FARKLI KOŞULLARDA BEKLETİLMİŞ TÜKENMEZ KALEM YAZILARINDA İNCE TABAKA KROMATOGRAFİSİ İLE ZAMANIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bekir ÇİLER

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI KOŞULLARDA BEKLETİLMİŞ TÜKENMEZ KALEM YAZILARINDA İNCE TABAKA KROMATOGRAFİSİ İLE ZAMANIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bekir ÇİLER
0000-0002-1133-2022

Doç. Dr. Nevin ARIKAN ÖLMEZ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KRİMİNALİSTİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI KOŞULLARDA BEKLETİLMİŞ TÜKENMEZ KALEM YAZILARINDA İNCE TABAKA KROMATOGRAFİSİ İLE ZAMANIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bekir ÇİLER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kriminalistik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nevin ARIKAN ÖLMEZ

Adli belge incelemelerinde mürekkep analizi önemli bir yer tutmaktadır. Tahribatlı ve tahribatsız olmak üzere ikiye ayrılan mürekkep analiz yöntemleri içerisinde ince tabaka kromatografisi (İTK) maliyetsiz, hızlı ve az tahribatlı oluşu bakımından tercih edilmektedir.

Bu çalışmada piyasadan temin edilen farklı markalardan toplam otuz adet tükenmez kalem mürekkebinin (on ikisi mavi, onu siyah ve sekizi kırmızı) ilk kâğıda aktarıldığı anda bütanol:etanol:su (9:1:1) çözücü sisteminde İTK profilleri çıkarılarak benzerlikleri ve farklılıkları ortaya konmuştur. Daha sonra farklı koşullarda (oda koşulları, karanlık ortam ve güneşli ortam) altı ay süreyle bekletilen belgelerden elde edilen mürekkep örneklerinin aylık periyotlarla, seçilen çözücü sisteminde İTK profillerindeki değişimi belirlenmiştir. Bu amaçla, kâğıttan metanol ile ekstrakte edilen mürekkep örnekleri, silika jel plakalara uygulanarak seçilen çözücü sisteminde yürütülmüştür. Silika jel plakalar çıplak göz ve UV ışık altında incelenmiş ve her spotun R_f değerleri hesaplanarak kaydedilmiştir.

Sonuç olarak, her tükenmez kalem grubunda birbirinin aynı olan İTK profilleri olduğu gibi çok farklı İTK profiline sahip mürekkepler de gözlenmiştir. Mavi tükenmez kalemler içerisinde benzer İTK profiline sahip altı grup oluşurken, siyah tükenmez kalem içerisinde iki grup oluşmuş iki farklı kalem ise diğerlerinden ayrılarak tamamen kendilerine özgü davranmışlardır. Kırmızı tükenmez kalemler içerisinde ise zamanla İTK profilindeki değişim sonucunda dört adet kalem tamamen diğerlerinden farklandırılabilirken diğer kalemler kendi aralarında yine iki grup oluşturmuştur. Bu gözlemlerden yararlanılarak, İTK profillerine göre hızlı ve pratik bir yolla daha ileri analizlerden önce ön bir sınıflandırma yapılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adli belge inceleme, tükenmez kalem, mürekkep analizi, ince tabaka kromatografisi
2021, vii + 51 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EXAMINING THE EFFECT OF TIME BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ON BALLPOINT PEN WRITINGS HELD IN DIFFERENT CONDITIONS

Bekir ÇİLER

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Criminalistics

Supervisor: Doç. Dr. Nevin ARIKAN ÖLMEZ

Ink analysis has an important place in forensic document analysis. Among the ink analysis techniques which are divided into two as destructive and non-destructive, thin layer chromatography (TLC) is preferred because it is inexpensive, fast and less destructive.

In this study, the similarities and differences of a total of thirty ballpoint pen inks (twelve blue, ten black and eight red) from different brands supplied from the market were revealed by making TLC profiles in the butanol:ethanol:water (9:1:1) solvent system at the first transfer to the paper. Then, the changes in the TLC profiles of the ink samples obtained from the documents kept in different conditions (room conditions, dark environment and sunny environment) for six months were determined on a monthly basis in the selected solvent system. For this purpose, ink samples extracted from paper with methanol were applied to silica gel plates and carried out in the selected solvent system. Silica gel plates were examined under the naked eye and UV light, and the R_f values of each spot were calculated and recorded.

As a result, inks with very different TLC profiles were observed, as well as identical TLC profiles in each ballpoint pen group. While six groups with similar TLC profiles were formed in blue ballpoint pens, two groups were formed in black ballpoint pens and two different pens were separated from the others and behaved completely uniquely. Among the red ballpoint pens, four pens can be completely differentiated from the others as a result of the change in the TLC profile over time, while the other pens have formed two groups among themselves. Using these observations, it has been seen that a preliminary classification can be made according to the TLC profiles in a fast and practical way before further analysis.

Key words: Forensic document analysis, ballpoint pen, ink analysis, thin layer chromatography
2021, vii + 51 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca bilgi ve deneyimiyle her türlü desteği esirgemeden veren değerli danışmanım Doç. Dr. Nevin ARIKAN ÖLMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ailevi sorumluluklarımı gerektiğinde üstlenip bana bu konuda en büyük manevi desteği sağlayan eşime; yoğun iş temposunda, her zaman yaptıkları gibi bana güvenip arkamda duran ve yüksek lisans yapma fırsatı veren tabur komutanlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bekir ÇİLER
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET....i
ABSTRACT....ii
TEŞEKKÜR....iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ....v
ŞEKİLLER DİZİNİ....vi
ÇİZELGELER DİZİNİ....vi
1. GİRİŞ….. 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI....3
2.1. Belge…… 3
2.1.1. Kağıt…. 3
2.1.2. Yazı yazma araçları....3
2.1.3. Mürekkep 4
2.2. Mürekkep Analiz Yöntemleri 8
2.2.1. İnce tabaka kromatografisi....14
3. MATERYAL ve YÖNTEM....16
3.1. Materyal. 16
3.2. Yöntem…. 17
4. BULGULAR ve TARTIŞMA....19
5. SONUÇ 31
KAYNAKLAR 33
EKLER....38
EK 1. Birinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları 39
EK 2. İkinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları 41
EK 3. Üçüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları....43
EK 4. Dördüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları .45
EK 5. Beşinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları 47
EK 6. Altıncı Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları 49
ÖZGEÇMİŞ 51

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar	**Açıklama**
ALS	Alternatif Işık Kaynağı
ATR- FTIR	Zayıflatılmış Toplam Yansımalı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
CE	Kapiler Elektroforez
CV	Kristal Viyole
CZE	Kapiler Bölge Elektroforezi
DSA	Doğrudan Numune Analizi
DP	Ayrım Gücü
ESI-MS	Elektrosprey Iyonizasyon-Kütle Spektrometresi
FLE	Filtrelenmiş Işıkla İnceleme
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HCA	Hiyerarşik Küme Analizi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPTLC	Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi
IRL	Kızılötesi Aydınlatma
LDI-MS	Lazer Desorpsiyon İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
LIBS	Lazer Kaynaklı Arıza Spektroskopisi
MSP	Yansıtmalı Görünür Alan Mikrospektrometresi
MV	Metil Viyole
PS-MS	Kağıt Sprey-Kütle Spektrometresi
PCA	Temel Bileşen Analizi
PLS-DA	Kısmi En Küçük Kareler Ayrım Analizi
R_f	Alıkonma Faktörü
RPA	Göreceli Tepe Alanı
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
TPR	Tetrametilpararosanilin
TOF-SIMS	Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi
UHPLC-MS	Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Orbitrap Kütle Spektrometresi
UV-Vis	Morötesi Görünür Bölge Spektrofotometresi
UV-Vis-NIR	Morötesi Görünür Bölge Yakın İnfrared Spektrofotometresi
VSC	Video Spektral Karıştırıcı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Mürekkeplerde kullanılan bazı boyar maddeler 5
Şekil 2.2. Kristal Viyole'nin ışık altında bozunması 7
Şekil 2.3. R_f değerinin hesaplanması 15
Şekil 3.1. Deney akış şeması 17
Şekil 4.1. Tükenmez kalem örneklerinin İTK profil grafikleri 21

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan tükenmez kalemler 16
Çizelge 4.1. Tükenmez kalem örneklerinin R_f değerleri 20
Çizelge 4.2. Farklı koşullarda bekletilen mavi tükenmez kalem örneklerinin (1. Grup) zamana bağlı değişimi 23
Çizelge 4.3. Farklı koşullarda bekletilen mavi tükenmez kalem örneklerinin (2. Grup) zamana bağlı değişimi 25
Çizelge 4.4. Farklı koşullarda bekletilen siyah tükenmez kalem örneklerinin zamana bağlı değişimi 27
Çizelge 4.5. Farklı koşullarda bekletilen kırmızı tükenmez kalem örneklerinin (1. Grup) zamana bağlı değişimi 30
Çizelge 4.6. Farklı koşullarda bekletilen kırmızı tükenmez kalem örneklerinin (2. Grup) zamana bağlı değişimi 30

1. GİRİŞ

“Adli belge inceleme; adli bilimler alanında çeşitli inceleme yöntemleri kullanılarak yazı ve imzaların kimliklendirilmesi ve belgeler üzerinde yapılan sahteciliklerin tespit edilmesi amacıyla yapılan çalışmaları ifade etmektedir” (Hamzaoğlu, Yavuz ve Çakır, 2008, s. 2). Vasiyetnameler, tapu senetleri, banka çekleri, başvuru formları gibi çoğu resmi belge, ilgili kişilerin el yazısı veya imzalarını içerir. Her ne kadar günümüzde çıktısı alınabilen belgelerin kullanımı yaygın olsa da el yazısı belgeler hala büyük önem taşımaktadır (Saini ve Rathore, 2018).

“Belge incelemede incelenecek materyalin ana unsurları kâğıt, mürekkep ve yazı aracıdır” (Karayel, 2010, s. 1). Şüpheli belgelerin adli incelemesi genellikle kâğıt üzerindeki mürekkep bileşenlerinin belirlenmesini, ayırımını ve tanımlanmasını içerir (Feraru ve Meghea, 2014). Adli mürekkep incelemeleri, mürekkeplerin aynı olup olmadığını ve bir belgenin gerçekliğini, belirtilen tarihte yazılıp yazılmadığını ve kaynağını belirmek maksadıyla yapılmaktadır (Pagano, Surrency, Cantu, 2000). Mürekkep incelemeleri içerisinde en yaygın incelenen mürekkep tipi ise tükenmez kalem mürekkepleridir. “Adli incelenmeye tabi olan mürekkeplerin en az % 80’ini tükenmez kalem mürekkepleri oluşturmaktadır” (Andrasko, 2001a, s. 21).

Tükenmez kalem içerisinde renklendiriciler (boya ve pigmentler), reçineler ve çözücüler yüksek oranda bulunur. Çözücüler kâğıda aktarıldıkları andan itibaren gitgide buharlaşırlar. Uçucu olmayan özellikleri nedeniyle boyalar ise kâğıt yüzeyinde kalırlar. Bu da boyaları, mürekkep incelemelerinde değerli kılmaktadır. (Feraru ve Meghea, 2014)

Araştırmacılar, mürekkep tanımlama için, bileşenlerin en muhtemel çözücülüğünü veren, hızlı, kesin doğruluklu, yüksek hassasiyetli ve rahat bir metot aramışlar ve yazıdan mürekkebi çıkarma ve boya bileşenlerini ayırma üzerine birçok yöntem yayınlamışlardır. 1960’lara kadar mürekkep boyalarının ayrılmasında kullanılan kâğıt kromatografisinden memnun edici sonuçlar alınsa da, daha sonraki yıllarda ince tabaka kromatografisin (İTK)’den elde edilen sonuçlar boya bileşenlerinin daha üstün bir şekilde ayrıldığını ortaya çıkarmıştır. Belge uzmanları için yazı mürekkebinin incelenmesi ve tanımlanmasını sağlayan herhangi bir metodun en önemli noktası,

belgeye zarar vermeden elde edilen örneğin sınırlı bir miktarıdır. Yazılardan çıkarılan mürekkep miktarı oldukça küçük olduğu için, mikro miktardaki bir örneğin bileşenlerinin tanımlanmasını sağlayan İTK, bu konuda büyük bir fırsat sunmaktadır (Nakamura ve Shimoda, 1965). Günümüzde de İTK, mürekkeplerin bileşenlerinin ayrılmasına ve tanımlanmasına olanak veren, adli bilimlerin yanı sıra diğer birçok bilimde sıklıkla tercih edilen bir analiz yöntemidir. Belge üzerindeki mürekkep analizlerinde uygulanan kimyasal yöntemler belgenin orijinalliğini doğrudan etkileyeceği için belge üzerindeki mürekkep analizlerinde belgeye zarar vermeyen optik incelemeler öncelikle tercih edilmeli, fakat daha ayrıntılı bilgi edinilmek istenirse belgeye en az zarar veren kimyasal yöntemler tercih edilmelidir.

"Mürekkeplerin bulundukları fiziksel koşullar, inceleme sonuçlarını değiştirmektedir. Karanlık, oda ışığı ve güneş ışığı mürekkeplerin farklı soğurma dalga boyları göstermelerine neden olmaktadır. Bu sebeple belge inceleme uzmanı, mürekkep karşılaştırması yaparken belgenin bulunmuş olabileceği farklı fiziksel koşulları değerlendirerek inceleme yapmalıdır (Andrasko, 2001/47Vol)." (İrten, 2013, s. 6)

Piyasada çok çeşitli mürekkeplerin olması, mürekkeplerin yaşlanma sürecinde kâğıda aktarıldıkları andan itibaren uğradıkları kimyasal işlemlerin karmaşıklığı ve bu yaşlanma sürecini etkileyebilen dış faktörlerin (çevresel faktörler: ışık, nem, sıcaklık; kısacası belgenin depolama koşulları) miktarı mürekkep yaşlandırmayı adli bilimler alanında çözülecek sorunların en zorlarından biri haline getirmektedir (Ezcurra, Gongora, Maguregui ve Alonso, 2010).

Bu çalışmada, piyasada bulunan farklı renk ve cinsteki otuz adet tükenmez kalem mürekkebinin seçilen çözücü sistemdeki İTK profilleri çıkarılarak, bu kalemler ile yazılan ve farklı fiziksel koşullarda bekletilen belgelerden ekstrakte edilen mürekkeplerin İTK profillerinin, fiziksel faktörlerin etkisi altındaki zamanla değişimini gözlemlemek amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Belge

Belge; bir gerçeğe tanıklık eden yazı, fotoğraf, resim, film gibi doküman olarak tanımlanır (Türk Dil Kurumu [TDK], 2021a). Belge, "adli bilimlerde bir olguyu ya da bir savın doğruluğunu gösteren, yazılı veya basılı kanıt olarak kullanılır" (Cengiz, 2013, s. 7). Adli bilimlere konu olan (şüpheli) bir belgeyi oluşturan ana unsurlar; kâğıt, yazı yazma araçları ve mürekkeptir (Karayel, 2010).

2.1.1. Kâğıt

Kâğıt; çoğunlukla yazma işlemlerinde kullanılan, üzerine baskı ya da çizim yapılabilen veya ambalaj amacıyla kullanılan ince malzemedir. Genellikle nemli ağaç lifleri veya otların bezlerinden elde edilen selüloz hamurunun preslenmesinin ardından esnek levhalar içinde kurutulması sonucunda elde edilir ("Kağıt", 2021).

İlk olarak papirüs adı verilen kâğıt, M.Ö. 2000'li yıllarda, Nil nehri kıyılarında büyüyen uzun saz ağaçlarından yapılmıştır. Bitki liflerinden yararlanılarak yapılan kâğıt üretimi ise M.S. 105 yılında, Çin'de yaşayan bir memur olan Tsai Lun tarafından icat edilmiştir. (Cengiz, İşlek ve İşat, 2017)

2.1.2. Yazı yazma araçları

İnsanlık tarihi boyunca yazı yazmak amacıyla pek çok malzeme kullanılmıştır. Mürekkepli kalemin icadı milattan öncesine dayanmaktadır. İlk mürekkepli yazı yazma aracı bambu ya da kamışların içerisine doldurularak yazı yazılmıştır (Cengiz ve diğerleri, 2017).

Şüpheli belgelerdeki kalem incelemelerinde kalemleri tükenmez kalemler ve tükenmez olmayan kalemler olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Tükenmez kalemler yağ bazlı boyar maddeleri ve pigmentleri içeren; tükenmez olmayan kalemler ise su bazlı boyar madde, pigment veya her ikisini de içeren kalemler (dolma kalemler, roller kalemler, keçeli kalemler ve jel mürekkepli kalemler)'dir (Ezcurra ve diğerleri, 2010).

Günümüzde en sık kullanılan yazım aracı olan tükenmez kalemler bilye uçlu olarak da adlandırılırlar ve set bir tabaka, top ve mürekkep kartuşundan oluşurlar (Cengiz, 2013).

