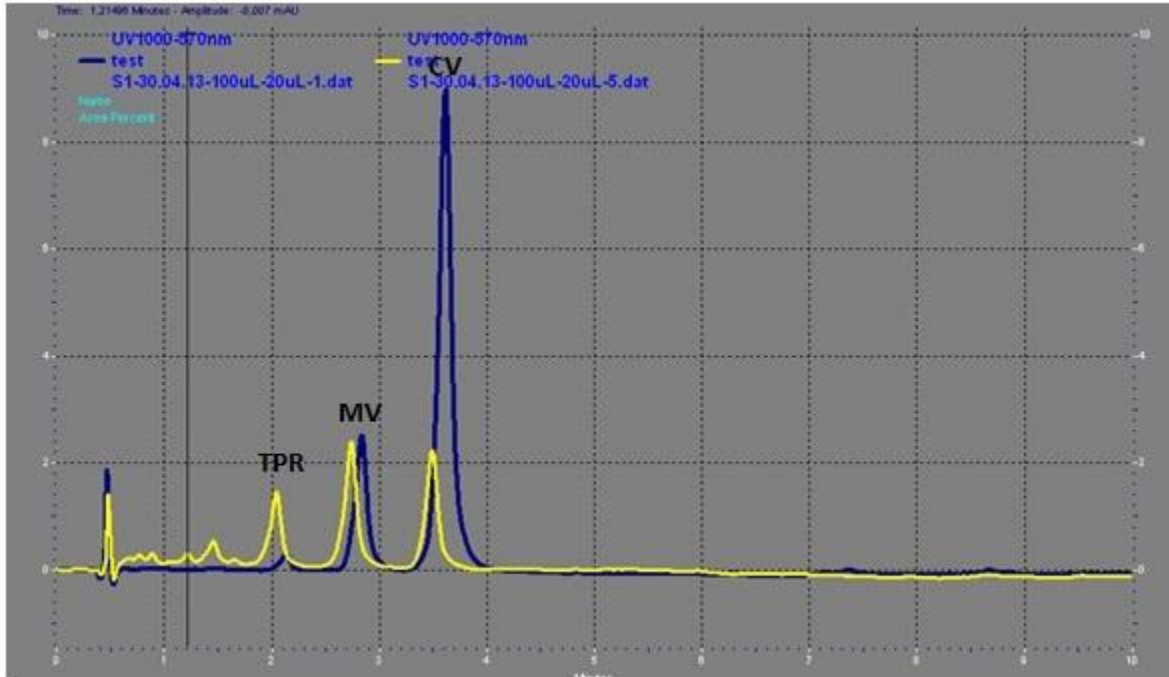
Şekil 4.3: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



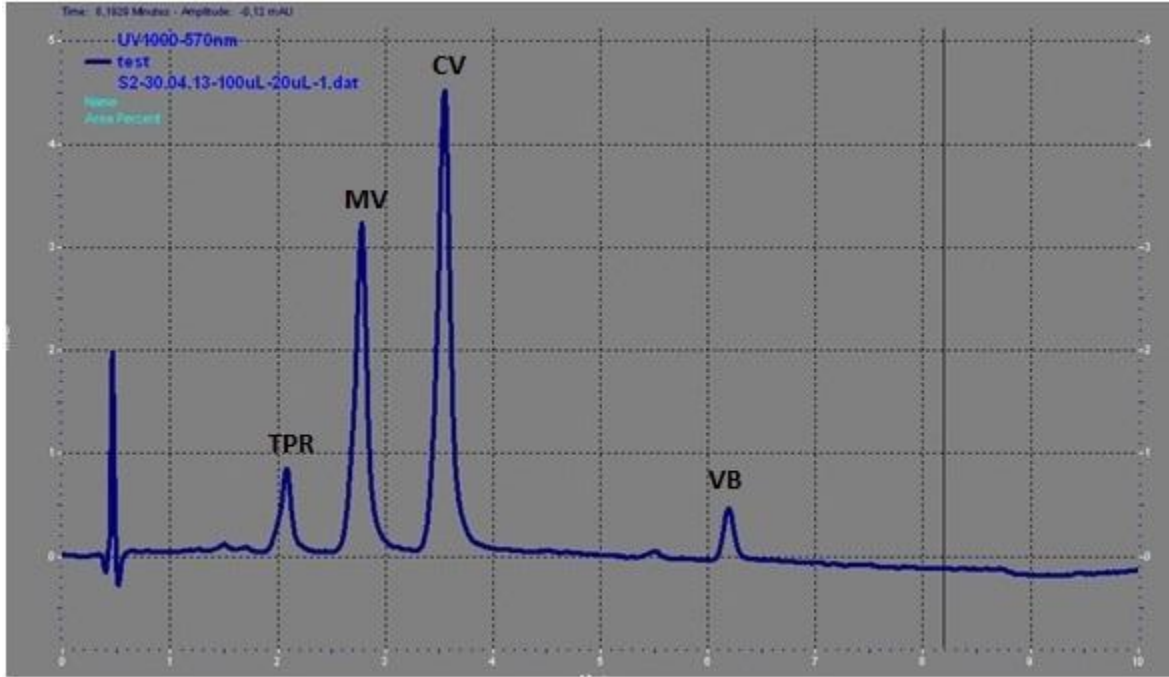
Şekil 4.4: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



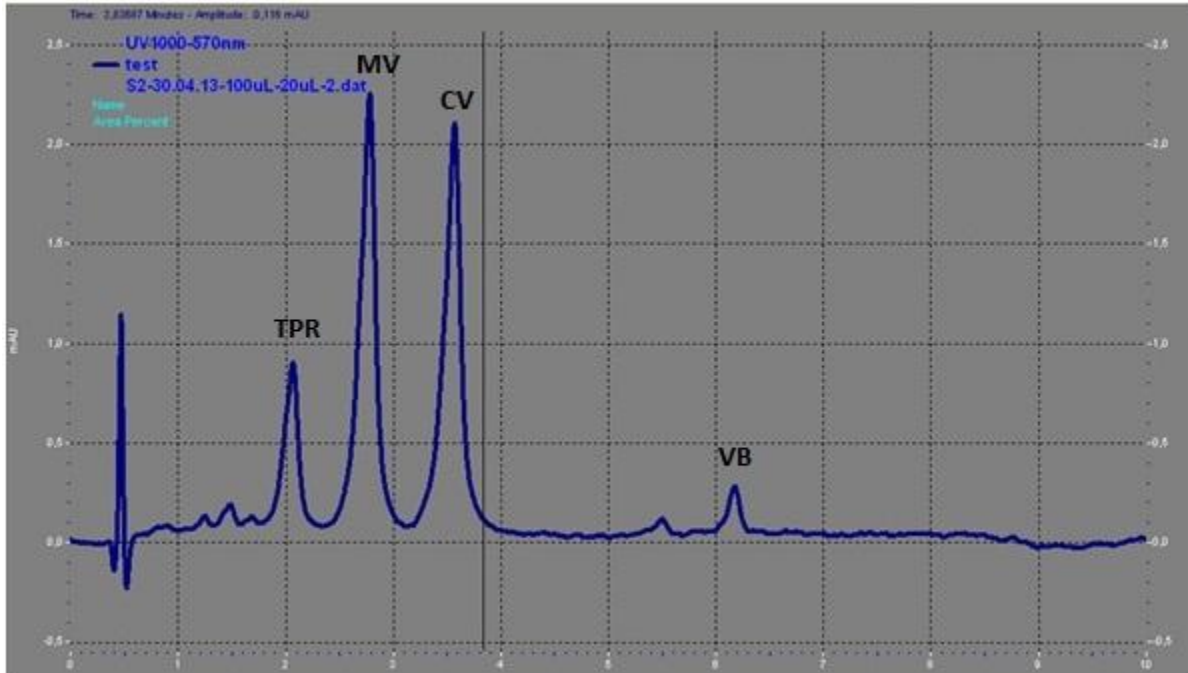
Şekil 4.5: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



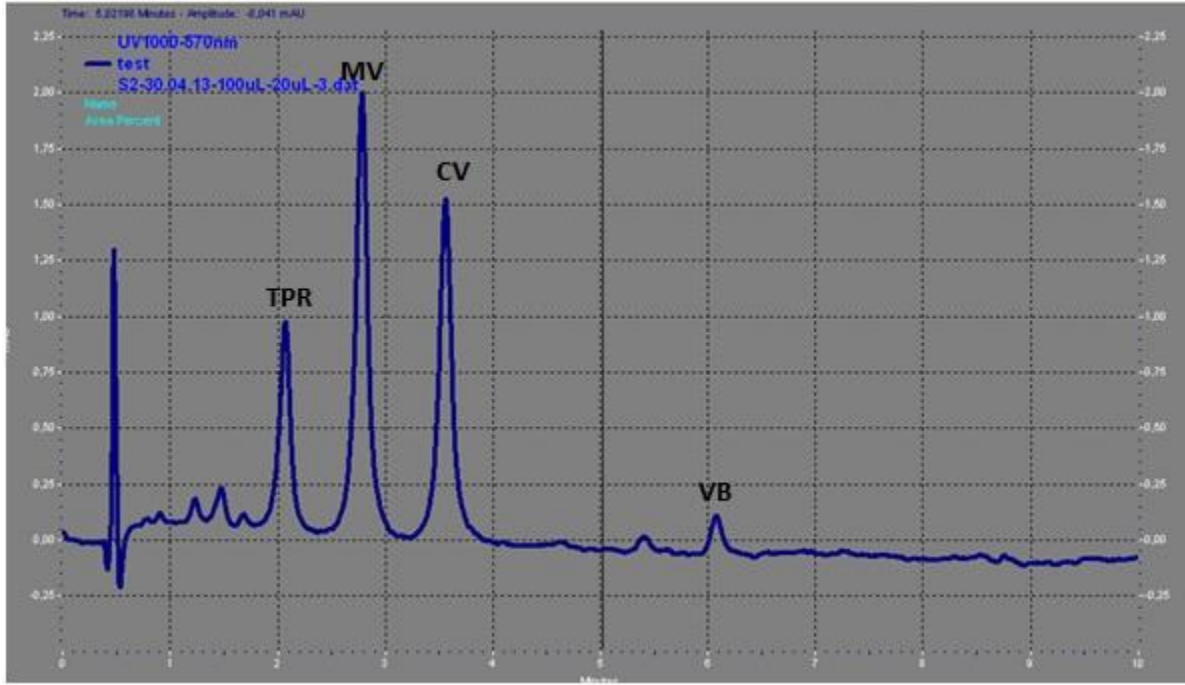
Şekil 4.6: 1 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması



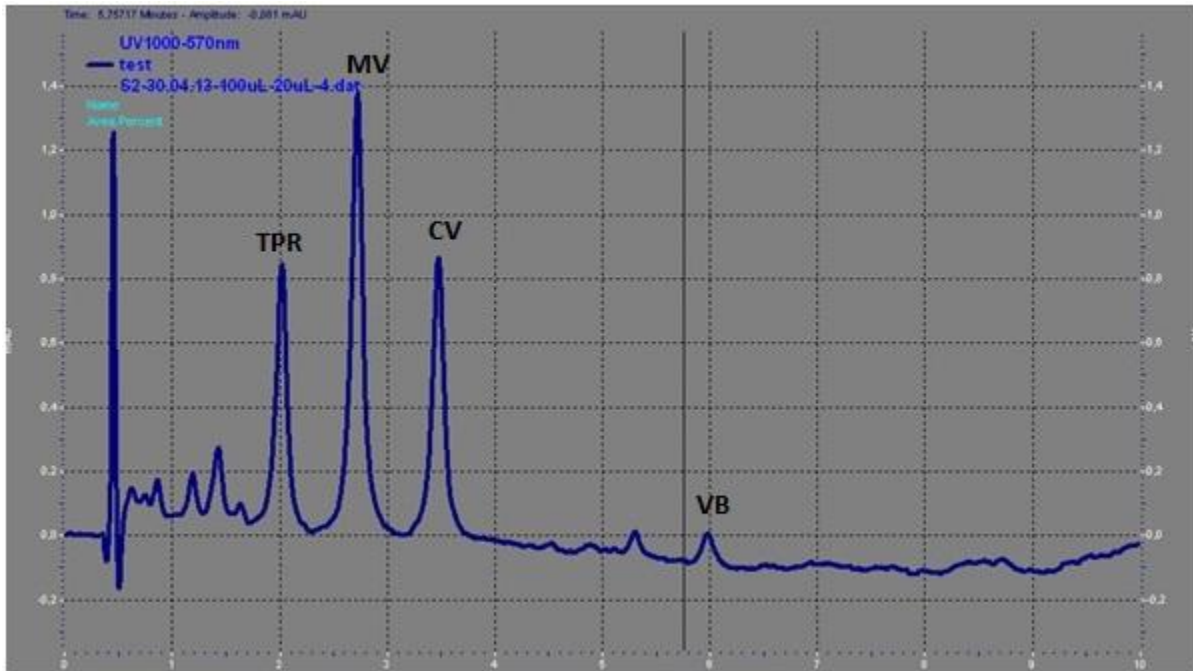
Şekil 4.7: 2 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı



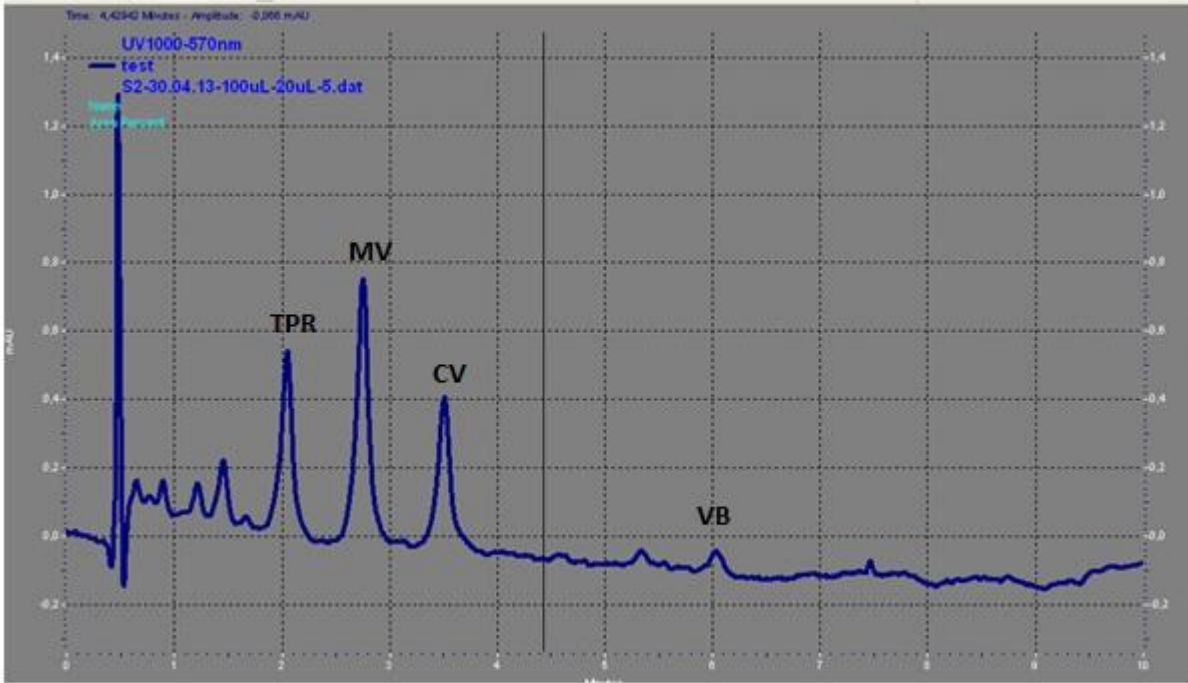
Şekil 4.8: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



