



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

**Adli Bilimlerde Çoklu Karakterizasyon Yöntemleriyle
Kalemlerde Jel Bileşenlerin Özgün Bir Şekilde Tespiti**

Yüksek Lisans Tezi

Emre Önel

Ocak 2026



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI

**Adli Bilimlerde Çoklu Karakterizasyon Yöntemleriyle
Kalemlerde Jel Bileşenlerin Özgün Bir Şekilde Tespiti**

Yüksek Lisans Tezi

Emre Önel

Danışman

Prof. Dr. Kaan Keçeci

Ocak 2026

TEZ JÜRİSİ ONAYI

Emre Önel tarafından hazırlanan " Adli Bilimlerde Çoklu Karakterizasyon Yöntemleriyle Kalemelerde Jel Bileşenlerin Özgün Bir Şekilde Tespiti" başlıklı bu Yüksek Lisans Tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalı'nda hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Kaan KEÇECİ
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

Üyeler:

Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Zeynep KÖKSAL
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 16/Ocak/2026

BEYANLAR

Yazım ve Kaynak Gösterme Kılavuzu Beyanı

Danışmanlığımda yazılan bu tezin Vancouver yazım ve kaynak gösterme kılavuzunda belirtilen kurallara uygun olarak yapılandırıldığı ve bu kılavuzun metin içi/dipnot kaynak gösterme standartlarının bu tezde tutarlı olarak uygulandığı tarafımdan incelenerek teyit edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Kaan Keçeci

Etik İlkeler Sadakat Beyanı

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

İmza

Emre Önel

ÖZET

Adli Bilimlerde Çoklu Karakterizasyon Yöntemleriyle Kalemlerde Jel Bileşenlerin Özgün Bir Şekilde Tespiti

Önel, Emre

Yüksek Lisans Tezi, Adli Bilimler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kaan Keçeci

Ocak 2026

Bu çalışmada, adli belge incelemelerinde yaş tayini amacıyla jel kalem mürekkeplerinde bulunan uçucu bileşenlerin tespiti ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Adli soruşturmalarda belge üzerindeki yazının ne zaman oluşturulduğunun belirlenmesi, sahtecilik ve belge manipülasyonu iddialarının aydınlatılmasında kritik öneme sahiptir. Jel kalem mürekkepleri; çözücüler, boyar maddeler, reçineler ve çeşitli katkı maddelerinden oluşan karmaşık yapıları nedeniyle yaş tayini çalışmalarında özel bir zorluk teşkil etmektedir. Bu kapsamda, piyasada yaygın olarak kullanılan farklı marka ve renkte jel kalem mürekkepleri incelenmiştir. Mürekkeplerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi ve zamanla meydana gelen değişimlerin ortaya konulması amacıyla çoklu analitik tekniklerden yararlanılmıştır. Mürekkep örneklerinin morfolojik yapıları ve elementel bileşimleri Taramalı Elektron Mikroskopisi ile Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX), ile incelenmiştir. Boyar madde ve reçine yapılarının moleküler karakterizasyonu Raman spektroskopisi ve Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Jel kalem mürekkeplerinde bulunan uçucu organik bileşenlerin nitel ve nicel analizleri ise Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) yöntemiyle yapılmıştır. GC-MS analizleri sonucunda mürekkeplerde bulunan uçucu çözücü bileşenlerin zamanla buharlaşmaya bağlı olarak azaldığı ve bu değişimin yaş tayini açısından ayırt edici bir parametre oluşturabileceği belirlenmiştir. Spektroskopik yöntemler, mürekkep bileşenlerinin kimyasal yapılarının tanımlanmasında ve farklı jel kalemler arasında ayırım yapılmasında tamamlayıcı bilgiler sağlamıştır. SEM-EDX analizleri ise mürekkep tabakasının dağılımı ve inorganik katkı maddelerinin belirlenmesinde destekleyici nitelikte sonuçlar sunmuştur. Elde edilen bulgular, jel kalem mürekkeplerinde uçucu bileşenlerin analitik yöntemlerle izlenmesinin adli belge yaş tayininde uygulanabilir ve güvenilir bir yaklaşım olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, çoklu analitik tekniklerin birlikte kullanımının adli mürekkep incelemelerinde doğruluğu artırdığını ve jel kalem mürekkeplerine yönelik literatüre katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: GC-MS, ATR-FTIR, Raman, SEM-EDX, adli belge incelemesi

ABSTRACT

Unique Identification of Gel Components in Pens Using Multiple Characterization Methods in Forensic Science

Onel, Emre

Master's Thesis, Department of Forensic Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Kaan Kececi

January 2026

This study aims to identify and characterize the volatile components present in gel pen inks for the purpose of age determination in forensic document examinations. Determining when the writing on a document was created is critical in clarifying allegations of forgery and document manipulation in forensic investigations. Gel pen inks pose a particular challenge in age determination studies due to their complex structures, which consist of solvents, dyes, resins, and various additives. In this context, gel pen inks of different brands and colors commonly used in the market were examined. Multiple analytical techniques were used to determine the chemical composition of the inks and to reveal the changes that occur over time. The morphological structures and elemental compositions of the ink samples were examined using Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX). The molecular characterization of the dye and resin structures was performed using Raman spectroscopy and Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Qualitative and quantitative analyses of the volatile organic compounds present in gel pen inks were performed using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). GC-MS analyses revealed that the volatile solvent components in the inks decreased over time due to evaporation and that this change could constitute a distinguishing parameter for age determination. Spectroscopic methods provided complementary information in identifying the chemical structures of ink components and distinguishing between different gel pens. SEM-EDX analyses provided supporting results in determining the distribution of the ink layer and the inorganic additives. The findings indicate that tracking volatile components in gel pen inks using analytical methods is an applicable and reliable approach in forensic document age determination. This study demonstrates that the combined use of multiple analytical techniques increases accuracy in forensic ink examinations and contributes to the literature on gel pen inks.

Keywords: GC-MS, ATR-FTIR, Raman, SEM-EDX, forensic document examination

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tez çalışmamı yönlendiren, tezimin yürütülmesinde emek ve teşviklerini esirgemeyen bilimsel katkı ve görüşlerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kaan Keçeci'ye,

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım severek çalışmayı öğreten ve bilgilendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Nuriye AKBAY'a, Doç. Dr. Zeynep KÖKSAL'a, Arş. Gör. Dr. Ayşe DEMİR KORKMAZ'a ve Arş. Gör. Seda ÜNLÜ'ye,

Raman analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Murat KAZANCI ve grubuna,

Tecrübeleri ile yol gösteren Prof. Dr. Salih CENGİZ ve Uzm. Esra İŞAT'a,

Tezin analiz kısımlarında desteklerini esirgemeyen, sabırla ve büyük bir yardımseverlikle laboratuvar analizlerimin yapılmasında yardımcı olan İMÜ-BİLTAM ekibine, İ.Ü.İstanbul Tıp Fakültesi'ne ve MassLab'a,

Yaşamım boyunca her konuda maddi ve manevi desteklerini gördüğüm AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Adli Belge ve İncelenmesi.....	2
2.2. Belge İncelemenin Temel Unsurları	2
2.2.1. Kâğıt ve Mürekkebin Yapısı	3
2.3. Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Bozunma Süreçleri.....	6
2.4. Kalem Çeşitleri ve Kullanılan Mürekkepler	7
2.4.1. Tükenmez Kalem Mürekkepleri	8
2.4.2. Jel Kalem Mürekkepleri.....	9
2.5. Mürekkep Tarihlemesinde Kullanılan Yaklaşımlar.....	10
2.5.1. Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Yaşlanma Süreci	11
2.5.1.1. Boyanın Solması.....	12
2.5.1.2. Çözücünün Buharlaşması	13
2.5.1.3. Reçine polimerizasyonu	14
2.6. Adli Belge İncelemelerinde Yapı ve Yaş Tayini	14
2.6.1. Adli Belge İncelemelerinde Mürekkep Yapı ve Yaş Tayininde Kullanılan Yöntemler.....	15
2.6.1.1. Spektroskopik Yöntemler	17
2.6.1.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	18
2.6.1.1.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi ile Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX).....	20
2.6.1.1.3. Raman Spektroskopisi (RS)	22
2.6.1.2. Kromatografik Yöntemler	26
2.6.1.2.1. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS).....	27
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	31
3.1. Kullanılan Kâğıt, Kalem Örnekleri, Kimyasallar ve Cihazlar	31

3.2. SEM-EDX Çalışması	33
3.3. ATR-FTIR Ölçümleri	34
3.4. Raman Ölçüm ve Analizi	36
3.5. GC-MS Analizi	36
3.5.1. Yaşlandırma Prosedürü	37
3.5.2. GC-MS Kalibrasyon Çalışması ve Doğrusallık Değerlendirmesi	38
4. BULGULAR	42
4.1. SEM-EDX Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi	42
4.2. ATR-FTIR Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi	45
4.3. Raman Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi	49
4.4. GC-MS Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi	52
5. TARTIŞMA	61
KAYNAKÇA	71

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Tükenmez kalem mürekkebinde sıklıkla kullanılan çözücüler.	6
Şekil 2. Kalem mürekkeplerinde kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapıları	12
Şekil 3. Kâğıt üzerinde mürekkep buharlaşma aşamaları	13
Şekil 4. FE çözücüsünün yapı formülü, molekül ağırlığı ve kaynama noktası .	14
Şekil 5. Temel spektrofotometre düzeneği.....	17
Şekil 6. FTIR analiz şeması	18
Şekil 7. ATR çalışma prensibi.....	19
Şekil 8. Tipik SEM kolonunun şematik çizimi (a) ve bir SEM içindeki numune-ışın etkileşimleri (b).....	21
Şekil 9. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman dağılımının kökenini gösteren Jablonski Diyagramı.....	23
Şekil 10. Raman çalışma prensibinin şematik görüntüsü	24
Şekil 11. GC-MS cihazının şematik diyagramı	28
Şekil 12. Çalışmada kullanılan jel kalem örnekleri	32
Şekil 13. SEM-EDX çalışmasına ait örneklerin petri kutusunda saklanması	33
Şekil 14. Örneklerin çelik plakaya yerleştirilmesi (A), SEM-EDX cihazı (B).....	34
Şekil 15. ATR-FTIR çalışmasına ait örneklerin Petri kutusunda saklanması.....	34
Şekil 16. ATR tekniği için kullanılan kristal yüzey ve baskı kolu (A), ATR-FTIR cihazı (B).....	35
Şekil 17. Raman spektrometresi cihaz görünümü (A), kullanılan lazer kaynağı (B).....	36
Şekil 18. Jel kalemlerle kâğıda çizgi çizilmesi (A), 1,2 mm'lik panç ile örnek alımı (B), insert içeren viallere örneklerin konulması (C), GC-MS'e hazır örnekler (D)	37
Şekil 19. Osram Uita-Vitalux marka ışık kaynağı ve yaşlandırma düzeneği(A), yaşlandırılan kâğıt üzerindeki mürekkep örnekleri (B) ..	38
Şekil 20. FE'ye ait kalibrasyon eğrisi.....	39
Şekil 21. GC-MS cihazı (Shimadzu GCMS-QP2010 PLUS).....	40
Şekil 22. Kâğıt yüzeyinden alınan EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	42

Şekil 23. Kâğıt yüzeyine damlatılan fenoksiethanol'den (FE) alınan EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa).....	42
Şekil 24. N1no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	43
Şekil 25. N3 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	43
Şekil 26. N5 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	43
Şekil 27. N7 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	43
Şekil 28. N9 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)	44
Şekil 29. Çalışmada kullandığımız FE'ye karşı oluşan ana pikler.....	47
Şekil 30. Jel kalem mürekkep örneklerinin FTIR pikleri.....	47
Şekil 31. Kâğıt ve FE Raman spektrumları.....	50
Şekil 32. Jel kalem mürekkep örneklerinin Raman pikleri	50
Şekil 33. 0,1 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı.....	52
Şekil 34. 0,2 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı.....	53
Şekil 35. 0,4 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı.....	53
Şekil 36. 0,8 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı.....	54
Şekil 37. 1 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı.....	54
Şekil 38. FE için elde edilen kütle spektrumu.....	55
Şekil 39. GC-MS spektrumunda FE'ye ait ana pikler	55
Şekil 40. Boş kâğıt belgeden alınan örneğe ait GC kromatogramı	56
Şekil 41. N1 no'lu örneğin kütle spektrumu.....	56
Şekil 42. N3 no'lu örneğin kütle spektrumu.....	57
Şekil 43. N5 no'lu örneğin kütle spektrumu.....	57
Şekil 44. N7 no'lu örneğin kütle spektrumu.....	58
Şekil 45. N9 no'lu örneğin kütle spektrumu.....	58

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Mürekkeplerin kimyasal bileşimi.....	5
Tablo 2. Mürekkep analizinde kullanılan yöntemler	16
Tablo 3. RS’de kullanılan lazer kaynakları ve ilgili dalga boyları	24
Tablo 4. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması.....	27
Tablo 5. Çalışmada kullanılan kalemli marka ve ait olduğu ülkeleri	31
Tablo 6. Çalışmada yer alan kimyasal maddeler	32
Tablo 7. Çalışmada yer alan cihaz ve markaları.....	32
Tablo 8. FE için standart çözeltiler ve alan ortalamaları	39
Tablo 9. GC-MS cihazı ile ilgili cihaz özellikleri ve sistem koşulları.....	41
Tablo 10. Kâğıt, FE ve mürekkep örneklerinin EDX ölçümleri ile elde edilen elementel kompozisyon.....	44
Tablo 11. Jel kalem mürekkebinin tipik FTIR spektrumunda görülen fonksiyonel bölgeler ve grafikteki karşılıkları	46
Tablo 12. Farklı markaların mürekkep örneklerine ait kızılötesi ana pikler	48
Tablo 13. Farklı markaların mürekkep örneklerine ait Raman ana pikleri	51
Tablo 14. GC-MS analizinde örneklerin t_0 ve t_{10} analiz sonuçları.....	59

KISALTMALAR

μ l: Mikrolitre

Al: Alüminyum

ATR: Zayıflatılmış Toplam Yansıma

C: Karbon

Ca: Kalsiyum

Cl: Klor

Cu: Bakır

CV: Kristal viyole

FE: Fenoksietanol

FTIR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GC-MS: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

HPLC: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

HPTLC: Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi

IR: Kızılötesi Radyasyon

IS: İnternal kontrol

K: Potasyum

MV: Metil viyole

N: Azot

Na: Sodyum

O: Oksijen

P: Fosfor

RS: Raman spektroskopisi

S: Kükürt

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SEM-EDX: Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi

SERS: Yüzeyle Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi

Si: Silisyum

TLC: İnce Tabaka Kromatografisi

TPR: Tetrametil pararosanile

UV-Vis: Ultraviyole-Görünür

VB: Viktorya mavisi

VOC: Uçucu organik bileşen

1. GİRİŞ

Adli belgeler, hukuki ve kriminal süreçlerde önemli birer kanıt olarak değerlendirilir. Bu belgelerin doğruluğu ve güvenilirliği, davaların sonuçlanmasında kritik bir rol oynar¹. Özellikle belgelerin düzenlenme tarihine yönelik şüphelerin bulunduğu durumlarda, belgelerde kullanılan mürekkebin tanımlanması ve farklı marka mürekkeplerin birbirinden ayrıştırılması adli açıdan büyük bir önem taşır. Mürekkebin içeriğinin tanımlanabilmesi sahtecilik ve benzeri adli incelemeler ile ilgili vakalarda hukuki ihtilafların çözülmesi açısından temel bir yöntemdir².

Mürekkep analizi, adli belgelerdeki mürekkebin kimyasal özelliklerini anlamak ve belgenin zamanla yaşanan bileşenlerini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu analiz, belgelerde tarih manipülasyonu veya sahtecilik yapıp yapılmadığını ortaya çıkarmak için vazgeçilmez bir araçtır. Mürekkep içerisindeki uçucu ve kalıcı bileşenlerin kimyasal yapısının incelenmesi, mürekkebin yaşını belirlemek için önemli veriler sunar³. Mürekkep bileşenlerinin tespiti ve karakterizasyonu için kullanılan analitik yöntemler, bilimsel doğruluğu arttırarak adli belge incelemelerinde tarafsız ve güvenilir sonuçlar elde edilmesine katkıda bulunur⁴.

Bu analizler, belgelerde kullanılan mürekkebin kimyasal yapısına dair detaylı bilgiler sağlayarak, adli belge incelemelerinde bilimsel temelli sonuçlara ulaşılmasına olanak tanır. Mürekkep analizi, hukuki ve kriminal süreçlerde güvenilir deliller sunarak adli incelemelerin doğruluğunu artırır.