2.1.3. Mürekkep

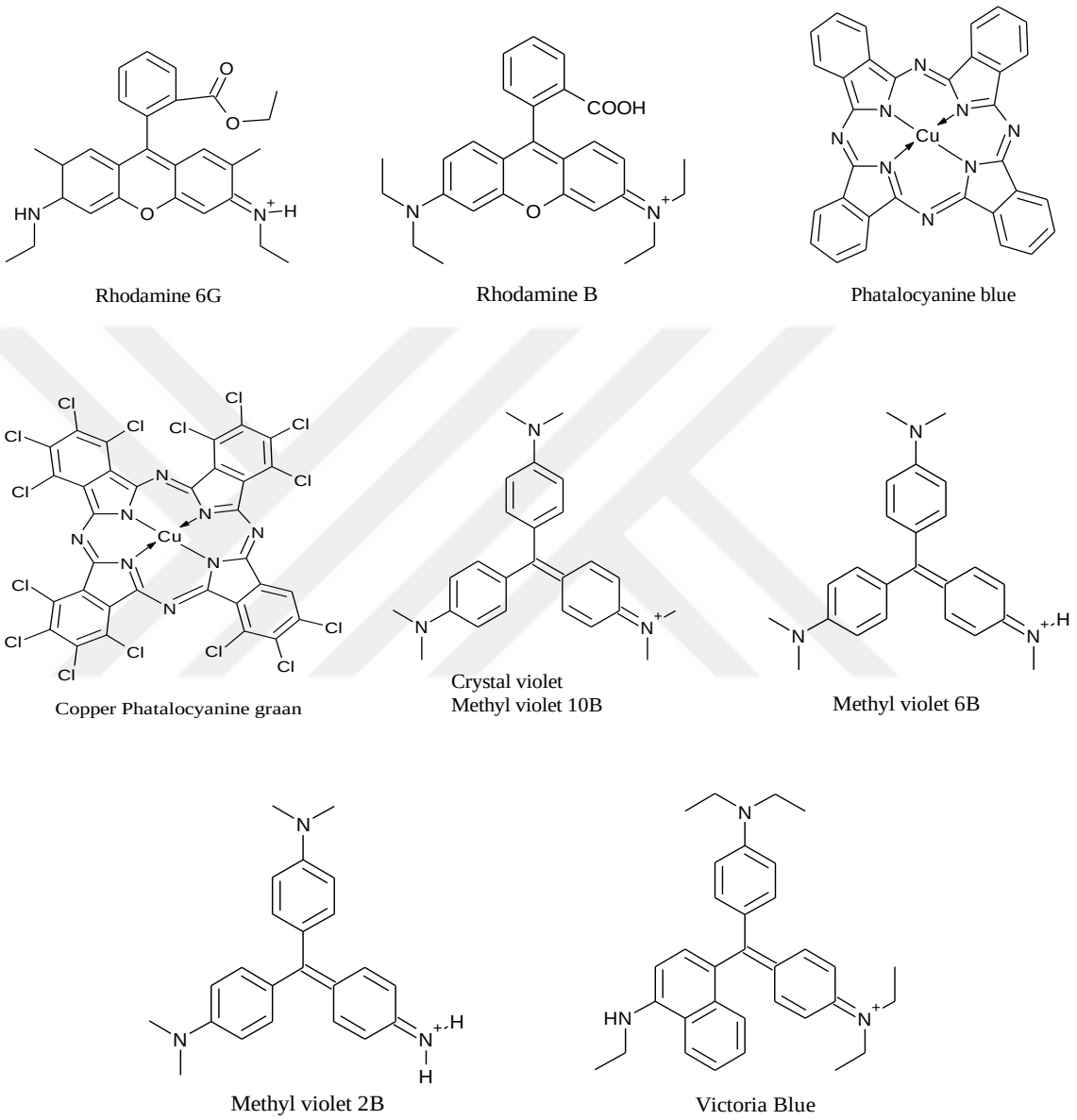
Yazı yazmak, desen çizmek veya basmak için kullanılan, türlü renklerde sıvı maddeye mürekkep denmektedir (TDK, 2021b). Mürekkep, M.Ö. 2500'lü yıllarda Çin'de bulunmuştur. "İlk mürekkepler, kalamardan elde edilen karbonlu baz bileşiklerden ya da Çin'de karbonlu organik maddelerden oluşuyordu. Günümüzde mürekkepler genellikle su bazlı (dolma kalem, fiber kalem, inkjet yazıcılar) ya da glikol bazlı (tükenmez kalem)'dır" (Cengiz, 2013, s. 9). Yazı mürekkep bileşenleri ile bunların mürekkepte bulunma oranları aşağıdaki gibidir (Richard ve Crawford, 2003):

- Çözücüler (≈ % 50)
- Boyalar ve Pigmentler (≈ % 25)
- Reçineler (≈ % 25)
- Yağlar
- Tamponlar
- İnceltici maddeler
- Yüzey aktif maddeler
- Emülsiyonlama maddeleri
- Organizma öldürücü kimyasal maddeler
- Korozyon önleyiciler
- pH ayarlayıcılar
- Akışkanlığı ve polimerleşmeyi ayarlayıcılar
- Kalem tıkanıklığını önleyiciler

(≈ % 1)

Boyalar ve pigmentler mürekkebin renk özelliklerine katkıda bulunan renkli bileşenlerdir. Yazı mürekkeplerinde daha yaygın olarak bulunan ve bir taşıyıcı sıvı içinde tamamen çözünen organik madde olan boyalar, suya maruz kaldıklarında zamanla solmaya ve bulaşmaya karşı hassas iken; inorganik ince tozlar veya çözünmeyen ancak taşıyıcı sıvı içinde süspanse edilen parçacıklar olan pigmentler zamanla daha fazla stabiliteye, minimum solmaya ve daha güçlü su direncine sahiptir (Nguyen ve Moini, 2016). Tükenmez kalem mürekkepleri uçucu olmayan bazik

boyalardır ve katyonik yapıdadır (Feraru, Mihaly ve Meghea, 2015). Şekil 2.1'de mürekkeplerde kullanılan bazı boyar maddelerin yapıları (Ezcurra ve diğerleri, 2010) belirtilmiştir.



Şekil 2.1. Mürekkeplerde kullanılan bazı boyar maddeler

Reçineler suda çözünmeyip mürekkep formülünde bulunan organik çözücülerde çözünen, ince öğütülmüş çok moleküllü tanecikli maddelerdir (Feraru ve Meghea, 2014). Bunlar tükenmez kalem mürekkeplerine akışkanlığı sağlamak ve kalemin ucundaki bilyeden mürekkebi kâğıt yüzeyine aktarmayı kolaylaştırmak için ilave edilir

(İrten, 2013). Tükenmez kalem mürekkeplerinde kullanılan reçinelere; alkid reçine, poliester reçine, kolofon reçine, klorür ve polivinil asetat, oleylamin, etoksilat, ftalik asit esteri, ve kondense formaldehittir örnek olarak verilebilir (Cengiz ve diğerleri, 2017).

Çözücüler, renklendiricilerin (boya ve pigment) seyreltilmesi ve kâğıt üzerine rahat uygulanabilmesi amacıyla tükenmez kalem mürekkebine eklenir. 1930'larda tükenmez kalem içinde kullanımları başlayan ilk çözücüler yağ bazlı çözücülerdi. 1950'den sonra glikol bazlı çözücüler geliştirilmiş ve kullanımları hızlı bir şekilde yayılmıştır. Tükenmez kalem mürekkeplerinde en çok kullanılan çözücülerevörnek olarak 1,3-propilen glikol, dietil glikol fenil eter, benzil alkol, etilen glikol, 2,3-butilen glikol, monofenileter, 1,2-propilen glikol, 1,3-butilen glikol, dipropilen glikol, gliserin, fenoksietanol, etilen ve dietilen glikol monometil eter verilebilir (Stewart, 1985).

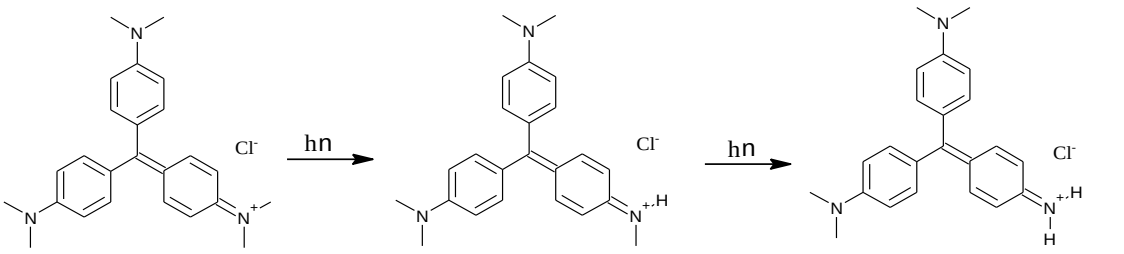
Mürekkep sistemleri kapalı ve açık olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kapalı mürekkep sistemi, **y**azı aleti haznesindeki mürekkebi, açık mürekkep sistemi ise kâğıda uygulanmış ve çevre koşullarına tabi olan mürekkebi ifade eder. Mürekkebin tükenmez kalemin kartuşunda değişime uğramadığı ya da çok yavaş bir değişim gösterdiği genel olarak kabul edilir. (Cengiz ve diğerleri, 2017)

Tükenmez kalem mürekkeplerinin yaşlandırılmasında iki ana yaklaşım vardır. Bunlar, mürekkep bileşiminin özelliklerinin belirlenip tanımlanmasına ve bir referans mürekkep ile karşılaştırılmasına dayanan statik yöntem ve mürekkebin zaman içinde ışık ve nem gibi çevresel yaşlanma faktörleri etkisiyle meydana gelen süreçlerin ve değişikliklerin incelenmesini içeren dinamik yöntemdir (Gorziza ve diğerleri, 2019). Statik ve dinamik profiller açık sistemler için, yani; bir kâğıt üzerinde, tükenmez kalem haznesinin dışında yaşlanan mürekkepler için oluşturulur (Ezcurra ve diğerleri, 2010).

Mürekkep kâğıda uygulandığında meydana gelen fiziksel ve kimyasal işlemler çözücülerin buharlaşması, reçinelerin polimerleşip sertleşmesi ve renklendiricilerin bozunmasıdır (Ezcurra ve diğerleri, 2010). Mürekkep kâğıt üzerine aktarıldıktan sonra eş zamanlı olarak tükenmez kalem mürekkebinin çözücü molekülleri buharlaşır, yayılır ve kâğıt yüzeyi tarafından adsorbe edilir (Weyermann, Almong, Bügler ve Cantu, 2011). Mürekkebin uçucu bileşikleri (çözücüler) zamanla azalır. Mürekkebin en uçucu bileşenleri, mürekkep kâğıda uygulandıktan hemen sonra ilk dakikalarda buharlaşır. Bu

ilk kayıp % 90'a kadar çıkar, sonra buharlaşan bileşenlerin miktarı azalır ve bir süre sonra tükenmez kalemler için 1 ile 2 yıl arasında çözücü miktarı sabit kalır. Uçucu bileşikler sabitlenene kadar geçen süre mürekkep formülüne ve depolama koşullarına bağlıdır. Mürekkeplerde bulunan reçineler, mürekkep kâğıda uygulandıktan sonra sertleşmeye başlar. Reçinelerin katılaşması veya sertleşmesi, moleküller arası mesafelerin azalması, çapraz bağlar ve bunlara benzeyen işlemleri içeren karmaşık bir fizikokimyasal süreçtir. Reçineler sertleşirken çözünürlükleri azalır, ancak daha da önemlisi, renklendiricileri ve uçucu bileşenleri o kadar sıkı tutarlar ki, kâğıt üzerinde ne kadar uzun süre kalırsa mürekkebi kâğıt üzerinden almak o kadar zor olur. Reçinelerin sertleşmesinin 8 ay ile 2 yıl arasında bir aralıkta sabitlendiği gözlenmiştir (Ezcurra ve diğerleri, 2010).

Ultraviyole (UV) veya görünür ışığa maruziyet sonrası organik bir molekülün bir fotonu absorblamasıyla fotokimyasal reaksiyonlar tetiklenerek boyalar solmaktadır. Kristal viyole (CV) en sık kullanılan boyar maddelerden olup, bu boyanın ışığa maruziyet ile zaman içerisinde renklerinin koyuluğu azalmakta ve solmaktadır. Bu solma kuvveti mor ötesi ışık altında hızlı (hızlandırılmış soldurma bu şekilde yapılır), normal ışıkta yavaş, ışıksız ortamda daha da yavaştır (Cengiz, 2013). CV bir metilini kaybederek Metil Viyole (MV) haline gelir, Metil Viyole de bir metilini kaybederek Tetrametilpararosanilin (TPR) haline gelir. Işık altında bozunma sonucu kaybedilen metil gruplarının yerini hidrojen atomları alır (Andrasko, 2001b) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Kristal Viyole'nin ışık altında bozunması

Boyaların solması kimyasal yapılarının yanı sıra oksijen, nem, sıcaklık ve ışığın dalga boyu gibi çevresel etmenlerden de etkilenmektedir. Boyaların solması yalnızca ışığa

bağlı olmayıp kâğıdın fiziksel ve kimyasal özellikleri, yüzey özellikleri, gözenek yapısı ve kâğıdın içerisinde kalan çözücüler de solma üzerinde önemli ölçüde etkindirler (Weyermann, 2005; Cengiz ve diğerleri, 2017).

2.2. Mürekkep Analiz Yöntemleri

1950'den önce mürekkeplerin analizi için herhangi bir gelişmiş fizikokimyasal teknik kullanılmamış ve esas olarak bu incelemeler uzman becerilerine ve yorumlarına dayanılarak yürütülmüş, sahte belgeleri tespit etmek için bilimsel temelli yöntemler ise 1970'lerde geliştirilmeye başlanmıştır (Silva ve diğerleri, 2014). Tükenmez kalem mürekkep boyalarının ve diğer katkı maddelerinin incelenip tükenmez kalem mürekkeplerinin özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bazıları için tükenmez kalem mürekkebini içeren kâğıdın bir parçasının kesilip bir ekstraksiyon işlemi gerekir. Bu yöntemler tahrip edici yöntemlerdir. Bu yöntemler; İnce Tabaka Kromatografisi (İTK), Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC), Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi (GC-MS), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Kapiller Elektroforez (CE), Elektrosprey Iyonizasyon-Kütle Spektrometresi (ESI-MS), Lazer Desorpsiyon Iyonizasyon-Kütle Spektrometresi (LDI-MS) ve Morötesi-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis)'dir. Mürekkebin doğrudan kâğıttan analiz edildiği tahrip edici olmayan yöntemler ise Lüminesans Spektrometresi, Uçuş Zamanlı - İkincil İyon Kütle Spektrometresi (TOF-SIMS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR), Raman Spektroskopisi, X-Işını Floresan, Lazer Kaynaklı Arıza Spektroskopisi (LIBS), Video Spektral Karşılaştırıcı (VSC) 6000, Kâğıt Sprey Kütle Spektroskopisi (PS-MS), DSA (Doğrudan Örnek Analizi)'dir (Gorziza ve diğerleri, 2019).

1960'lara kadar mürekkepleri ayırt etmek için popüler bir yöntem olan kâğıt kromatografisinin yerini mürekkep örneklerini tamamen ayırt edebilmesi, yeterli mürekkebin ekstraksiyonunu sağlayabilmesi gibi üstünlükleri ile ince tabaka kromatografisi (İTK) almıştır (Zlotnick ve Smith, 1999). Nakamura ve Shimoda (1965), yaptıkları çok küçük bir miktar yazı mürekkebinin İTK çalışmasıyla; % 5 kalsiyum sülfat içeren kendi silika jel plakalarının kullanımını, yazı mürekkebinin ekstraksiyonunu sağlamak için piridinin uygun çözücü olduğunu ve örneklemede

modifiye edilmiş hipodermik şırınga iğnesinin kullanımını sunmuşlardır. 1971'de Sen ve Ghosh, n-bütanol:asetik asit:su (45:10:45)'dan oluşan bir çözücü sistemi kullanarak demir esaslı mürekkep içerisindeki mavi boya ve demir içeriğinin İTK incelemesini yaparak değişiklikleri ölçmüşler; çalışmalarının sonucunda tüm kromatogramlarda aynı R_f değerlerine sahip mavi spotlar bulunmuş ve demir esaslı mürekkeplerin koyu mavi olan ana boyarmaddesinin en az 28 yıl boyunca zamana karşı doğrusal bir azalış gösterdiği tespit edilmiştir (aktaran Ezcurra ve diğerleri, 2010). Brunelle ve Pro'nun (1972) yaptıkları çalışmada, mobil faz olarak etil asetat:mutlak etanol:saf su (75:35:30) veya n-bütanol:etanol:saf su (50:10:15), sabit faz olarak da silika jel plaka kullanıldığı takdirde, bunların mürekkepler için uygun bir ayrıştırıcı oldukları; Kelly ve Cantu'nun (1975) çalışmasında n-bütanol:isopropanol:saf su (2:1:1) veya n-bütanol:etanol:10% oksalik asit (50:10:15) mobil fazları ile, sabit faz olarak silika veya selüloz levha kullanıldığı takdirde mürekkeplerin beklendiği ölçüde ayrıştığı ve Tappolet'in (1983) araştırmasında etil asetat:etanol:saf su (70:35:30) mobil fazının mavi ve siyah tükenmez kalem mürekkeplerini, metanol:n-propanol:1-petanol:saf su (2:10:26:4) mobil fazının ise mavi ve kırmızı mürekkeplerini ayrıştırmada etkili olduğu belirtilmiştir. Brunelle, Breedlove ve Midkiff (1987), etil asetat:etanol:su (70:35:30) çözücü sistemini kullanarak İTK'da tükenmez kalem mürekkep miktarını densitometrik olarak ölçmüşler; bu yöntemde sorgulanan mürekkep ile yaşı bilinen mürekkebin aynı miktarda olmasının getirdiği sınırlandırılmayı Brunelle ve Lee'nin (1989) geliştirdikleri "Boya Oran Tekniği" ile gidermişler ve mürekkep bileşenlerinin, mürekkep yaşlandıkça organik çözücülerde daha az çözünür hale geldiğini varsaymışlardır. Tsutsumi ve Ohga (1998) tarafından, içinde tükenmez kalemlerin de bulunduğu farklı renk ve markadaki 161 adet kalem mürekkebinin İTK analizi ile bir mikro örneklem tekniği ileri sürülerek, üzerinde çalışılan çözücü sistemlerinden biri olan etil asetat:etanol:su (14:7:6) sisteminin yüksek derecede boya ayırma derecesini sağladığı, farklı çözücü sistemlerde ve/veya ters fazda analiz edilse bile ayırt edilmesi olanaksız kalemlerin farklılaştırılamadığı ve bu yüzden tam bir tanımlama için ek analiz yöntemlerinin gerektiği vurgulanmıştır. Roux, Novotny, Evans ve Lennard (1999), farklı marka ve modeldeki 49 adet mavi ve 42 adet siyah tükenmez kalemi Filtrelenmiş Işıkla İnceleme (FLE), Yansıtmalı Görünür Alan Mikrospektrometresi (MSP) ve İTK yöntemleri ile analiz etmişler ve İTK'nın farklı marka ve modeldeki tükenmez kalem mürekkeplerinin ayırımında en aydınlatıcı bilgiyi