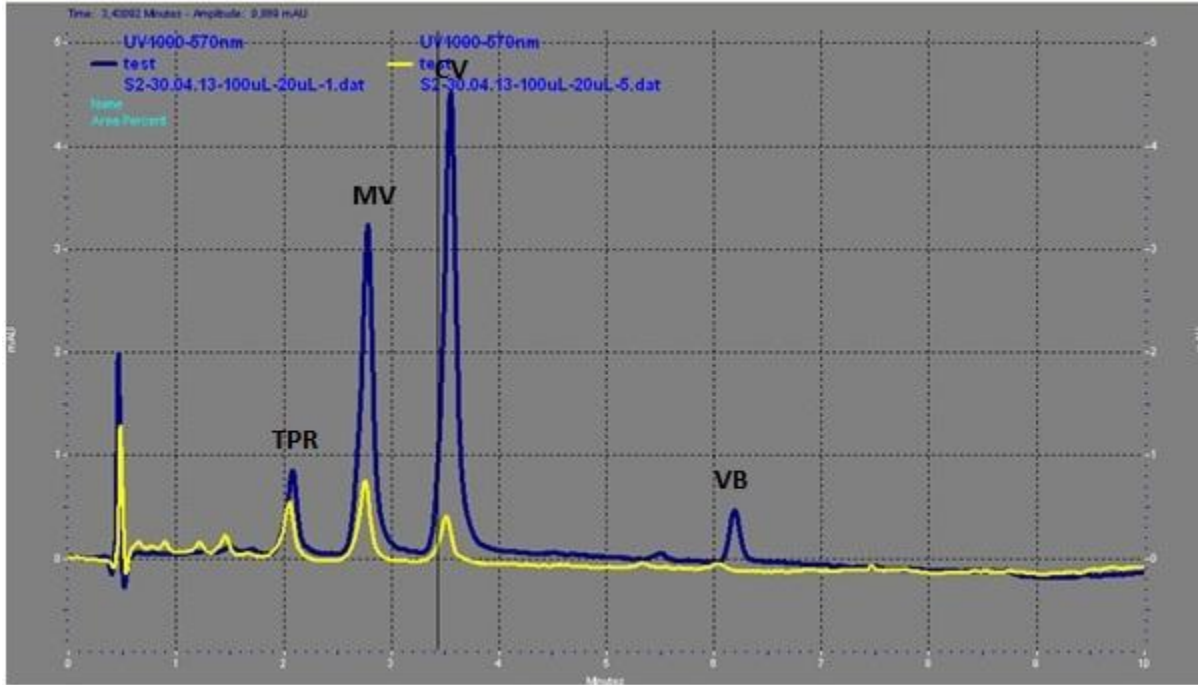
Şekil 4.9: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



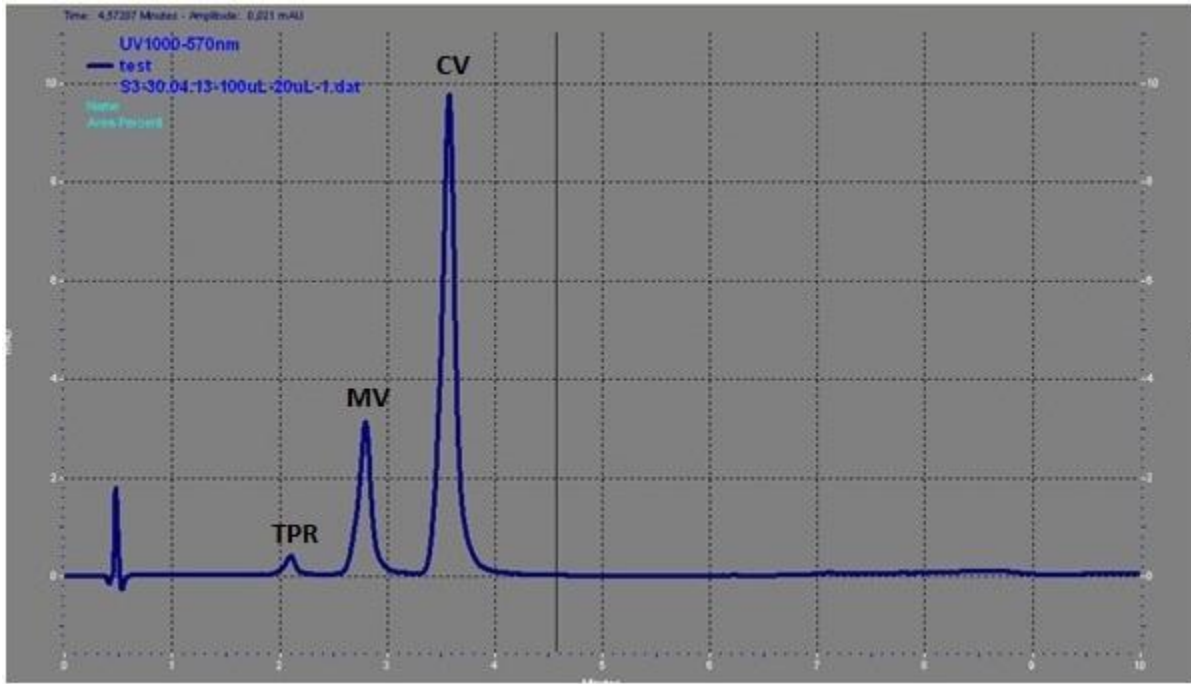
Şekil 4.10: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



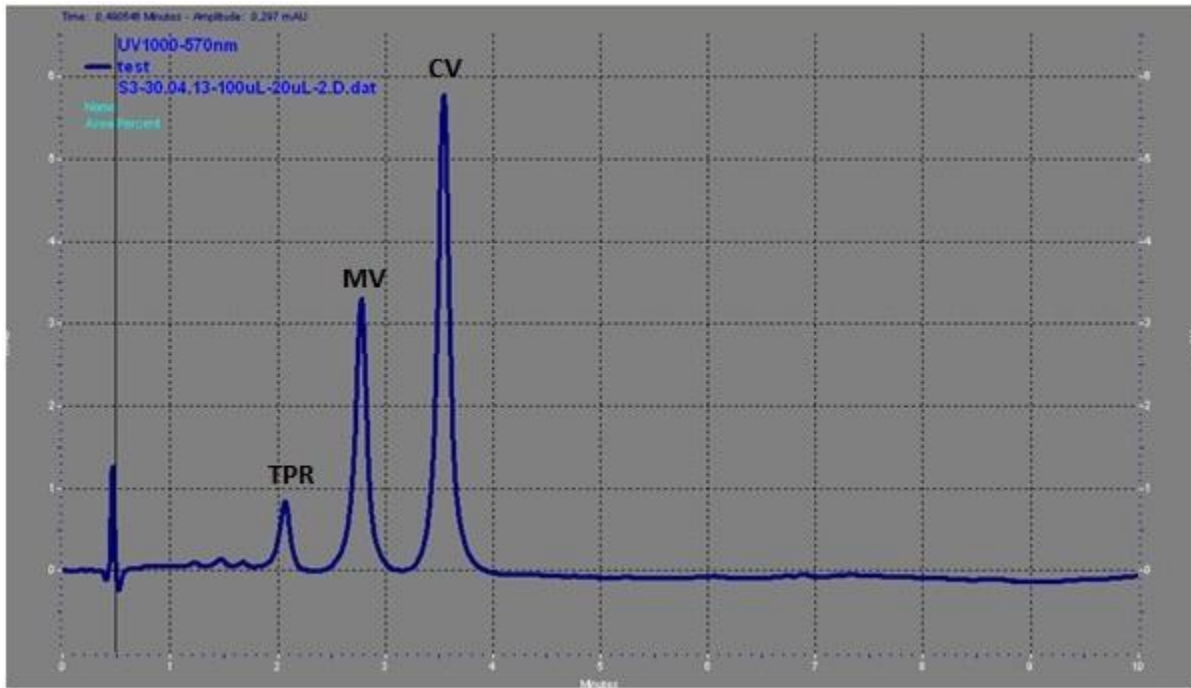
Şekil 4.11: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yapay yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



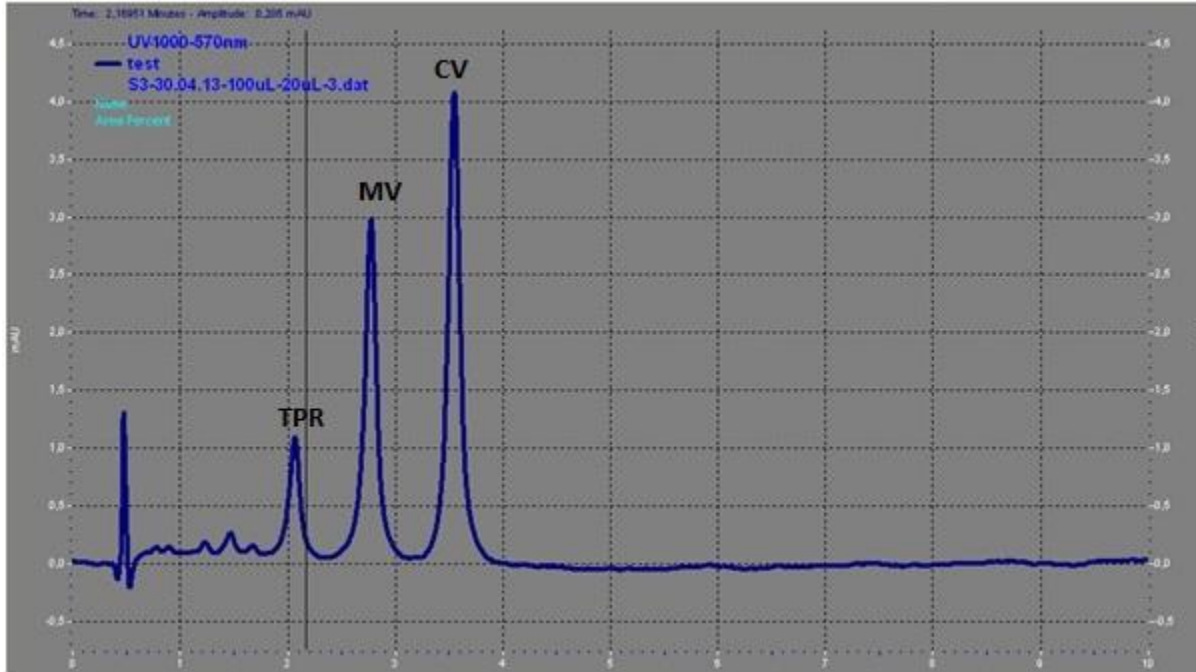
Şekil 4.12: 2 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması



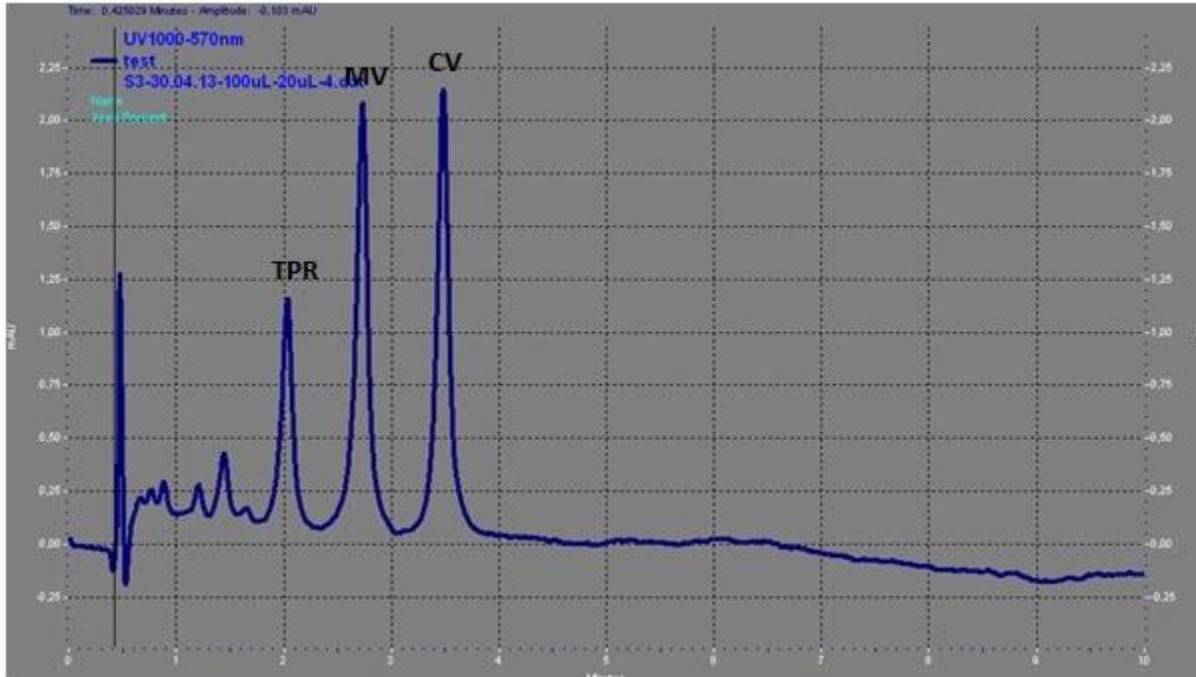
Şekil 4.13: 3 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı



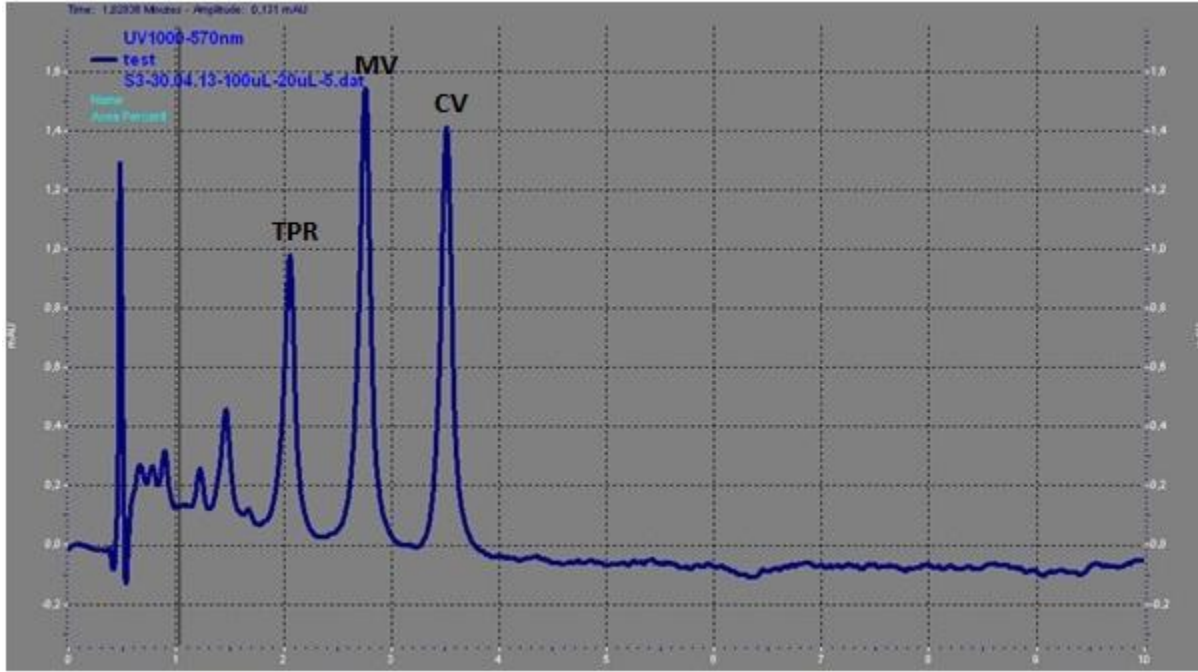
Şekil 4.14: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



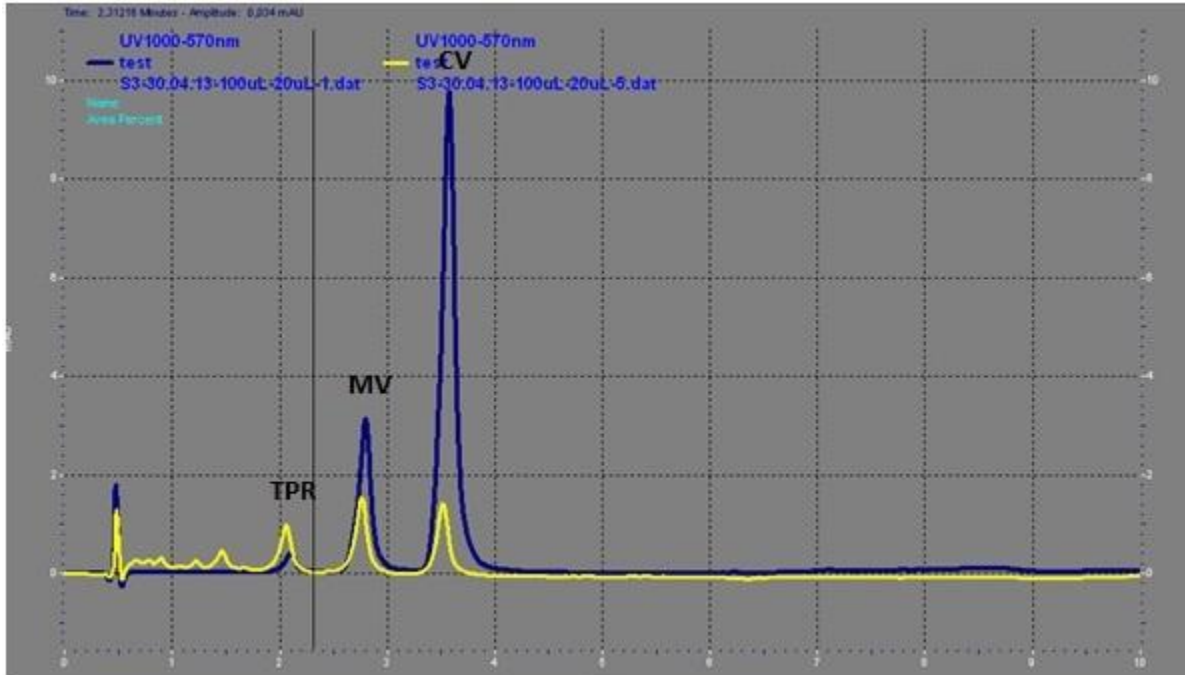
Şekil 4.15: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



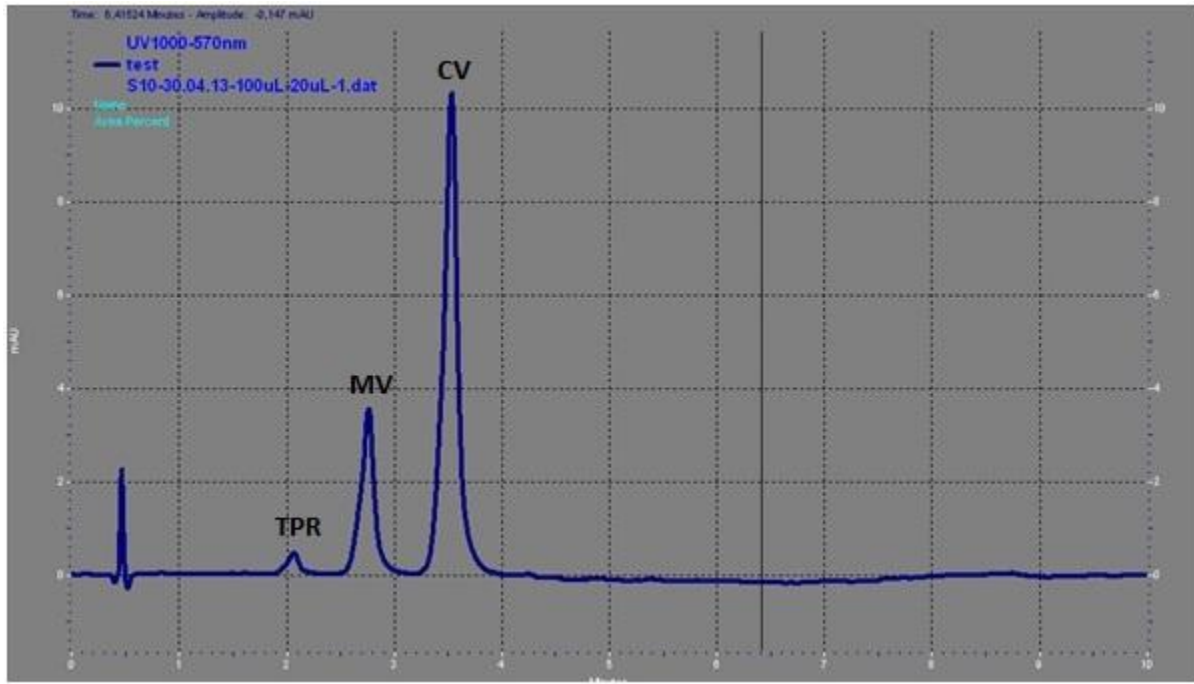
Şekil 4.16: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



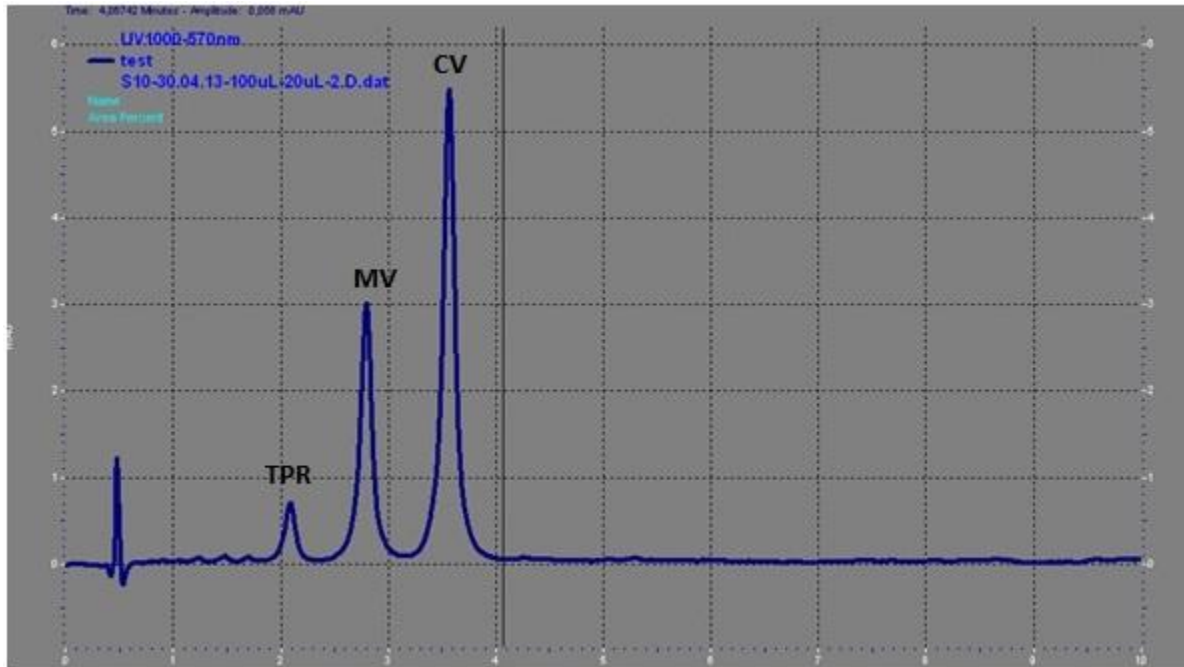
Şekil 4.17: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



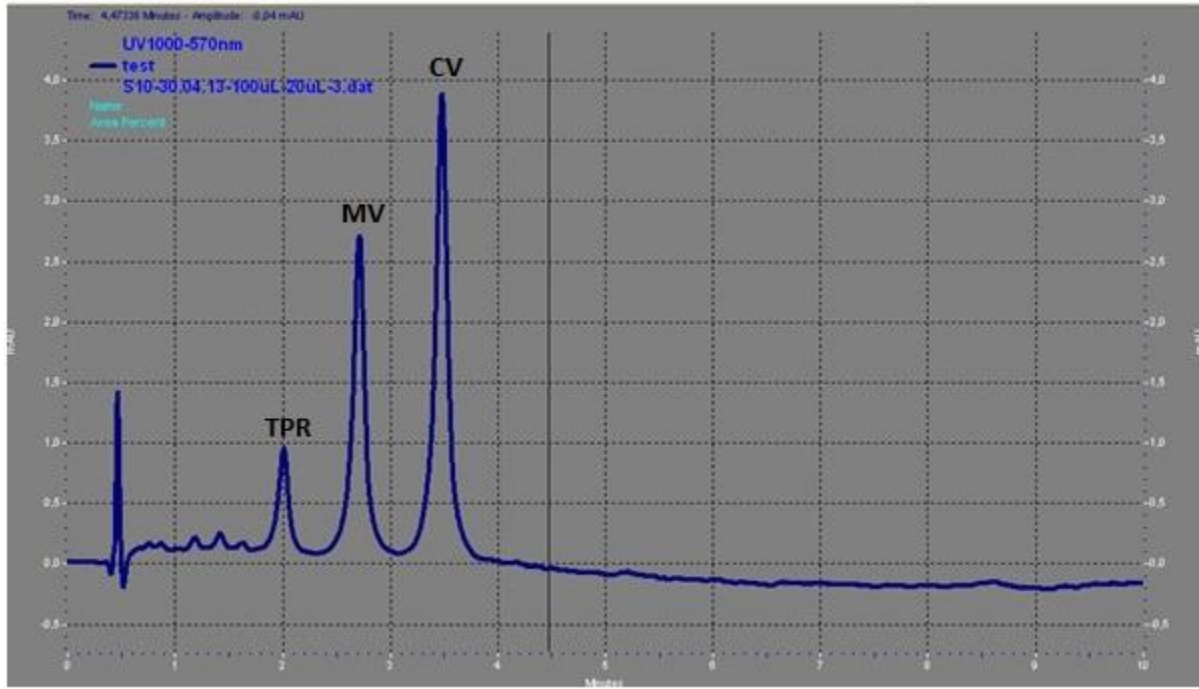
Şekil 4.18: 3 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması



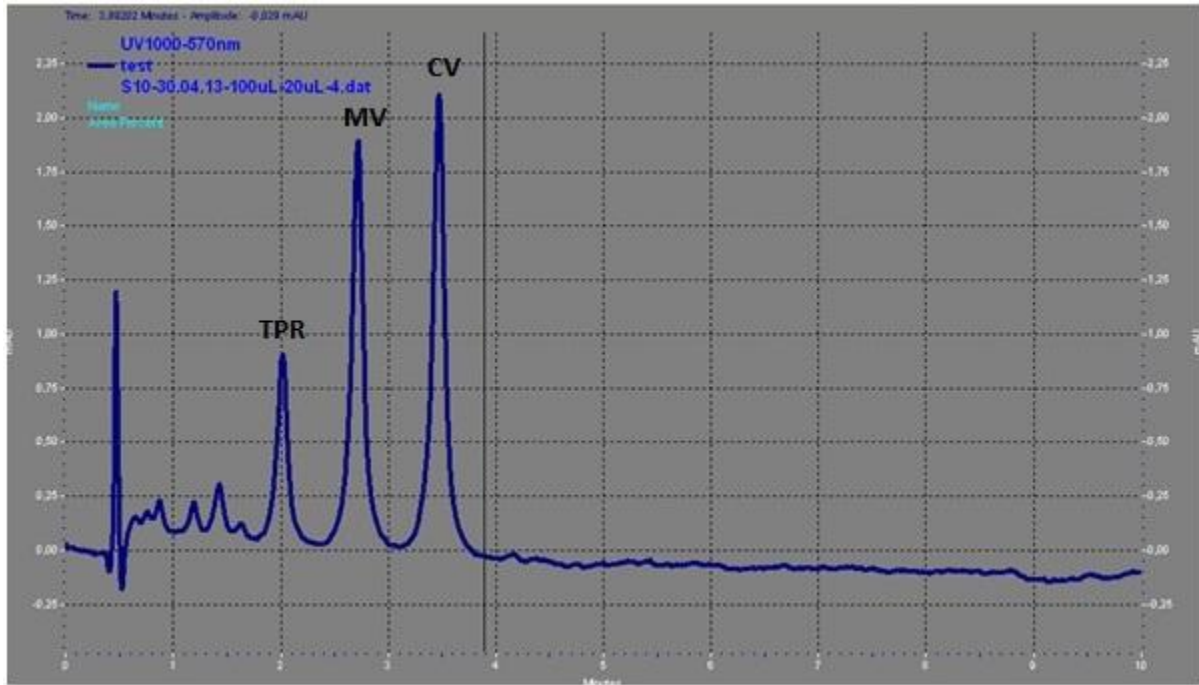
Şekil 4.19: 4 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı



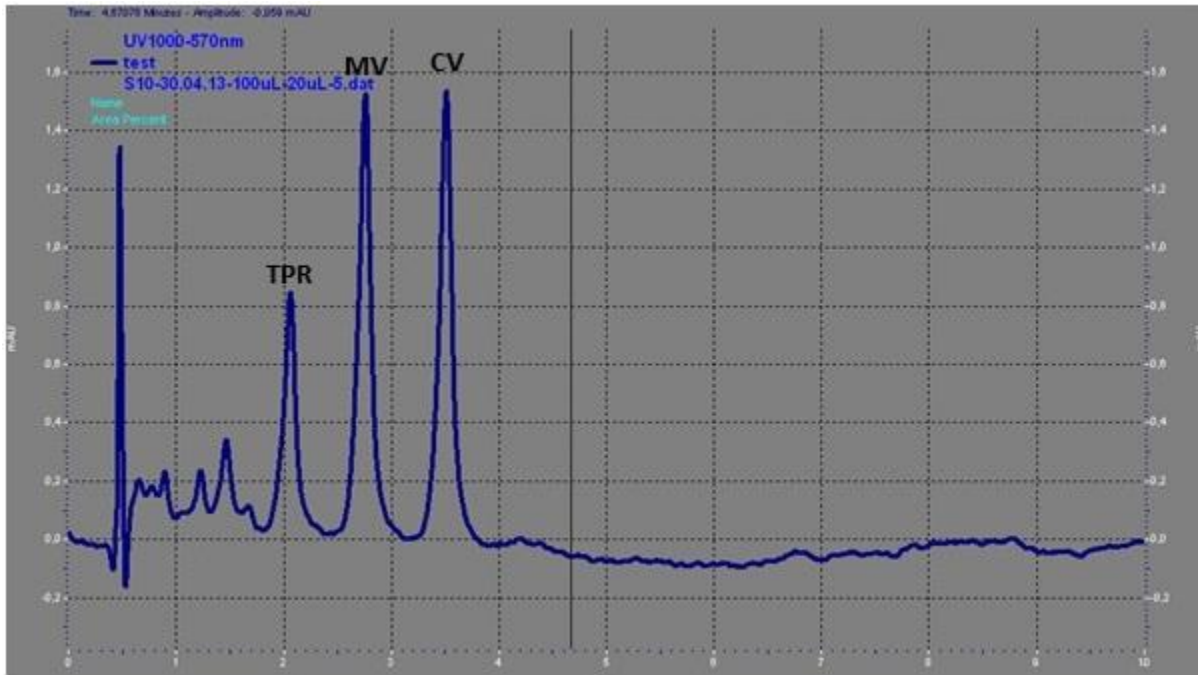
Şekil 4.20: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



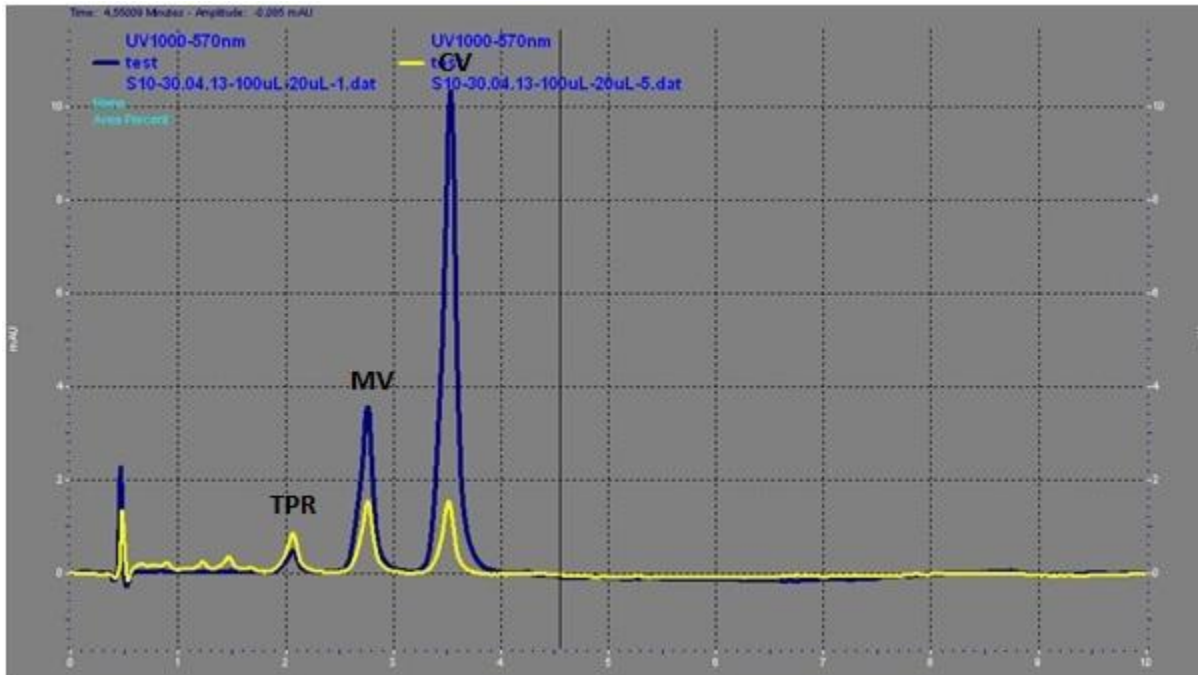
Şekil 4.21: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



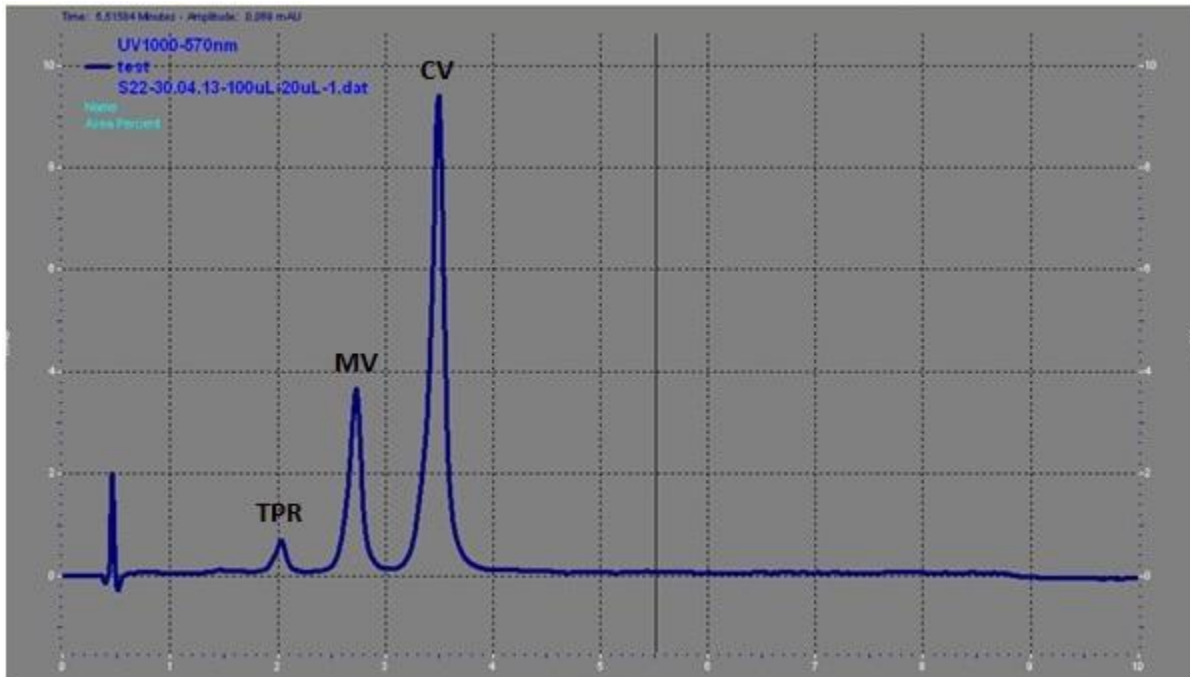
Şekil 4.22: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



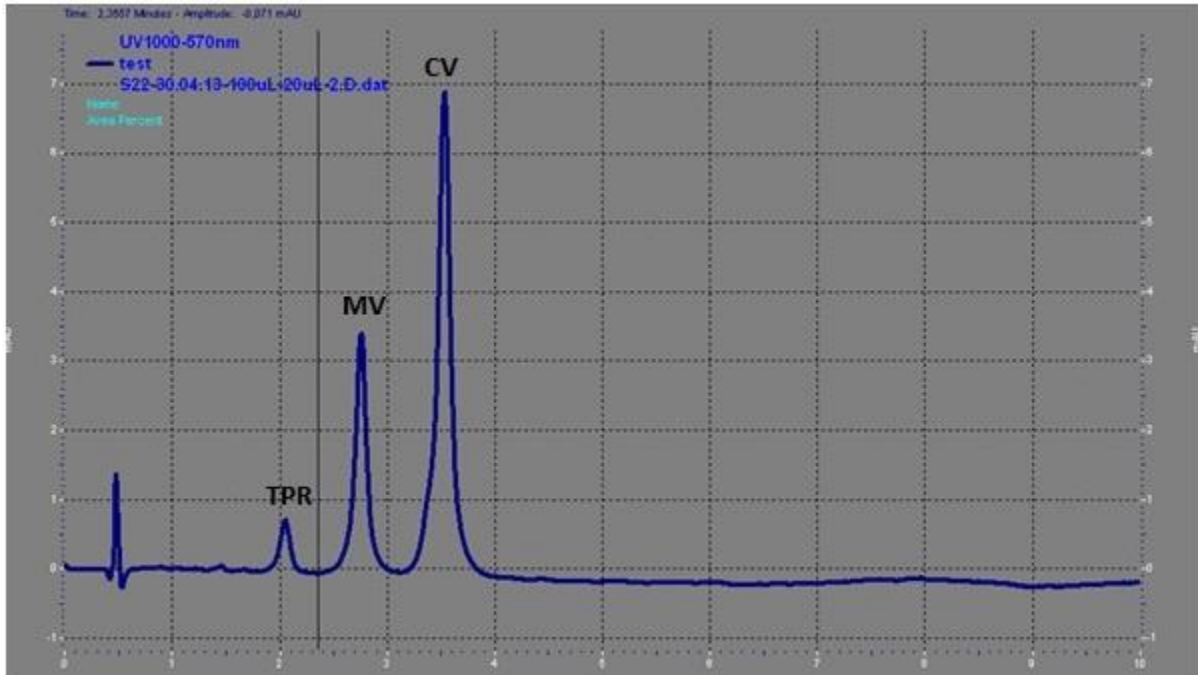
Şekil 4.23: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



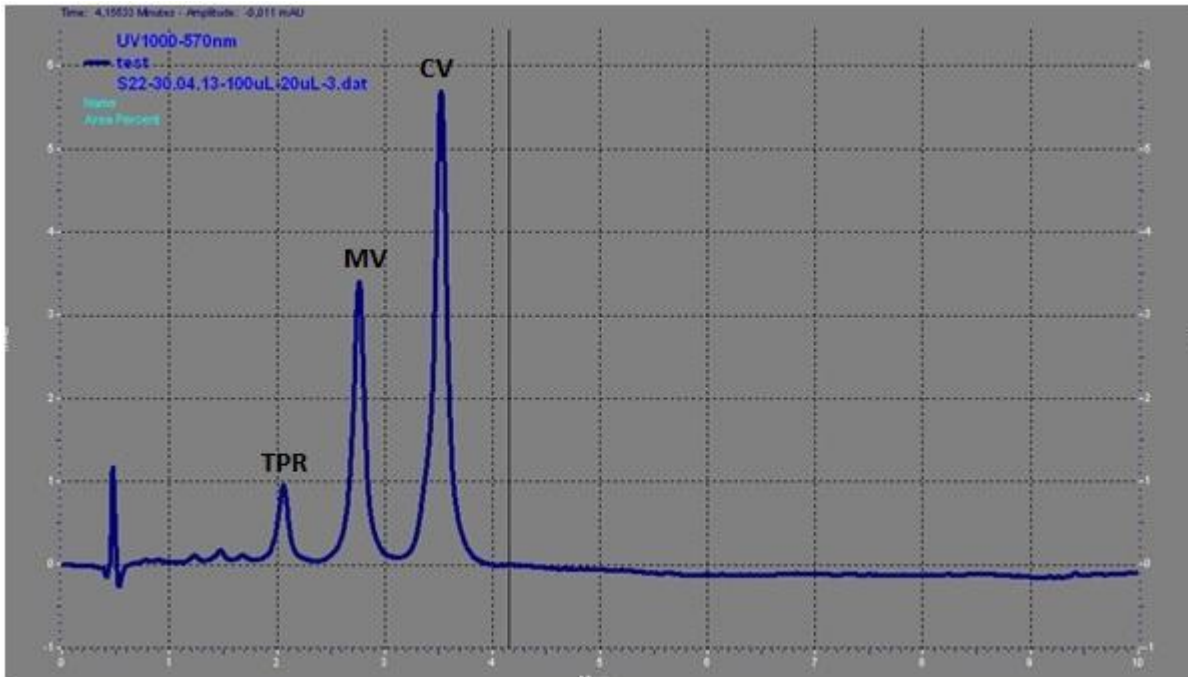
Şekil 4.24: 4 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması



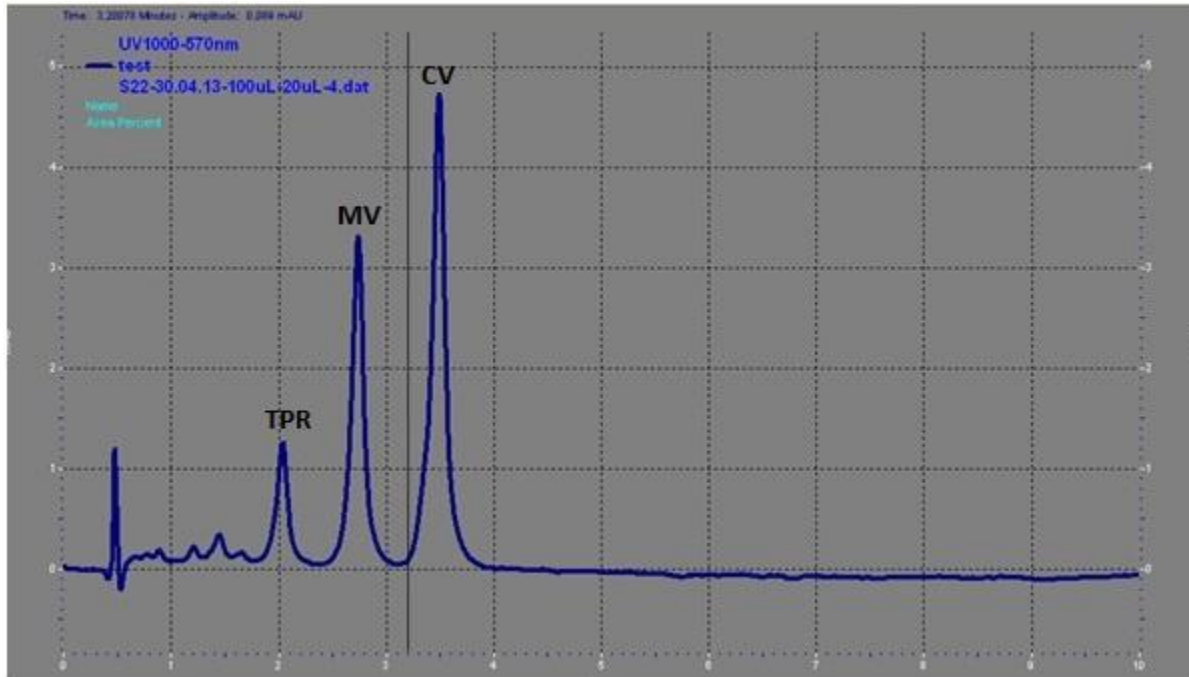
Şekil 4.25: 5 Nolu kaleme ait taze mürekkebin kromatogramı



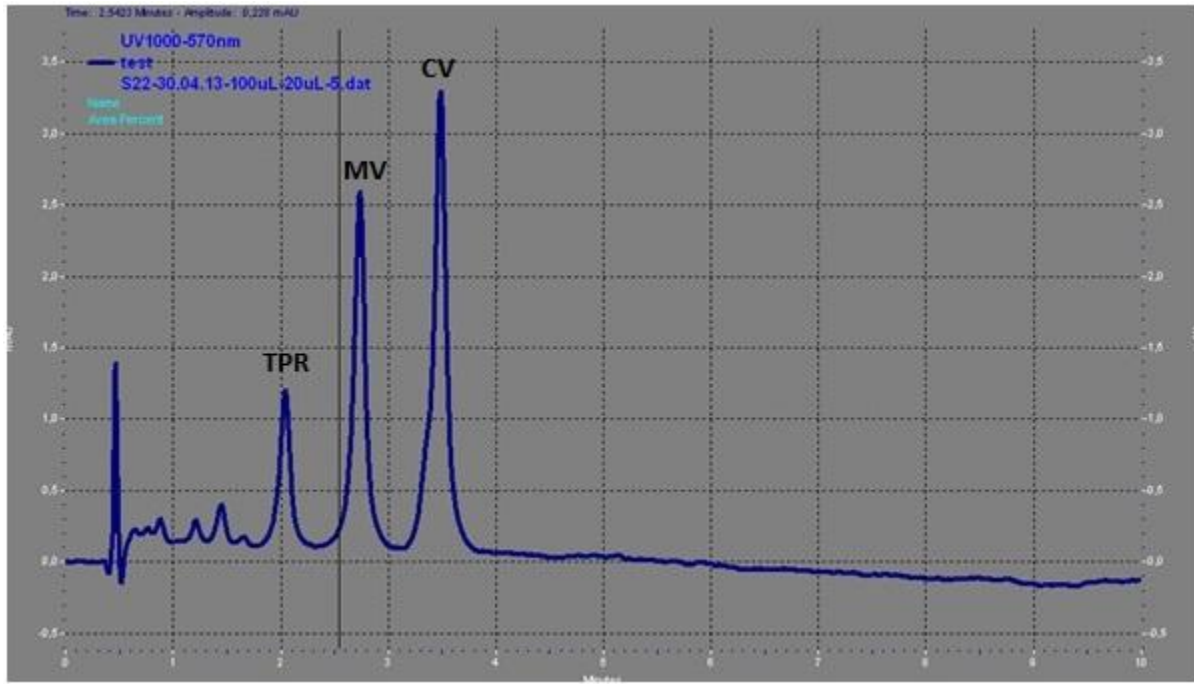
Şekil 4.26: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 1 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



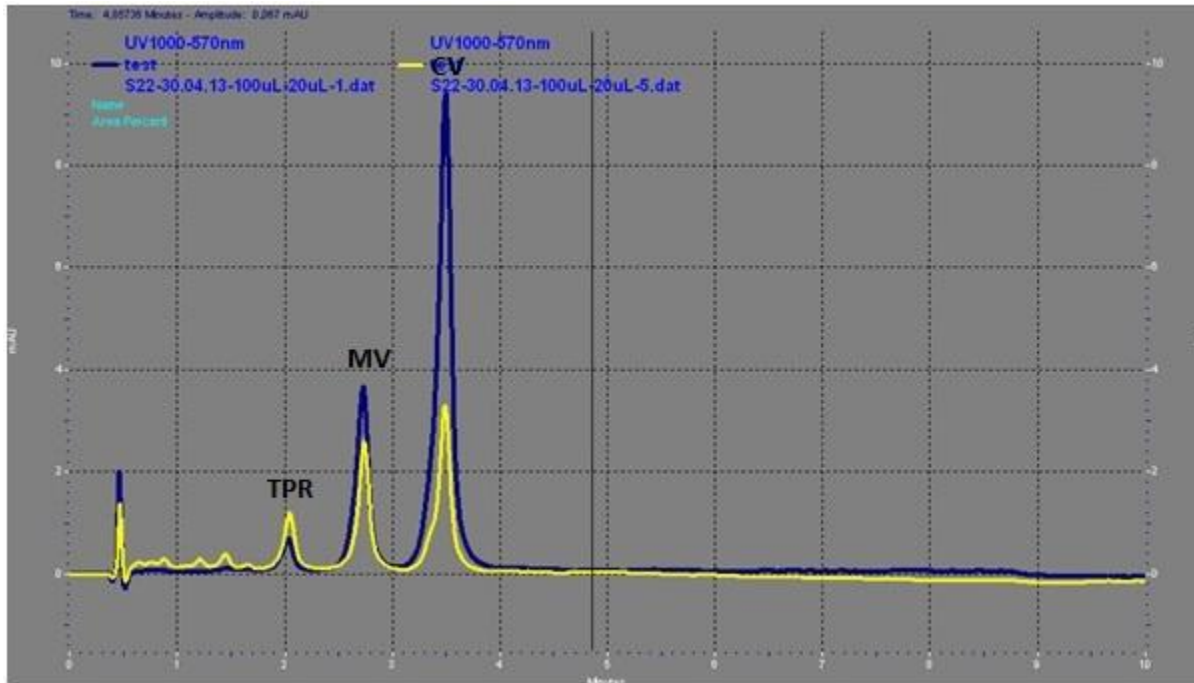
Şekil 4.27: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 2 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı



Şekil 4.28: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 4 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı

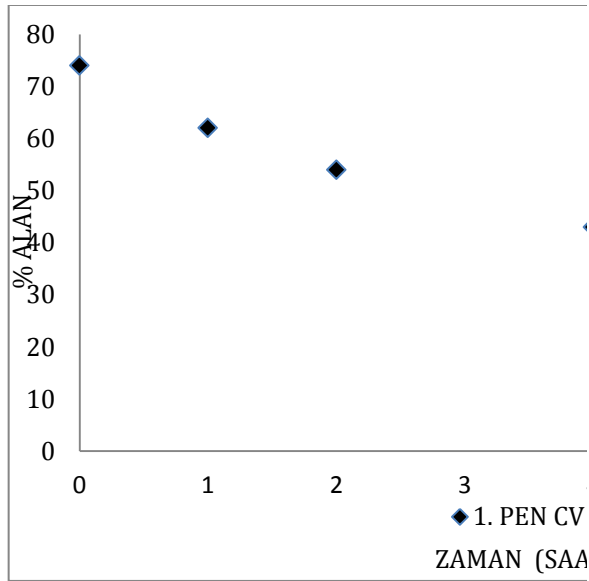


Şekil 4.29: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramı

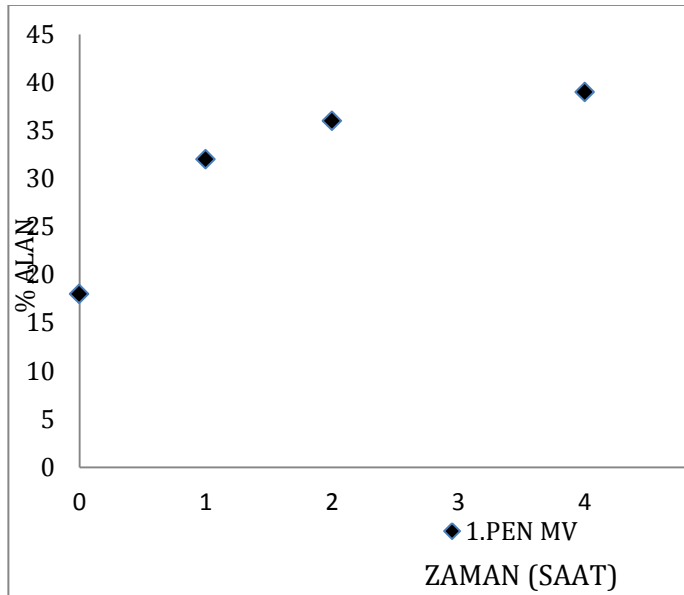


Şekil 4.30: 5 Nolu kaleme ait mürekkebin taze ve 6 saat yaşlandırılmadan sonraki kromatogramlarının karşılaştırılması

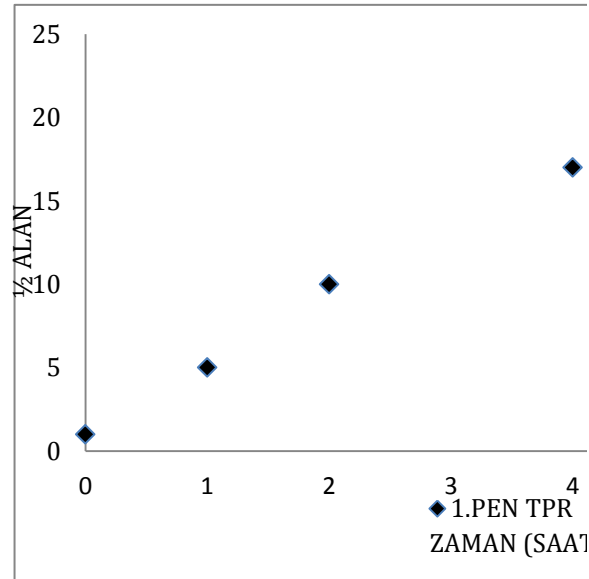
4.2. % Alan-Zaman Grafikleri



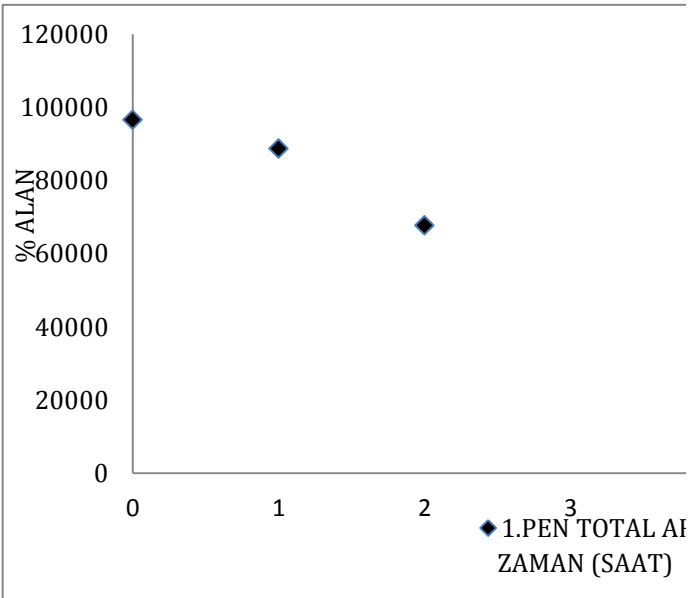
Şekil 4.31: 1. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



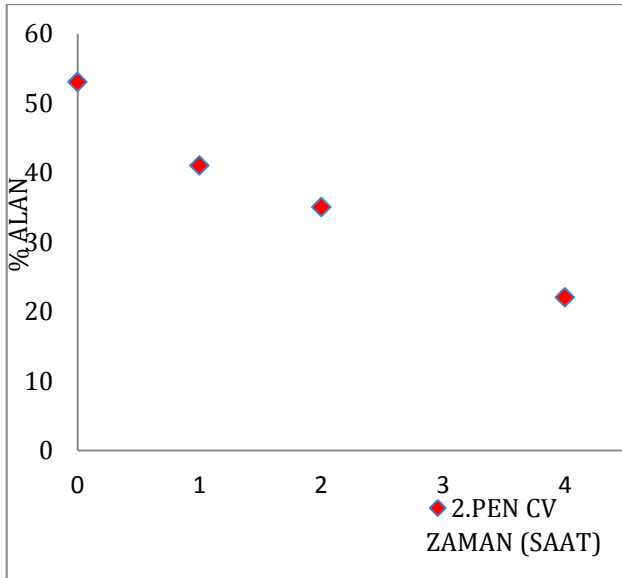
Şekil 4.32: 1. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



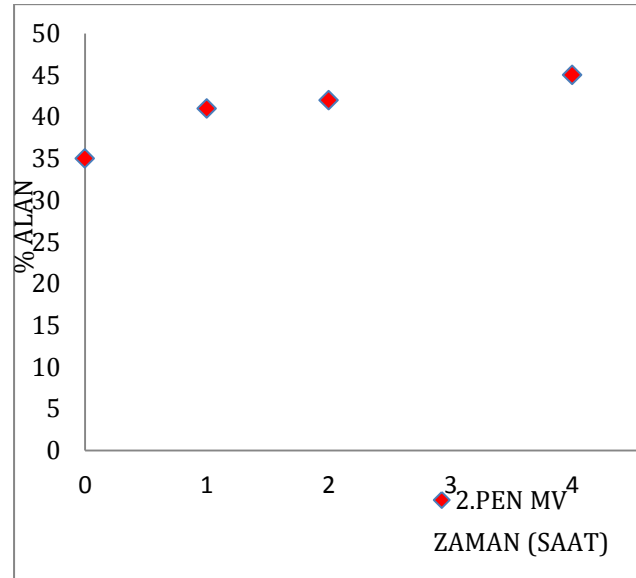
Şekil 4.33: 1. Kalem Mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