Bu çalışmada, mürekkep örneklerinin temel analiz yöntemleri ile birbirlerinden ayrıştırılması incelenmiştir. Çalışmanın amacı, mürekkep bileşenlerinin tespit edilerek mürekkep analizi üzerinden yapılabilecek adli incelemelere alternatif bir yöntem ve uygulama önermek ve bu alana katkı sağlamaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Adli Belge ve İncelenmesi

Adli belge; suç konusu olan, hukuki geçerliliğe sahip bir gerçeğe veya olguya tanıklık eden belgelere denir. Adli belge incelemesi ise adli amaçlı imza, el yazısı, matbaa, hologram gibi yazı ve basım incelemeleriyle kâğıt, fotokopi, mühür, mürekkep, fotoğraf ve belgelerdeki sahteciliğin araştırılması, üzerinde tahrifat yapıp yapılmadığının veya başka bir amaçla kullanılıp kullanılmadığının tespit edilmesi amacıyla yapılan incelemedir¹. Sorgulanan belge, kaynağı veya gerçekliği şüpheli olan herhangi bir yazılı belge olabilir. Adli belge inceleme uzmanları çeşitli cezai soruşturmalarda bulunabilen mektuplar, çekler, kimlik belgeleri, sözleşmeler, vasiyetler, tehdit mektupları, intihar notları gibi farklı türdeki sorgulanan belgeleri ele alır. Belge incelemeleri genellikle belgeyi üretmek için kullanılan cihazın türünü (kalem, fotokopi makinesi, yazıcı, mühür, pul vb.) tahmin etmekle başlar, ardından mürekkeplerin fiziksel ve kimyasal analizi yapılır. Burada adli belge uzmanlarından herhangi bir yazılı girdinin eklenip eklenmediğini veya değiştirilip değiştirilmediğini test etmeleri, iki veya daha fazla mürekkep katkısını karşılaştırıp bunların benzer bir bileşim gösterip göstermediğini saptamaları, mürekkebin olası kaynağını belirlemeleri, birbiriyle kesişen iki veya daha fazla mürekkep katkısının kronolojik sırasını göstermeleri ve mürekkeplerin geriye dönük olarak tarihlendirilmeleri istenebilir. Bu nedenle mürekkep analizi, belgelerin gerçekliğini korumak için önemli bir araçtır⁵.

2.2. Belge İncelemenin Temel Unsurları

Adli belge inceleme uzmanlarının belge incelemede kullandıkları kâğıt, kalem ve mürekkep gibi modern yazı yazma araçları incelenecek materyalin ana unsurlarını oluşturur⁶. Adli uzmanlar, kâğıdın lif yapısını, renk tonunu, yüzey dokusunu, optik parlaticı içeriğini ve üretildiği yöntemi araştırarak incelenen belgenin orijinalliği hakkında bilgi edinmeye çalışırlar. Ayrıca, kâğıt üzerinde meydana gelen yaşlanma belirtileri, katlanma izleri ve zımba/delik izleri de

zamanla belgenin nasıl kullanıldığı hakkında bilgi verebilir. Bu incelemeler sonucunda belgenin üretim yılı veya kaynağıyla ilgili ipuçları elde edilir. Adli incelemelerde mürekkep; kimyasal bileşimi, uçucu bileşenleri, renk pigmentleri ve yaşlanma süreci açısından analiz edilir. Örneğin farklı marka ve türdeki mürekkeplerin özellikleri karşılaştırılarak, belge üzerinde birden fazla kalemle yazı yazılıp yazılmadığı saptanabilir. Kalem incelemelerinde ise kullanılan tükenmez kalem, dolma kalem, jel kalem veya keçeli kalem gibi kalem türleri belge üzerindeki yazının fiziksel özelliklerini etkiler. Uzmanlar belge üzerinde kalem ucunun bıraktığı basınç izleri, mürekkep dağılımı, çizgi kalınlığı ve yön değişimlerini inceleyerek, yazının hangi tür kalemle yazıldığını saptayabilirler. Ayrıca, bu inceleme ile yazının aynı kişi tarafından mı, yoksa farklı araçlarla sonradan mı eklendiği de ortaya çıkarılabilir. Sonuç olarak, kâğıt, mürekkep ve kalem unsurları adli belge incelemelerinde bir belgenin fiziksel kimliğini oluşturur. Bu unsurların bilimsel yöntemlerle analiz edilmesi sayesinde, belgelerdeki sahtecilik girişimleri, tahrifatlar veya tarih değişiklikleri güvenilir biçimde ortaya konabilir⁷.

2.2.1. Kâğıt ve Mürekkebin Yapısı

Kâğıt, genellikle selüloz liflerinden yapılan, ince ve düz bir yüzeye sahip malzemedir. İnsanoğlunun ilk yazı yazma aracı olan papirüs, antik çağda özellikle Mısır'da Nil nehrinin bataklık alanlarında yetişen bir tür kamış olan Cyperius (Papirüs) bitkisinden elde edilmiştir. Tarihte kullanılan ilk kâğıt ise Çin'de yaşayan Tsai Lun tarafından MS 105 yılında keşfedilmiştir. Kâğıt, yazı, baskı, paketlenme, temizlik ve daha birçok amaçla kullanılmaktadır⁸.

Mürekkep, insanlık tarihinin en eski ve en önemli buluşlarından birisidir. Bilginin kaydedilmesi, sanatın icrası ve iletişimin sağlanması için kullanılan mürekkep, farklı medeniyetlerde çeşitli formlarda gelişim göstermiştir. Mürekkebin bilinen en eski formu, MÖ 2500 yıllarında Çin'de geliştirilmiştir⁹. Bu dönemde kullanılan mürekkep bileşenleri lamba isi, misk (esans), eşek derisi ve gaz yağından elde edilen jelatinimsi bir yapıdan oluşmaktaydı. Çinliler, mürekkebi fırça ile kâğıt ve ipek üzerine yazı yazmak için kullanmışlardır¹⁰.

Mürekkep, Çin'de sadece yazı yazmak için değil, aynı zamanda sanat eserlerinde ve kaligrafide de kullanılmıştır. Antik Mısır'da ise genellikle is ve sudan oluşan mürekkep benzeri karışımlar (karbon bazlı) papirüs üzerine yazı yazmak için kullanılmış ve bu mürekkepler hiyeroglif yazıların korunmasında önemli bir rol oynamıştır¹¹. Orta Çağ Avrupası'nda demir-gallik mürekkep yaygın olarak kullanılmıştır. Demir sülfat ve tannik asit içeren gallik asidin karışımından elde edilen bu mürekkep, dayanıklılığı ve koyu rengi nedeniyle el yazmalarında tercih edilmiştir. Rönesans ve sonrasında mürekkep yapımında kullanılan malzemelerin çeşitliliği artarken yağ bazlı mürekkepler de özellikle matbaacılıkta kullanılmaya başlanmıştır. 1450 yılında Alman mucit Johannes Gutenberg'in matbaayı icat etmesi, mürekkep teknolojisinde önemli bir dönüm noktası olmuştur. 19. yüzyılda endüstriyel devrimle birlikte seri mürekkep üretimine geçilmiş ve sentetik boyaların keşfi ile mürekkep çeşitliliği artmıştır¹².

Mürekkebin kimyasal yapısı, tarihsel süreçte farklı medeniyetler ve teknolojik gelişmelerle birlikte çeşitlilik göstermiştir. Mürekkep, yapısında temel olarak çözücüler (%50), renklendiriciler (boyar madde, pigment) (%25), reçineler (%25) ve eser miktarda katkı maddeleri (pH tamponları, korozyon inhibitörleri, saf inceltici maddeler, emülsifiye edici maddeler) bulunduran kompleks kimyasal bir karışımdır. Bu bileşenlerin her biri, mürekkebin performansını, rengini, kuruma sürecini, yüzeye etkileşimini ve kullanım özelliklerini belirler (Tablo 1)¹³.

Mürekkebin temel bileşenlerinden biri olan renklendiriciler, renk verme özellikleriyle bilinir ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Mürekkeplerin renk verme özelliği, büyük ölçüde boyar maddelerin kimyasal yapısına bağlıdır¹⁴. Renklendiriciler, renk oluşturmak için ışığı belirli dalga boylarında absorbe eden ve yansıtan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler, kromofor (renk verici) ve oksokrom (renk artırıcı) gruplar içerir. Renklendirici maddeler, kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. En yaygın sınıflar arasında azo boyalar, antrakinon boyalar, ftalosiyanın boyalar ve triarilmetan boyalar bulunur. Azo boyalar, -N=N- bağı içeren yapılarıyla bilinir ve parlak renkler sunar. Antrakinon

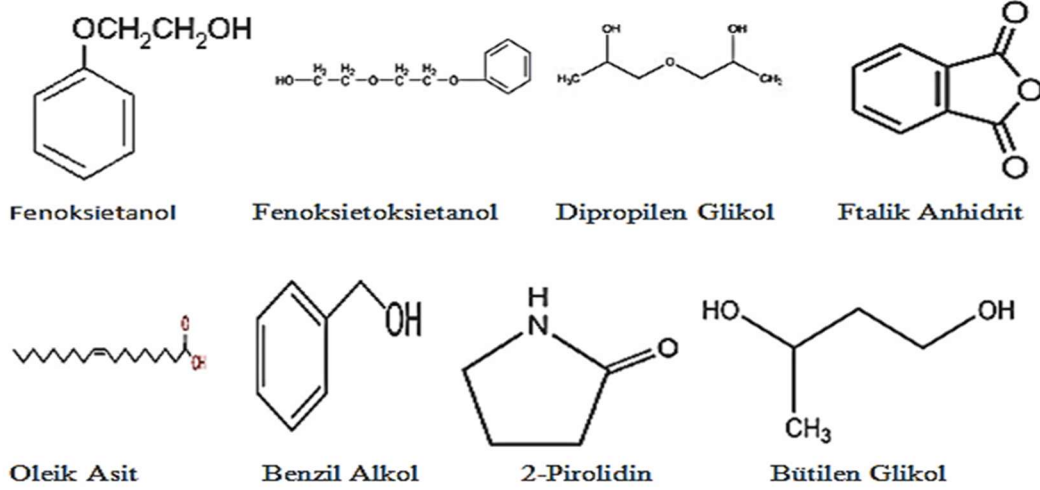
boyalar ise yüksek stabilite ve ışık haslığı (bir malzemenin ışığa maruz kaldığında kimyasal olarak ne kadar stabil olduğunun ölçüsü) özellikleriyle öne çıkar. Ftalosiyanın boyalar, mavi ve yeşil tonlar için yaygın olarak kullanılırken, triarilmetan boyalar ise parlak renkleriyle dikkat çeker. Renklendirici maddeler, mürekkeplerin renk yoğunluğunu, stabilitesini ve uygulama özelliklerini belirler¹⁴.

Tablo 1. Mürekkeplerin kimyasal bileşimi¹³

Bileşenler	Su Esaslı	Solvent Esaslı	Yağ Esaslı
Renk verici	Organik/ inorganik boyar maddeler	Organik/ inorganik boyar maddeler	Organik/ inorganik boyar maddeler
Bağlayıcı polimer	Stiren-akrilik kopolimerler	Poliamid, nitroselüloz, polivinilbutiral vb.	Hidrokarbon esaslı ve fenolik reçineler
Taşıyıcı (Çözücü)	Su, glikol türevleri, alkol grubu	Etanol, isopropanol, glikoleter, etilasetat vb	Bitkisel ve mineral kökenli yağlar (keten, bezir, soya)
Yardımcı katkı maddeler	Köpük önleyiciler, parafin/wax	Plastikleştiriciler, Wax	Dolgu ajanları, Wax

Çözücüler ise mürekkebin rengini açmak ve mürekkepten kâğıda geçişi kolaylaştırmak için kullanılır. Mürekkeplerin yapısına çözücülerin katılma sebepleri arasında renklendiricilerin seyreltilmesi, mürekkebin kâğıt üzerinde hızlı kurummasının sağlanması ve kâğıda tatbikinin kolaylaşması sayılabilir¹⁵. Tükenmez kalemelerde çözücü olarak kullanılan yağ bazlı çözücüler sudan daha yoğun olmaları nedeniyle kalem haznesinde uzun süre kalır ve kullanılır. Glikol bazlı çözücüler ise mürekkebi kartuş sıvısında tutarken mürekkebin kâğıda uygulandıktan sonra hızla kurummasını sağlarlar¹⁰. Başlangıçta çözücü olarak olefinler, hint yağı veya mineral yağlar kullanılmıştır. Günümüzde ise mürekkep

çözücü olarak fenoksietanol (FE), propilen glikol, fenoksietoksietanol, bütilen glikol, benzil alkol vb. gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Örnek bazı çözücülerin kimyasal yapıları Şekil 1’de verilmiştir¹⁶.



Şekil 1. Tükenmez kalem mürekkebinde sıklıkla kullanılan çözücüler¹⁶.

Mürekkep bileşenleri arasında yer alan reçineler; mürekkebin yapışma, parlaklık, dayanıklılık ve kuruma özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yüksek molekül ağırlığına sahip önemli bileşenlerdir. Reçineler, mürekkebin kalemin ucundan kâğıda aktarılması sırasında yağlama kalitesini arttırarak mürekkebin baskı yüzeyine daha iyi yapışmasını sağlar ve mürekkebin kâğıt üzerinde kuruması sırasında polimerleşmeyle kâğıt ile mürekkep arasında bir bağ oluşturur. Farklı türde reçineler, farklı mürekkep türleri ve uygulamalar için kullanılabilir. Suda çözünmeyen reçineler mürekkebin formülünde bulunan organik çözücülerde çözünürler ve doğal veya sentetik olabilirler¹⁷.

2.3. Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Bozunma Süreçleri

Mürekkebin bozunma süreçleri, fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel bozunma, renk solması, kuruma, çatlama ve mekanik aşınma gibi süreçleri içerir. Özellikle ultraviyole (UV) ışınları, mürekkebin renk pigmentlerini bozarak solmasına neden olur. Kimyasal bozunma ise oksidasyon, hidroliz ve asit-baz reaksiyonları gibi süreçlerle gerçekleşir. Örneğin,

oksidasyon, mürekkebin havadaki oksijenle reaksiyona girerek renk değişimine yol açmasıdır. Mürekkebin kimyasal bileşimi ve bozunma süreçleri, kullanılan malzemeler ve çevresel koşullarla yakından ilişkilidir. Pigmentler, bağlayıcılar ve çözücüler gibi bileşenler, mürekkebin performansını belirlerken, UV ışınları, nem ve oksidasyon gibi faktörler bozulmaya neden olabilir. Mürekkebin korunması için uygun depolama koşulları ve koruyucu katkı maddeleri kullanılmalıdır. Gelecekte bu alanda yapılacak çalışmalar, daha dayanıklı ve çevre dostu mürekkeplerin geliştirilmesine katkıda bulunacaktır¹⁸.

2.4. Kalem Çeşitleri ve Kullanılan Mürekkepler

Kalemler, tarih boyunca insanların bilgiyi kaydetmek ve iletmek için kullandığı temel araçlardan birisi olmuştur. Tarihte insanoğlu birçok malzemeyi yazı yazma aracı olarak kullanmıştır. İlk olarak Sümerlerin mağara duvarlarına ve tabletlerin üzerine çivi veya keskin taşlar kullanarak çizimler yapmasının ardından yazı yazma aracı olarak kuş tüyleri, kamış fırçalar, fildişi kullanılmış sonraki yıllarda mürekkepli, kurşun ve tükenmez kalemlerin geliştirilmesi ile günümüze kadar gelmiştir¹⁴.

Uç tiplerine göre kalemler; dolma, fosforlu, tükenmez, rollerball, keçeli ve jel kalemler olarak günümüzde kullanım alanı bulmuştur. Her bir kalem türü, farklı yapısal özelliklere ve mürekkep içeriklerine sahiptir. Kalemler, mürekkep yapıları esas alındığında tükenmez ve tükenmez olmayan kalemler şeklinde iki gruba ayrılmaktadır. Tükenmez kalem mürekkebinin içeriğindeki boyar madde veya pigmentler yağ bazlıdır. Dolma kalem, roller, marker ve jel kalemlerin içeriklerindeki boyar madde ve pigmentler ise jel veya su bazlıdır¹⁹. Kullanımlarının kolay olması ve ucuz olmaları nedeniyle özellikle kırmızı, mavi ve siyah renk mürekkep ihtiva eden tükenmez kalemler günlük hayatta sıklıkla tercih edilmektedir. Kalemlerin mürekkep yapılarındaki bu farklılıklar belgelerin orijinalliğinin tespiti, sahtecilik vakalarının çözümü ve belge yaşlandırma çalışmalarında kritik bir rol oynamaktadır¹⁴. Bu kimyasal farklılıklar, aynı renkteki veya türdeki kalemler arasında dahi üreticiden kaynaklanan farklılıklardan, hatta aynı marka ve modeldeki kalemlerin farklı

üretim tarihleri arasındaki küçük değişikliklerden meydana gelebilir. Bu durum, adli belge incelemelerinde mürekkep bileşenlerinin ayrıntılı karakterizasyonunu gerektirmekte ve belgelerde meydana gelen değişikliklerin, eklemelerin veya silmelerin tanımlanmasında oldukça önemli bir yere sahip olmaktadır²⁰.