verdiğini tespit etmişlerdir. Pagano ve diğerleri (2000) tarafından yapılan çalışmada; bir delgi, iğne veya neşter yardımıyla belgeden mürekkep içeren yazı parçasının çıkarılabileceği, ekstraksiyon işlemi için su bazlı ve bazı yağ bazlı mürekkepler için etanol:su karışımı, tükenmez kalem mürekkepleri ve çoğu yağ bazlı mürekkepler için ise piridinin kullanılabileceği belirtilmiştir. Djozan, Baheri, Karimian ve Shahidi'nin (2008) yaptıkları çalışmada; piridinin yanı sıra metanolün de tükenmez kalem mürekkeplerinin ekstraksiyonunda kullanılan en uygun çözücü olduğu belirtilmiştir. Adam (2008) yaptığı çalışmada, çok değişkenli istatistiksel analizle birleştirilmiş standart bir Lüminesans Spektrometresi yöntemini kullanılarak 19 adet siyah tükenmez kalemin kalibre edilmiş ve el yazısından elde edilmiş olmak üzere iki ayrı numunelerinin ayırımını sağlamak için Temel Bileşen Analizi (PCA) tekniğini sunmuş; çalışma sonucunda kalibre edilmiş numuneler için ayrım gücü (DP) oranının % 87, el yazılarında DP oranının % 64 olduğu ve bu farkın daha düşük spektral kaliteye ve el yazısı yapılırken artan numune homojensizliğine bağlandığı belirtilmiştir. Adam, Sherratt ve Zholobenko (2008) yaptıkları çalışmada, UV-Vis Spektrofotometri yöntemini kullanarak 25 adet siyah tükenmez kalemin direk kâğıt üzerinden alınan mürekkep numunelerinin ve çizilen yazıdan etanol ile ekstraksiyon işlemi sonrası elde edilen mürekkep numunelerinin adli analizinde PCA tekniğini sunmuşlar; çalışma sonucunda UV-Vis Spektrofotometri sonuçlarının, kâğıt üzerindeki mürekkebin etanol ile ekstraksiyonu ve etil asetat:saf etanol:elüent seviyesi su (50:25:25) çözücü sisteminde yürütülmesi ile elde edilen İTK sonuçları ile paralellik gösterdiği, PCA tekniğinin mürekkep örneklerinin ayırımı ve sınıflandırılmasında etkili olduğu belirtilmiştir. Coumbaros, Kirkbride, Klass ve Skinner (2009) yapmış oldukları çalışmada, 13 adet mavi tükenmez kalemin direk kâğıt üzerine çizilen yazılardan alınan mürekkepleri etilasetat:etanol:su (64:25:20) çözücü sisteminde İTK yöntemi ile yürütülmüş ve İTK'da eşleşen örneklerin ayırımı TOF-SIMS yöntemiyle sağlanmıştır. Coumbaros ve diğerlerinin çalışması sonucunda geleneksel mürekkep analizleri ile sonuçsuz kalan ve bazı daha güçlü kanıtların gerektiği ciddi vakalarda TOF-SIMS tekniğinin uygulanabilecek mükemmel bir teknik olduğu vurgulanmıştır. Williams ve diğerleri (2009), 18 adet siyah kalem (altısı tükenmez kalem, altısı jel kalem, altısı roller kalem) mürekkebi içerisindeki boyar maddelerin ESI-MS yöntemiyle ayırımı üzerine çalışma yapmışlar; çalışma sonucunda 3:1'den daha büyük bir sinyal gürültü oranında

ESI-MS spektrumlarında bulunan iyonların her tipteki mürekkepler arasında farklılaşmayı sağladığı, metanolün tükenmez, jel ve roller kalemlerden mürekkep bileşenlerinin çıkarılması için uygun çözücü olduğu kanıtlamıştır. Gallidabino, Weyermann, Marquis ve Leal (2011) yapmış oldukları çalışmada, 33 adet mavi tükenmez kalemin direk kâğıt üzerinden alınan mürekkeplerini LDI-MS yöntemiyle ve metanol ile ekstrakte edilip silika jel plakalara aktarılan ve 1-bütanol:2-propanol:iki kez damıtılmış su:asetik asit (10:5:5:0,5) karışımı çözücü sisteminde yürütülen mürekkeplerini HPTLC yöntemiyle ayırmaya ve tanımlamaya çalışmışlar; çalışma sonucunda pozitif ve negatif mod ile göreceli tepe alanı (RPA) değerleri birlikte değerlendirildiğinde LDI-MS yöntemi ile mürekkep örneklerinin DP oranının % 96 olduğu ve bunun da LDI-MS yöntemini mürekkep bileşenlerinin tanımlanmasında etkili bir yöntem olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Houlgrave, LaPorte ve Stephens (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, Alternatif Işık Kaynağı (ALS) ve Kızılötesi Parlaklık (IRL) ile sağlanan filtrelenmiş ışığın, farklı marka ve renkteki 29 adet tükenmez kalem mürekkebinin İTK ile elde edilen profillerinin çıplak gözle görülemeyen bileşenlerini tanımlamak için ek bir boyut sağladığı belirlenmiştir. Kula ve diğerleri (2014), yapmış oldukları çalışmada, farklı cins, renk ve markalı toplam 85 adet kalem mürekkebinin kimyasal bileşimlerinin değişimini belirlemek için optimize edilmiş koşullar altında LIBS tekniği uygulanmış; çalışma sonucunda LIBS yönteminin mürekkep numuneleri arasındaki kalitatif elementel farklılıkları ortaya çıkarma yeteneğine sahip olduğu, bu yöntemin DP oranının mavi, siyah ve kırmızı mürekkepler için sırasıyla % 83, % 82 ve % 61 olduğu bulunmuştur. Feraru ve Meghea (2014), 6 adet tükenmez kalem (üçü kırmızı, üçü siyah) mürekkebi ile 9 adet referans mürekkebi boyasının ayırımı ve tanımlanması amacıyla yapmış oldukları çalışmada, mürekkep bileşenlerinin X-Işını Floresan Spektroskopi, İTK ve Morötesi Görünür Bölge Yakın İnfrared Spektrofotometresi (UV-Vis-NIR) yöntemlerinden oluşan üçlü kromatik (trichromatic) analiz tekniğini sunmuşlar; bu çalışmada UV-Vis-NIR yönteminde örnekler magnezyum oksit tozu ile karıştırılarak ve metanol ile ekstraksiyon yapılarak olmak üzere iki farklı şekilde analiz edilmiş, İTK'da örnekler metanol ile ekstrakte edilip Kieselgel 60 plakalara aktarılmış ve plakalar etil asetat:etanol:su (7:3,5:3) ve n-bütanol:etanol:su (3:3:1) çözücü sisteminde yürütülmüş; çalışma sonucunda İTK'nın özellikle metanol ekstrakları ile mürekkep farklılaştırmada etkinliği ispatlanan üçlü

kromatik analiz tekniğine, benzer renk tonları ve R_f değerlerine sahip mürekkep bileşenlerinin varlığının onaylanması konusunda destek sağladığı belirtilmiştir. Silva ve diğerlerinin (2014) yapmış oldukları çalışmada, bitişik el yazısı metinlerindeki farklı tip (tükenmez, jel ve roller) ve markalardaki 25 adet mavi kalem mürekkeplerinin tahribatsız tanımlanması için VSC 6000 ile elde edilen Kısmi En Küçük Kareler Ayrım analizi (PLS-DA) sunulmuş; çalışma sonucunda PLS-DA modellerinin 0,03 ile 0,11 arasında değişen ortalama tahmin hataları sunularak incelenen tüm kalem türleri ve markalarının basit, hızlı, tahribatsız, verimli ve doğru sınıflandırılmasına olanak sağladığı ve dolayısıyla bu yöntemin şüpheli belgelerin adli analizine katkı yapabileceği belirtilmiştir. Calcerrada, González-Herráez ve Garcia-Ruiz (2015), 34 adet mavi kalem (yirmisi tükenmez kalem, beşi jel kalem, dokuzu roller kalem) mürekkebi içerisindeki bazik ve asit boyaların Kapiler Bölge Elektroforez (CZE) yöntemiyle ayırımı üzerine çalışma yapmışlar; çalışma sonucunda % 100 ayrım gücü sağlayan CZE yönteminin, farklı mavi kalem türleri ile oluşturulan şüpheli belgelerde mevcut mürekkep analizlerini tamamlayabilecek basit, mikro tahribatlı ve hızlı bir analiz olduğu belirtilmiştir. Ferreira, Abreu e Silva, Augusti ve Piccin'nin (2015) yaptıkları çalışmada, metanol:su (9:1) sprey çözücüsü içeren PS-MS yöntemi kullanılarak 12 adet mavi tükenmez kalem mürekkebinin kimyasal yapı profillerinin farklı bozunma davranışları tespit edilmiş; PS-MS'in mürekkep bileşenlerinin ayırımını sağladığı, boyalarda solmaların meydana geldiğini ispatladığı, sahteciliğe maruz kalmış belge üzerinde üst üste oluşturulmuş mürekkeplerin tanımlanmasında ve arşive kaldırılmış belgelerin incelenmesinde başarılı olduğu belirtilmiştir. Borba, Honorato ve Juan'nın (2015) yapmış oldukları çalışmada, 14 adet mavi tükenmez kalem ile yazılan kâğıt üzerinden direk alınan mürekkeplerin Raman Spektroskopisi yöntemiyle ayırt edilip edilemeyeceğini araştırmak için PCA ve Hiyerarşik Küme Analizi (HCA) tekniklerinin sonuçları ile bir ağaç yapısı oluşturarak bu ağaç yapısını Kısmi En Küçük Kareler-Ayrım Analizine (PLS-DA) dayalı hiyerarşik sınıflandırma modelleri geliştirmek için temel olarak kullanmışlar; çalışma sonucunda oluşturulan PLS-DA modelleri ile mürekkeplerin doğru bir şekilde sınıflandırıldığını, Raman Spektroskopisi ile 14 adet kalemin sadece üçü ayrılabilirken, PLS-DA modelleri ile birlikte % 97 sınıflandırma oranı sağlandığını belirtmişlerdir. Nguyen ve Moini (2016) tarafından 40 adedi tükenmez kalem (yirmisi mavi, yirmisi siyah) ve 40 adedi tükenmez olmayan kalem

(yirmi adedi mavi, yirmi adedi siyah) olmak üzere toplam 80 adet kalem mürekkepleri üzerinde 2016 yılında yapılan çalışmada, TOF-MS ile birleştirilen Doğrudan Numune Analizi (DSA)'den elde edilen veriler, mürekkebin kâğıttan ekstraksiyonu ve devamında GC-MS ve Nano Ultra Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi - Orbitrap Kütle Spektrometresi (Nano UHPLC-MS) yöntemlerinden elde edilenler ile karşılaştırılmış; DSA ve LC–MS ile mürekkebin renklendiricilerinin, GC-MS ile mürekkebin uçucu bileşenlerinin analiz edilebildiği belirtilerek DSA'nın her iki yönteme göre daha fazla bileşeni tanımladığı tespit edilmiştir. Sharma ve Kumar (2018), yapmış oldukları çalışmada, 57 adet mavi tükenmez kalemin direk kâğıt üzerinden alınan mürekkep örneklerini Zayıflatılmış Toplam Yansımalı (ATR) FTIR yöntemiyle ve etanol ile ekstraksiyon edilip silika jel plakalara aktarılan ve su:etanol:etil asetat (10:5:5) çözücü sisteminde yürütülen mürekkep örneklerini HPTLC yöntemiyle ayırmaya ve tanımlamaya çalışmışlar; çalışma sonucunda HPTLC yöntemi ile mürekkep örneklerinin DP oranının % 93,80 ve (ATR) FTIR yöntemi ile DP oranının % 97,93 olduğunu, mürekkep formüllerinin tanımlanmasında (ATR) FTIR yönteminin etkili bir araç olduğunu ispat etmişlerdir. Saini ve Rathore (2018) yapmış oldukları çalışmada, 78 adet tükenmez kalem (kırk adedi kırmızı, otuz sekiz adedi siyah) ile yazılmış ve oda sıcaklığında zarf içerisinde muhafaza edilmiş kâğıtlardan elde edilen mürekkep örneklerini etil asetat:etanol:saf su (70:35:30) (solvent system I) ve n-bütanol:etanol:saf su (50:10:15) (solvent system II) çözücü sistemlerinde HPTLC yöntemiyle ve metanol ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulan mürekkep örneklerini GC-MS yöntemiyle ayırmaya çalışmışlar; çalışma sonucunda HPTLC yöntemi ile mürekkep örneklerinin tamamının, GC-MS yöntemiyle ise kırmızı tükenmez kalemlerin % 32,85'inin, siyah tükenmez kalemlerin % 63,58'inin ayrılabildiğini belirtmişlerdir.

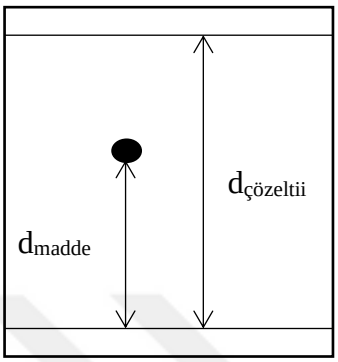
Bir belgeden küçük miktarda mürekkebin çıkarılıp ayrılmasını içeren kromatografik teknikler şüpheli mürekkeplerin standart mürekkepler ile karşılaştırılmasında oldukça kullanışlıdır ve bunların arasında İTK, adli bilimler laboratuvarlarında mürekkep analizi için kullanılan birincil teknik (Feraru ve Meghea, 2014) olup uçucu olmayan organik ve inorganik bileşikleri ayırt etmek için kullanılan bir sıvı kromatografisi çeşididir (Karayel, 2010). İTK, bileşenlerin ayrılması ve tanımlanması için karmaşık işlemler gerektirmeyen hızlı bir tekniktir ve sadece basit işlemlerle belirli bir karışımda bulunan bileşenlerin ayrılmasına ve tanımlanmasına olanak verir. Bu özellikleri nedeniyle, İTK

adli bilimlerin yanı sıra diğer birçok bilimde sıklıkla tercih edilen ve kullanılan bir analiz yöntemidir (Kaur, 2018).

2.2.1. İnce tabaka kromatografisi

İnce tabaka kromatografisi'nin temeli, bir cam, alüminyum veya plastik plakaya uygulanan katı bir sabit faz ile katı faz üzerinde hareket eden bir sıvı mobil faz arasında bir bileşiğin dağılımına dayanır (Kaur, 2018). Bu yöntemde sabit faz (katı faz) cam, alüminyum ya da plastik tabakaya ince bir katman şeklinde kaplanmış silika jel, alüminyum oksit veya selülozdur (Karslı, 2005). Mobil faz (hareketli sıvı faz) ise analiz edilecek karışımdaki bileşenlerin özelliklerine göre seçilen çözücü sistemidir. İTK plakasının alt kenarının hemen üzerine az miktarda bir bileşik veya karışım uygulanır (Kaur, 2018). Bu işlem bir mikro şırınga veya mikro pipet yardımıyla yapılabilir. Eğer karışım çok seyreltilmişse, plakaya aktarmalar, her bir uygulama arasında buharlaşma sağlanarak, aynı yere bir kaç küçük uygulama şeklinde yapılır. Çözücü sistemi, ağzı kapanabilen bir kaba (tank, şelale vs.) dökülür. Plakanın alt kenarı çözücü sistemini içeren kaba yerleştirilir. Kaptaki çözücü sistemi yüksekliği, plaka kaba konulduğunda mürekkep örneklerinin noktalandığı seviyeyi geçmeyecek şekilde olur. Çözücü sisteminde yürütme işlemi esnasında kap kapalı tutularak iç basınç dengesi sağlanmış olur (Ault ve College, 1998). Çözücü sistemi, kapiler etkiyle plaka üzerindeki parçacıklardan geçerek yayılmaya başlar. Bileşiğin levhada yukarı doğru hareket etmesi veya geride kalması, o ayrılan bileşiğin fiziksel özelliklerine ve dolayısıyla moleküler yapısına bağlıdır. Çoğu kromatografi yöntemi polariteye dayanır. Sabit faz, karışımdaki benzer polariteye sahip bileşenleri moleküllerarası etkileşimlerle üzerinde tutarak hareketli fazdan daha yavaş hareket etmelerine neden olur. Hareketli fazdaki bileşiklerin çözünürlüklerindeki farklılıklar ve sabit faza olan çekim kuvveti nedeniyle, bazı bileşenler diğerlerinden daha hızlı hareket eder. Bu da bileşiklerin ayrılmasına neden olur. Çözücü yükseldikçe numunelerdeki bileşikler plaka üzerinde değişen yüksekliklere hareket eder (Kaur, 2018). Mobil faz plaka üzerinde belirli bir yüksekliğe ulaştığında plaka, çözücü sistemi içeren kaptan çıkarılarak kurutulur. Mürekkep örneklerinin bileşenleri (spotlar) renkli ise doğrudan gözlemlenebilir eğer renkli değillerse ultraviyole ışık kullanarak, plakayı iyot buharı ile doymuş olan kapalı bir kapta birkaç dakika bırakarak veya plakaya numunenin bileşenlerinden bir veya daha

fazlasıyla tepki verecek bir reaktif püskürtülerek görselleştirilebilirler (Ault ve College, 1998). Ayrılan her bileşen için uygulanan koşullar belirtilerek karakteristik değerler verilebilir. Bu değerlere sürüklenme derecesi veya alıkonma faktörü (alıkonma süresi) denir ve R_f ile gösterilir. R_f değeri aşağıda belirtilen formülle hesaplanır (Şekil 2.3).



$$R_f = \frac{\text{Spotun başlangıç noktasına uzaklığı } (d_{madde})}{\text{Çözücü sisteminin başlangıç noktasına uzaklığı } (d_{çözelti})}$$

Şekil 2.3. R_f değerinin hesaplanması

Analizlerde amaçlanan, büyük R_f değerleri, iyi ayrılmış renk bileşenleri ve başlangıç noktası üzerinde hiçbir renkli materyalin kalmamasıdır (Karslı, 2005). R_f değerleri güçlü bir şekilde adsorbent ve çözücüye bağlı olduğundan deneysel R_f değerleri ile literatür değerleri genellikle çok iyi uyuşmaz ve bu nedenledir ki bilinmeyen bir maddenin bilinen yapıdaki bir maddeyle aynı olup olmadığını belirlemek için iki madde tercihen aynı konsantrasyonda ve aynı kromatogramda yan yana çalıştırılmalıdır (Ault ve College, 1998).