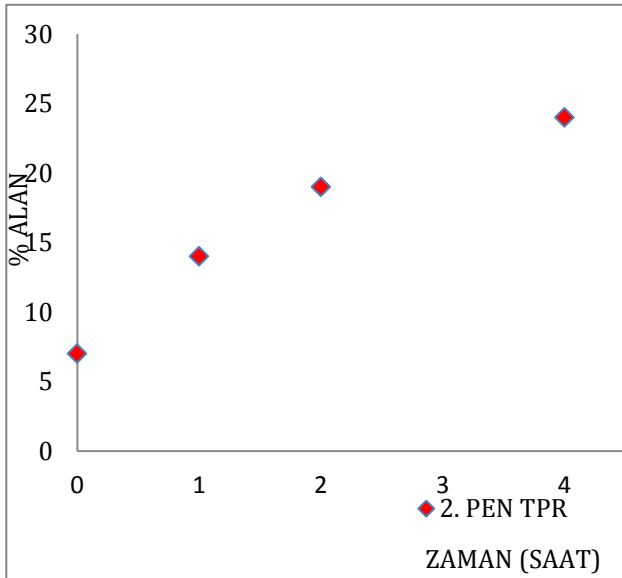
Şekil 4.34: 1. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



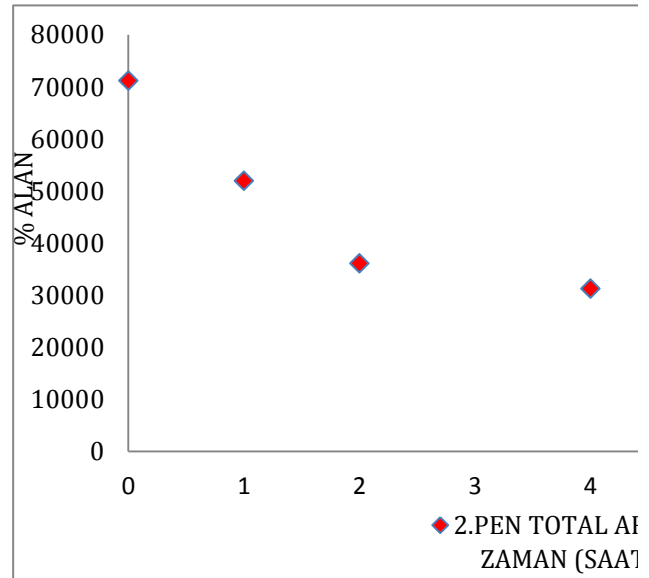
Şekil 4.35: 2. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



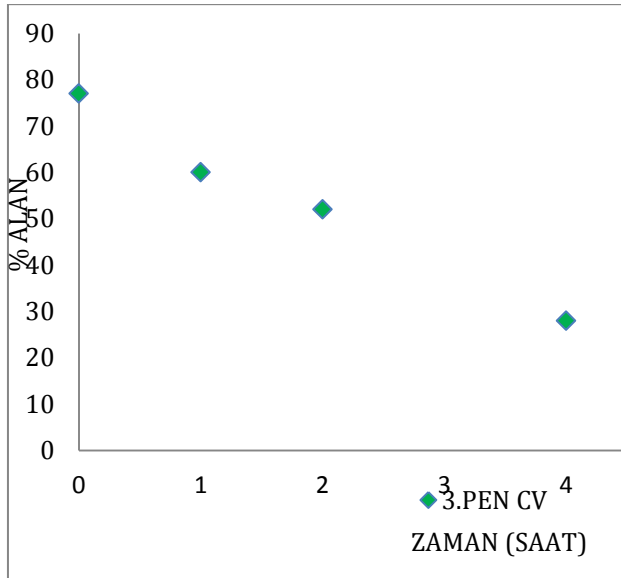
Şekil 4.36: 2. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



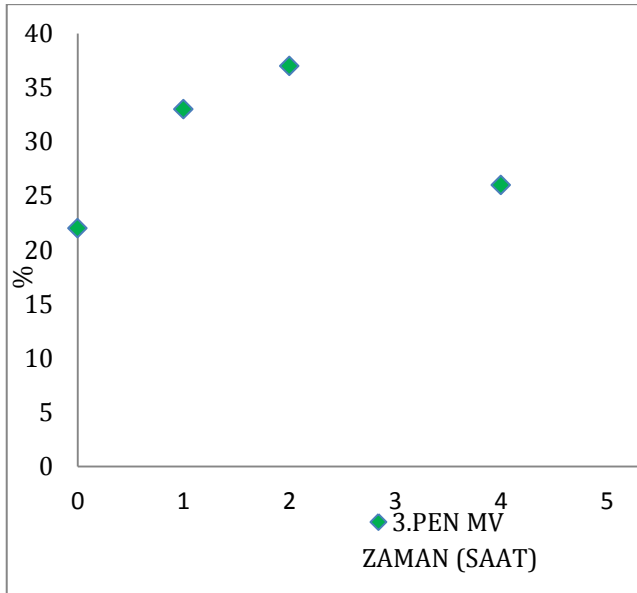
Şekil 4.37: 2. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



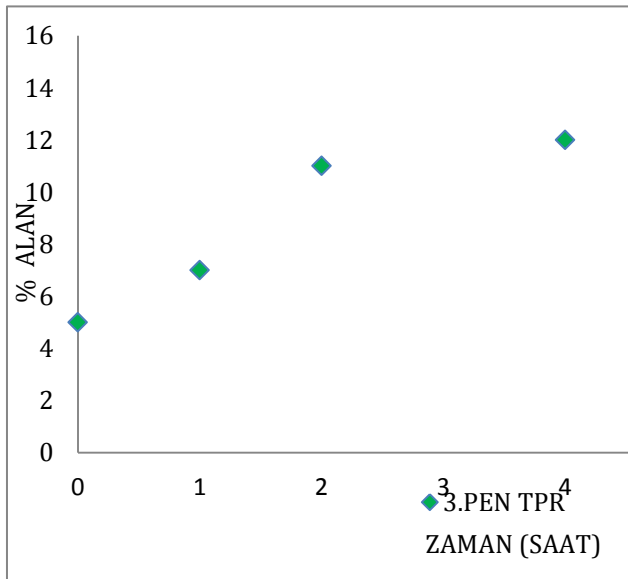
Şekil 4.38: 2. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



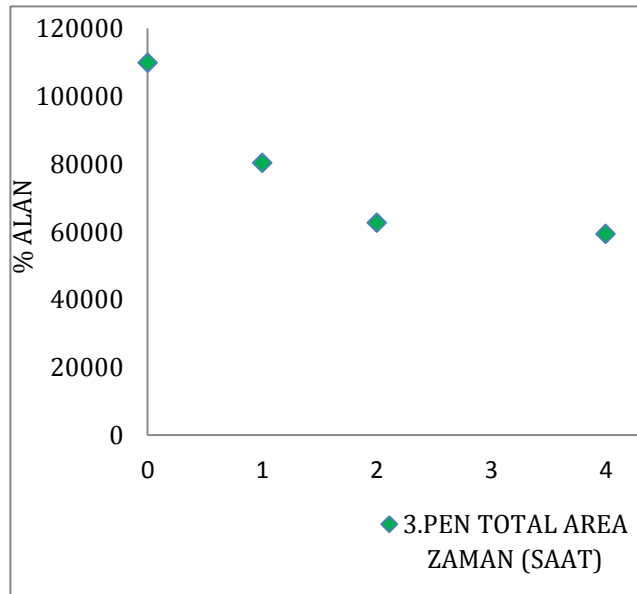
Şekil 4.39: 3. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



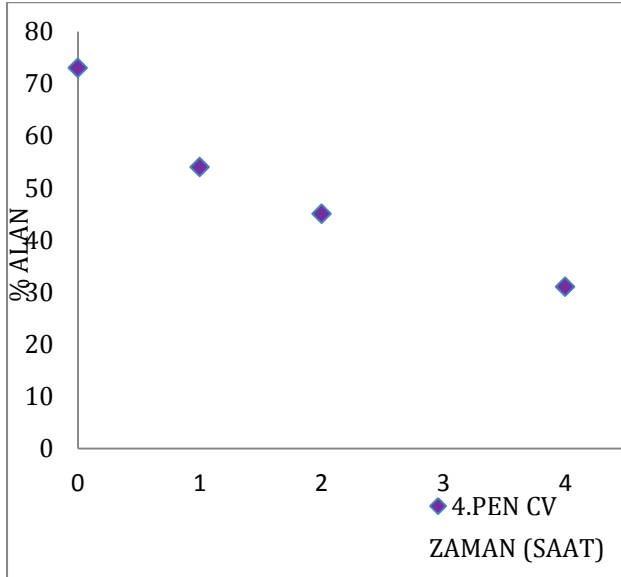
Şekil 4.40: 3. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



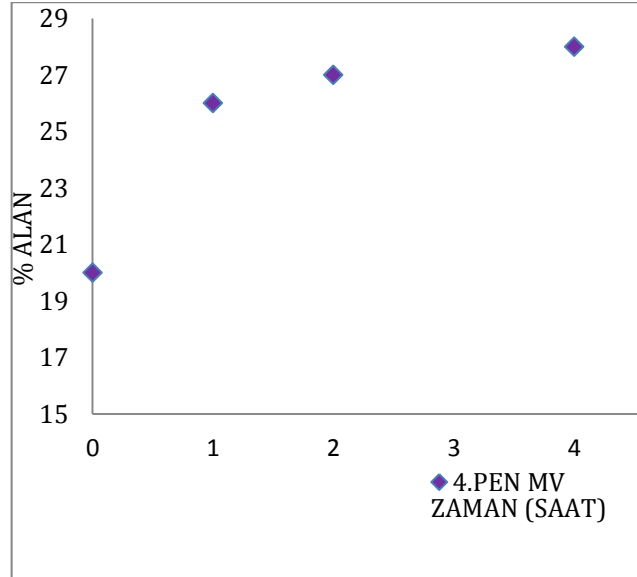
Şekil 4.41: 3. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



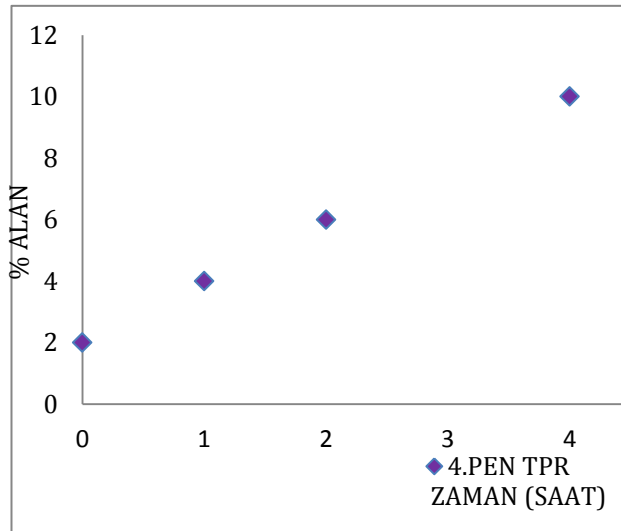
Şekil 4.42: 3. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



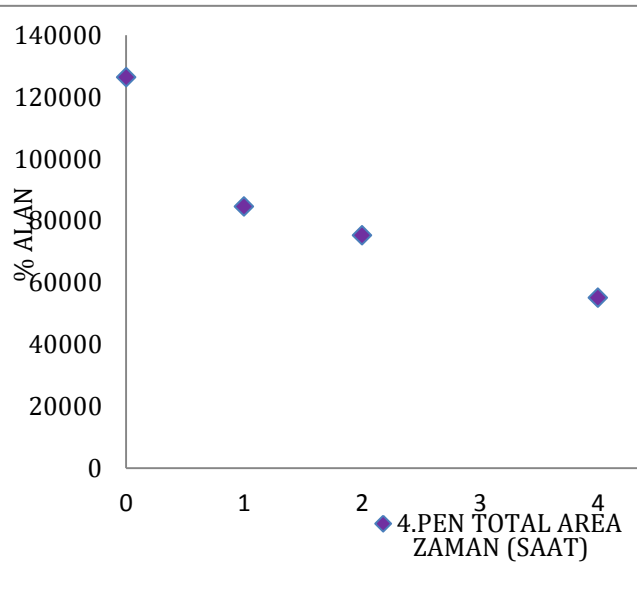
Şekil 4.43: 4. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi



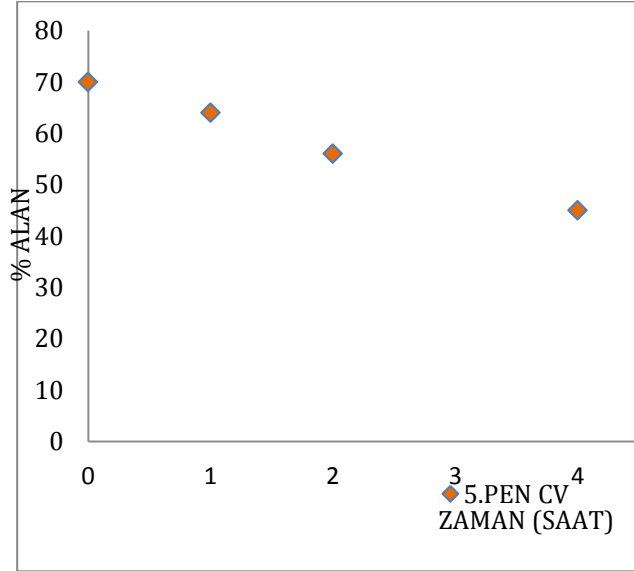
Şekil 4.44: 4. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi



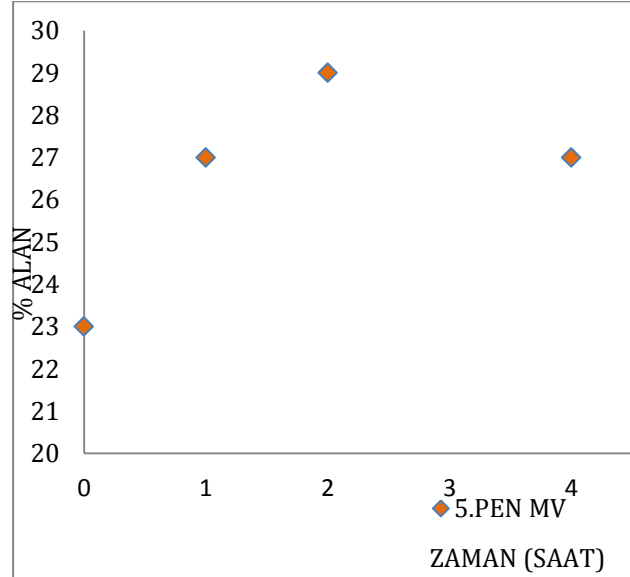
Şekil 4.45: 4. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi



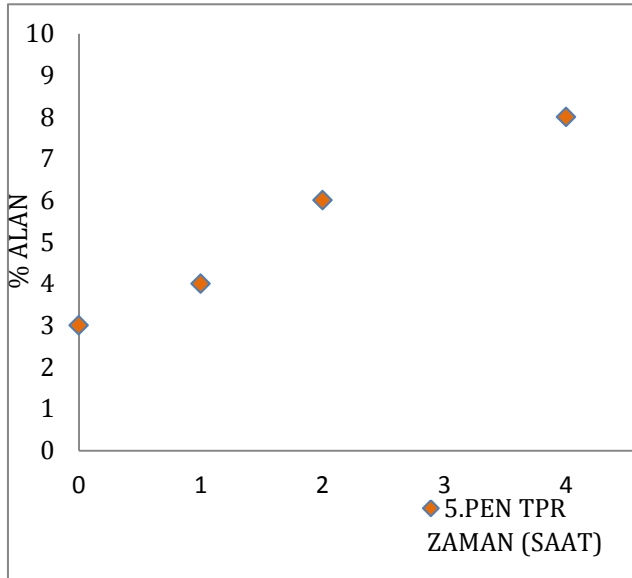
Şekil 4.46: 4. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırmayla zamana bağlı olarak değişimi



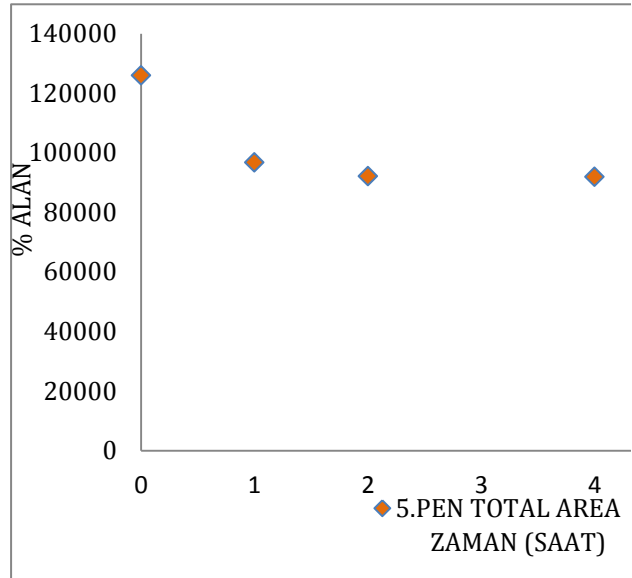
Şekil 4.47: 5. Kalem mürekkebindeki CV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.48: 5. Kalem mürekkebindeki MV'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.49: 5. Kalem mürekkebindeki TPR'nin % Alanının yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.50: 5. Kalem mürekkebindeki toplam alanın yapay yaşlandırma ile zamana bağlı olarak değişimi

Tespit edilen en küçük pikler civarındaki nicel değerler olarak 2, 5 ve 10 ng/ml'lik derişimler 3'er kez sisteme verilip analizlenerek pik alanları elde edildi. Bunların ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanarak Tablo 4.7, Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da verildi. Elde edilen % bağıl standart sapma değerleri sırasıyla 2 ng/ml için 34, 5 ng/ml için 8.72 ve 10 ng/ml için 5.13 bulundu. Analit olarak hesaplanabilirlik limit kabulü 15-20 aralığında olmasına rağmen 5 ng/ml değerine ait olan 8.72'nin üzerindeki pikler çalışmamızda değerlendirmeye alınmıştır. Bu değerlendirmeden yola çıkılarak çalışmamıza ait LOQ değeri 5 ng/ml ve LOD değeri 1.6 ng/ml olarak tespit edildi.

Tablo 4.7: 2 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri

MİKTAR	ALAN	ORTALAMA	STANDART SAPMA	% BAĞIL STANDART SAPMA
2 ng/ml	359	277	95	34
2 ng/ml	289			
2 ng/ml	184			

Tablo 4.8: 5 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri

MİKTAR	ALAN	ORTALAMA	STANDART SAPMA	% BAĞIL STANDART SAPMA
5 ng/ml	976	1066	93	8.72
5 ng/ml	1060			
5 ng/ml	1162			

Tablo 4.9: 10 ng/ml CV referans standart örneğinin alan, ortalama, standart sapma ve % bağıl standart sapma değerleri

MİKTAR	ALAN	ORTALAMA	STANDART SAPMA	% BAĞIL STANDART SAPMA
10 ng/ml	1431	1518	78	5.13
10 ng/ml	1583			
10 ng/ml	1541			

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Adli bilimlerin en önemli dallarından biri adli belge incelemesidir. Belgelerin fiziksel ve kimyasal olarak incelenmesi adli belge kimyacıları tarafından yapılmaktadır. Günümüzde halen mürekkep ve kağıt antlaşma, vasiyet, kontrat vb. belgelerin yazımında etkin olarak kullanılmaktadır. Bu belgelerin özellikle imza, tarih veya miktar belirten kısımlarında yapılan sahtecilikler mahkemelerin bilirkişiliğe başvurduğu konuların başında gelmektedir. Türk hukuk sisteminde belge sahteciliğiyle ilgili suçlar, 765 sayılı TCK'nın 339-357. maddeleri ve 01.06.2005 tarihli 5237 sayılı TCK'nın 204-212. maddelerinde belirtilmektedir (Taşdemir K., 2013).

Şüpheli belge incelemede bilirkişinin cevaplandırması gereken sorular, belgedeki yazıların kime ait olduğu ve bu yazıların ne zaman yazıldığıdır (Weyermann C., 2005). Bu soruların ilki yazı karakterlerinde detaylı bir fiziksel karşılaştırılma yapılarak cevaplandırılabilir. İkinci sorunun cevaplandırılması ise ancak yazının temel unsurları olan kağıdın ve mürekkebin fizikokimyasal özelliklerinin ileri analitik yöntemlerle incelenmesiyle mümkündür (Ellen D., 1997). Günümüzde mürekkep yapı ve yaş tayini üzerine birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır (Ezcurra M. ve ark., 2010).

Mürekkebin yaş tayini mürekkebin kağıda uygulanmasından sonra içerisindeki boya, çözücü ve reçine bileşenlerinin uğradığı değişimlerin incelenmesi yoluyla yapılmaktadır. Yaşlanma sürecinde boyaların uğradığı fizikokimyasal değişimler birçok farklı çalışmada gözlenmiştir (Caine M. A. ve ark., 2001; Grim D. M. ve ark., 2001; Brezova V. ve ark., 2003; Weyermann C. ve ark., 2008). Metil viyole ailesine ait boyalardan kristal viyole çevresel koşulların etkisiyle zaman içerisinde metil viyoleye ve tetrametil pararozaniline dönüşmektedir. Boyaların yaşlanmasının göstergesi olan bu dönüşüm bu tez çalışmasında yapay yaşlandırma yapılarak gözlemlendi.

Yapılan literatür taramasında yapay yaşlandırmanın daha çok mavi tükenmez kalem mürekkebi ile yapıldığı görülmüştür. Çalışmamız ülkemizde siyah tükenmez kalem mürekkebindeki değişimleri inceleme yönünden öncü bir çalışmadır. Belgeden mürekkep örneklerin alınmasında kullanılan ve belgeye minimum zarar veren 1.2 mm'lik panç aleti de ilk kez bu çalışmada kullanıldı.

Bu tez çalışmasında 5 adet farklı formüle sahip siyah tükenmez kaleme ait yazılar Osram Ultra-Vitalux (300 W) ışık kaynağı altında 1, 2, 4 ve 6 saat yaşlandırılarak mürekkep bileşenlerindeki değişim ve fotokimyasal ürünlerin oluşumu gözlemlendi. Taze mürekkep örneklerinin analizinde kristal viyole, metil viyole, tetrametil pararozanilin ve viktorya mavisi haricinde bileşen gözlenmez iken yapay yaşlandırma ile beraber fotokimyasal ürünlerin oluştuğu tespit edildi.

Yapay yaşlandırma ile doğal yaşlandırma modellemesi yapılan çalışmalarda LDI-TOF-MS ve GC/MS yöntemleri kullanılmıştır (Weyermann C. ve ark., 2008). Mürekkep boyalarının farklı ışık koşullarındaki değişimlerini inceleyen ve HPLC cihazında yürütülen ilk çalışma ise 2001 yılında yapılmıştır (Andrasko J., 2001 a). Bu çalışmada mürekkebin boyalarının ayrılması için harcanan 20 dakikalık süre bizim çalışmamızda 10 dakikaya düşürüldü. Ayrıca bu tez çalışması, HPLC yöntemi ile siyah tükenmez kalem mürekkeplerinin yapılarının incelendiği ve yapay yaşlandırma yapılarak değişimlerinin gözlemlendiği ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır.

Birçok faktörden etkilenmesinden dolayı mürekkep yapı ve yaş tayini zor ve tartışmalı bir konudur. Bu tez çalışmamızda yapay yaşlandırma kullanılarak mürekkebin yapısında yaşlanmaya bağlı oluşan değişimlerin modellemesi yapıldı. Fotokimyasal ürünlerin piklerinin yokluğu, belgenin uygun koşullarda saklandığını ve yaşlanmasının CV'nin MV ve TPR'ye dönüştüğü tepkimeye uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Ezcurra M. ve ark., 2010). Yapay yaşlandırma sırasında elde edilen fotokimyasal ürünler, belgenin ışığa maruz bırakılıp bırakılmadığının delillerini ortaya koymaktadır. Fotokimyasal ürünlerin LOQ değerine karşılık gelen pik alanlarının üzerinde görülmesi durumunda belge üzerindeki mürekkebin ışığa maruz kaldığını ve bu şekilde yaşlandığı kanaatini tezimizin bir yeniliği olarak sunuyoruz. Örnek olarak Tablo 4.4 dikkate alındığında solma sırasında CV'nin 6 saat ışığa maruz kalması sonucu %85'inin kimyasal dönüşüme uğradığı ve bu boyanın % 15'inin kağıt üzerinde kaldığı, MV de ise bu değer %50'lerde kaldığı ve yüksek kalmasının nedeni olarak solma sırasında CV'den oluşmasının anlaşıldığı, her iki boyanın solma ürünü olan TPR de ise 2.85 kat artış olduğu ve benzer durumun diğer mürekkep bileşimleri içinde geçerli olduğu görülmüştür. Şiddetli ışığa rağmen mürekkep boyalarının yapay yaşlandırılmasının zaman grafiklerinde gösterildiği gibi hızlı bir tepkime olmadığı ve zamana bağlı bir solma eğrisini izlediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmanın doğal yaşlanma süreçleri de takip edilerek yapılacak olan diğer mürekkep yapı ve yaş tayini çalışmalarına metodolojik olarak ışık tutacağı inancındayız.

ÖZET

Adli belge inceleme adli bilimlerin önemli bir dalıdır. Şüpheli belgelerin doğru yöntemlerle incelenmesi muhtemel sahtecilik suçlarını tespit etmek açısından önemlidir. Belgeden mürekkep yapı ve yaş tayini ülkemizde adli yargı sisteminin en çok bilirkişiliğe başvurduğu konuların başında gelmektedir.

Yaptığımız araştırmada son yıllarda yurt dışında bu konuyla ilgili çalışmaların sayısının hızla arttığı görülmektedir. Belge yazımında kullanılan en yaygın kalem türlerinden biri olan siyah tükenmez kalemle yapılan yapay yaşlandırma çalışmasına ise rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında 5 adet farklı formüle sahip siyah tükenmez kalem mürekkebine ait yazılar geliştirilen HPLC yöntemiyle analizlendi. Taze mürekkep örnekleri ile 1, 2, 4 ve 6 saat

Osram Ultra-Vitalux (300 W) ışık kaynağı altında ışık kaynağı altında tutulmuş örnekler incelendi.

0 ila 6 saatlik yapay yaşlandırma sonucunda siyah tükenmez mürekkebinde bulunan metil viyole ailesine ait boyalarda birbirlerine dönüşümler ve fizikokimyasal ürünlerin oluşumları tespit edildi. Bu boyalardan kristal viyolenin belirgin bir biçimde azaldığı ve metil viyole ile tetrametil pararozaniline dönüştüğü görüldü. Yaşlandırmaya devam edildikçe tetrametil pararozanilinin belirgin bir biçimde arttığı ve beraberinde yeni bileşenlerinde oluştuğu gözlemlendi.

Çalışmamızın sonucunda diğer çalışmalardakilerden daha kısa sürede siyah tükenmez kalemde bulunan boyaların ayrımı yapıldı. Yapay yaşlandırma yapılarak siyah tükenmez mürekkebi içerisindeki metil viyole ailesine ait boyaların birbirlerine dönüşümleri gözlemlendi. Belge sahteciliğini önlemek amacıyla bu çalışmada yapay yaşlandırma yoluyla siyah tükenmez kalem mürekkebinin yaşlanma sürecinde girdiği fizikokimyasal değişimlerin modellenmesi yapıldı.

SUMMARY

Forensic document examination is an important branch of forensic sciences. To examine the questioned document with suitable method is crucial for determining the probable document forgeries. Ink age and structure determination is one of the most frequent questions raised by the courts.

Literature review shows that studies related with this topic in foreign countries increase day by day. It also shows that artificial aging of ink entries drawn with black ballpoint pen has not been studied yet.

In our study, the ink entries drawn with five different black ballpoint pen were analyzed with the help of HPLC method modified. Fresh ink entries and ink entries exposed to light (300 W) during 1, 2, 4 and 6 hours respectively were examined.

As a result of 6 hours light exposure, demethylation of methyl violet family and photochemical products formation was determined. It was observed that the amount of crystal violet decreased significantly and turned into methyl violet and tetramethyl pararosaniline. It is also observed that the amount of tetramethyl pararosaniline significantly increased and new products formed when artificial aging proceeded.

All in all, the separation of dyes in ink formulation was done within a shorter run time than the other studies spent for analyses. Decomposition of dyes belonging to methyl violet family in black ballpoint pen was observed through artificial aging. In order to prevent document forgery, artificial aging was used to model the physicochemical processes that ink undergoes while aging.

KAYNAKLAR

Aginsky V. N. (1994) Determination of the Age of Ballpoint Pen Ink by Gas and Densitometric Thin-layer Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 678: 119-125.

Aginsky V. N. (1995) A Microspectrophotometric Method for Dating Ballpoint Inks – A Feasibility Study, *Journal of Forensic Sciences*, 40 (3): 475-478.