2.4.1. Tükenmez Kalem Mürekkepleri

Geç Orta Çağ'dan 20. yüzyılın başlarına kadar en yaygın kullanılan mürekkep türü demir safra mürekkebiydi. Demir safra mürekkepleri, çeşitli oranlarda demir (II) sülfat ve tanenlerden (bitki özlerinden elde edilen tanendeki temel aktif bileşenler gallotannik asit ve gallik asittir) oluşur. Bunlar suyla karıştırılarak tanenlerin gallik asit veya di-gallik aside parçalanması ve mürekkep kompleksinin oluşması sağlanır. Demir (II) iyonları organik tanen kompleksleriyle birleştirildiğinde suda çözünen demir (II) kompleksi oluşur ve mürekkebe soluk gri mor bir renk verir²¹. Birçok demir safra mürekkebi aşındırıcıdır ve mürekkep kâğıda uygulandığında mürekkep oksitlenerek siyah renge dönüşür. Zamanla mürekkep daha da oksitlenerek siyahtan kahverengiye doğru bir renk değişimine uğrar. Bu mürekkebin popüler olmasının nedeni dünyanın dört bir yanındaki kütüphanelerin ve kültür enstitülerinin demir gal mürekkepleriyle yazılmış kâğıt ve parşömen üzerine belgeler, el yazmaları ve sanat eserleri koleksiyonlarını elinde tutmasıyla açıklanmıştır²¹.

İlk tükenmez kalem 1888 yılında ABD'li denizci John J. Loud, tarafından icat edilmiş olsa da pratikte kullanılabilecek modern tükenmez kalem 1935 yılında gazeteci Macar Ladislao Biro ve kimyager kardeşi György tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra Reynolds tükenmez kalem mürekkepleri 1946'da Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu mürekkepler sentetik boyalar ve çeşitli glikol çözücülerin bir karışımından oluşur. Bazı durumlarda, mürekkebin stabilitesi için karışıma karbon veya grafit de eklenir. Mürekkebin yaklaşık %50'si boyalardan oluşur. Mürekkebe belirli özellikler sağlamak için yağ asitleri, reçineler, viskozite ayarlayıcılar vb. gibi çeşitli diğer maddeler de ilave edilir. Yağ asitleri arasında, oleik asit yaygın olarak kalemin ucuna yağlanmayı sağlamak için eklenir. 1950'lerin başlarında

üretilen tükenmez kalem mürekkepleri su bazlıyken, günümüz tükenmez kalem mürekkepleri glikol bazlı mürekkeplerdir²².

Tükenmez kalem mürekkebi akışkan olması, kâğıda uygulanmasının kolay olması ve çabuk kuruması nedeniyle dolma kalem mürekkebinden farklıdır. Su geçirmez özellikleri nedeniyle belgelerin korunmasında tercih edilirler. Tükenmez kalemler, genel kullanımın yanı sıra iş dünyasında, eğitimde, ofislerde, resmî belge yazımında ve kişisel kullanımda yaygın olarak tercih edilen dayanıklı, kaliteli ve uzun ömürlü popüler yazı araçlarıdır²³.

2.4.2. Jel Kalem Mürekkepleri

Günlük hayatta tükenmez kalem ile birlikte en çok kullanılan kalem türü jel kalemlerdir. Bununla birlikte kullanımı aynı oranda adli vakalarda karşımıza çıkmaktadır. Jel kalemler mürekkep endüstrisindeki en son gelişmelerden biri olarak 1984 yılında Japonyada geliştirilmiştir. İlk jel kalem, Ballsign 280, 1984 yılında Japonya pazarına sunulmuştur. Ballsign 280, boya bazlı bir kalem iken 1985 yılında yerini hızla pigment bazlı bir kalem olan Ballsign 150'ye bırakmıştır²⁴. Organik boyalara rağmen, bu mürekkepler çözünmeyen renkli pigmentler (bakır ftalosiyanın ve demir oksit) içerir. Ayrıca mürekkep formülasyonunda yaygın olarak 1,2-propandiol, etan-1, 2-diol, 2, 2'-Oksidi (etan-1-ol) ve gliserin'de kullanılır²⁵. Jel kalem mürekkepleri tükenmez kalem mürekkeplerine benzer bir görünüm verir. Su bazlı bir mürekkep olmasına rağmen, yoğunluğu sıvı yerine jel gibidir. Bu özellik jel kalemlerini daha yoğun ve canlı hale getirmekte ve piyasada çevre dostu olarak bilinmesini sağlamaktadır²⁶. Jel kalem mürekkeplerinde bulunan polimerik bağlayıcılar pigment partiküllerini bir arada tutar ve mürekkebin kâğıda yapışmasını sağlar. Su bazlı mürekkepler için özellikle su bazlı poliakrilik ve poliüretan reçineler gibi polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Jel mürekkebinin akış özelliklerini, stabilitesini ve performansını optimize etmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılır. Bu katkı maddeleri tiksotropik ajanlar ve yüzey aktif maddelerdir. Jel mürekkepler tiksotropik özellik gösterir, yani kalemin ucunda basınca maruz kaldığında akışkan hale gelirken, kâğıt üzerinde hızla katılaşarak dağılmayı

önler ve daha keskin çizgiler oluştururlar. Yüzey aktif maddeler ise genellikle ıslatma ve dispersiyon özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar²⁷.

Mürekkebin jel formunda olması daha yumuşak bir yazma deneyimi sağlar ve genellikle hızlı kururlar. Bunlar suda ve organik çözücülerde çözünmez. Fiziksel özellikleri nedeniyle bu mürekkepleri analiz etmek ve karşılaştırmalı çalışmalar yapmak oldukça zordur²³. Mavi ve siyah renkli jel kalemler resmi evrakların hazırlanmasında kullanılırken kırmızı renkli jel kalemler ise tehdit mektuplarının veya fidye notlarının yazılmasında tercih edilmiştir²⁸.

2.5. Mürekkep Tarihlemesinde Kullanılan Yaklaşımlar

Belgelerin tarihlendirilmesi, oluşturulduğu veya üretildiği tarihin belirlenmesi olarak tanımlanırken, sorgulanan belge incelenmesi aşamasında her zaman en zorlu ve tartışmalı bir süreç olarak karşımıza çıkmaktadır. Mürekkep analizi (yazı mürekkepleri ve baskı mürekkepleri), kâğıt analizi, filigran incelemesi, fotokopi-toner analizi ve element analizi dahil olmak üzere birçok farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca, bazı geleneksel yöntemler arasında el yazısı analizi, kesişen çizgilerin sırasının belirlenmesi ve baskı yöntemi tanımlaması yer almaktadır²⁹. Mürekkebin analizi ve incelenmesi için farklı yaklaşımlar vardır. Ancak bu yaklaşımlardaki en büyük sorun mürekkebin ne zaman üretildiğinin ve mürekkebin el yazısı bir belgeye aktarılmasından bu yana geçen sürenin belirlenmesidir³⁰. Bir belge elle yazıldıktan sonra aktarılan mürekkepte; çözücünün buharlaşması, boya bozunması, polimerizasyon ve reçinelerin sertleşmesini içeren bir yaşlanma süreci başlamaktadır. Mürekkebin kronolojik yaşının belirlenmesinde çeşitli çevresel koşullarda meydana gelen çözücülerin fiziksel veya kimyasal değişikliklerinin analizi oldukça önemlidir. Mürekkep tarihlemesinin raporlanmasında adli belge uzmanlarının benimsediği ana yaklaşımlar statik, dinamik ve tamamlayıcı yaklaşımlardır².

Statik yaklaşım, mürekkep bileşenlerinin karakterizasyonu ve tanımlanması esasına dayanmakta ve diğer kalem mürekkebiyle karşılaştırıldığında kaynak olarak alınmaktadır. İçinde üretim geçmişi bilinen

mürekkepler görsel, mikroskopik veya kimyasal yöntemler ile tanımlanır ve daha sonra sorgulanan numuneyle karşılaştırılır. Bilinen üretim bilgileri ve üretim tarihine sahip standart numune analiz aşamasında yardımcı olur. Statik yaklaşımla, ölçülen mürekkep profillerinin zamanla değişmediği varsayılırken, karşılaştırmaların temsili ve kararlı olması da kritik bir öneme sahiptir. Statik yaklaşım, zaman veya tarih etiketleri, kimyasal bileşimin ve elementel profilin belirlenmesi aşamalarını içerir³¹.

Dinamik yaklaşım, mürekkep süreçlerinin ve mürekkebin nem/ışık gibi çevresel faktörlerle etkileşimi sonucu zaman içinde meydana gelen değişikliklerin belirlenmesini içerir. Bu değişiklikler arasında boyar maddelerin bozunması, çözücülerin buharlaşması ve reçinelerin polimerleşmesi yer almaktadır. Dinamik mürekkep tarihleme incelemesi, kalemin içinde bulunan mürekkepler veya mürekkebin kâğıda konulmasından son uygulama aşaması arasındaki karşılaştırma üzerinde çalışır ve bu yaklaşımla mürekkebin geçirdiği dönüşüme dayanarak kâğıtta ne kadar süredir yer aldığını doğrulamak mümkün olur. Dinamik yaklaşım, mürekkep, kâğıt ve toner yaşlanması aşamalarını içerir³¹.

Tamamlayıcı yaklaşım ise mürekkep yazılarının diğerlerine göre göreceli yaşını (kronolojik sıra) belirlemeyi amaçlayan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım belgeler üzerindeki mürekkep girişlerinin sırasını yeniden oluşturmaya ve mürekkep yaşlanmasının kapsamının karşılaştırılmasına yardımcı olabilir. Bu yöntem mürekkepler aynı içeriğe sahipse, aynı koşullar altında saklanıyorsa ve aynı kâğıt türündeysen kullanılır. Tamamlayıcı yaklaşımlar arasında hızlandırılmış yaşlandırma teknikleri, kemometrik, belgelerin kronolojisinin oluşturulması, lüminesan bileşenlerin analizi, radyokarbon tarihleme ve nanoteknoloji tabanlı yöntemler yer alır³².

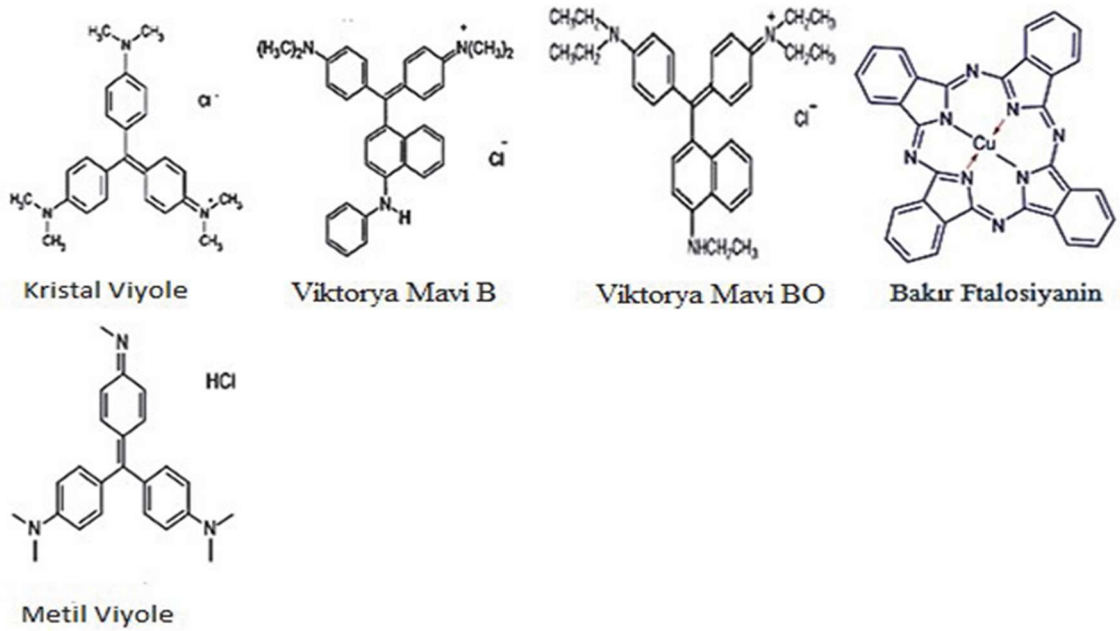
2.5.1. Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Yaşlanma Süreci

İncelenen belgedeki imza ve yazıların kâğıda yazılma zamanlarının saptanmasında veya zaman aralığının belirlenmesinde mürekkebin zaman içinde geçirdiği yaşlanma süreçlerinin incelenmesi gerekmektedir. Genel olarak

kabul edilen görüş kalem kartuşundaki mürekkebin değişime uğramadığı veya daha yavaş bir değişim gösterdiği görüşüdür. Mürekkebin kâğıda temas etmesiyle birlikte ışık ve sıcaklık faktörlerinin de etkisiyle çözücüler buharlaşır, boyalar bozulur ve reçineler polimerize olur. Sonuçta bu değişimlere dayanarak, mürekkebin kâğıt üzerinde ne kadar süredir var olduğunu doğrulamak mümkün olur³³.

2.5.1.1. Boyanın Solması

Boyanın içeriğinin bozunması, mürekkebin renk değiştirmesi veya diğer kimyasal değişiklikler olarak tanımlanır. Tükenmez kalem mürekkeplerinde renk verici madde olarak kullanılan viyole ailesi triarilmetan boyaları, renk çeşitlilikleri, maliyetlerinin düşük olması buna karşın sağlam ve kalıcı renge sahip olmaları ile en çok tercih edilen boyalardır. Ana renklendirici boya kristal viyole (CV)'dir³⁴.



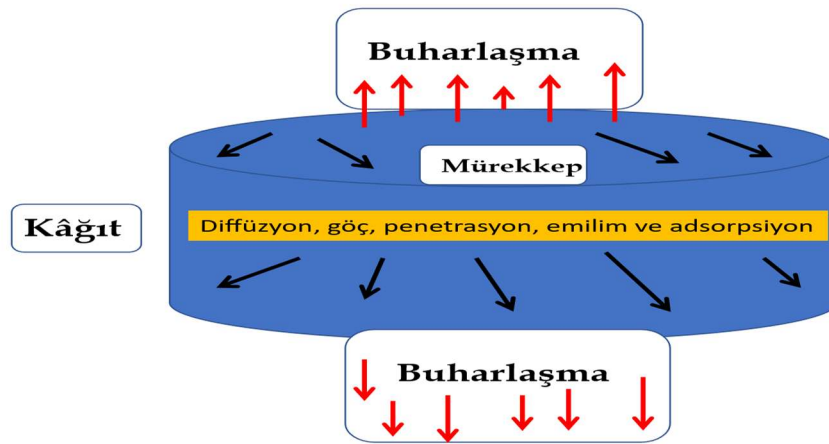
Şekil 2. Kalem mürekkeplerinde kullanılan boyar maddelerin kimyasal yapıları³⁴

Işığın etkisiyle mürekkep kâğıt yüzeyine aktarıldığı andan itibaren boyar maddelerde bozunmalar ve renklerinde solmalar meydana gelir. Demetilasyona uğrayan CV, metil viyoleye (MV); MV' de tetrametil pararosanile (TPR) dönüşerek yaş tayini yapılabilir¹⁴.

Boyaların solmasında kimyasal içeriklerinin yanısıra çevresel faktörlerin de etkili olduğu bilinmektedir. Oksijen, sıcaklık, nem, boyaların konsantrasyonu ve ışığın dalga boyu, ışığa bağlı olarak meydana gelen solma hızını etkilemektedir¹⁴.