Bu tekniğin avantajları; oldukça küçük miktarlarda numune ile inceleme yapılabilmesi, yöntemin basitliği ve düşük maliyetidir. İnce tabaka kromatografisinin dezavantajı ise; kâğıt üzerinde çözülmesi gereken mürekkebin her zaman çözülememesi ve sınırlı bilgi edinilmesidir. Ayrıca, bu teknikle incelenen materyallerin boyaları aynı, diğer bileşenlerinin içeriği farklı ise bu durumda farklı sonuçlar elde edilebilmektedir (Karslı, 2005).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

- On iki mavi, on siyah ve sekiz kırmızı tükenmez kalem (Çizelge 3.1)
- Copier Bond 80 g/m^2 1. Hamur A4 kâğıt,
- Eppendorf tüpler,
- Mikropipet,
- Pipet uçları,
- İTK Silica Gel 60 F_{254} (20 x 20 cm) plakalar,
- Sıvı kimyasallar (metanol, bütanol, etanol),
- UV ışık kaynağı (λ= 254 nm),
- Samsung fotoğraf makinesi.

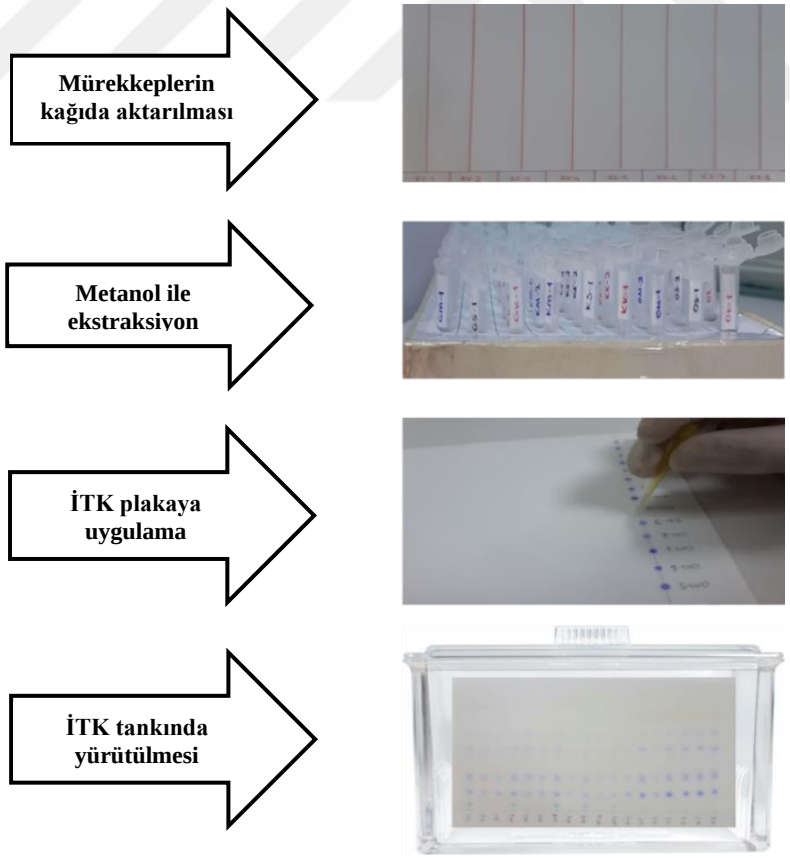
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan tükenmez kalemler

Tükenmez Kalemler					
Mavi		**Siyah**		**Kırmızı**	
Kodu	**Markası**	**Kodu**	**Markası**	**Kodu**	**Markası**
M-1	Pensan Büro 1.0 mm	**S-1**	Pensan Triball-1217	**K-1**	NOKI Wonder Ball
M-2	NOKI Wonder Ball	**S-2**	Pensan My-Tech 0.7 mm	**K-2**	Arrow
M-3	BIC Bound Stic M	**S-3**	BIC Cristal 1.6 mm.	**K-3**	BIC Round Stic M
M-4	Pensan Ofispen 1010	**S-4**	Arrow	**K-4**	NOKI Ezee-Click
M-5	Arrow	**S-5**	Pensan Büro 1.0 mm	**K-5**	1425-Faber Castler
M-6	Pensan Triball-519	**S-6**	NOKI Comfort Ball Pen 1 mm.	**K-6**	Pensan Büro 1.0 mm.
M-7	Mikro BP-902M	**S-7**	BIC Cristal Fine	**K-7**	Pensan My TECH 0.7 mm.
M-8	Umix Ball Pen	**S-8**	Pensan Ofispen 1010	**K-8**	Pensan Ofispen 1010
M-9	Globox Vista	**S-9**	BIC Cristal Soft		
M-10	Cassa Slide 0.7	**S-10**	BIC		
M-11	1425 Faber Castell				
M-12	BIC				

3.2. Yöntem

Her tükenmez kalem ile A4 ebadındaki kâğıtlara dikine ve ince hatlar şeklinde, üzerinden iki kez geçilmek suretiyle çizgiler çizilerek farklı ortamlarda bekletmek için üçer adet hazırlanmıştır.

Kâğıda çizilen tükenmez kalem mürekkep örneklerinin İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile incelenmesi için, kâğıdın tükenmez kalem ile çizilen kısmından 4 cm uzunluğunda bir parça kesilerek üzerine 0,5 mL metanol ilave edilmiştir. Metanol içinde oda sıcaklığında 24 saat bekletilen örnekler, mikropipet yardımı ile her bir örnek 0,01 mL miktarında olacak şekilde silika jel plakalara uygulanmış ve plakalar, bütanol:etanol:su (9:1:1) çözücü sisteminde yürütülmüştür. Yürütme işlemi tamamlandıktan sonra kurutulan silika jel plakalar çıplak göz ve UV ışıkta incelenip fotoğrafları çekilerek her tükenmez kalem mürekkebinin spotları işaretlenmiştir. Ayrılan her spotun R_f değerleri hesaplanarak kaydedilmiştir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Deney akış şeması

Aynı işlem, oda koşulları, karanlık ortam ve güneşli ortam olmak üzere üç farklı ortamda bekletilen belgelere, Ekim 2020–Nisan 2021 tarihleri arasında (altı aylık bir süreç içerisinde) aylık periyotlarla uygulanmıştır.

Güneşli ortam belgeleri laboratuvarda güney cephesinden doğrudan güneş ışınlarına maruz kalacak şekilde pencere kenarında, oda şartları ortamındaki belgeler laboratuvarda güneş görmeyen masa üzerinde, karanlık ortamdaki belgeler ise laboratuvarda dolap içerisinde açık bir şekilde muhafaza altına alınmıştır. Araştırma süresince kullanılan tükenmez kalem mürekkepleri kapalı sistem temel alınarak muhafaza edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın ilk aşamasında, piyasadan temin edilen on iki adet mavi, on adet siyah ve sekiz adet kırmızı olmak üzere toplam otuz adet tükenmez kalem ile A4 boyutundaki kâğıtlara 1 cm aralıklarla ince hatlar şeklinde, üzerinden iki kez geçilmek suretiyle dikey çizgiler çizilmiştir. Aynı belge örneğinden farklı ortamlarda bekletilmek üzere üçer tane hazırlanmıştır. Tükenmez kalemlerin ince tabaka kromatografisindeki profillerinin çıkarılması için tükenmez kalem mürekkeplerinin kâğıda aktarılmasından hemen sonra ince tabaka kromotagramları alınarak incelenmiştir. Kâğıdın tükenmez kalem ile çizilen kısmından kesilen parçadan metanol ile mürekkep ekstrakte edilerek silika jel plakalara uygulanmıştır. Plakalar 9:1:1, 3:1:1 ve 1:1:1 olmak üzere üç farklı orandaki bütanol:etanol:su çözücü sistemlerinde yürütülüp UV ışık altında kromatogramlar incelendiğinde en iyi ayırma sağlayan sistemin 9:1:1 oranındaki bütanol:etanol:su karışımı olduğu görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalara bu çözücü sistemiyle devam edilmiştir.

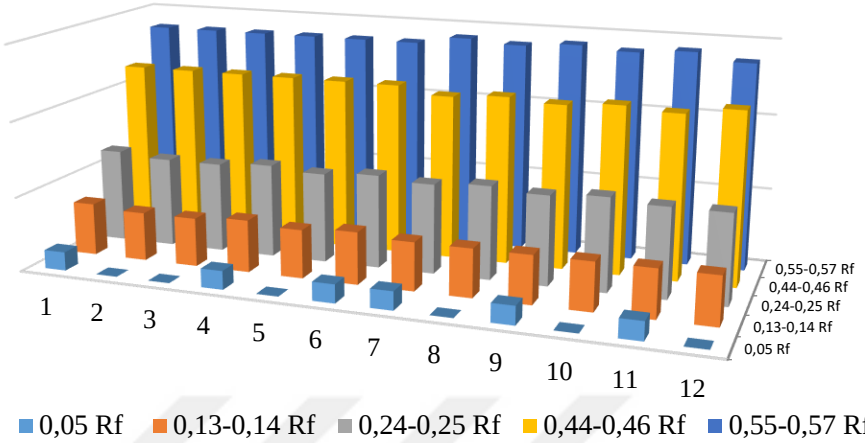
Tükenmez kalemlerin, bütanol:etanol:su (9:9:1) sistemindeki ince tabaka kromatogramları (Beyaz ışık ve UV ışık kaynağındaki fotoğrafları Ekler'de gösterilmektedir)'ndan ayrılan her bir bileşenin R_f değerleri hesaplananarak Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Tükenmez kalem örneklerinin R_f Değerleri

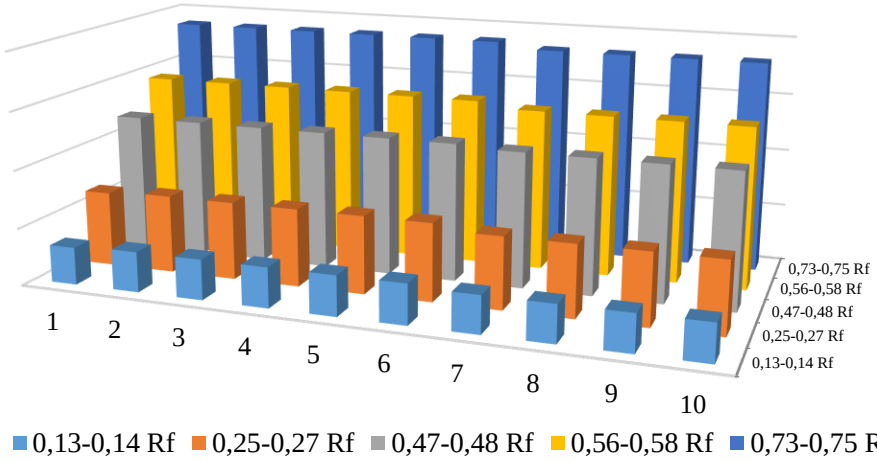
Spotlar	R_f Değerleri											
	M-1	**M-2**	**M-3**	**M-4**	**M-5**	**M-6**	**M-7**	**M-8**	**M-9**	**M-10**	**M-11**	**M-12**
1	0,05 (Yeşil)	-	-	0,05 (Yeşil)	-	0,05 (Yeşil)	0,05 (Yeşil)	-	0,05 (Yeşil)	-	0,05 (Yeşil)	-
2	0,14 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,14 (Mor)	0,13 (Mor)	0,14 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)
3	0,25 (Mor)	0,24 (Mor)	0,24 (Mor)	0,25 (Mor)	0,24 (Mor)	0,25 (Mor)	0,24 (Mor)	0,25 (Mor)	0,24 (Mor)	0,25 (Mor)	0,24 (Mor)	0,24 (Mor)
4	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)	0,44 (Mor Sürüklenen)	0,45 (Mor Sürüklenen)	0,44 (Mor Sürüklenen)	0,45 (Mor Sürüklenen)	0,44 (Mor Sürüklenen)	0,46 (Mor Sürüklenen)
5	0,55 (Mor)	0,55 (Belirsiz)	0,55 (Belirsiz)	0,55 (Mor)	0,55 (Belirsiz)	0,55 (Mor)	0,57 (Mor)	0,56 (Belirsiz)	0,57 (Mor)	0,56 (Belirsiz)	0,57 (Mor)	0,55 (Belirsiz)
	S-1	**S-2**	**S-3**	**S-4**	**S-5**	**S-6**	**S-7**	**S-8**	**S-9**	**S-10**		
1	0,13 (Mor)	0,14 (Mor)	0,14 (Mor)	0,14 (Mor)	0,14 (Mor)	0,14 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)	0,13 (Mor)		
2	0,26 (Mor Sürüklenen)	0,27 (Mor Sürüklenen)	0,27 (Mor Sürüklenen)	0,27 (Mor Sürüklenen)	0,27 (Mor Sürüklenen)	0,27 (Mor Sürüklenen)	0,25 (Mor Sürüklenen)	0,25 (Mor Sürüklenen)	0,25 (Mor Sürüklenen)	0,25 (Mor Sürüklenen)		
3	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,48 (Mor Sürüklenen)	0,47 (Mor Sürüklenen)	0,47 (Mor Sürüklenen)	0,47 (Mor Sürüklenen)	0,47 (Mor Sürüklenen)		
4	0,58 (Mor)	0,58 (Mor)	0,58 (Mor)	0,58 (Mor)	0,58 (Mor)	0,58 (Mor)	0,56 (Mor)	0,56 (Mor)	0,56 (Mor)	0,56 (Mor)		
5	0,75 (Sarı)	0,75 (Sarı)	0,75 (Sarı)	0,75 (Sarı)	0,75 (Sarı)	0,75 (Sarı)	0,73 (Sarı)	0,73 (Sarı)	0,73 (Sarı)	0,73 (Sarı)		
	K-1	**K-2**	**K-3**	**K-4**	**K-5**	**K-6**	**K-7**	**K-8**				
1	0,19 (Pembe)	0,50 (Turuncu)	0,50 (Turuncu)	0,50 (Turuncu)	0,19 (Pembe)	0,19 (Pembe)	0,50 (Turuncu)	0,19 (Pembe)				

Mavi, siyah ve kırmızı tükenmez kalemlerin bu çözücü sistemindeki İTK profilleri bir grafik üzerinde gösterilerek benzerlikleri ve farklılıkları ortaya konmuştur (Şekil 4.1).

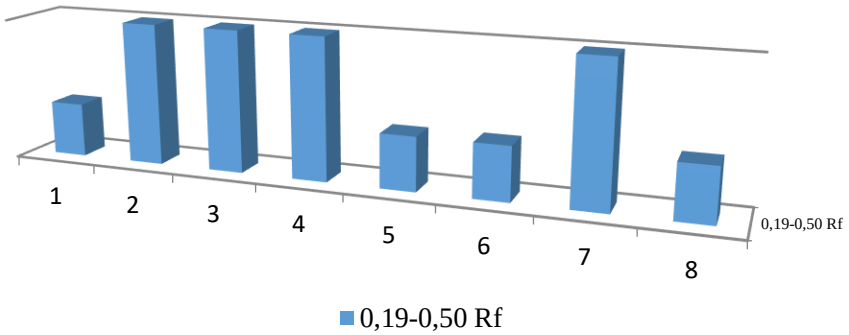
Mavi Tükenmez Kalemler



Siyah Tükenmez Kalemler



Kırmızı Tükenmez Kalemler



Şekil 4.1. Tükenmez kalem örneklerinin İTK profil grafikleri

Şekil 4.1'deki grafikte de anlaşılacağı üzerine, çalışılan çözücü sisteminde İTK profillerinin benzerliği açısından mavi tükenmez kalemlerinin kendi içerisinde M-1, M-4, M-6, M-7, M-9 ve M-11 kalemleri bir grup; M-2, M-3, M-5, M-8, M-10 ve M-12 kalemleri de diğer bir grup olmak üzere iki gruba ayrıldığı görülmektedir. Siyah tükenmez kalemlerin İTK profillerinde herhangi bir farklılık görülmemektedir. Kırmızı tükenmez kalemlerin her birinde ise sadece bir spot görülmüş ve S-1, S-5, S-6 ve S-8 kalemlerinde görülen spotun R_f değeri 0,19 iken; S-2, S-3, S-4 ve S-7 kalemlerinde 0,50 olarak belirlenmiştir. Buna göre, kırmızı tükenmez kalemler de İTK profilleri açısından iki grup oluşturmaktadır. Tükenmez kalemlerin kâğıda ilk aktarıldığı andaki İTK profilleri belirlendikten sonra farklı koşullarda zamanla değişimlerini görmek amacıyla hazırlanan belge örnekleri oda koşulları, karanlık ortam ve güneşli ortam olmak üzere üç farklı koşulda, altı ay süreyle bekletilerek aylık periyotlarla aynı işlem tekrarlanıp İTK profilleri incelenmiştir.