Aginsky V. N. (1996) Accelerated Aging – Its Use in Methods for Dating Ink, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2 (3): 179-181.

Aginsky V. N. (1998) Measuring Ink Extractability as a Function of Age – Why the Relative Aging Approach Is Unreliable And Why It Is More Correct to Measure Ink Volatile Components than Dyes, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 4 (3): 214-230.

Allen N. S., McKellar J. F., Mohajerani B. (1980) Light Fastness and Spectroscopic Properties of Basic Triphenylmethane Dyes: Effect of the Substrate, *Dyes and Pigments*, 1: 49-57.

Andrasko J. (2001) a Changes in Composition of Ballpoint Pen Inks on Aging in Darkness, *Journal of Forensic Sciences*, 47 (2): 324-327.

Andrasko J. (2001) b Changes in Composition of Ballpoint Pen Inks on Aging in Darkness, *Journal of Forensic Sciences*, 47 (2): 324-327.

Andrasko J., Kunicki M. (2005) Inhomogeneity and aging of ballpoint pen inks inside of pen cartridges, *Journal of Forensic Science*, 50 (3): 542-547.

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.

Becker H. G. O., Böttcher H., Dietz F., Rehorek D., Roewer G., Schiller K., Timpe H.-J. (1991) Einführung in die Photochemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.

Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. (1960) Transport Phenomena, Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin, John Wiley&Sons, Inc., New York - London.

Brewster F. (1932) Contested Documents and Forgeries, The Book Company, Ltd. Calcutta.

Brezová V., Pigošová J., Havlínová B., Dvoranová D., Durovic M. (2003) EPR Study of Photochemical Transformations of Triarylmethane Dyes, *Dyes and Pigments*, 61: 177-198.

Brunelle R. L. ve Cantu A. A. (1987) A Critical Evaluation of Current Ink Dating Techniques, *Journal of Forensic Sciences*, 32 (6): 1522-1536.

Brunelle R. L., Breedlove C. H., Midkiff C. R. (1987) Determining the Relative Age of Ballpoint Inks Using a Single-Solvent Extraction Technique, *Journal of Forensic Sciences*, 32 (6): 1511-1521.

Brunelle R. L. (1992) Ink Dating-The State of the Art, *Journal of Forensic Sciences*, 37 (1): 113-124.

Brunelle R. L.(1995) Two multiple sequential approach to determining the Relative age of writing inks, *International of Forensic Document Examiners*, 1(2): 94-98.

Brunelle R. L. (1998) Technical Report with Case Studies on the Accelerated Aging of Ball-Point Inks, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 4 (3): 240-254.

Brunelle R.L., Crawford K. R. (2003) *Advances in the Forensic Analysis and Dating of Writing Ink*, Charles C Thomas Publisher Ltd., Springfield, Illinois.

Bügler J., Buchner H., Dallmayer A. (2005) Age determination of ballpoint ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry, Annual ASQDE Meeting, Montreal, Canada.

Bügler J., Graydon M., Ostrum B. (2010) The practical use of the Munich ink reference collection in daily casework, in : 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference, Dubrovnik, Croatia.

Caine M. A., McCabe R. W., Wang L., Brown R. G., Hepworth J. D. (2002) The Inhibition of Triphenylmethane Primary Dye Fading in Carbonless Copying Paper Systems by Singlet Oxygen Quenching Bis-(dithiocarbamate)- nickel(II) Complexes, *Dyes and Pigments*, 52: 55-65.

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.

Cantu A. A., Prough R. S. (1987) On the Relative Aging of Ink – The Solvent Extraction Technique, Journal of Forensic Sciences, 32 (5): 1151-1174.

Cantu A. A. (1988) Comments on the Accelerated Aging of Ink, Journal of Forensic Sciences,, 33 (3): 744-750.

Cantu A. A. (1995) A Sketch of Analytical Methods for Document Dating Part I. The Static Approach: Determining Age Independent Analytical Profiles, International Journal of Forensic Documents Examiners, 1 (1): 40-51.

Cantu A. A. (1996) A Sketch of Analytical Methods for Document Dating Part II. The Dynamic Approach: Determining Age Dependent Analytical Profiles, International Journal Of Forensic Documents Examiners, 2 (3): 192-208.

Coyle J.D. (1986) Introduction to Organic Photochemistry, John Wiley & Sons, England.

Egerton G. S., Morgan A. G. (1970) The Photochemistry of Dyes II – Some Aspects of the Fading Process, Review, J Soc Dyers Colourists, 86: 242-249.

Ellen D. (1997) The Scientific Examination of Documents – Methods and Techniques, Forensic Science Series, Taylor & Francis Ltd., Salisbury, Wiltshire.

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.

Fortini A. (2000) Tester la reproductibilité des mesures de l'une des méthodes de datation des encres d'Aginsky (GC/MS), séminaire de 4ème année, Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne.

Gohlke R. S. (1959) Time-of-Flight Mass Spectrometry and Gas-Liquid Partition Chromatography, *Analytical Chemistry*, 31: 531-541.

Göttsching L. (2004) How Does Paper Tell Stories ?, Presentation, International GFS Meeting, Heidelberg.

Grant J. (1937) *Books & Documents – Dating, Permanence and Preservation*, Grafton & Co., London.

Grim D. M., Siegel J., Allison J. (2001) Evaluation of Desorption/Ionization Mass Spectrometric Methods in the Forensic Applications of the Analysis of Inks on Paper, *Journal of Forensic Sciences*, 46(6) :1411-1420.

Grim D. M., Siegel J., Allison J. (2002) Does Ink Age Inside of a Pen Cartridge, *Journal of Forensic Sciences*, 47(6): 1294-1297.

Gündüz T. (2004) Enstrümental Analiz, 7. Baskı, s:1115-1119, 1177-1190, Gazi Kitabevi, Ankara.

Hesse M., Meier H., Zeeh B. (1991) *Spektroskopische Methoden in der Organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, 4th edition, Stuttgart.

Hunger K. (2003) *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications – Important Chemical Chromophores of Dyes Classes*, Wiley-VCH, Weinheim.

Johnson, E.L., Stevenson, R. (1978) *Basic Liquid Chromatography*; Varian Associates: Palo Alto, CA, s 1-6.

Kirsch D., Weyermann C., Koehler F., Spengler B. (2005) Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Kugelschreibereinträgen: Farbstoffen, Lösungsmittel und Harze, 37th DGMS Conference (Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie), March, Rostock.

Karas M., Bahr U., Hillenkamp F. (1989) UV Laser Matrix Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Proteins in the 100 000 Daltons Range, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 92: 231-242.

Keuch P. (2003) Einfluss der Auxochrome auf die Lichtabsorption der Triphenylfarbstoffe, University Regensburg, Institute of Organic Chemistry, Didaktik.

Keuch P. (2004) Kinetics: Fading of Triphenylmethanes Dyes- Pseudo First Order Reaction, University Regensburg, Institute of Organic Chemistry, Didaktik.

Kikuchi Y. (1959) Estimation of the age of Blue Black Ink writing (I), *Japanese Police Science Laboratory Report*, 12 (3): 379-386.

Klessinger M., Michl J. (1989) Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle, Martin Klessinger, VCH.

Kuramoto N., Kitao T. (1982) The Contribution of Singlet Oxygen to the Photofading of Triphenylmethane and Related Dyes, *Dyes and Pigments*, 3: 49-58.

Kuranz R. L. (1986) Technique for Transferring Ink from a Written Line to a Thin-Layer Chromatography Sheet, *Journal of Forensic Sciences*, 31 (2): 655-657.

Kübler E. (1949) *Technologies de la Papeterie*, Union Suisse des Papeteries, Zürich.

Levinson J. (2001) *Questioned Documents – A Lawyer’s Handbook*, Academic Press, London and California.

Li X., Liu G., Zhao J. (1999) Two Competitives Primary Processes in the Photodegradation of Cationic Triaryldyes Under Visible Irradiation in TiO₂ Dispersions, *New Journal of Chemistry*, 23: 1193-1196.

Locard E. (1959) *Les faux en écriture et leurexpertise*, Bibliothèque Scientifique, Payot, Paris.

Lociciro S., Mazzella W., Dujourdy L., Lock E., Margot P. (2004) Dynamic of the Aging of Ballpoint Pen Ink, *Science & Justice*, 44 (3) : 165-171.

Lottspeich F., Zorbas H. (1999) *Bioanalytik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin.

Lucas A. (1945) *Forensic Chemistry and Scientific Criminal Investigation*, Edward Arnold & Co., London.

Lyter A. H. (1994) Relative Aging of Ball Pen Ink: Natural Aging vs. Artificial Aging, American Academy of Forensic Sciences Meeting, San Antonio, TX.

Ng LK., Lafontaine P., Brazeau L. (2002) Ballpoint Pen Inks: Characterization by Positives and Negative Ion-Electrospray Ionization Mass Spectrometry for the Forensic Examination of Writing Inks, *Journal of Forensic Science*, 47(6): 1238-1247.

Osborn A. S. (1910) *Questioned Documents*, The Lawyers’ Co-operative Publishing co., Rochester, New York.

Payot M. (1938) Contribution à l'étude du papier en criminalistique, Bibliothèque de la Revue Internationale de Criminalistique, Dr. E. Locard, Editions Desvigne & Cie, Lyon et Payot & Cie, Lausanne.

Posthumus M. A., Kistenmaker P. G., Meuzelaar H. L. C., Ten Noever de Brauw M. C. (1978) Laser Desorption Mass Spectrometry of Polar Nonvolatile Bio-Organic Molecules, Analytical Chemistry, Analytical Chemistry, 50: 985-991.

Sakayanagi M., Komuro J., Konda Y., Watanabe K., Harigaya Y. (1999) Analysis of Ballpoint Pen Inks by Field Desorption Mass Spectrometry, Journal of Forensic Sciences, 44(6): 1204-1214.

Salkım D. (2008) Fluoksetin ve Metaboliti Norfluoksetinin GC-MS Yöntemiyle Biyolojik Materyallerden Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Samanidou V. F, Nikolaidou K. I., Papadoyannis I. N. (2004) 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.

Sarnaik S., Kanekar P. (1999) Biodegradation of Methyl Violet by Pseudomonas mendocina MCM B-402, Applied Microbiologic Biotechnology, 52: 251-254.

Scott W. E., Abbott J. C., Tosset S. (1995) Properties of Paper: An Introduction, Tappi Press, Atlanta, Georgia, 1995.

Selim M. S., Yesavage V. F., Chebbi R., Sung S. H., Borch J., Olson J. M. (1997) Drying of Water-Based Inks on Plain Paper, Journal of Imaging Science and Technology, Vol. 41(2), 1997: 152- 158.

Skoog D., Holler J., Niemann T. (1998) Enstrümantel Analiz İlkeleri, s: 498-531, 702-716, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Stephens J.ve Ramotowski R. (2010) The digital ink library: a step Forward, in : 6th European Document Examiners Working Group (EDEWG) Conference, Dubrovnik, Croatia.

Stewart L. F. (1982) Artificial Aging of Documents, Journal of Forensic Sciences, 27 (2): 450-453.

Stewart L. F. (1985) Ballpoint Ink Age Determination by Volatile Component Comparison - A Preliminary Study, Journal of Forensic Sciences, 30 (2): 405-411.

Stewart L. F., Fortunato S. L. (1996) Distinguishing Between Relative Ink Age Determinations and the Accelerated Aging Techniques, International Journal of Forensic Document Examiners, 2 (1): 10-15.

Suppan P. (1994) Chemistry and Light, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Taşdemir K. (2013) Belgelerde Sahtecilik Suçları, Ertem Basım Ltd. Şti, Ankara.

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.

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, Abstract, Vol.136(1): 71-72.

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.

Weyermann C., Kirsch D. Costa-Vera C., Spengler B. (2006) Photofading of Ballpoint Dyes Studied on Paper by LDI and MALDI MS, American Journal for Society Mass Spectrometry, 17: 297-306.

Weyermann C., Spengler B. (2008) The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink, Forensic Science International 180: 23-31.

Weyermann C. (2009) Dating a document, in: M.A.E. Jamieson (Ed.), Encyclopedia of Forensic Sciences, vol. III, John Wiley & Sons, Chichester, pp. 684-692.

Weyermann C., Almog J., Bögler 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.

Williams D. H., Fleming I. (1997) Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 5th edition McGraw-Hill, Berkshire.

White P. (2004) The Age of an Ink: An Age Old Problem, oral presentation at the 17th International Symposium on Forensic Science-ANZFSS, March-April, Wellington, New Zealand.

İnternet Üzerinden Erişilen Kaynaklar

<http://www.alkimkagit.com.tr> , Erişim: 07.04.2013

http://en.wikipedia.org/wiki/Writing_instruments, Erişim: 27.04.2013

http://en.wikipedia.org/wiki/Glycol_ethers, Erişim: 25.05.2013

http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_layer_chromatography, Erişim: 29.05.2013

http://en.wikipedia.org/wiki/High_performance_thin_layer_chromatography, Erişim: 29.05.2013

<http://www.lresources.com>, Erişim: 30.05.2013

<http://www.kimyasal.net/yukle/kromatografi.doc>, Erişim: 31.05.2013

ÖZGEÇMİŞ

KİŐİSEL BİLGİLER

Adı-Soyadı: Burak Haşim GÜNGÖR

Doğum Tarihi ve Yeri: 11.09.1986, Tekirdağ

İletifim Adresi: Silivrikapı Mahallesi, Çağlayan Sokak, Gaye Apartmanı No: 2 Daire 1

Fatih/İstanbul

Telefon: 0555 559 1739

Mail: bhgnr@hotmail.com

EĞİTİM DURUMU

İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans	(2010-)
Boğaziçi Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	(2004-2010)
Tekirdağ Anadolu Öğretmen Lisesi (Fen)	(2001-2004)
Tekirdağ Anadolu Lisesi (Orta Öğrenim)	(1997-2001)

YABANCI DİLLER

İngilizce (İleri Seviye)

Almanca (Orta Seviye)

BİLGİSAYAR BECERİSİ

Microsoft Office (Excel, Word, Power Point, Access)

Dream Weaver

KATILDIĞI KONGRELER VE KONFERANSLAR

The 7th EDEWG Conference “New Developments in Questioned Documents Examination and the Recognition of Printing Techniques” (2012-Lyon, FRANCE)

Profesyonel Kariyer Hazırlama Kursu (2008- Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul)

POSTER SUNUMU

“Determination of the age of an ink entry from a questioned document with TD-GC-MS”

SALKIM İŞLEK D., BİLGİÇ Ö., **GÜNGÖR B. H.**, ÖĞÜTÇÜ A., CENGİZ S., (7th EDEWG Conference-2012-Lyon, FRANCE)

MESLEKİ DENEYİM

İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı Araştırma Görevlisi (2012-)