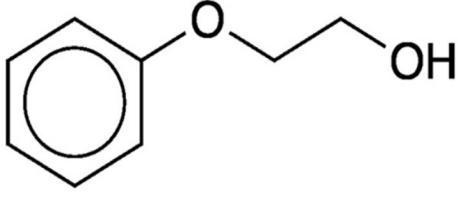
2.5.1.2. Çözücünün Buharlaşması

Kalem mürekkepleri, özelliklerinin geliştirilmesi için uçucu bileşikler ve diğer kimyasalları içerirler. Mürekkep kâğıda aktarıldıktan sonra, bu çözücüler bozunmaya ve buharlaşmaya başlar. Bu olay hızlı ve yavaş evre olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Hızlı evrede, kâğıt yüzeyine bağlanamayan çözücüler hızla buharlaşırken; yavaş evrede kâğıt yüzeyine adsorbe olmuş çözücülerin buharlaşması daha uzun zaman alır³⁵. Bu reaksiyon Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Kâğıt üzerinde mürekkep buharlaşma aşamaları³²

Tükenmez ve jel kalem mürekkeplerinde en yaygın çözücü olarak FE bileşiği kullanılır ve bu nedenle çoğu tarihleme yöntemi sadece bu özel maddenin analizine odaklanmıştır (Şekil 4)³². FE kaybı mürekkebin yaşını araştırmaya yardımcı olurken araştırılan belgenin yaşının yaklaşık iki yıla kadar tahmin edilebilmesine imkân sağlar. Ayrıca nem, sıcaklık, çözücünün kâğıt üzerinde dağılma ve tutunma gibi özellikleri mürekkebin kâğıt yüzeyinden buharlaşmasını etkileyen faktörlerdir³⁶.



Kimyasal formül: $C_8H_{10}O_2$
Kaynama noktası: $247\text{ }^{\circ}\text{C}$
Molar kütle: $138,16\text{ g/mol}$

Şekil 4. FE çözücüsünün yapı formülü, molekül ağırlığı ve kaynama noktası³²

2.5.1.3. Reçine polimerizasyonu

Mürekkebin kâğıda uygulanması ile birlikte mürekkebin yapısında yer alan reçineler sertleşmeye başlar. Mürekkepte bağlayıcı olarak kullanılan reçine ve polimerler mürekkebin pigmentini dağıtmaya ve taşımaya yardımcı olur. Mürekkep kâğıt üzerindeyken, çözünürlüğü azalır ve zaman geçtikçe kâğıttan bu bileşikler çıkarmak daha da zor hale gelir¹⁴.

2.6. Adli Belge İncelemelerinde Yapı ve Yaş Tayini

Adli belge araştırma laboratuvarları ve bilirkişi olarak belge inceleme uzmanlarına en sık yöneltilen soru, incelenecek aynı belgedeki farklı yazıların hangi sırayla yazıldığının belirlenmesidir (Bağlı Yaş Tayini). Bir diğer önemli soru ise, herhangi bir mürekkebin fizikokimyasal değişimleri incelenerek yazı yaşının tayin edilip edilemeyeceğidir (Mutlak Yaş Tayini). Mutlak yaş, belgenin gerçek yaşını ifade ederken; bağlı yaş, bir belgenin diğerine kıyasla yaşını gösterir. Bağlı yaş, belgelerin kronolojik sırasını yeniden yapılandırarak belirlenirken, mürekkep, kâğıt ve çevresel koşulların benzer olması karşılaştırmayı daha güvenilir hale getirir. Mutlak yaş tayini ise karşılaştırmadan ziyade, mürekkebin kimyasal ve fiziksel özelliklerine dayalı bir tanımlama süreci olarak bilinmektedir. Bağlı yaş tayini yapabilmek için karşılaştırması yapılacak mürekkep örneklerinin aynı belgenin üzerinde bulunması ve aynı çevresel koşullara maruz kalmış olması gerekir. Mutlak yaş tayininin yapılabilmesi için ise belgenin uzunca bir süre doğrudan güneş ışınlarına, yüksek nem veya sıcaklıklara maruz kalmamış olması zorunluluğu vardır¹⁹.

Mürekkebin adli belge incelemelerindeki önemi; karışımında bulunan belirli bir bileşiğin tespiti, farklı bir kökene sahip iki bileşiğin aynı olduğunun belirlenmesi, bir karışımında bulunan bileşik sayısının belirlenmesi, kolon kromatografisinde bileşikleri ayırmak için uygun çözücünün seçilmesi ve reaksiyonların izlenmesi olarak tanımlanabilir. Mürekkep analizi, sahte çekler, vasiyetnameler veya değiştirilmiş kayıtlar dahil olmak üzere sorgulanan belgelerin araştırılmasının önemli bir parçası olabilir. Tüm mavi veya siyah mürekkepler aynı gibi görünseler de kimyasal bileşimlerinde bazı önemli farklılıklar olabilir. Mürekkep analizlerinde en önemli nokta incelenecek belgeden örnek alma işlemi esnasında belgeye verilecek zarardır. Bu nedenle son yıllarda belgeye zarar veren kromatografik yöntemler yerine spektroskopik yöntemler tercih edilmektedir³⁷.

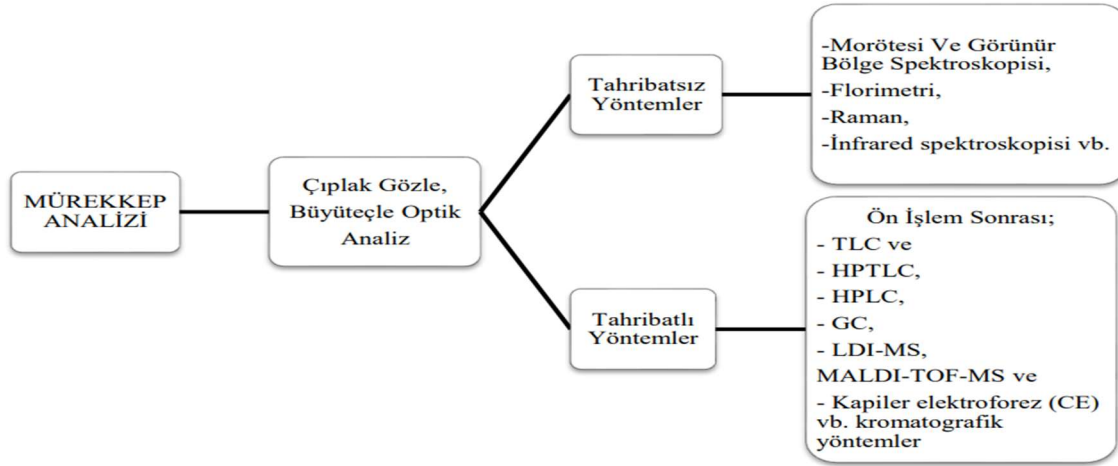
2.6.1. Adli Belge İncelemelerinde Mürekkep Yapı ve Yaş Tayininde Kullanılan Yöntemler

1950'den başlayarak adli belge incelemelerinde elektroforetik ve kromatografik yöntemler mürekkep analizlerinde oldukça önemli bir yer tutmuştur. Bu yöntemler 1950'li yıllara kadar delil olabilecek materyallere zarar verdikleri ve gelişim sürecinde olduklarından mahkemelerce kabul görmemiş ve bu dönemlerde belge incelemeleri IR (Kızılötesi), UV (Ultraviyole) ve IR lüminesans gibi yöntemlerle yapılmıştır. Bu yıllarda mürekkep incelemeleri, mürekkep kâğıt üzerinden alınmadan yapılırken 1963'te uygulanan kimyasal analiz yöntemleriyle mürekkebi kâğıt üzerinden alma teknikleri geliştirilmiş ve bu durum mürekkeplerin tarihlendirilmesinde yeni tekniklerin geliştirilmesine öncülük etmiştir. Kâğıt üzerine uygulanmış mürekkebin yaş tayini çalışmaları sırasında, mürekkebin kâğıt yüzeye uygulanmasını takiben çözücülerin buharlaşmaya başlaması, çözücülerin kâğıda nüfuz etmesi, boyaların solması ve reçinelerin polimerleşmesi süreçleri, mürekkebin yaşlanma belirtileri olarak kabul edilmektedir.³⁸

Belge incelemelerinin yanlış bir sıra izlenerek yapılması belgeler üzerinde kayıplara yol açılmasını ve tekrar incelemelerinin mümkün olmamasını

sağlayabilir. Mürekkep yapı ve yaş tayininde şüpheli görülen belge öncelikle çıplak gözle ve sonrasında mikroskopi ve diğer optik algılama teknikleri ile incelenir³⁹. Daha sonra bu incelemeler belgede meydana getirdikleri değişiklikler açısından belgeye zarar veren (tahribatlı) ve belgeye zarar vermeyen (tahribatsız) yöntemler olmak üzere iki şekilde uygulanır (Tablo 2)¹⁴.

Tablo 2. Mürekkep analizinde kullanılan yöntemler¹⁴

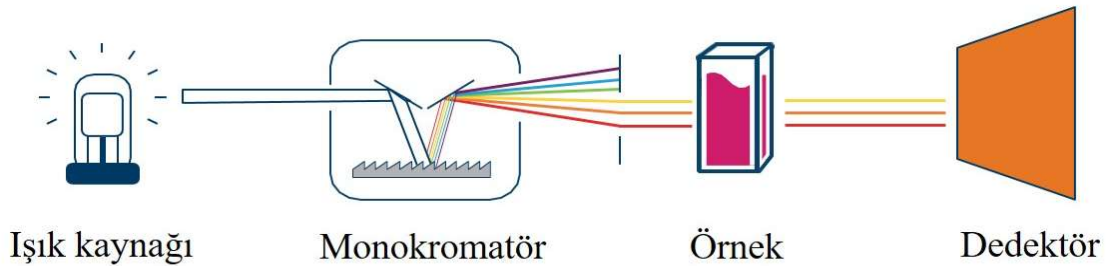


Tahribatsız yöntem, incelenen belgeye zarar vermeden fiziksel özelliklerinin analiz edilmesini sağlar. Bu yöntem belgenin bütünlüğünü korumaya yardımcı olduğu için ilk tercih edilen ve çoğunlukla mikroskobun kullanıldığı bir yöntemdir. Ayrıca analiz aşamasında ışığın emilim ve emisyon özelliğini kullanan bu yöntemde mikrospektrofotometri teknikleri uygulanır. Mürekkebin UV ve IR ışığıyla taranmasını içerir ve oluşturduğu spektrum farklı dalga boylarındaki ışıktır. Bu yöntem sorgulanan belgelerin göreceli yaşlanmasını veya yaklaşık yaşını belirlemede ve belge değişikliklerini tanımlamada belge incelemecilerine yardımcı olabilir. Tahribatsız yöntemler; UV-vis spektroskopisi, IR gibi spektroskopi yöntemlerini içerir³⁷. Bu yöntemler yalnızca renklendirici bileşimine değil, aynı zamanda katkı maddesi ve element içeriklerine de dayalı ayırma özelliği olan belge üzerindeki minimal miktardaki mürekkebin daha hızlı, genellikle yerinde analizi için daha büyük bir kullanım alanı sunar⁴⁰.

Mürekkepler fiziksel olarak ayırt edilemez olduğunda, çözünür boya bileşenlerinin karşılaştırılmasını içeren daha fazla kimyasal analiz gerektiren yöntemler tercih edilir⁴¹. Tahribatlı yöntem olarak adlandırılan bu yöntemler mürekkebi içeren belgenin bir parçasının kesilerek ekstraksiyonunun yapıldığı, çözücü olarak en çok metanolün kullanıldığı ve incelenen belgede geri döndürülemez kalıcı değişikliklerin meydana geldiği yöntemlerdir⁴². Tahribatlı yöntemler; İnce tabaka kromatografisi (TLC) ve Yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi (HPTLC), Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve Gaz Kromatografisi (GC) gibi kromatografik yöntemleri içermektedir⁴³.

2.6.1.1. Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopik yöntemler, örneklerin yapısındaki atom, molekül veya iyonların bir enerji seviyesinden başka bir enerji seviyesine aktarılması esnasında tutulan ya da yayılan elektromanyetik ışımaların ölçülmesi ve analiz edilmesine dayalı yöntemlerdir. Spektrofotometre Şekil 5'te gösterildiği gibi bir ışık kaynağı, bir spektrometre, bir örnek bölmesi ve bir dedektörden oluşur. Spektroskopi, adli amaçlı kullanılan özellikle eser miktarlardaki delillere zarar vermeden analizine imkân sağlayan bir yöntemdir³⁸.



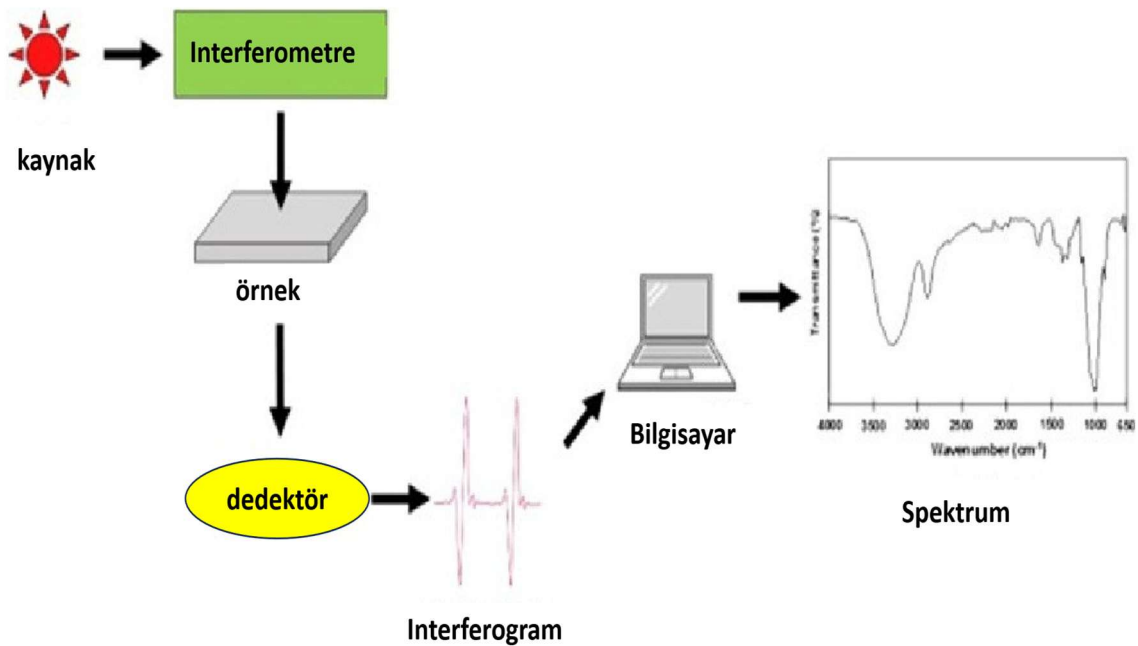
Şekil 5. Temel spektrofotometre düzeneği²²

Spektroskopik yöntemler uygulanırken çalışılacak örnekler için daha az ön işleme ihtiyaç duyulduğundan diğer analitik yöntemlere göre analiz süresi açısından daha avantajlıdır. Bu amaçla mürekkep analizinde sıklıkla kullanılan teknikler; Taramalı Elektron Mikroskopisi ile Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX), UV-Vis, nükleer manyetik rezonans (NMR), Fourier

Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi (RS), Atomik absorpsiyon (AAS) ve emisyon spektrometrileridir⁴⁴.

2.6.1.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Spektroskopinin alt dallarından biri olan IR spektroskopisi, maddelerin IR spektrumu içerisinde incelenmesi ve karşılaştırılması işlemidir. IR’da detektörler ile oluşturulan sinyalin zayıf olması ayırma gücü ve duyarlılığı düşürür. Bu nedenle IR spektroskopi yöntemlerinden biri olan FTIR en yaygın kullanılan yöntem olarak bilinir²². Bu teknikte IR spektrumundaki elektromanyetik dalgalar incelenmek istenen örneğe gönderilmekte, örnekte oluşan titreşim frekansları üzerinden spektrum oluşmaktadır (Şekil 6). Moleküller, belirli frekanslarda titreşim ve dönme hareketleri yaparak kızılötesi ışığı absorbe eder. Bu absorpsiyon, moleküllerin kimyasal bağları ve yapıları hakkında bilgi verir⁴⁵.

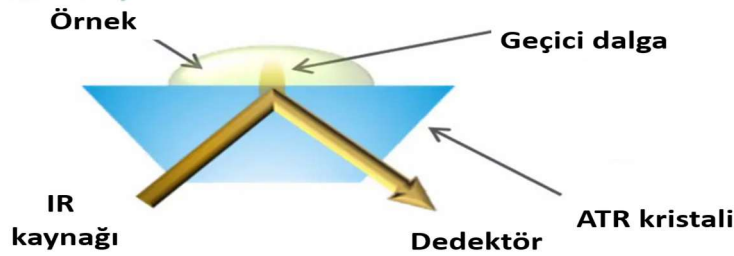


Şekil 6. FTIR analiz şeması⁴⁶

Elektromanyetik spektrum dalga boylarına göre üç ana bölgeye ayrılmaktadır; yakın kızıl ötesi spektrum (NIR; 4000-14000 cm^{-1}), orta kızıl ötesi spektrum (MIR; 400-4000 cm^{-1}) ve uzak kızıl ötesi spektrum (FIR; 4-400 cm^{-1})⁴⁷. FTIR spektrofotometreleri daha çok MIR bölgesinde kullanılırlar⁴⁸.