Benzer İTK profiline sahip 1. grup mavi tükenmez kalemlerin farklı ortamlardaki zamanla değişimine bakılacak olursa; farklı ortamlarda altı ay boyunca M-1, M-4, M-7 ve M-11 kalemleri benzer davranış göstermiştir. Oda koşulları ve karanlık ortamda bekletilen belgelerde R_f değeri 0,55 olan spotun 6. ayda, güneşli ortamda ise 5. ayda kaybolduğu görülmektedir. Diğer spotlarda oda ve karanlık koşullarda herhangi bir değişim olmazken güneşli ortamda R_f değeri 0,05 ve 0,25 olan spotlar 2. aydan itibaren, 0,14 olan spot ise 4. aydan itibaren soluklaşmaktadır. M-6 kalemi oda koşulları ve karanlık ortamlarda benzer davranışlar göstermektedir. R_f değeri 0,05 olan spot 4. aydan itibaren soluklaşmaya başlayarak 6. ayda tamamen kaybolmaktadır. Aynı spot güneşli ortamda çok daha çabuk 2. aydan itibaren soluklaşırken 4. ayda tamamen yok olmuştur. Farklı ortamlarda R_f değeri 0,14 ve 0,46 olan spotlarda herhangi bir değişiklik olmazken, R_f değeri 0,55 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda 6. ayda, güneşli ortamda ise 5. ayda kaybolmuştur. 1. Grup mavi tükenmez kalemler içerisinde M-9 kalemi oldukça farklı bir davranış göstererek tüm spotları hemen hemen 3. aydan itibaren her üç koşulda da soluklaşmaya başlamış; oda koşulları ve karanlık ortamlarda R_f değeri 0,57 olan spot, güneşli ortamda ise bütün spotlar 5. ayda tamamen kaybolmuştur. (Çizelge 4.2)

Çizelge 4.2. Farklı koşullarda bekletilen mavi tükenmez kalem örneklerinin (1. Grup) zamana bağlı değişimi

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
M-1	0,05	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,46	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,55	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	—	—
M-4	0,05	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,46	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,55	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	—	—
M-6	0,05	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	—	—	—
	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,46	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,55	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	—	—
M-7	0,05	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,24	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,44	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,57	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	—	—
M-9	0,05	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	—	—
	0,13	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	—	—
	0,24	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	—	—
	0,44	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	—	—
	0,57	✓	✓	✓	✓	—	—	✓	✓	✓	✓	—	—	✓	✓	✓	✓	—	—
M-11	0,05	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,24	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,44	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,57	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	—	—

2. grup mavi tükenmez kalemlerin farklı ortamlardaki zamanla İTK profillerinin değişimine bakarsak, M-2 ve M-5; M-3 ve M-12; M-8 ve M-10 kalemleri benzer davranış göstermiştir. M-2 ve M-5'te oda koşulları ve karanlık ortamlarda R_f değeri 0,13 olan spot 5. aydan itibaren soluklaşırken, R_f değeri 0,55 olan spot 2. aydan itibaren kaybolmuştur. Güneşli ortamda ise R_f değeri 0,13 olan spot 3. ayda, R_f değeri 0,24 ve 0,46 olan spotlar ise 5. ayda soluklaşarak 6. ayda bu üç spot tamamen kaybolmuştur. R_f değeri 0,55 olan spot ise 1. ayda tamamen kaybolmuştur. M-3 ve M-12 kalemlerinde R_f değeri 0,13 ve 0,24 olan spotlar üç ortamda da 5. ayda soluklaşmıştır. R_f değeri 0,46 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda 3. ayda, güneşli ortamda ise 1. ayda tamamen kaybolmuştur. R_f değeri 0,55 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda 2. ayda, güneşli ortamda ise 1. ayda kaybolmuştur. M-8 ve M-10 kalemleri de benzer davranış göstererek oda koşulları ve karanlık ortamlarda R_f değeri 0,13 ve 0,25 olan spotlar 4. ayda soluklaşırken, güneşli ortamda 4. ayda tamamen kaybolmaktadır. R_f değeri 0,45 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda 3. ayda soluklaşırken, güneşli ortamda 1. ayda tamamen kaybolmuştur. R_f değeri 0,56 olan spot da oda koşulları ve karanlık ortamlarda 2. ayda, güneşli ortamda ise 1. ayda kaybolmuştur. (Çizelge 4.3)

Çizelge 4.3. Farklı koşullarda bekletilen mavi tükenmez kalem örneklerinin (2. Grup) zamana bağlı değişimi

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
M-2	0,13	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—
	0,24	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	—
	0,46	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	—
	0,55	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-3	0,13	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk
	0,24	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk
	0,46	✓	✓	—	—	—	—	✓	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,55	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-5	0,13	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—
	0,24	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	—
	0,46	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	—
	0,55	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-8	0,13	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	—	—	—
	0,25	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	—	—	—
	0,45	✓	✓	—	—	—	—	✓	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,56	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-10	0,13	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	—	—	—
	0,25	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	—	—	—
	0,45	✓	✓	—	—	—	—	✓	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,56	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
M-12	0,13	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk
	0,24	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk
	0,46	✓	✓	—	—	—	—	✓	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,55	✓	—	—	—	—	—	✓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Kâğıda ilk aktarıldığında İTK profilleri tamamen aynı olan 12 adet siyah tükenmez kalemin farklı ortamlarda bekletildiğinde İTK profillerinde zamanla bazı farklılıklar görülmüştür. S-1, S-3, S-4, S-5 ve S-6 kalemlerinin farklı ortamlarda zamanla İTK profilleri birbiri ile aynı olup R_f değeri 0,14 olan spot aynı kalırken; R_f değeri 0,27 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda değişmeden kalmakta, güneşli ortamda ise 4. aydan itibaren soluklaşmaktadır. R_f değeri 0,48 olan spot her üç koşulda da 2. aydan itibaren soluklaşmaktadır. R_f değeri 0,58 olan spot ise her üç ortamda da benzer davranarak 6. ayda tamamen kaybolmaktadır. S-8 kalemi de bu grupla yaklaşık benzer davranmıştır. Tek fark, R_f değeri 0,14 olan ve diğer kalemlerde değişmeden kalan spot, bu kalemde güneşli ortamda 4. aydan itibaren, 0,25 spotu ise 3. aydan itibaren soluklaşmıştır. S-7, S-9 ve S-10 kalemlerinin de zamanla değişimleri birbirine benzemektedir. R_f değeri 0,73 olan spot her üç ortamda da zamanla değişmeden kalmaktadır. R_f değeri 0,13 olan spot oda koşulları ve karanlık ortamlarda değişmezken güneşli ortamda 3. aydan itibaren soluklaşmaktadır. R_f değeri 0,25 olan spot üç koşulda da 2. aydan itibaren soluklaşmıştır. R_f değeri 0,47 olan spot da aynı şekilde üç koşulda da 2. aydan itibaren soluklaşmış 6. ayda ise tamamen kaybolmuştur. R_f değeri 0,56 olan spot da üç koşulda da zamanla benzer davranarak 4. ayda soluklaşmaya başlamış ve 6. ayda tamamen kaybolmuştur. S-2 kaleminde farklı olarak, diğer kalemlerde değişmeden kalan R_f değeri 0,75 olan spot, oda koşulları ve karanlık ortamlarda 5. ayda soluklaşmış ve 6. ayda tamamen kaybolmuştur. Güneşli ortamda ise, 3. ayda soluklaşmış ve 4. ayda kaybolmuştur. R_f değeri 0,14 ve 0,27 olan spotlar yaklaşık benzer davranarak oda koşulları ve karanlık ortamlarda 3. ayda soluklaşmış, güneşli ortamda ise yine 3. ayda soluklaşarak 6. ayda kaybolmuştur. R_f değeri 0,48 ve 0,58 olan spotlar ise üç farklı ortamda da 3. ayda soluklaşarak oda koşulları ve karanlık ortamlarda 6. ayda, güneşli ortamda ise 4. ayda kaybolmuşlardır. (Çizelge 4.4)

Çizelge 4.4. Farklı koşullarda bekletilen siyah tükenmez kalem örneklerinin zamana bağlı değişimi

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
S-1	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,26	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,48	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,58	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-2	0,14	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—
	0,27	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—
	0,48	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—	✓	✓	soluk	—	—	—
	0,58	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—	✓	✓	soluk	soluk	soluk	—	✓	✓	soluk	—	—	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	soluk	—	✓	✓	✓	✓	soluk	—	✓	✓	soluk	—	—	—
S-3	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,27	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,48	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,58	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-4	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,27	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,48	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,58	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-5	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,27	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,48	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,58	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Çizelge 4.4. Farklı koşullarda bekletilen siyah tükenmez kalem örneklerinin zamana bağlı değişimi (devam)

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
S-6	0,14	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	0,27	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,48	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,58	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,75	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-7	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,47	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—
	0,56	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—
	0,73	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-8	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,47	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,56	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—	✓	✓	✓	✓	✓	—
	0,73	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-9	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,47	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—
	0,56	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—
	0,73	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S-10	0,13	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,25	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
	0,47	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	—
	0,56	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—	✓	✓	✓	soluk	soluk	—
	0,73	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

İTK profilleri benzeyen kırmızı kalemlerin 1. grubunda, farklı koşullarda bekletilen kalemlerin zaman içindeki değişimi, K-5 ve K-6 kalemlerinde benzerlik göstermektedir ve Rf değeri 0,19 olan spot her üç ortamda da 2. aydan itibaren soluklaşmıştır. K-1 ve K-8 kalemlerinde İTK da görülen tek spot, oda koşulları ve karanlık ortamlarda zaman içinde değişmeden kalırken, güneşli ortamda K-1 kaleminde 2. aydan itibaren K-8 kaleminde ise 6. aydan itibaren soluklaşmaktadır. (Çizelge 4.5)

Rf değeri 0,50 olan tek bir spotun bulunduğu 2. grup kırmızı kalemler içinde ise, K-2 ve K-4 benzer davranış gösterirken; K-3 ve K-7 kalemleri tamamen farklı bir davranış göstermiştir. K-2 ve K-4 kalemlerinin spotu her üç ortamda da zamanla aynı şekilde kalmıştır. Sadece güneşli ortamda 6. ayda soluklaşmıştır. K-3 kalemindeki spot, oda koşulları ve karanlık ortamlarda bekletildiğinde aynı şekilde kalmıştır. Güneşli ortamda ise 4. aydan itibaren soluklaşmıştır. K-7 kaleminin spotu ise diğerlerinden farklı olarak hem oda koşulları hem de karanlık ortamda bekletildiğinde 4. aydan itibaren, güneşli ortamda ise 2. aydan itibaren soluklaşmıştır. (Çizelge 4.6)

Genel olarak bakıldığında oda koşulları ve karanlık ortamda bekletilen belgelerde tükenmez kalemlerin İTK profillerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Ancak güneşli ortamda bekletilen belgelerde mürekkeplerdeki boyar maddelerin fotokimyasal olarak bozunması sonucunda zamanla birçok spotun soluklaştığı veya tamamen kaybolduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, her tükenmez kalem grubunda başlangıçta ve belirli sürelerde farklı ortamlarda bekletme sonucunda, birbirinin aynı olan İTK profilleri oluştuğu gibi çok farklı İTK profiline sahip mürekkepler de gözlenmiştir. Mavi tükenmez kalemler içerisinde benzer İTK profiline sahip altı grup oluşurken, siyah tükenmez kalem içerisinde iki grup oluşmuş iki farklı kalem ise diğerlerinden ayrılarak tamamen kendilerine özgü davranmışlardır. Kırmızı tükenmez kalemler içerisinde ise zamanla İTK profilindeki değişim sonucunda dört adet kalem tamamen diğerlerinden farklandırılabilirken diğer kalemler kendi aralarında yine iki grup oluşturmuştur. Bu gözlemlerden yararlanılarak, İTK profillerine göre hızlı ve pratik bir yolla daha ileri analizlerden önce ön bir sınıflandırma yapılabileceği görülmüştür.

Çizelge 4.5. Farklı koşullarda bekletilen kırmızı tükenmez kalem örneklerinin (1. Grup) zamana bağlı değişimi

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
K-1	0,19	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
K-5	0,19	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
K-6	0,19	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk
K-8	0,19	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk

Çizelge 4.6. Farklı koşullarda bekletilen kırmızı tükenmez kalem örneklerinin (2. Grup) zamana bağlı değişimi

Kalemler	Spotlar	Oda koşulları						Karanlık ortam						Güneşli ortam					
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay
K-2	0,50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk
K-3	0,50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk
K-4	0,50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	soluk
K-7	0,50	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	✓	✓	soluk	soluk	soluk	✓	soluk	soluk	soluk	soluk	soluk

5. SONUÇ

Toplam altı aylık araştırma süresi sonunda yapılan incelemeler neticesinde elde edilen tespitler bulgular ve tartışma bölümünde açıklanmıştır. Bu tespitlerin değerlendirilmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Genel olarak bakıldığında oda koşulları ve karanlık ortamda bekletilen belgelerde tükenmez kalemlerin İTK profillerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Ancak güneşli ortamda bekletilen belgelerde mürekkeplerdeki boyar maddelerin fotokimyasal olarak bozunması sonucunda zamanla birçok spotun soluklaştığı veya tamamen kaybolduğu görülmektedir.

- İTK profillerindeki benzerliklerine göre kâğıda ilk aktarıldıkları anda iki gruba ayrılan 12 adet mavi tükenmez kalemler fiziksel faktörlerin etkisi altında zaman içerisinde altı gruba (M-1, M-4, M-7, M-11 / M-6 / M-9 / M-2, M-5 / M-3, M-12 / M-8, M-12) ayrılmıştır.

- Kâğıda ilk aktarıldıkları anda aynı İTK profillerine sahip olan 10 adet siyah tükenmez kalem zamanla kendi içerisinde benzer İTK profiline sahip iki gruba (S-1, S-3, S-4, S-5, S-6 / S-7, S-9, S-10) ayrılırken iki farklı kalem (S-8 / S-2) diğerlerinden ayrılarak tamamen kendilerine özgü davranmışlardır.

- 8 adet kırmızı tükenmez kâğıda ilk aktarıldıkları anda iki gruba ayrılmıştı fakat zamanla kendi içerisinde İTK profilindeki değişiminden 4 adet kalem (K-1 / K-8 / K-3 / K-7) tamamen diğerlerinden farklandırılabilirken diğer kalemler kendi aralarında iki grup (K-5, K-6 / K-2, K-4) oluşturmaktadır.

- Yukarıdaki gözlemlerden yararlanarak, İTK profillerine göre hızlı ve pratik bir yolla daha ileri analizlerden önce ön bir sınıflandırma yapılabileceği görülmüştür.

Tüm bu anlatılanlar ışığında, mürekkep incelemelerinde ince tabaka kromatografisinin yanı sıra daha gelişmiş yöntemler olan spektral (maddeyi oluşturan elementleri nitel veya nicel olarak inceleme ve karşılaştırma yöntemi) ve spektrometrik (maddeyi oluşturan elementleri tanımlayan ölçme yöntemi) inceleme

yöntemlerinin birbirlerinin tamamlayıcısı olarak kullanılması halinde mürekkeplerin ayrımları ve zamanın etkisi açısından en doğru sonuca ulaşılabileceği öngörülmektedir.

Ülkemizde mürekkep etiketleme yönteminin ve mürekkep arşivlerinin bulunmaması mürekkep analizleri konusunda en büyük engeldir. Buna bağlı olarak belgenin inceleme aşamasına gelinceye kadarki durumu hakkında elde edildiği varsayılan bilgilerin de objektifliği tartışma konusu olmaktadır. Dünya mürekkep sektörünün gelişimine paralel olarak suda dağılmayan, güneşten solmayan, belgeler üzerinde uzun süreler değişime uğramadan kalabilen mürekkeplerin üretimi ve kullanımının yaygınlaştığı bugünlerde mürekkep arşivi yapılarak mürekkep standartlarının oluşturulması gerektiği değerlendirilmektedir.

Sonuç olarak mürekkep yapı ve yaş tayininde İTK yönteminin tek başına kullanılamayacağı, fakat ulusal boyutta mürekkep arşivinin oluşturulması, mürekkep etiketleme yönteminin kullanılması, adli mercilerle yapılacak koordineler sonucunda belgeye zarar vermeyen daha gelişmiş fiziksel yöntemler ile belgeye zarar veren kimyasal yöntemlerin bir arada kullanılması neticesinde mürekkep yapı ve yaş tayini konusunda daha verimli çalışmaların yapılabileceği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

Adam, C. D. (2008). In situ luminescence spectroscopy with multivariate analysis for the discrimination of black ballpoint pen ink-lines on paper. *Forensic Science International*, *182*(1-3), 27–34. doi:10.1016/j.forsciint.2008.09.008

Adam, C. D., Sherratt, S. L. ve Zholobenko, V. L. (2008). Classification and individualisation of black ballpoint pen inks using principal component analysis of UV–vis absorption spectra. *Forensic Science International*, *174*, 16-25. doi: 10.1016/j.forsciint.2007.02.029

Andrasko, J. (2001a). Changes in composition of ballpoint pen inks on aging in darkness. *Journal of Forensic Science, 47*(2), 324–327. doi: 10.1520/JFS15251J

Andrasko, J. (2001b). HPLC analysis of ballpoint pen inks stored at different light conditions. *Journal of Forensic Science, 46*(1), 21–30. doi: 10.1520/JFS14907J

Ault, A. ve College, C. (1998). The teory of thin-layer chromatography. A. B. McGuire (Yay. haz.). *Techniques and experiments for organic chemistry* içinde (s. 116-119). California: University science books.