FTIR spektroskopisi için bazı yaygın örnekleme teknikleri mevcuttur. En yaygın olanları geçirgenlik, zayıflatılmış toplam yansımaya (ATR-Attenuated Total Reflectance), aynasal yansımaya ve dağınık yansımadır. Geçirgenlik, katı, sıvı ve gaz numuneleri için en basit örnekleme tekniği iken, dağınık yansımaya tozlar ve yüksek saçılımlı numuneler, aynasal yansımaya ise yüksek yansıtıcı numuneler için kullanılır. Örneklerin doğrudan ölçülmesine izin veren ATR ise katı ve sıvı numunelerin düzgün bir şekilde analiz edilmesini sağladığı için genellikle FTIR spektroskopisi ile birlikte kullanılır ve neredeyse tüm maddelerin ölçümünü basitleştirir⁴⁹.

ATR örneklemesinde, IR ışık bir kristalden geçer, kristal-numune arayüzünde en az bir kez tamamen içten yansıtılır ve yansıyan ışık FTIR dedektörüne ulaşır. İç yansımada, IR ışığın bir kısmı örneğe girerek orada emilebilir. Buna geçici dalga denir. Geçici dalganın örneğe nüfuz etme derinliği, örnek ile ATR kristali arasındaki kırılma indisi farkıyla belirlenir⁴⁹. ATR çalışma prensibi Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. ATR çalışma prensibi⁵⁰

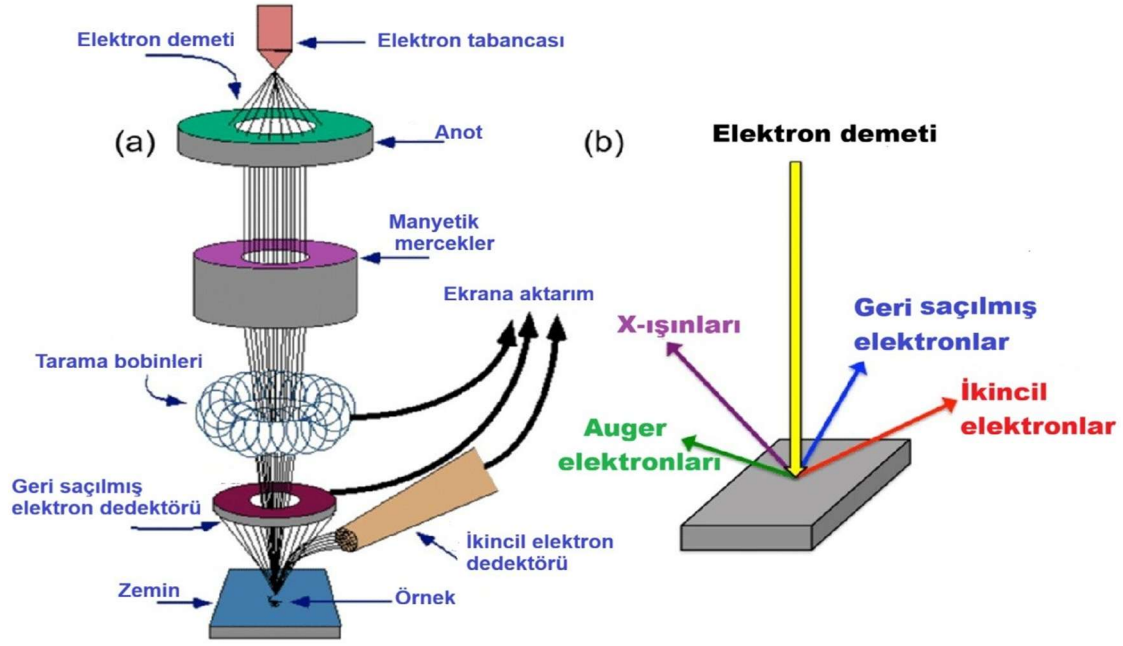
ATR kristali için çeşitli malzemeler mevcuttur ve hangisinin seçileceği uygulama alanına bağlıdır. Selenit ($ZnSe$) rutin analizler için uygundur, ancak daha sert numuneler kristalin çatlamasına veya parçalanmasına neden olabilir. Germanyum (Ge), daha düşük penetrasyon derinliği nedeniyle yüksek kırılma indisine sahip numuneler ve yüzey çalışmaları için uygundur. Elmas, ATR kristalleri için altın standart malzemedir; neredeyse yok edilemez ve ısıtılmalı ATR-FTIR deneyleri için yüksek termal iletkenlik sunar⁴⁹.

Son yıllarda incelenen örneklerin kimyasal "*parmak izi*" nin elde edilmesinde kullanılan hızlı, basit ve tahribatsız bir yöntem olan ATR-FTIR belge analizi ve diğer birçok uygulamada kullanım alanı bulmuştur⁵¹. Adli olaylarda tekstil liflerinin, boyaların, ilaçların, mürekkeplerin, kozmetik lekelerin incelenmesinde özellikle organik ve inorganik maddelerin karakterizasyonunda, polimerlerin analizinde kullanılan örneğe zarar vermeyen bir yöntemdir⁵². Mürekkepler bağlayıcılar, çözücüler, pigmentler ve diğer katkı maddeleri gibi çeşitli bileşenler içerir. ATR-FTIR, bu bileşenlerin karakteristik absorpsiyon bantlarını tespit ederek mürekkep türlerinin ayırt edilmesini sağlar. Özellikle, farklı üreticilere ait mürekkeplerin kimyasal profillerinin karşılaştırılmasında oldukça etkili bir yöntemdir⁵. Adli bilimlerde belgelerde kullanılan mürekkeplerin orijinalliğinin belirlenmesi (sahtecilik tespiti), mürekkeplerin yaşının tahmin edilmesi (tarihlendirme) ve farklı belgelerdeki mürekkeplerin kimyasal profillerinin karşılaştırılması (karşılaştırmalı analiz) gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır⁵³.

Adli belge analizi için farklı analitik teknikler kullanılsa da ATR-FTIR spektroskopisi tahribatsız olması, inceleme için az miktarda örnek gerektirmesi, örnek hazırlama aşamasının olmaması, herhangi bir reaktif içermediği için uygun maliyetli olması, çevre dostu olması ve hızlı analiz süreci gibi özelliklerinden dolayı ilk tarama aracı olarak kullanılır⁵⁴.

2.6.1.1.2. Taramalı Elektron Mikroskopisi ile Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDX)

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), örneğin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte görüntülemek için kullanılır. SEM'de görüntü, yüksek voltajda elektron demetinin örnek yüzeyine odaklanması ile başlar ve yüzeyden yansıyan veya yayılan elektronların dedektör tarafından toplanıp sinyal güçlendiricisinden geçirilip ekrana aktarılmasıyla elde edilir. Sonuçta, örneğin mikron ve nanometre düzeyinde detaylı görüntüleri saptanmış olur⁵⁵. SEM prensibi Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Tipik SEM kolonunun şematik çizimi (a) ve bir SEM içindeki numune-ışın etkileşimleri (b)⁵⁶

SEM, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile birleştiğinde ayrıntılı, yüksek çözünürlüklü görüntüleme ve temel bilgiler sağlayan bir test tekniği haline dönüşür. SEM, bir örneğin yüzeyi boyunca ince bir şekilde odaklanmış bir elektron demeti yönlendirerek ikincil veya geri saçılmış elektron sinyali üreterek çalışır. Bu sinyaller, örneğin yüzeyinin karmaşık görüntülerini oluştururken, EDX sistemi de aynı anda nitel ve nicel temel analizi yapar. SEM, mürekkeplerin yüzey yapısını ve dağılımını analiz etmek için uygun bir yöntemdir. EDX ise SEM ile entegre çalışan bir yöntemdir ve örneğin elementel bileşimini analiz eder. Elektron demeti örneğe çarptığında, örnekteki atomlar karakteristik X-ışınlarını yayar. EDX dedektörü, bu X-ışınlarını analiz ederek örneğin elementel bileşimini belirler. EDX, mürekkeplerdeki inorganik bileşenlerin (titanyum, kurşun, çinko gibi) saptanmasında oldukça etkilidir ⁵⁷. Ancak, SEM-EDX yönteminin bazı sınırlılıkları da bulunmaktadır. Örneğin, bu yöntem, organik bileşenlerin analizinde sınırlı bir etkiye sahiptir ve örnek hazırlama süreçleri zaman alıcı olabilir. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalarda,

SEM-EDX'in kromatografi ve IR spektroskopi gibi diğer analitik tekniklerle birlikte kullanılması önerilmektedir⁵⁸.

SEM-EDX yöntemi adli araştırmalarda çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Cam ve boya parçaları, alet izleri, uyuşturucular, patlayıcılar ve silah atışı kalıntıları görsel ve kimyasal olarak analiz edilebilir. Bu analize dayalı sonuçlar, suçun niteliğini ve kimin dahil olduğunu belirleyebildiği için kritik öneme sahiptir⁵⁹.

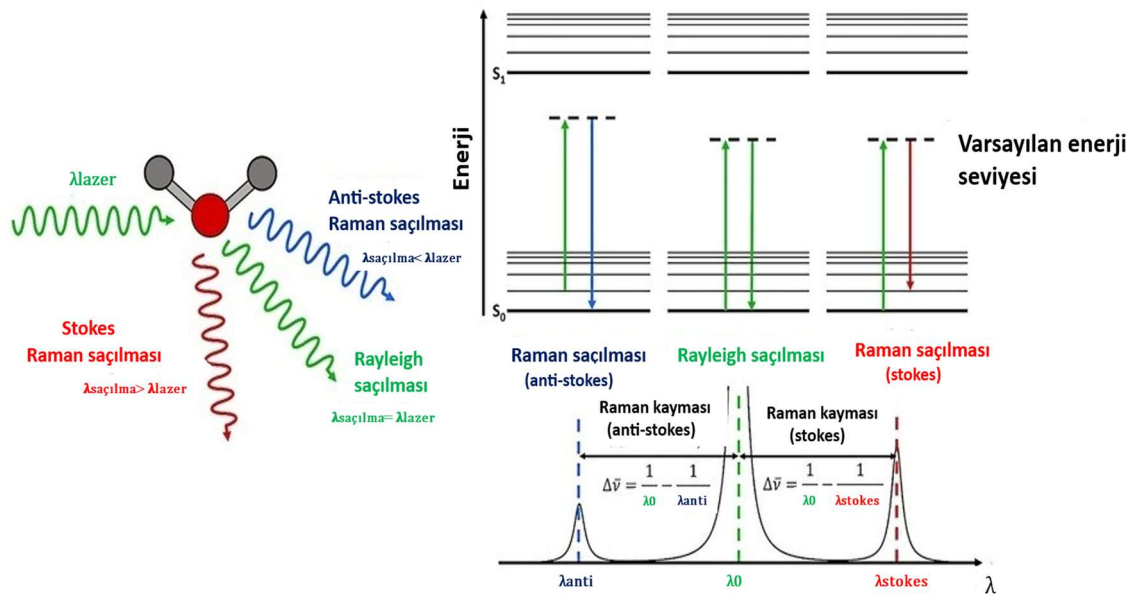
SEM-EDX, adli bilimlerde mürekkep analizi için güçlü ve etkili bir yöntemdir. Özellikle inorganik bileşenlerin analizinde sağladığı yüksek duyarlılık, bu yöntemi belge incelemelerinde vazgeçilmez kılmaktadır. Bu yöntemle birçok baskı ve yazı mürekkeplerinin elementel karakterizasyonu ve karşılaştırması yapılabilmektedir. Bunun yanı sıra mürekkebe ilave edilmiş olan eser bileşenlerinin tespit edilebilmesi sayesinde mürekkebe ait üretim tarihi de saptanabilmektedir. Bu yöntem, fotokopide kullanılan tonerlerin ayrıştırılmasında ve sınıflandırılmasında sıklıkla tercih edilmektedir⁶⁰. Literatürdeki çalışmalar, SEM-EDX'in gelecekte de adli bilimlerde yaygın olarak kullanılacağını göstermektedir. Özellikle, organik bileşenlerin analizine yönelik geliştirilecek yeni teknikler, SEM-EDX'in adli uygulamalardaki etkinliğini daha da artıracaktır⁶¹.

2.6.1.1.3. Raman Spektroskopisi (RS)

RS, moleküler yapıların analizi için sık kullanılan ve IR spektroskopinin tamamlayıcısı olarak kabul edilen bir yöntemdir. İlk olarak 1928'de Hintli fizikçi Chandrasekhara Venkata Raman tarafından tanımlanan Raman etkisi, hem olay ışığıyla aynı dalga boyunda elastik (Rayleigh) saçılmayı hem de moleküler titreşimler nedeniyle farklı dalga boylarında elastik olmayan (Raman) saçılmayı içeren ışığın saçılmasına dayanır⁶².

RS'nin prensibi, tek renkli bir radyasyonun (dalga boyu λ , genellikle bir lazer kaynağı) bir örneğe çarpması ve her yöne dağılmasıyla, bunların çoğunun aynı orijinal dalga boyunda (elastik/Rayleigh saçılması) olmasıyla açıklanırken,

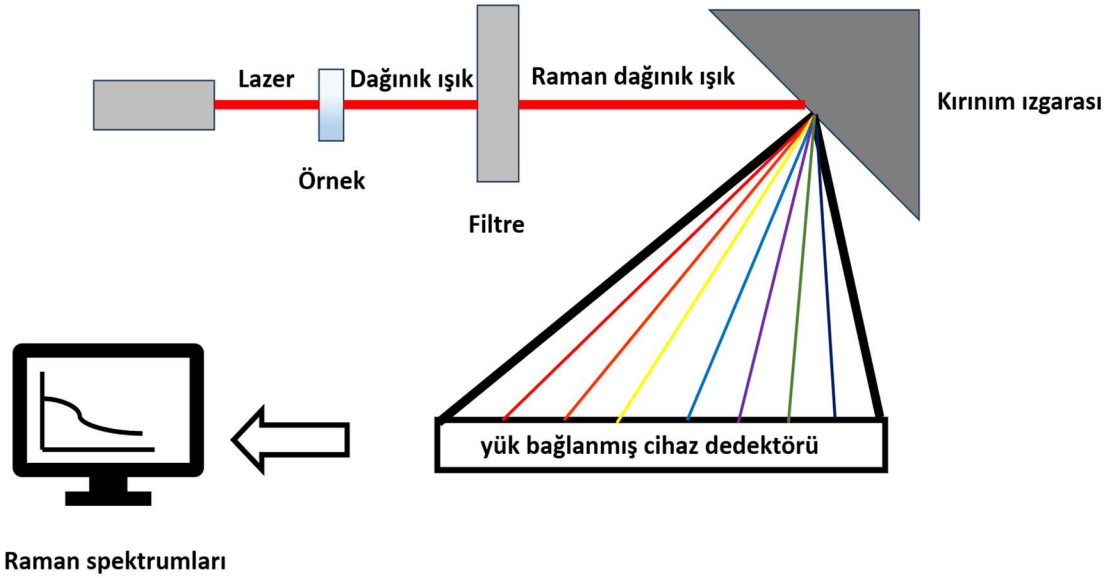
çok küçük bir kısmı farklı bir dalga boyunda (elastik olmayan/Raman saçılması) dağılır ve bu orijinal radyasyon dalga boyundan daha yüksek ($\lambda + \Delta\lambda$, Stokes kayması) veya daha düşük ($\lambda - \Delta\lambda$, anti-Stokes kayması) olabilir. Dalga boyundaki bu farka ($\Delta\lambda$) Raman kayması denir. Ortaya çıkan spektrumda, dikey eksen saçılan ışığın şiddetini yatay eksen ise Raman kaymasının frekansını (dalga sayısını) ifade eder⁶³. Raman spektroskopisinin temel prensibi ve Raman kaymalarını gösteren Jablonski diyagramı Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Rayleigh, Stokes ve Anti-Stokes Raman dağılımının kökenini gösteren Jablonski Diyagramı⁶³

RS'de saçılmış ışığın şiddetini ve frekansını gösteren her tepe noktası belirli bir moleküler bağ titreşimine (C=C, C-C, C-H ve N-O gibi bağlar) karşılık gelir. Genellikle bir Raman spektrumu, belirli bir molekül veya örnek için belirgin bir kimyasal parmak izidir ve örneği çok hızlı bir şekilde tanımlamak veya diğerlerinden ayırmak için kullanılabilir. Diğer spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi, RS ışığın maddeyle belirli etkileşimlerini tespit eder. Özellikle, bu yöntem moleküler yapıyı incelemek için Stokes ve Anti-Stokes saçılmasının varlığından yararlanır. RS, ışığın örnek boyunca saçılmasını değerlendirir, saçılan ışık bir filtreden geçer ve ardından kırınım ızgarası tarafından dağıtılır ve

dağılan ışık daha sonra Raman spektrumları oluşturmak için yük bağlantılı cihaz dedektörü tarafından toplanır. Kimyasal ve yapısal bilgiler, elastik olmayan şekilde saçılan radyasyonun dalga boyundaki kaymalardan elde edilirken, molekülün monokromatik bir ışığa maruz kalmasıyla elde edilen örneğin titreşim modları RS ile ölçülür (Şekil 10)⁶⁴.