Borba, S. L., Honorato, R. S. ve Juan, A. (2015). Use of Raman spectroscopy and chemometrics to distinguish blue ballpoint pen inks. *Forensic Science International*, *266*, 139–147. doi: 10.1016/j.forsciint.2015.01.027

Brunelle, R. L., Breedlove, C. ve Midkiff, C. (1987). Determining the relative age of ballpoint inks using a single-solvent extraction technique. *Journal of Forensic Sciences, 32*(6), 1511-1521. doi: 10.1520/jfs11211j

Brunelle, R. L. ve Lee, H. (1989). Determining the relative age of ballpoint ink using to singlesolvent extraction mass-independent approach. *Journal of Forensic Sciences, 34*(5), 1166-1182. doi: 10.1520/JFS12751J

Brunelle, R. L. ve Pro, M. J. (1972). Systematic Approach to Ink Identification. *Journal of the Association of Official Analytical chemists, 55*(4), 823-826. doi: 10.1093/jaoac/55.4.823

Calcerrada, M., González-Herráez, M. ve Garcia-Ruiz, C. (2015). A microdestructive capillary electrophoresis method for the analysis of blue-pen-ink strokes on office paper. *Journal of Chromatography A, 1400*, 140–148. doi: 10.1016/j.chroma.2015.04.036

Cengiz, S. (2013). Adli belge incelemelerinde imza ve yazının mürekkep yaşı tayini, *Adli Bilimler Dergisi*, *12*(1), 7-18.

Cengiz, S., İşlek, S. ve İşat, E. (2017). *Belgede sahtecilik tespitinde mürekkep yapı ve yaş tayini*. Ankara: Seçkin Yayıncılık.

Coumbaros, J., Kirkbride, K. P., Klass, G. ve Skinner, W. (2009). Application of time of flight secondary ion mass spectrometry to the in situ analysis of ballpoint pen inks on paper. *Forensic Science International*, *193*(1-3), 42–46. doi: 10.1016/j.forsciint.2009.08.020

Djozan, D., Baheri, T., Shahidi, M. ve Karimian, G. (2008). Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on TLC and image analysis. *Forensic Science International*, *179*(2-3), 199–205. doi: 10.1016/j.forsciint.2008.05.013

Ezcurra, M., Gongora, J. M. G., Maguregui, I. ve Alonso, R. (2010). Analytical methods for dating modern writing instruments inks on paper. *Forensic Science International*, *197*(1-3), 1-20. Erişim adresi: https://0212v5ezz-y-https-eds-b-ebscohost-com.proxy.uludag.deepknowledge.net/eds/detail/detail?vid=8&sid=d9a78550-6e52-4c76-841e-61438adcc59a%40pdc-v-sessmgr03&bdata=Jmxhbmc9dHImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=edsgcl.222414867&db=edsgao

Feraru, D. L. ve Meghea, A. (2014). Comparative forensic analysis of ballpoint pen inks. *National Forensic Science İnstitute, 65*(4), 421–425. Erişim adresi: https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1049.4987&rep=rep1&type=pdf

Feraru, D. L., Mihaly, M. ve Meghea, A. (2015). Cromatic analysis of blue ballpoint pen inks and related dyes. *National Forensic Science İnstitute, 40*(2), 169-177. doi: 10.1002/col.21866

Ferreira, P. S., Abreu e Silva, D. F., Augusti, R. ve Piccin, E. (2015). Forensic analysis of ballpoint pen inks using paper spray mass spectrometry. *The Royal Society of Chemistry*, *140*(3), 811–819. doi: 10.1039/c4an01617c

Gallidabino, M., Weyermann, C., Marquis, R. ve Leal, L. B. (2011). Differentiation of blue ballpoint pen inks by positive and negative mode LDI-MS. *Forensic Science International*, *204*(1-3), 169– 178. doi: 10.1016/j.forsciint.2010.05.027

Gorziza, R. P., Carvalho, C. M., González, M., Leal, L. B., Korndörfer, T., Ortiz, R. S., … Limberger, R. P. (2019). Blue and Black Ballpoint Pen Inks: A Systematic Review for Ink Characterization and Dating Analysis. *Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics*, *8*(3), 113-138. Erişim adresi: https://doaj.org/article/77b4b52d2ca24a33b848a8d4f60ad50a

Hamzaoğlu, N., Yavuz, M. F. ve Çakır, İ. (2008). Üzeri karalanmış yazıların spektral ve hiperspektral yöntemlerle analizi. *Adli Tıp Dergisi*, *22*(3), 22-34. Erişim adresi: https://jag.journalagent.com/adlitip/pdfs/ADLITIP_22_3_22_34.pdf

Houlgrave, S., LaPorte, M. ve Stephens, J. C. (2011). The use of filtered light fort he evaluation of writing inks analyzed using thin layer chromatograghy. *Journal of Forensic Science*, *56*(3), 778–780. doi: 10.1111/j.1556-4029.2011.01733.x

İrten, A. (2013). *İki aya kadar ışıkta bekletilmiş olan tükenmez kalem yazılarında HPLC yöntemi ile zamanın etkisinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=CMQDzbD3b-od4CnRlZPRw&no=wd0X-rjqsdRxXu2KN5bhFg

Kâğıt. Vikipedi içinde. Erişim adresi (22.09.2021): https://tr.wikipedia.org/wiki/K%C3%A2%C4%9F%C4%B1t

Karayel, M. T. (2010). *Tükenmez kalem mürekkeplerinin karşılaştırmalı spektrometrik ve kromatografik analizi*. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi). Erişim adresi: https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=Xh4UJaKO9eb1ky-unlq7zQ&no=f62iPcz_WbtgASBJycoLVw

Karslı, Ö. (2012). Doküman incelemede mürekkep analizleri. Erişim adresi (22.09.2021): http://www.turkhukuksitesi.com/makale_1525.htm

Kaur, N. (2018). A review on thin layer chromatography: forensic analytical technique. *Pramana Research Journal, 8*(5), 126–132. Erişim adresi: https://www.pramanaresearch.org/gallery/prj_c_m_21.pdf

Kelly, D. J. ve Cantu, A. A. (1975). Proposed Standard Methods for Ink Identification. *Journal of Association of Official Analytical Chemists, 58*(1), 122–125. doi: 10.1093/jaoac/58.1.122

Kula, A., Wietecha-Posłuszny, R., Pasionek, K., Król, M., Woźniakiewicz, M. ve Kościelniak, M. (2014). Application of laser induced breakdown spectroscopy to examination of writing inks for forensic purposes. *Science and Justice, 54*(2), 118–125. doi: 10.1016/j.scijus.2013.09.008

Nakamura, G. R. ve Shimoda, S. C. (1965). Examination of micro-quantity of ball point inks from documents by thin-layer cromatography. *Journal of Criminal Law, 56*(1), 113-118. Erişim adresi: https://heinonline.org/HOL/LandingPage?handle=hein.journals/jclc56&div=20&id=&page=

Nguyen, L. ve Moini, M. (2016). Direct sample analysis-mass spectrometry vs separation mass spectrometry techniques for the analysis of writing inks. *Forensic Chemistry, 1*, 78-85. doi: 10.1016/j.forc.2016.07.007

Pagano, L. W., Surrency, M. J. ve Cantu, A. A. (2000). *Inks: Forensic analysis by thin-layer (planar) chromatography.* I. D. Wilson (Yay. haz.). Encyclopedia of separation science içinde (s. 3101-3109). Washington DC: Academic Press, US Secret Service. Erişim adresi: https://www.thevespiary.org/library/Files_Uploaded_by_Users/Sedit/Chemical%20Analysis/Encyclopedia%20of%20Separation%20Science/Level%20III%20-%20Practical%20Applications/INKS%20-%20FORENSIC%20ANALYSIS%20BY%20THIN-LAYER%20(PLANAR)%20CHROMATOGRAPH.pdf

Richard, B. ve Crawford, K. R. (2003). *Ink Chemistry*. Advances in the forensic analysis and dating of writing ink içinde (s. 13-46). Springfield, İllinois: Charles C Thomas Pub. Ltd. Erişim adresi: https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=-gT1nXKRUFoC&oi=fnd&pg=PR1&dq=Ink+Chemistry:+Advances+in+the+forensic+analysis+and+dating+of+writing+ink.&ots=hq_WQZhRRb&sig=-yKyMn-7luH066Lp7u-7BqEU_xk&redir_esc=y#v=onepage&q=Ink%20Chemistry%3A%20Advances%20in%20the%20forensic%20analysis%20and%20dating%20of%20writing%20ink.&f=false

Roux, C., Novotny, M., Evans, I. ve Lennard, C. (1999). A study to investigate the evidental value of blue and black ballpoint pen inks in Australia, *Forensic Science International*, *101*(3), 167-176. Erişim adresi: https://0212v5f6h-y-https-eds-b-ebscohost-com.proxy.uludag.deep-knowledge.net/eds/detail/detail?vid=8&sid=9ea9a637-7bca-469c-baeb-4e43a20b956a%40sessionmgr102&bdata=Jmxhbmc9dHImc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=000081014400002&db=edswsc

Saini, K. ve Rathore, R. (2018). Differentiation of Red and Black Ballpoint Pen Inks using High Performance Thin Layer Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Arab Journal of Forensic Sciences & Forensic Medicine*, *1*(7), 829-841. doi: 10.26735/16586794.2018.011

Sharma, V. ve Kumar, R. (2017). Fourier transform infrared spectroscopy and high performance thin layer chromatography for characterization and multivariate discrimination of blue ballpoint pen ink for forensic applications. *Vibrational Spectroscopy, 92*, 96-104. doi: 10.1016/j.vibspec.2017.05.006

Silva, V. A. G., Talhavini, M., Peixoto, I. C. F., Zacca, J. J., Maldaner, A. O. ve Braga, J. W. B. (2014). Nondestructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. *Microchemical Journal, 116*, 235–243. doi: 10.1016/j.microc.2014.05.013

Stewart, L. F. (1985). Ballpoint ink age determination by volatile component comparison-A preliminary study. *J. Forensic Sci, 30*(2), 405-411. doi: 10.1520/jfs11819j

Tappolet, J. A. (1983). The high performance TLC (HPTLC)- its application to the examination of writing inks. *Forensic Science Int*., *22*(2-3), 99-109. doi: 10.1016/0379-0738(83)90001-4

Türk Dil Kurumu. (2021a). Belge. Erişim adresi (22.09.2021): https://sozluk.gov.tr/

Türk Dil Kurumu. (2021b). Mürekkep. Erişim adresi (22.09.2021): https://sozluk.gov.tr/

Tsutsumi, K. ve Ohga, K. (1998). Analysis of writing ink dyestuffs by TLC and FTIR and its application to forensic science. *Analytical Sciences, 14*(2), 269-274. doi: 10.2116/analsci.14.269

Weyermann, C. (2005). *Mass Spectrometric Investigation of the Aging Processes of Ballpoint İnk for the Examination of Questioned Documents*. (Doktora tezi, Giessen Üniversitesi)Erişim adresi: https://serval.unil.ch/resource/serval:BIB_DC5189BF6228.P001/REF.pdf

Weyermann, C., Almong, J., Bügler, J. ve Cantu, A. A. (2011). Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Sci Int, 210*, 52-62. doi: 10.1016/j.forsciint.2011.01.034

Williams, M. R., Moody, C., Arceneaux, L., Rinke, C., White, K. ve Sigman, M. E. (2009). Analysis of black writing ink by electrospray ionization mass spectrometry. *Forensic Science International, 191*, 97-103. doi: 10.1016/j.forsciint.2009.07.003

Zlotnick, J. A. ve Smith, F. P. (1999). Chromatographic and electrophoretic approaches in ink analysis. *Journal of Chromatography B, 733*(1-2), 265-272. doi: 10.1016/S0378-4347(99)00312-6

EKLER

EK 1 Birinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

EK 2 İkinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

EK 3 Üçüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

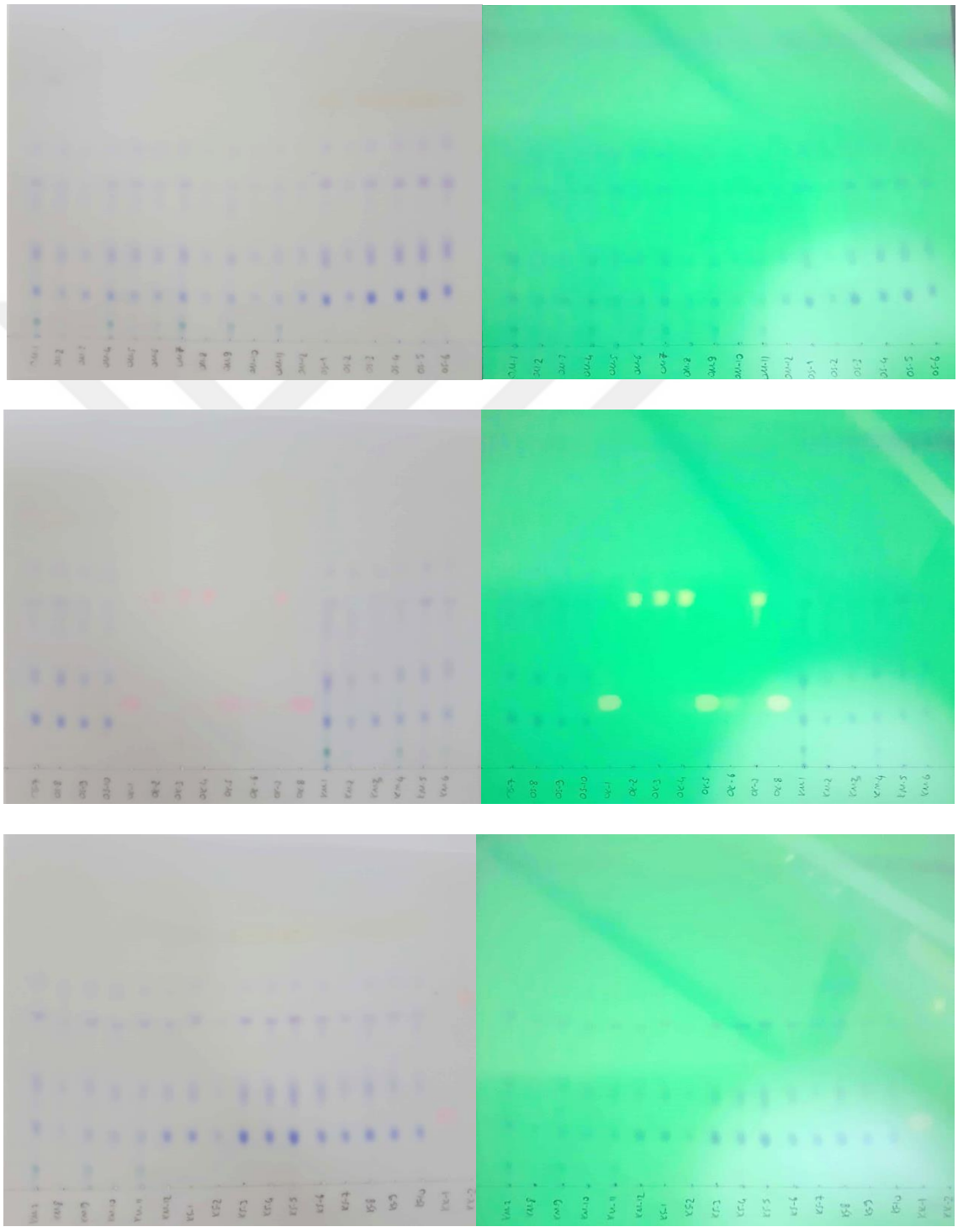
EK 4 Dördüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

EK 5 Beşinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

EK 6 Altıncı Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık ve UV Işıktaki Fotoğrafları