Şekil 10. Raman çalışma prensibinin şematik görüntüsü⁶³

RS’de yaygın olarak tercih edilen lazer kaynakları ve ilgili dalga boyları Tablo 3 ’de özetlenmiştir.

Tablo 3. RS’de kullanılan lazer kaynakları ve ilgili dalga boyları⁶⁵

Lazer Kaynağı Tipi	Dalga boyu (nm)
Argon iyon lazer	488 / 514.5
Kripton iyon lazer	530.9 / 647.1
Helyum/Neon lazer	632.8
Diode (Diyot) lazer	785 / 830
Nd/YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) lazer	1064

RS kullanılarak yapılan mürekkep analizlerinde mürekkeplerdeki renkli pigmentler ve boyalar nedeniyle floresan etkisi önemlidir ve bu da spektrumların kalitesini düşürebilir. Bu etkiyi aşmak için birkaç seçenek önerilmiştir. Bu seçeneklerden biri, pürüzlü metal yüzeyler veya nanoyapılar (altın ve gümüş gibi) kullanarak sinyalleri geliştiren Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS)'dir⁶⁶.

SERS yönteminde, sinyal yoğunluğundaki kazanç, klasik RS'ye göre 10^6 kat daha fazla olabilir. SERS, moleküllerin Raman sinyallerini önemli ölçüde artırma yeteneği bakımından RS'den farklıdır. Her iki yöntem de moleküler bilgi sağlamak için Raman saçılmasını kullanırken, RS bazen çok düşük konsantrasyonlarda olan analitlerin sinyallerini ölçemez. Bu noktada SERS ile çok daha düşük miktarlardaki maddelerin kimliklendirilme işlemi veya çok küçük konsantrasyonlarda analit içeren örneklerin analizinin yapılabilirdiği görülebilmektedir⁶⁷.

Günümüzde boya bozunma süreçlerinin araştırılması için en umut verici yaklaşım RS yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. RS'nin temel avantajı, bir örnek üzerinde tahribatsız ve invaziv olmayan etkisinin olmasıdır. Bu yöntem hem organik hem de inorganik maddeleri kesin olarak tanımlamanın hızlı ve etkili bir yoludur; bu da yüksek kimyasal seçiciliğini gösterir. RS için gerekli olan örnekleme yöntemleri de oldukça basittir, çok az veya hiç örnek hazırlama gereksiniminin olmaması, kısa sürede sonuç vermesi, maliyet etkinliği ve kolayca analiz edilebilmesi gibi çok sayıda avantaja sahiptir. Ayrıca, RS çok küçük örneklerin ($<1 \mu\text{m}$), yüksek mekânsal ($1 \mu\text{m}$) ve spektral (1 cm^{-1}) çözünürlükte analiz edilmesini sağlar. Buna karşılık, düşük lazer radyasyon gücü ($\sim 4 \text{ mW}$) Raman spektrumlarını elde etmek için yeterlidir ve bu da olası lazer kaynaklı bozulma risklerini en aza indirir⁶⁸.

Son yıllarda RS'nin adli bilimlerin alt dallarında kullanılması (adli otomotiv, adli toksikoloji, atış artığı analizi, yazı ve belge incelemelerinde mürekkep analizi, adli seroloji gibi) ile ilgili gittikçe artan sayıdaki çalışmalar

incelendiğinde gelecek için umut verici bir analitik yöntem olarak dikkati çektiği görülmektedir.

Adli bilimlerde, RS özellikle bilinmeyen örneklerden veya kanıt parçası olabilecek materyallerden elde edilen spektrumlar üzerinden, fonksiyonel grupların varlığının belirlenip belirlenmediğinin değerlendirilmesi amacıyla yorumlanabilir ve elde edilen sonuçlar referans spektrumun kütüphane veri tabanıyla da karşılaştırılabilir. Adli bilimlerde RS, hızlı analiz yapma özelliği ile hızlı sonuç vermesi, maliyet-yarar etkinliği, yüksek duyarlılık ve özgüllüğü sayesinde özellikle son yıllarda yapılmış çalışmalara alternatif olabilecek bir yöntem olarak popülerliğini göstermeye başlamıştır⁶⁸.

2.6.1.2. Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, 20. yüzyılın başlarında Mikhail Tsvett tarafından geliştirilen bir örneğin bileşenlerini ayırma yöntemidir⁶⁹. Kromatografi yöntemi kimyasal analizin birçok aşamasında uygulanabilen analitik kimyadaki en iyi ayırma yöntemi olarak bilinmektedir. Bu yöntem ile karışımlar içerdiği bileşenlerine ayrılırken diğer yandan da bu bileşenlerin kantitatif analizi de yapılabilmektedir⁹.

Bileşenleri ayırmak için sabit ve hareketli bir faz kullanılır. Bu ayırma, maddenin moleküllerinin sabit faza olan yakınlığı sonucunda gerçekleşir. Sabit fazla etkileşim içindeki maddeler sistem içinde uzun süre kalırken, hareketli fazla etkileşim içinde olan maddeler sistem içinde daha kısa süre kalırlar. Bileşenler, sistemden hareketli ve sabit faza olan ilgilerine göre farklı zaman aralıklarında ayrılırlar.

Mürekkebin karşılaştırılması ve incelenmesi, sorgulanan belgelerin tespit edilmesine yardımcı olan kromatografik yöntemler sayesinde mümkün olmuştur. Kromatografi, uygulama biçimlerine, kullanılan fazların türüne ve ayrılma mekanizmalarına göre çeşitli yöntemlere ayrılır (Tablo 4).

Tablo 4. Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması⁷⁰

Sınıflandırma Kriteri	Kromatografi Türü	Teknikler
Ayırma Mekanizması	Adsorpsiyon temelli Dağılma (Partisyon) İyon değişim Jel geçirgenlik (filtrasyon) Afinite (özellik bağlanma)	
Uygulama Şekli	Düzlemsel kromatografi	TLC, Kâğıt kromatografisi
	Kolon tabanlı kromatografi	GC, HPLC
Kullanılan Faz Tipi	Gaz kromatografisi	Gaz-Katı, Gaz-Sıvı
	Sıvı kromatografisi	Sıvı-Katı, Sıvı-Sıvı

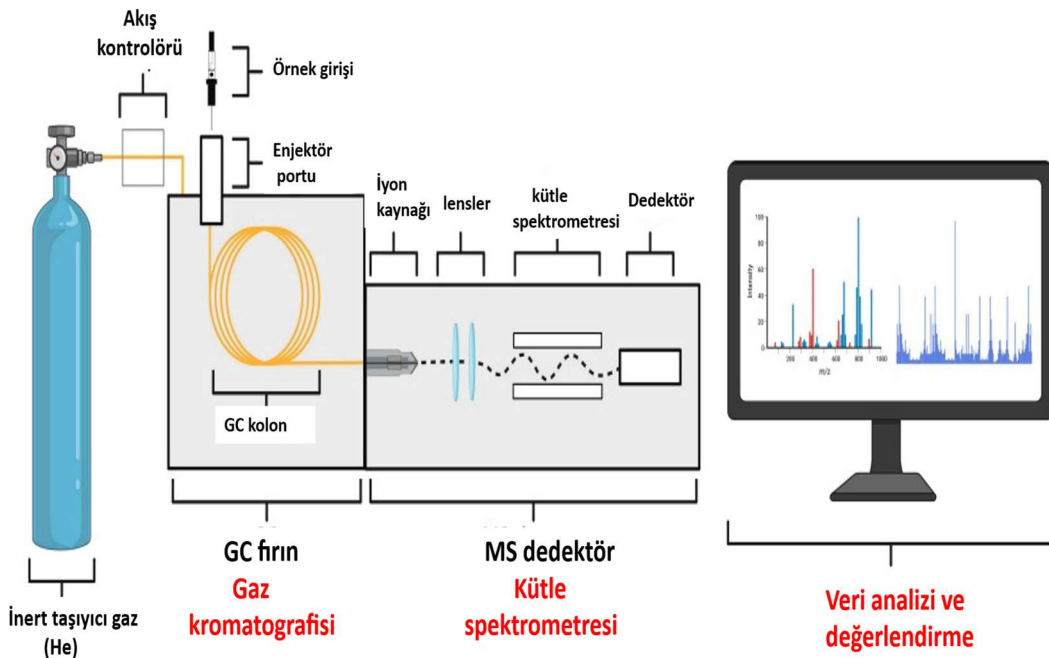
2.6.1.2.1. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS)

Tüm kromatografi formları aynı prensiple çalışır. Hepsinin sabit-durgun (katı veya bir katı üzerinde desteklenen sıvı) ve hareketli- mobil bir fazı (sıvı veya gaz) vardır. GC'de ise hareketli faz helyum gibi inert bir gazdır ve dedektör olarak kütle spektrometresinin (MS) kullanımı 1950'lerde Roland Gohlke ve Fred McLafferty tarafından geliştirilmiştir⁷¹.

GC, yarım yüzyıldan fazla bir süredir, bir karışımda kaç bileşenin hangi oranda bulunduğunu belirlemede temel bir rol oynamıştır. Ancak, bu ayrılmış ve niceliksel olarak belirlenmiş bileşiklerin doğasını ve kimyasal yapısını belirleme yeteneği belirsiz ve sınırlı olup, bir spektroskopik tespit sistemi gerektirir. En çok kullanılan sistem, molekülün "parmak izi"ni, yani kütle spektrumunu elde etmeyi sağlayan kütle spektrometrik dedektörüdür (MSD). Kütle spektrumları, molekül ağırlığı, element bileşimi, yüksek çözünürlüklü bir

MS kullanılıyorsa, mevcut fonksiyonel gruplar ve bazı durumlarda molekülün geometrisi ve uzaysal izomerizmi hakkında bilgi sağlar⁷².

MS, gaz kromatografileri için yaygın olarak kullanılan bir dedektördür. GC'den geçebilen herhangi bir bileşik MS'de iyonlara dönüştürülür. Aynı zamanda, kütle spektrumunun oldukça spesifik yapısı MS'i çok spesifik bir GC dedektörü yapar. GC ideal bir ayırıcı iken MS ise bileşikleri tanımlama için en uygun yöntemdir. İkisinin birleşiminin daha çok tercih edilmesinin nedeni hem GC hem de MS'nin gaz halinde çalışabilmesi, doğrudan bağlanabilmeleri ve arayüzlerinin çok basit olmasıdır. GC-MS'in performansı stabildir ve tekrarlanabilirliği yüksektir³². GC-MS cihazına ait kısımlar Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. GC-MS cihazının şematik diyagramı⁷³

GC' de taşıyıcı gaz, silindirlerden regülatörler ve borular aracılığıyla cihaza aktarılır. Yüksek gaz saflığı ve gaz besleme basıncı sağlamak için gazların arıtılması gerekir. Tipik olarak, hidrokarbon uygulamaları için taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılır; ancak uygulamaya bağlı olarak hidrojen, argon ve nitrojen de kullanılabilir. Taşıyıcı gaz kuru, oksijensiz ve kimyasal olarak inert (karışımdaki bileşenler ile tepkimeye girmeyen) olmalıdır⁷⁴. Analiz edilecek olan karışım

örneğinin kolona doğru ve hassas bir biçimde aktarımından sorumlu olan kısımdır. Enjektörün örneğin buharlaşıp kaybolmasını önleyici şekilde tasarlanması oldukça önemlidir. Çünkü örnekte meydana gelebilecek bir kayıp analizin duyarlılığını düşürerek hatalı sonuçların çıkmasına neden olabilir⁷⁴. GC'nin temel yapı taşı olan kolonda bileşenler ayrılır. Sistemde hangi tipte kolonun kullanıldığı analizi etkiler çünkü kullanılacak olan kolondan kolona uzunluk ve çap gibi özellikler değişiklik gösterebilir. Örneğin uzun bir kolonda daha iyi bir ayrışma sağlanır. Çünkü mesafenin artması ayrışmanın iyi olmasını sağlar ancak analiz süresi daha uzundur. Ayrıca kolonu oluşturan malzemenin analiz edilecek örnek ile reaksiyona girmemesi ve analizin etkilenmemesi için inert özellikte olması, taşıyıcı gaz ve dedektör ile uyumluluk göstermesi gerekir. İyi bir özelliğe sahip olan kolon, düşük konsantrasyon değerlerindeki bileşenleri de doğru tespit etme özelliği taşımalıdır. Sonuç da analizi yapılacak karışımın özelliklerine uygun bir kolon seçimi sağlıklı bir analiz için önemlidir⁷⁵.

GC için önemli bir diğer bileşen olan dedektör, analiz sonuçlarının algılanma, ölçülme ve kaydedilme aşamalarından sorumludur. Analiz koşullarına (sıcaklık, basınç vb.) uyum sağlayan, taşıyıcı gaz ve kolon ile uyumlu olan bir dedektör analizin daha doğru bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar. GC'ler için, alev iyonizasyon dedektörleri (ppm seviyesindeki hidrokarbonlar için) ve alev fotometrik dedektörler (ppb ile ppm seviyesindeki kükürt tespiti için) dahil olmak üzere çeşitli dedektör türleri mevcuttur, ancak çoğu hidrokarbon gazı ölçümü için kullanılan en yaygın dedektör termal iletkenlik dedektörüdür (TCD). Diğer dedektörler Elektron yakalama dedektörü, Atomik Emisyon dedektörü, GC Kemilüminesans dedektörü ve Kütle Spektrometrik Dedektörü (MS)'dür⁷⁶. GC'de sıcaklığı programlanabilir fırınlar bulunur. GC fırınlarının sıcaklığı genellikle 50°C ila 4000°C arasında değişir ancak kriyojenik soğutma ile -250°C 'ye kadar düşebilir. Fırın, bileşenleri ortam sıcaklığı değişimlerinin etkilerinden izole etmek ve içeride çok sabit bir sıcaklık sağlamak için tasarlanmıştır. Fırının kontrol edildiği sıcaklık, uygulamaya bağlıdır ve beklenen hidrokarbon karışımı ne kadar ağırsa, fırın sıcaklığı o kadar yüksek olur⁷⁴.

İyon kaynağı ise numunenin buharlaştırılıp iyonlaştırılmasını sağlayan bölümdür. İyonların, elektrik ve/veya manyetik alanlar kullanılarak kütle-yük (m/z) oranlarına göre bileşenlerine ayrılmasını sağlar. Dedektörler ise iyonları tespit ederek sinyallerinin zamana karşı pik şeklinde grafiğini çizer ve piklerin altındaki alanı hesaplar⁷².

Adli bilimlerde "altın standart" olarak kabul edilmiş olan GC-MS, belirli bir maddenin varlığını pozitif olarak tanımlayan ve %100 özgüllüğe sahip olan mürekkep analizinde mürekkebin VOC'lerinin zamana bağlı buharlaşmasını analiz etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Yüksek çözünürlük ve duyarlılık sunması, küçük örnek miktarlarıyla çalışabilmesi ve hızlı analiz süreçleri, farklı belgelerdeki mürekkeplerin kimyasal profillerini karşılaştırarak aynı kaynaktan gelip gelmediklerini belirlemesi, orijinal ve sahte belgelerdeki mürekkeplerin kimyasal farklılıklarını tespit etmesi GC'yi mürekkep analizinde vazgeçilmez kılmaktadır. Ancak veriler ışığında teknik sınırlamaları da göz önünde bulundurularak, GC'nin diğer analitik yöntemlerle birlikte kullanılması önerilmektedir. Adli bilimlerdeki gelişmeler, GC'nin mürekkep analizindeki rolünü daha da artıracaktır⁷⁷.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

Çalışmamız İstanbul Medeniyet Üniversitesi Bilim ve İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İMÜ-BİLTAM), İ.Ü. İstanbul Tıp Fakültesi ve MassLab laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Araştırmada piyasadan temin edilen farklı marka ve modeldeki mavi jel kalem mürekkeplerinin bileşenleri, çözücü olarak FE'nin varlığı araştırılmış, ATR-FTIR, SEM-EDX, RS ve GC-MS gibi yöntemlerden faydalanılmıştır.