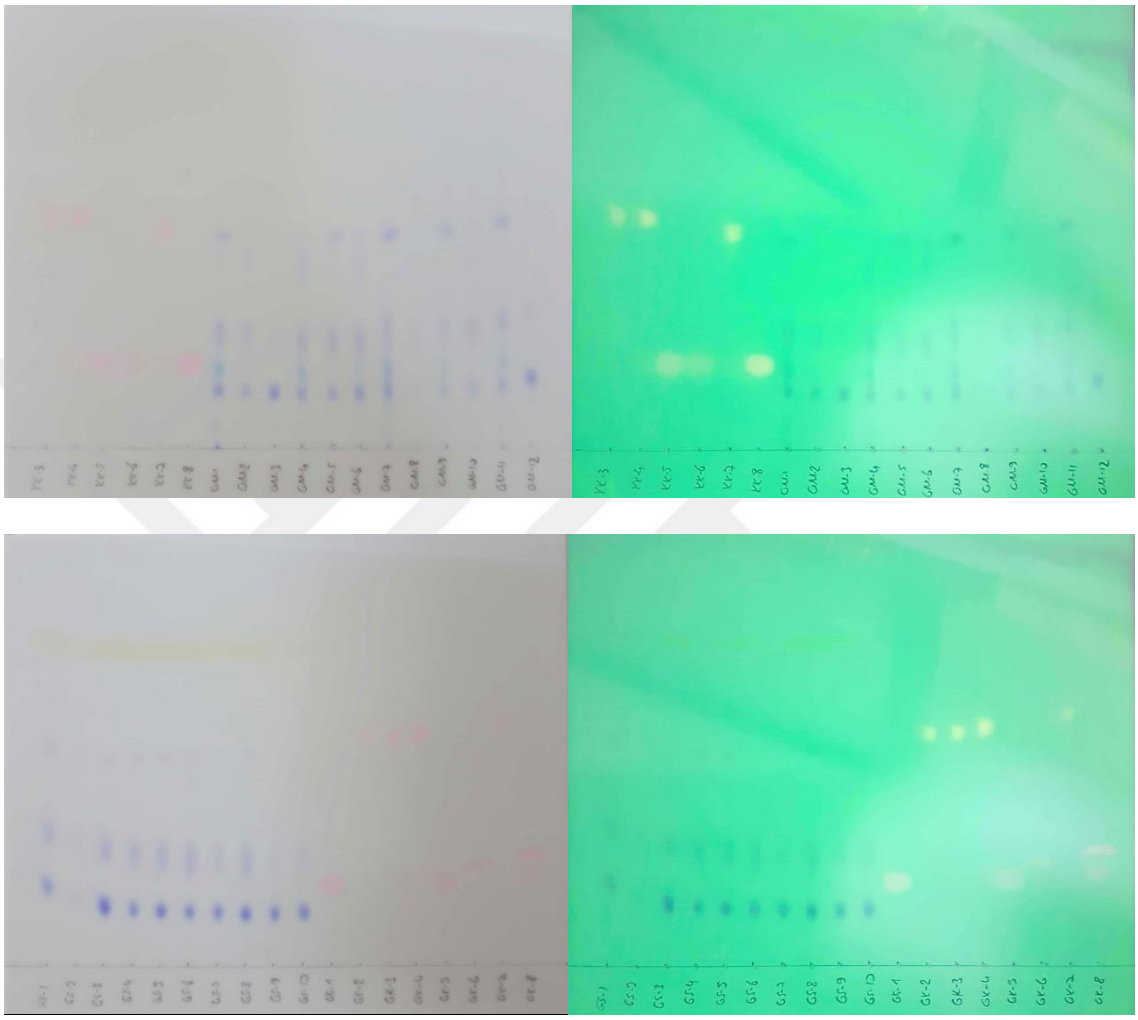
EK 1 Birinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

a **b**



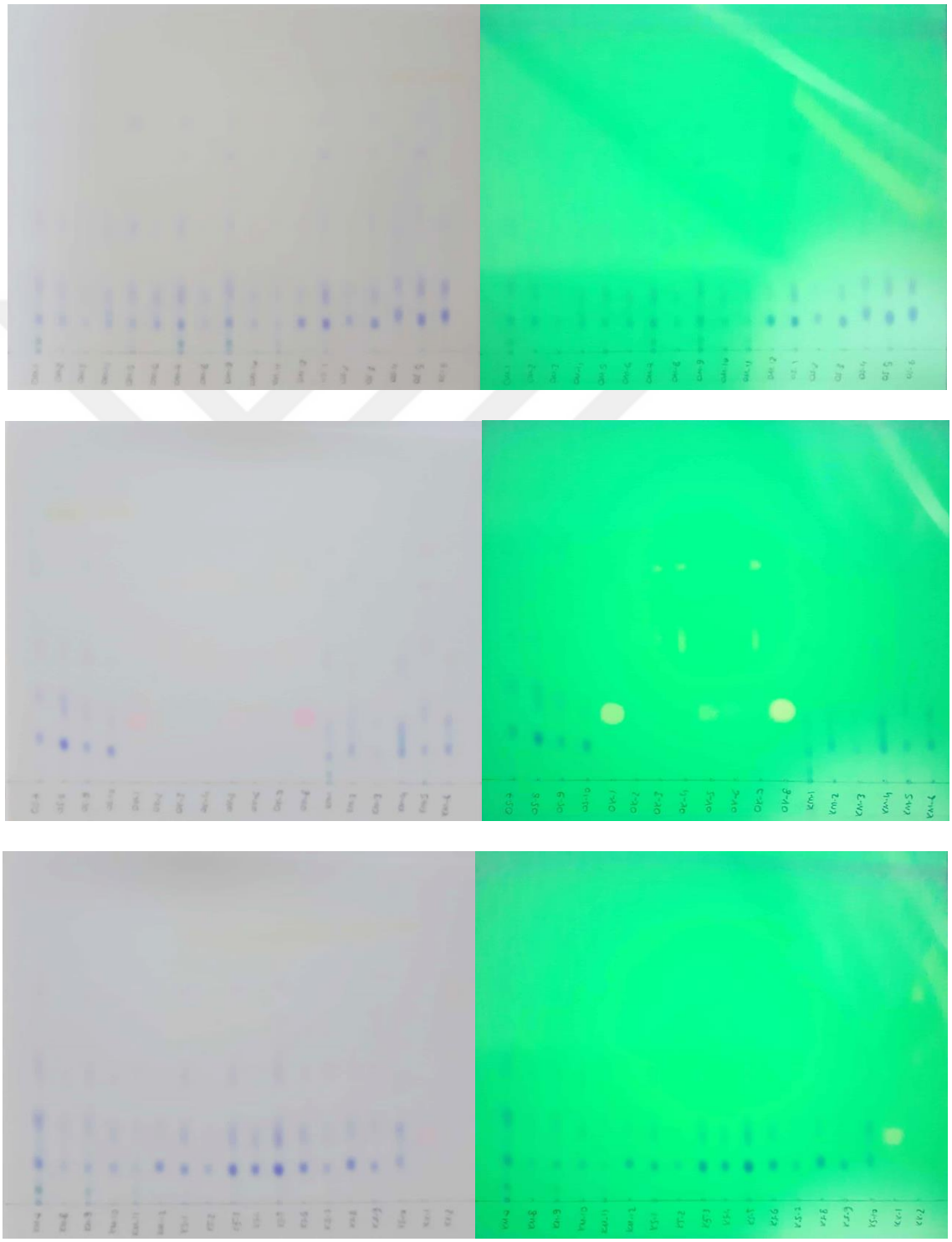
EK 1 Birinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

a **b**



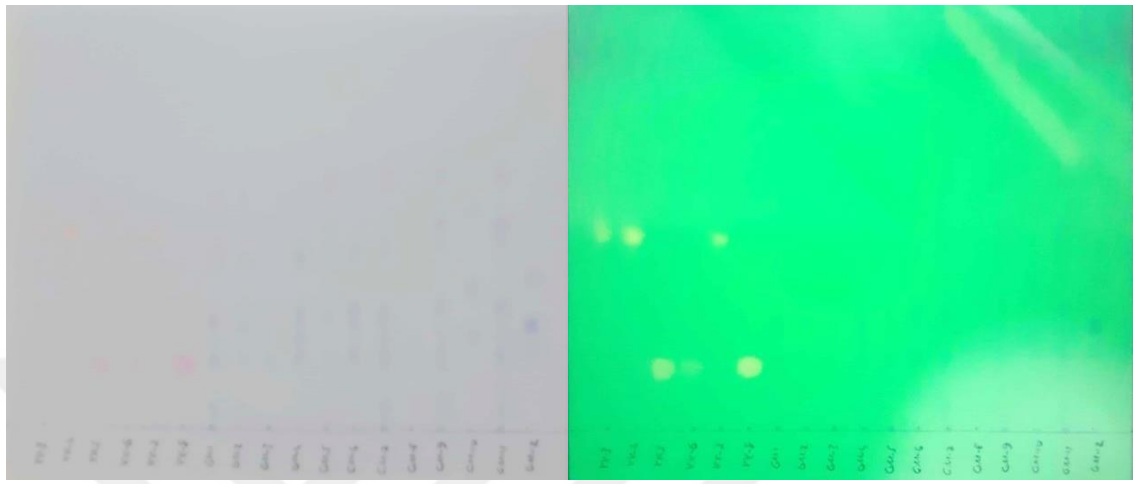
EK 2 İkinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

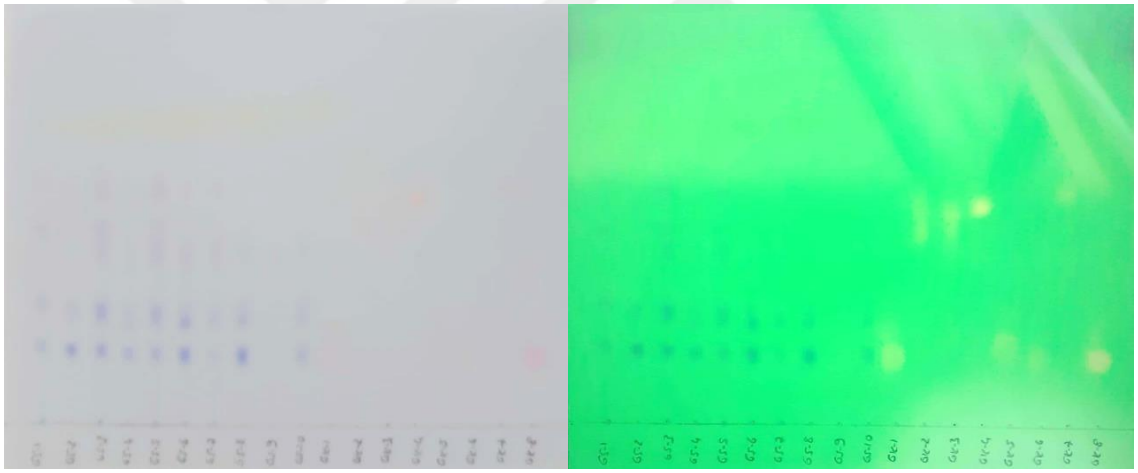
a **b**



EK 2 İkinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

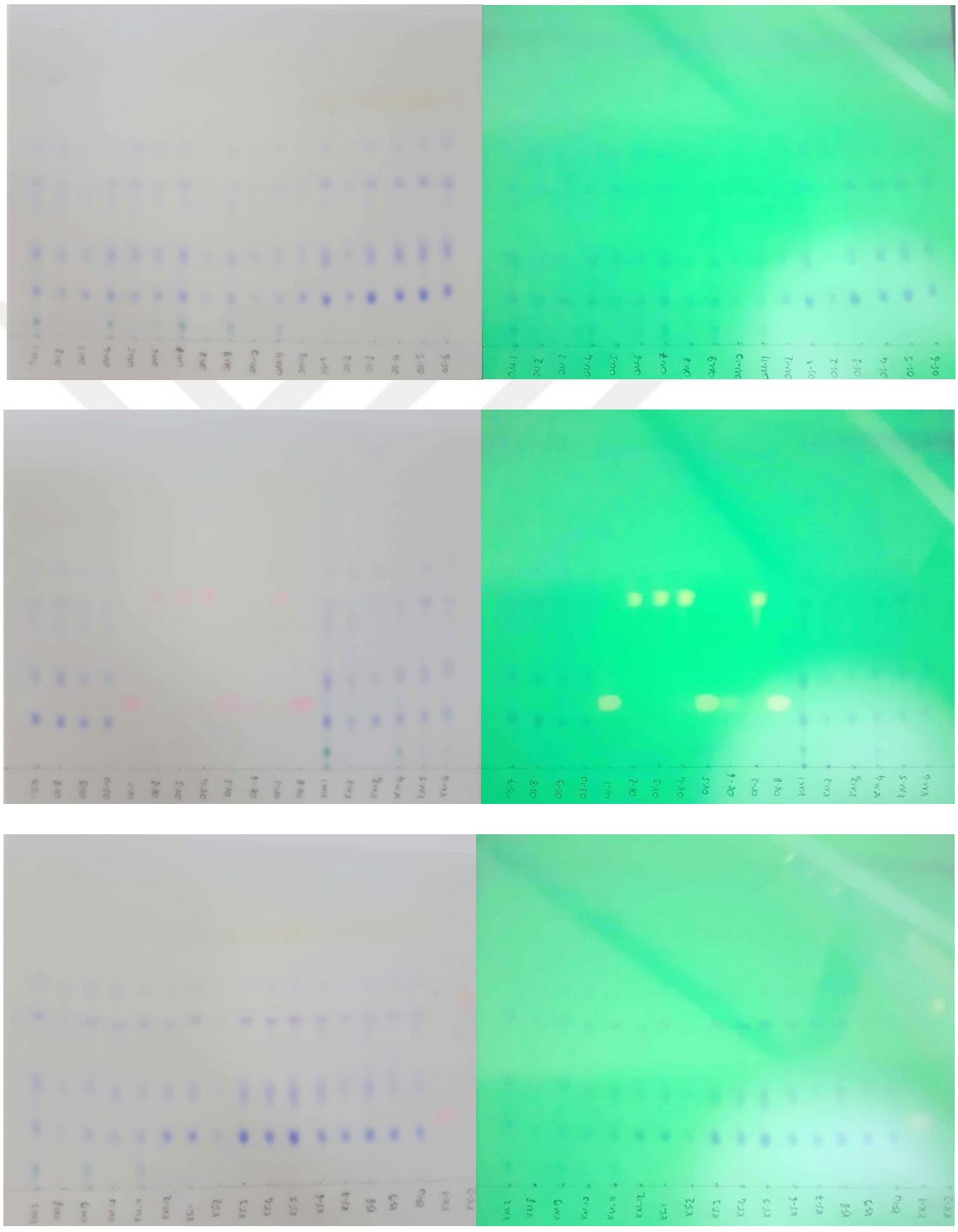
a **b**





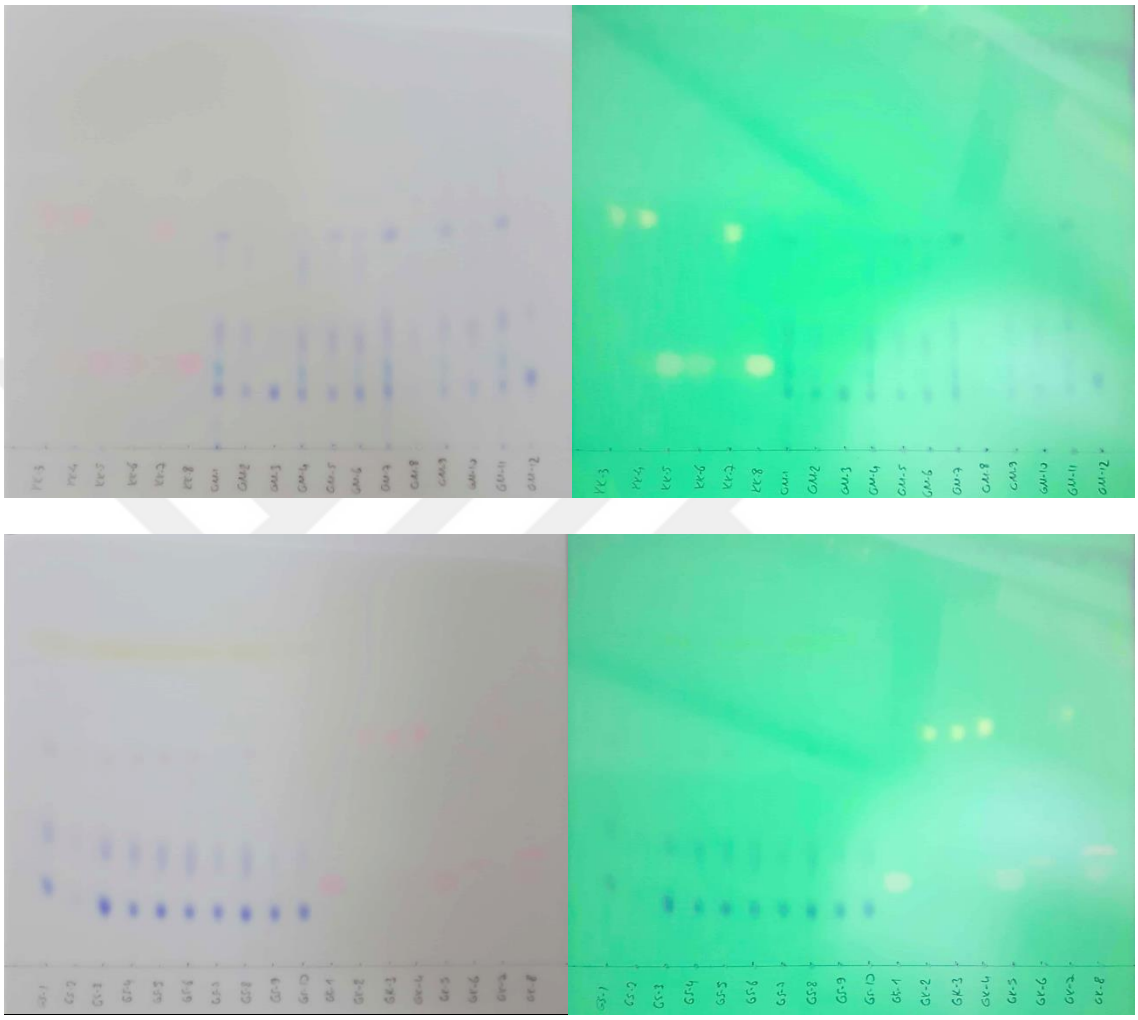
EK 3 Üçüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