3.1. Kullanılan Kâğıt, Kalem Örnekleri, Kimyasallar ve Cihazlar

Araştırmada piyasadan temin edilen kâğıt belge olarak MOPAK Copy Boss (A4/80gr/m²/210x297 mm) markalı kâğıt kullanılmıştır. A4 kâğıtlarına piyasadan farklı model ve markalardan seçilmiş 5 adet mavi renk jel kalem ile uygulama yapılmıştır. Çalışmada kullanılan kalemlerin kodlanmış isimleri, markaları ve hangi ülkeye ait oldukları Tablo 5 ve jel kalem örneklerinin görüntüleri de Şekil 12'de gösterilmiştir.

Tablo 5. Çalışmada kullanılan kalemlerin marka ve ait olduğu ülkeleri

Örnek No	Marka	Ülke
N1	Schneider One Business (0.6mm)	Almanya
N3	Micro Signature Gel Pen (1mm)	Türkiye
N5	Rotring Gel Pen (0.7mm)	Almanya
N7	Scrikss Z7 Speed	Türkiye
N9	Pensan Mysign Gel Pen (1mm)	Türkiye



Şekil 12. Çalışmada kullanılan jel kalem örnekleri

Çalışma boyunca kullanılan kimyasallar ek bir saflaştırma yapılmadan kullanılmış ve saflık dereceleri ile birlikte Tablo 6’da belirtilmiştir. Tablo 7’de ise çalışmada yer alan cihazlar ve markaları yer almıştır.

Tablo 6. Çalışmada yer alan kimyasal maddeler

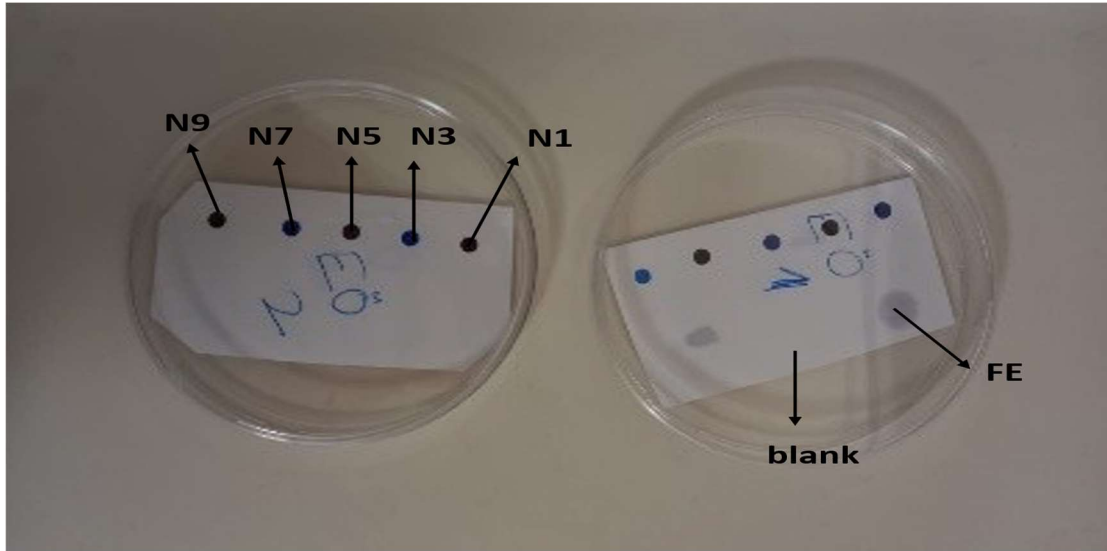
Kimyasal Madde	Temin edildiği yer
FE (CAS no: 122-99-6, analitik saflıkta, >95,0%)	AccuStandard (ABD)
Metanol (CAS no: 67-56-1, analitik saflıkta, >99,5%)	J.T.Baker, Avantor (ABD)
%70’lik etanol (CAS no: 64-17-5)	Sigma-Aldrich (Almanya)

Tablo 7. Çalışmada yer alan cihaz ve markaları

Cihaz Adı	Markası ve Modeli
SEM-EDX	Thermoscientific Quattro S
ATR-FTIR	Perkin Elmer UATR Two
Raman	Mueller Matrix Polarimetri+SERS
GC-MS	Shimadzu GC-MS-QP2010 PLUS
Lüksmetre	TT Technic VC1010A
Ultrasonik su banyosu	ISOLAB
Puch (panç) aleti	QİAGEN Unicore punch
Işık kaynağı (300 watt)	OSRAM Ultravitalux

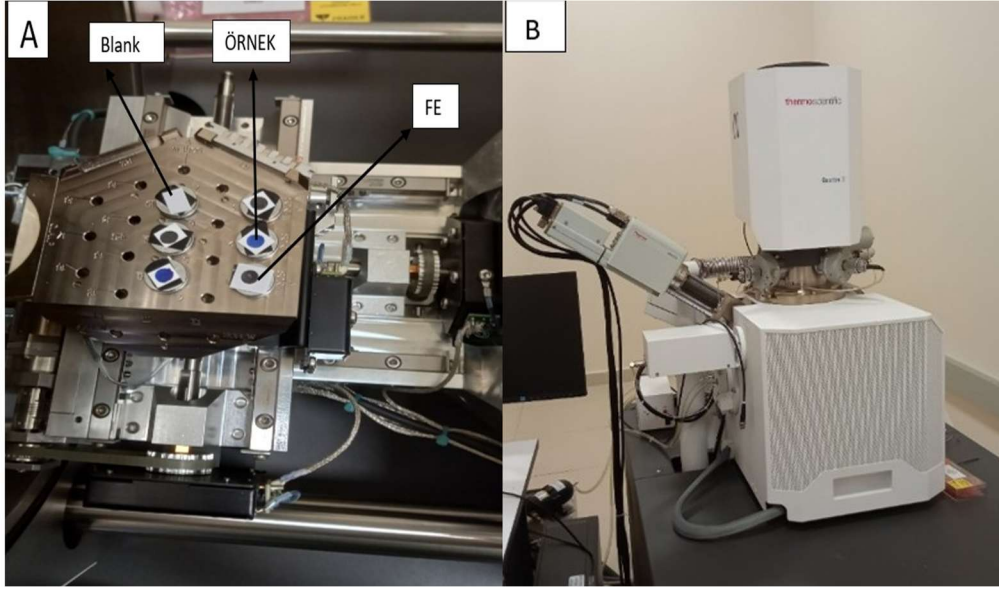
3.2. SEM-EDX Çalışması

Mürekkep örneklerinin elementel kompozisyonunun analizi İMÜ-BİLTAM Kimya laboratuvarlarında Thermoscientic Quattro S marka SEM-EDX cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma öncesi A4 kâğıdı üzerine delgeç yardımı ile aralarında en az 5'er cm olacak şekilde delikler açılmıştır. Delik açılan kâğıt örneği başka bir A4 kâğıdı üzerine yerleştirilmiş (örneklerin eşit miktarda alınabilmesi amacı ile) ve delikler içine örnekler sırasıyla boyanarak sabitlenmiştir. Kıyaslama amacı ile kâğıt yüzeyindeki bir alan kör (blank) ölçüm için ayrılmıştır. Ayrı bir örnek çukuruna 200 µL FE çözeltisi pipetlenmiştir. Hazırlanan tüm örnekler, analiz sürecine kadar kontaminasyonu önlemek amacıyla kapalı petri kapları içerisinde muhafaza edilmiştir (Şekil 13).



Şekil 13. SEM-EDX çalışmasına ait örneklerin petri kutusunda saklanması

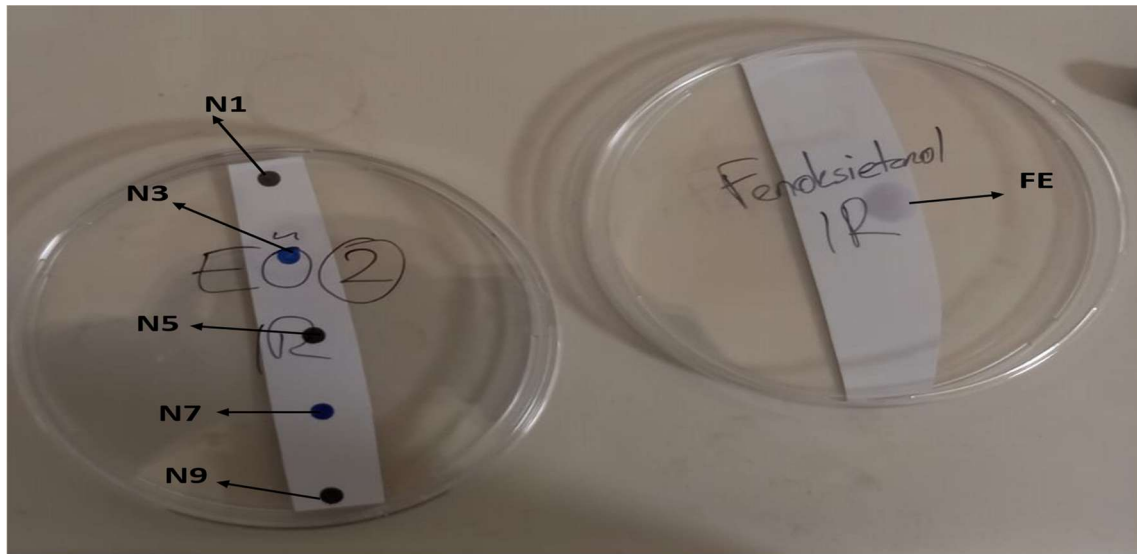
Hazırlanan örnekler inceleme için SEM-EDX cihazına sırası dikkate alınarak yerleştirilmiştir. Her bir örnek için mürekkep hattını içeren küçük bir kâğıt parçası makas yardımı ile kesilmiş ve solvent içermeyen bir yapıştırıcı kullanılarak katı metal örnek tutucuya (alüminyum plaka) sabitlenmiştir (Şekil 14). Analiz sürecinde örneklerin SEM görüntüleri elde edilmiş; görüntülerin farklı bölgeleri için EDX elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elementel analiz verileri, ilgili SEM görüntüleri ile birlikte kaydedilmiştir.



Şekil 14. Örneklerin çelik plakaya yerleştirilmesi (A), SEM-EDX cihazı (B)

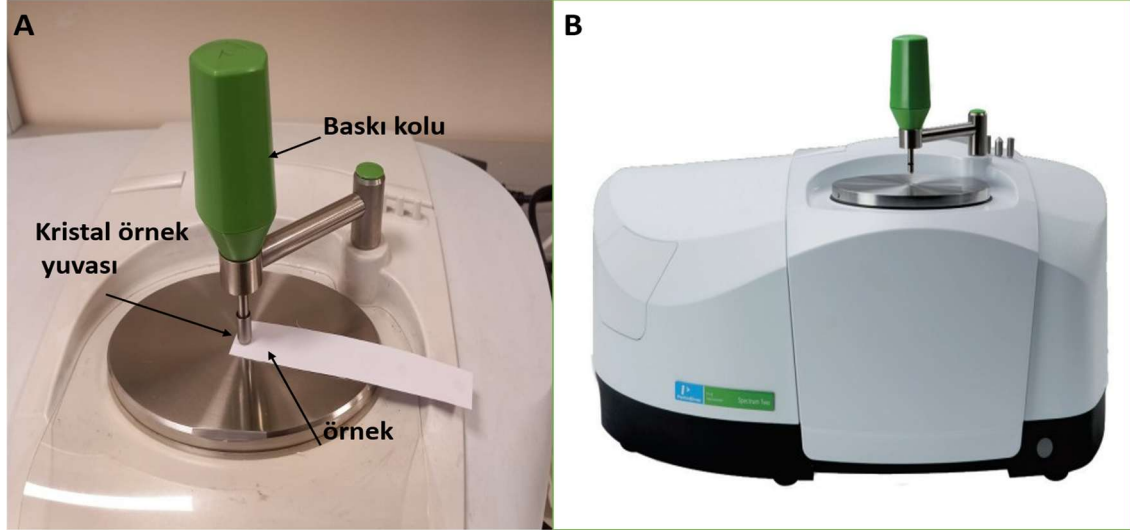
3.3. ATR-FTIR Ölçümleri

Kalem mürekkeplerinin içeriğinde bulunan bileşenleri ve bağ yapısının analizi İMÜ-BİLTAM Kimya laboratuvarlarında Perkin Elmer UATR Two marka ATR-FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma öncesi mürekkep örnekleri bölüm 3.3’de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve tüm örnekler, analiz sürecine kadar kontaminasyonu önlemek amacıyla kapalı petri kapları içerisinde muhafaza edilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. ATR-FTIR çalışmasına ait örneklerin Petri kutusunda saklanması

Her bir örnek herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan ATR kristalinin üzerine yerleştirilmiş ve örnek ile kristal arasında optimum temasın sağlanması için döner pres kullanılarak bastırma işlemi yapılmıştır (Şekil 16).



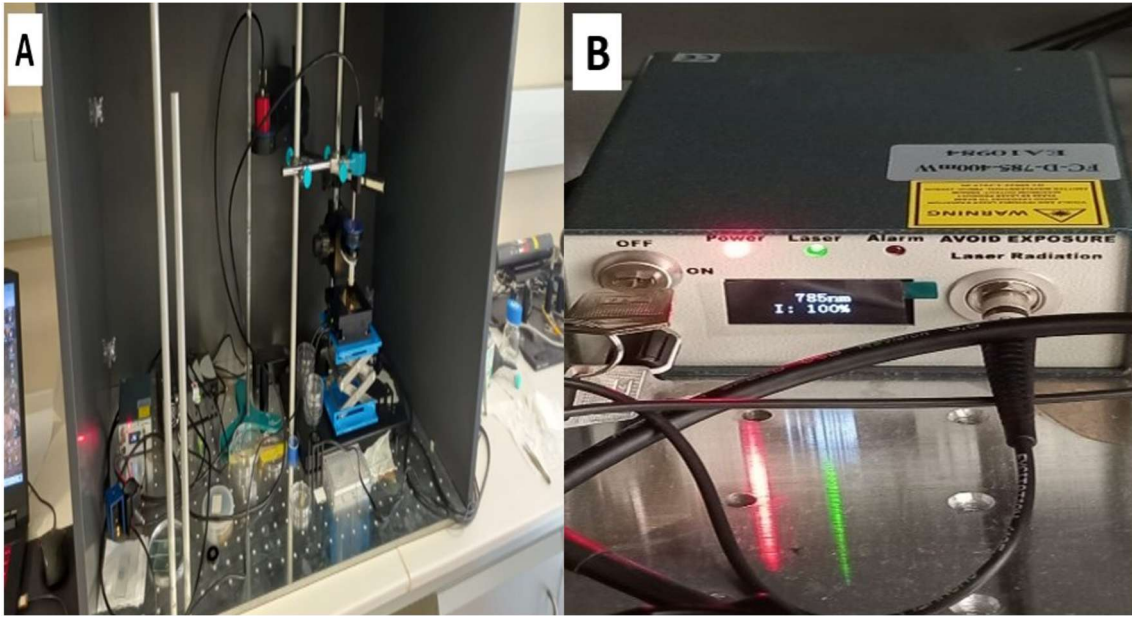
Şekil 16. ATR tekniği için kullanılan kristal yüzey ve baskı kolu (A), ATR-FTIR cihazı (B)

Ölçüme başlarken ve devamında herhangi bir kontaminasyonu önlemek için her örnek tarandıktan sonra elmas kristalin temizliği %70'lik etanol ile gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, A4 kâğıdı üzerindeki 5 adet farklı marka jel kalem ile ayrı ayrı örneklemeler yapılmış; ATR-FTIR cihazında okutulmuş ve spektral görüntüleri alınmıştır. Örneklerin ATR-FTIR spektrumları, orta kızıl IR bölge olan $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Ölçümler, 4 cm^{-1} spektral çözünürlükte ve her bir spektrum için 32 tarama alınacak şekilde gerçekleştirilmiştir. A4 kâğıdı üzerinde oluşturulan mürekkep örnekleri için ekstra bir hazırlık yapılmamış ve kâğıt üzerinden okutulma işlemi direk olarak cihazda gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için ATR-FTIR cihazı ile üçlü ölçümler alınarak ortalama değerler kullanılmıştır. Kullanılan kâğıdın kimyasal bileşenlerinin çıkarımlarını önlemek amacıyla mürekkep örneklerinin bulunduğu aynı boş kâğıt (blank) taranarak kalibrasyon sağlanmıştır. Tüm veriler spektrometre sistemine bağlı bilgisayarda kaydedilmiştir. Verilere temel çizgi düzeltmesi (baseline correction) yapılmış ve sonuçlar yüzde geçirgenlik (transmittance) (%T) olarak ifade edilmiştir.