a **b**



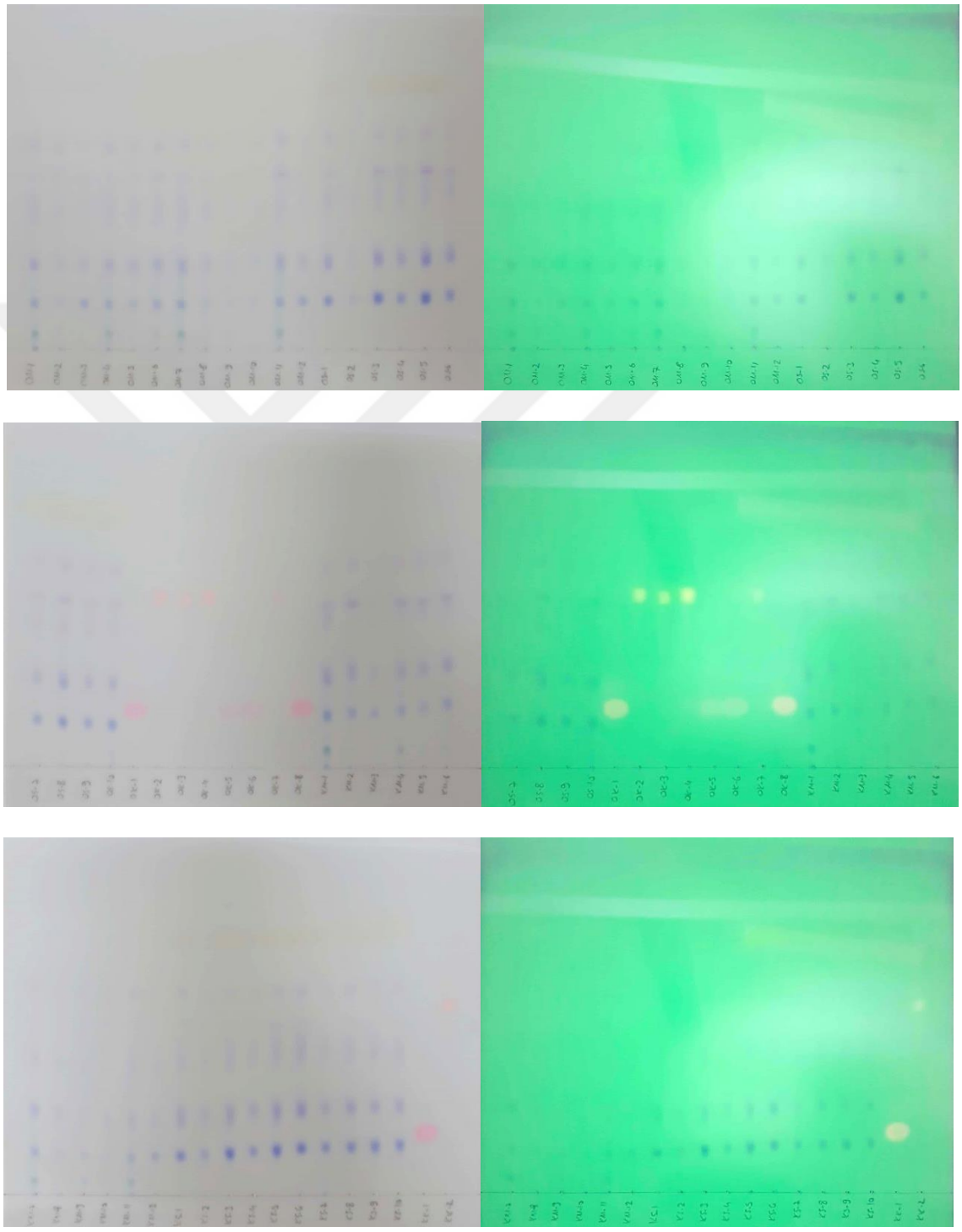
EK 3 Üçüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

a **b**



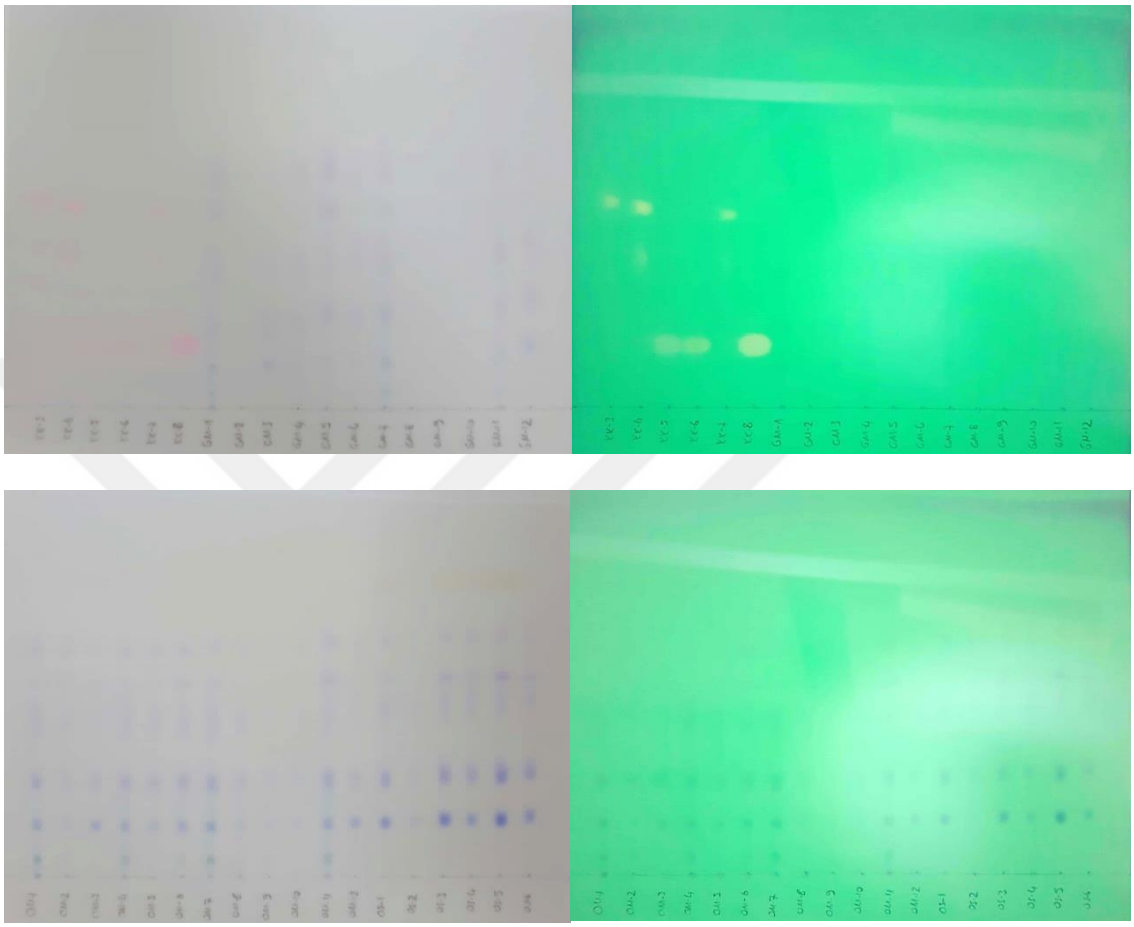
EK 4 Dördüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

a **b**



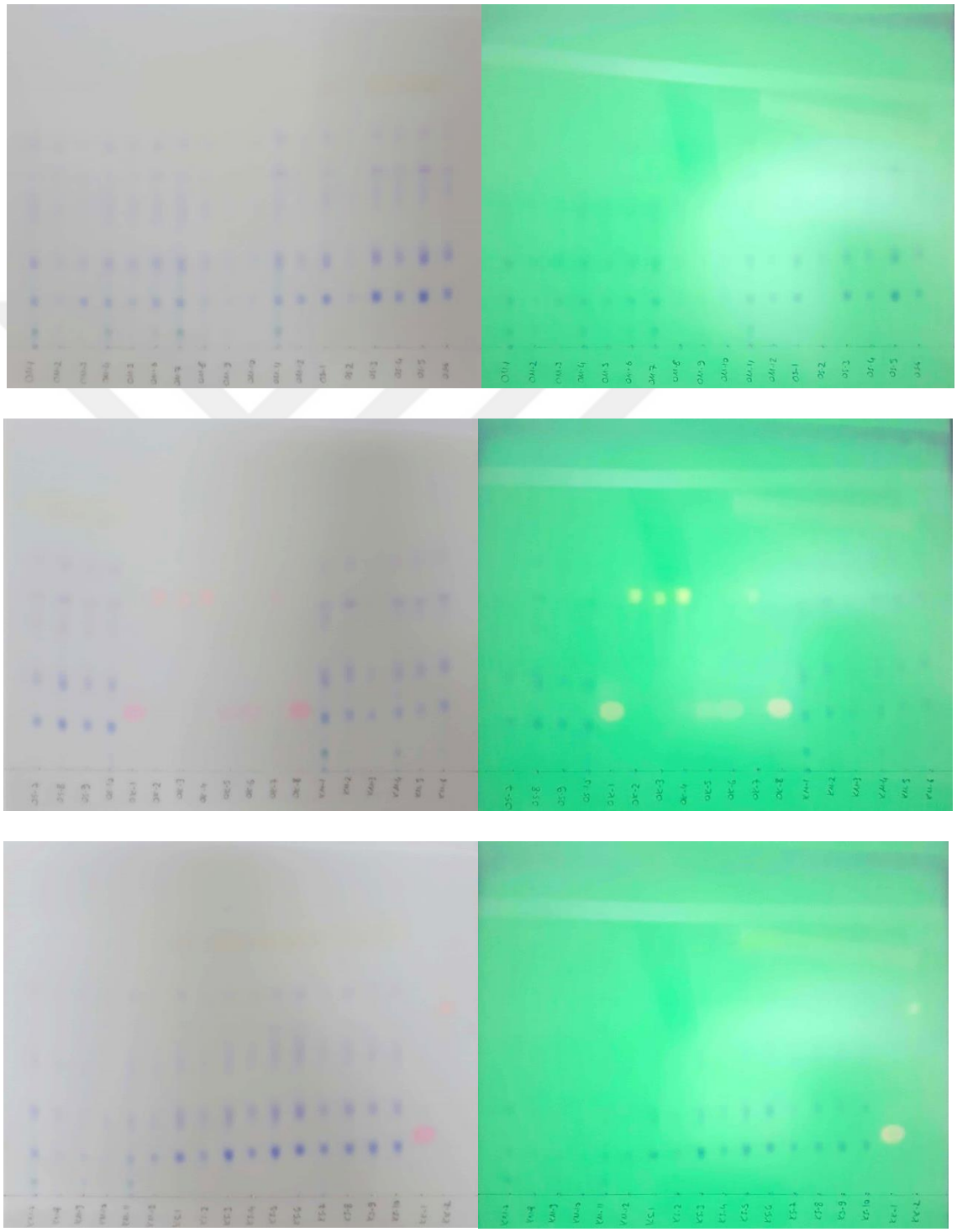
EK 4 Dördüncü Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

a **b**



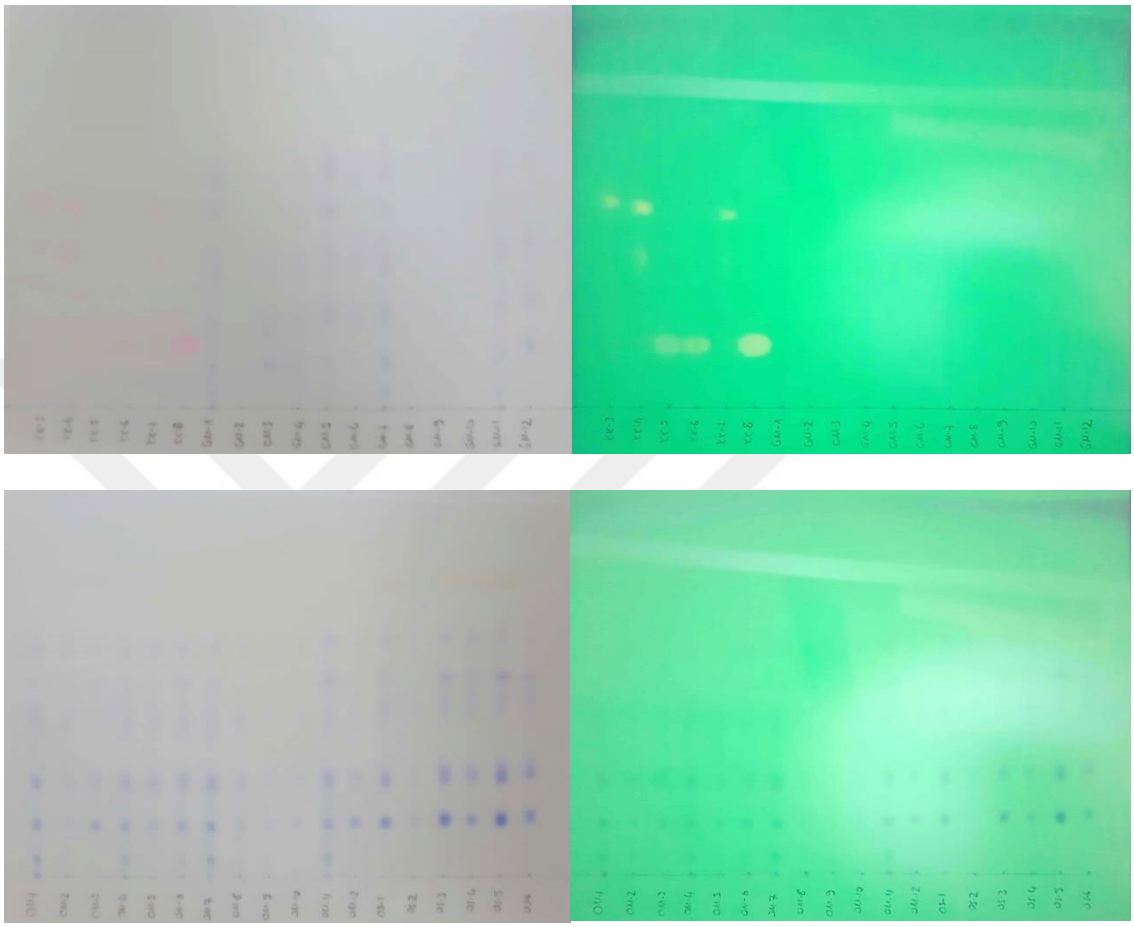
EK 5 Beşinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

a **b**



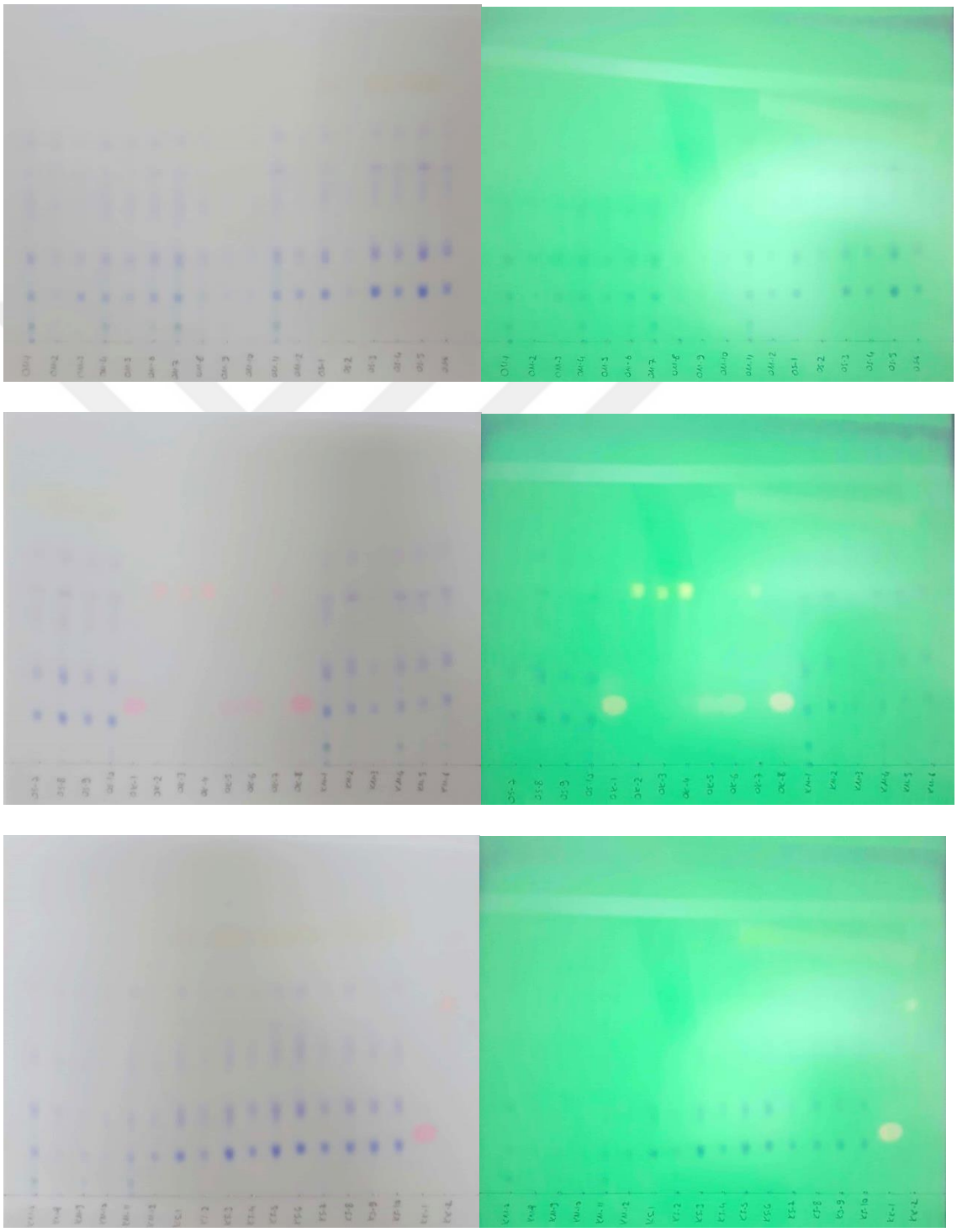
EK 5 Beşinci Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

a **b**



EK 6 Altıncı Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları

a **b**



EK 6 Altıncı Ay İTK Silika Jel Plakaların Beyaz Işık (a) ve UV Işıktaki (b) Fotoğrafları (devam)

a **b**