3.4. Raman Ölçüm ve Analizi

Mürekkep örneklerinin Raman analizi, İMÜ-BİLTAM laboratuvarlarında Mueller Matrix Polarimetri+Raman Spektroskopisi (SERS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma öncesi mürekkep örnekleri FTIR ölçümlerinde belirtilen adımlarla hazırlanmış ve ölçüm öncesi aynı prosedür takip edilmiştir.

Ölçüm sırasında 785 nm dalga boyuna sahip bir diyod lazer ve bu cihaza uyumlu prob kullanılmıştır (Şekil 17). Tüm örnekler 400-1800 nm dalga boyu spektrum aralığında taranmıştır. Tüm spektrumlar için arka plan ve floresans düzeltilmesi uygulanmıştır. Her bir örnekten üç tekrarlı ölçüm alınmıştır. Spektral verilerin işlenmesi ve değerlendirilmesi OceanView Spectroscopy yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Raman spektrumları doğrultusunda pigment karakterizasyonu yapılmış ve farklı mürekkep profilleri belirlenmiştir.

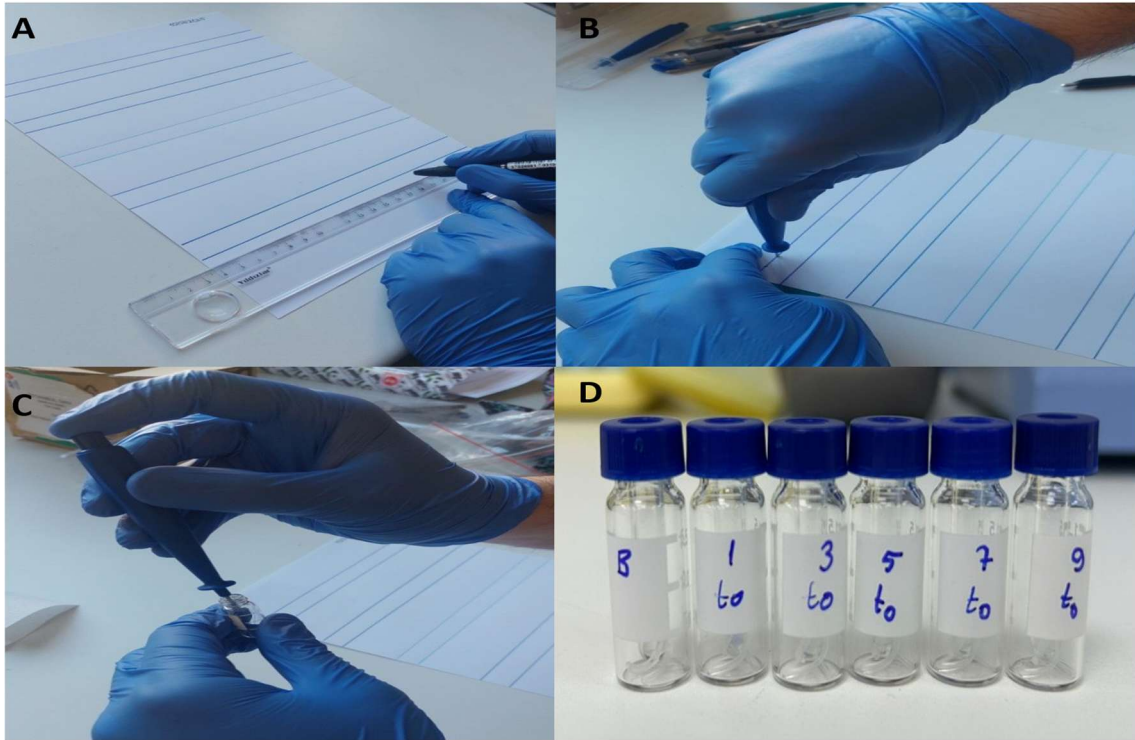


Şekil 17. Raman spektrometresi cihaz görünümü (A), kullanılan lazer kaynağı (B)

3.5. GC-MS Analizi

Her bir jel kalem örneği için kâğıda iki adet çizgi çizilmiştir. Göç, difüzyon vb. nedeniyle çapraz kontaminasyonu önlemek için çizgiler arasında en az 5 cm aralıklar verilmiştir. Çizgilerin oluşturulmasından sonra her bir kalem örneğine ait çizgiden delme (panç) aleti ile 1,2 mm'lik 10 adet örnek alınmıştır (GC-MS

cihazının algılama sınırının altına düşülmemesi amacı ile panç adet sayısı fazla tutulmuştur). Kontaminasyonu önlemek için her örnek alımı sonrası %70'lik etanol ile panç aleti temizlenmiştir. Panç aletinin kullanılması sırasında kullanıcıdan kaynaklanabilecek örnek alma hatalarının önüne geçilmesi amacıyla her defasında standart örnek alınmıştır. Alınan örnekler insert içeren GC-MS viallerine konulmuştur (Şekil 18). Insert vialler içerisine alınan başlangıç zamanına (t_0) ait örnekler FE tayini için GC-MS analizine kadar uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.

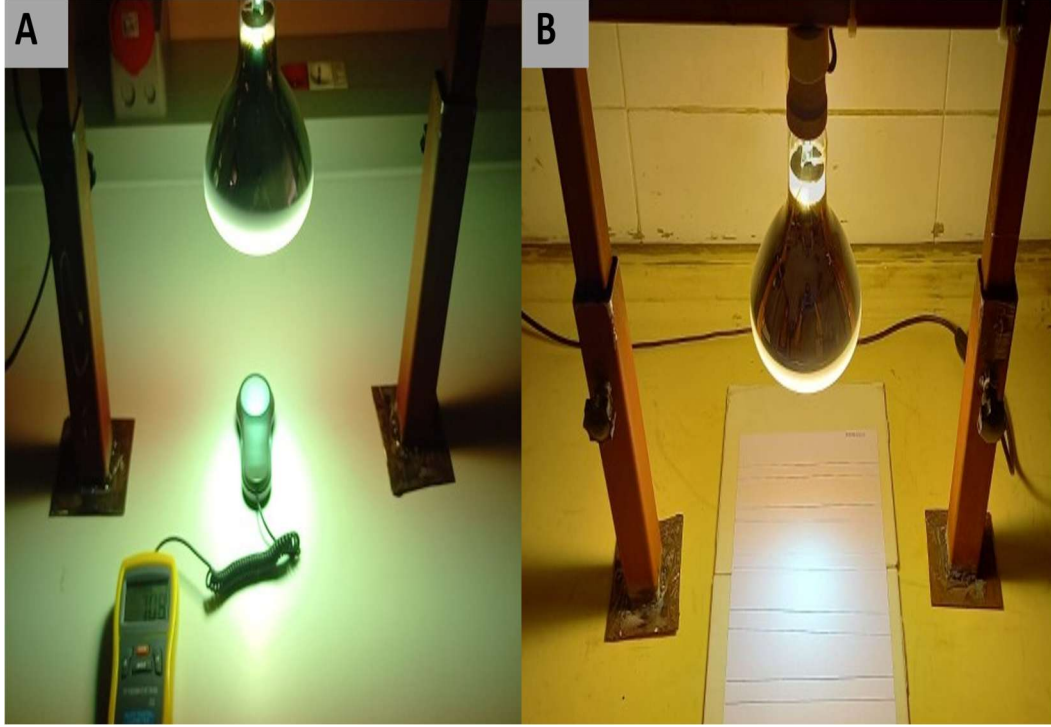


Şekil 18. Jel kalemlerle kâğıda çizgi çizilmesi (A), 1,2 mm'lik panç ile örnek alımı (B), insert içeren viallere örneklerin konulması (C), GC-MS'e hazır örnekler (D)

3.5.1. Yaşlandırma Prosedürü

İlk panç örneklerinin alınmasından sonra çizgilerin bulunduğu kâğıt örneği Osram Ultravitalux marka (300 watt) ışık kaynağı altına, lamba ile arasında 15 cm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiş ve 10 saat süreyle lüksmetre cihazı ile ölçülerek ortalama 70000 lüks aydınlanma şiddetine maruz bırakılarak yapay olarak yaşlandırılmıştır (Şekil 19). Osram Ultravitalux marka lamba, emisyon spektrumu güneş ışığı spektrumuna yakın olup gün ışığını taklit

ettiğinden, mürekkep eskime sürecini simüle etmek için kullanılmıştır. Işık ile yapay yaşlandırılan her bir örnek için 1,2 mm'lik 10 adet panç örneği alınıp insert içeren viallere yerleştirilmiştir. Insert vialler içerisine alınan 10.saate (t_{10}) ait örnekler FE tayini için GC-MS analizine kadar uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 19. Osram Ultra-Vitalux marka ışık kaynağı ve yaşlandırma düzeneği(A), yaşlandırılan kâğıt üzerindeki mürekkep örnekleri (B)

3.5.2. GC-MS Kalibrasyon Çalışması ve Doğrusallık Değerlendirmesi

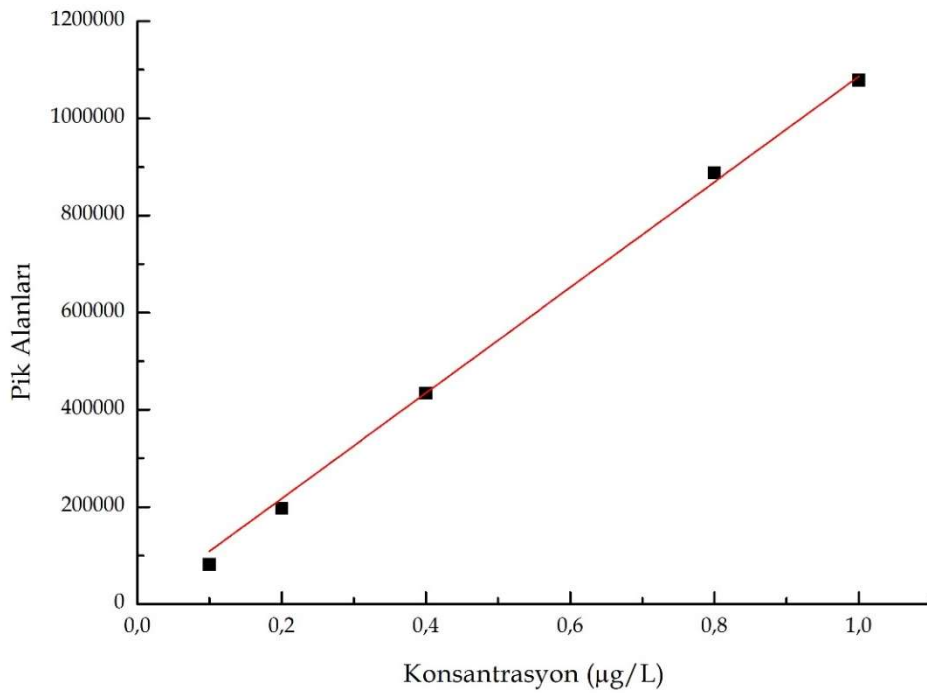
Çalışmada kullanılan FE analitine ait kantitatif belirleme işlemi için 10 $\mu\text{g/L}$ derişimindeki stok çözeltiden seri seyreltilmeler yapılarak 0,1 $\mu\text{g/L}$, 0,2 $\mu\text{g/L}$, 0,4 $\mu\text{g/L}$, 0,8 $\mu\text{g/L}$ ve 1,0 $\mu\text{g/L}$ derişimlerinde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler GC-MS cihazında analiz edilmiş ve her bir konsantrasyon için FE'ye ait pik alanı değerleri ölçülmüştür.

Elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiklendirilmiş ve kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Hazırlanan eğri doğrusal regresyon analizine tabi tutulmuş ve çalışma aralığındaki doğrusal uygunluk $R^2 = 0.999$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, kullanılan konsantrasyon aralığında yöntemin

son derece yüksek doğrusal ilişki gösterdiğini, cihazın analit cevabının konsantrasyonla orantılı olarak arttığını ve GC-MS analiz yönteminin kantitatif ölçümler için güvenilir olduğunu teyit etmektedir. R^2 değerinin 0.999 olması, yöntemin doğrusal performansının ideal düzeyde olduğunu göstermekte olup, kalibrasyon eğrisinin yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sunduğu şeklinde yorumlanabilir. Herbir konsantrasyon için alan ortalamaları Tablo 8’de kalibrasyon eğrisi ise Şekil 20’de gösterilmiştir.

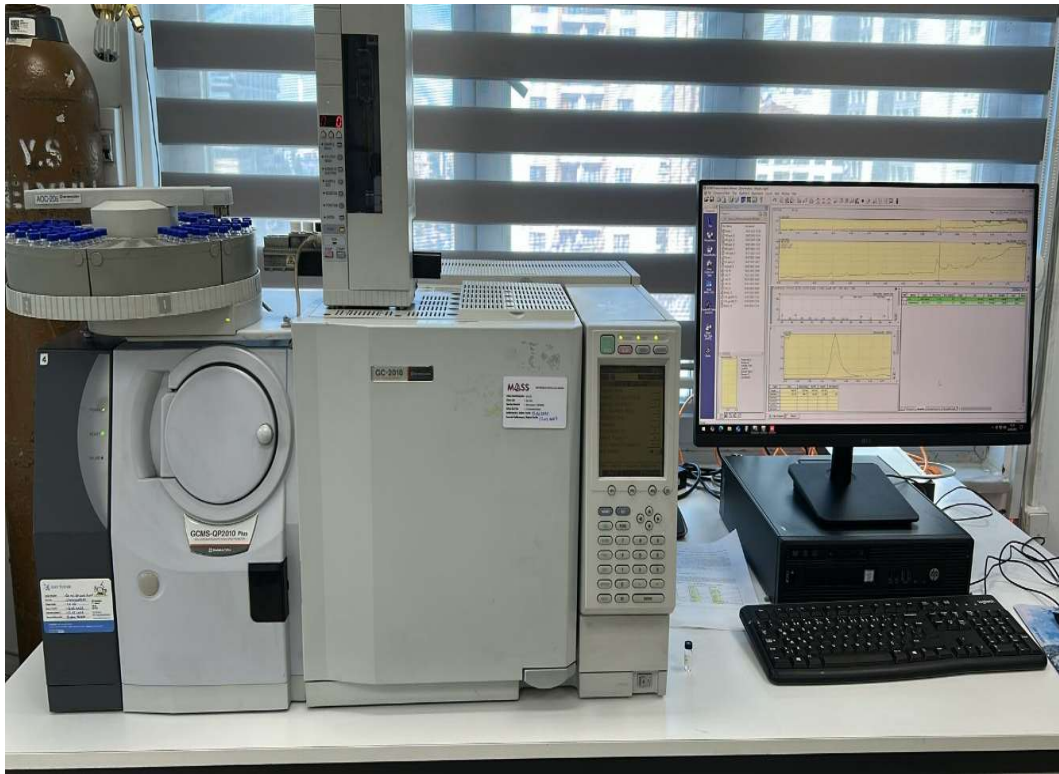
Tablo 8. FE için standart çözeltiler ve alan ortalamaları

FE için standart çözeltiler ve alan ortalamaları	X (konsantrasyon) $\mu\text{g/L}$	Y (Alan)
	0,1	81468,000
	0,2	197090,000
	0,4	434137,000
	0,8	887916,000
	1	1078219,000



Şekil 20. FE'ye ait kalibrasyon eğrisi

En yenisi kâğıda çizgi çizildikten sonra yapay yaşlandırmaya başlamadan önce alınmış, en eskisi 10 saat yapay yaşlandırılmış olan örnekler üzerine, 1 mg/L iç standart (IS) içeren metanol çözeltisinden 100 µl ilave edilmiştir. Örnekler 2 dakika vortekslenmiş ve ardından 70°C’de 10 dakika süreyle ultrasonik su banyosunda ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Hazırlanan örneklerden 1 µl hacminde alım yapılarak oto enjektör yardımıyla GC-MS cihazına enjekte edilmiş ve analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yaşlandırma sonuçlarını etkileyebilecek kâğıtta herhangi bir kirlenme olup olmadığını kontrol etmek amacı ile mürekkepsiz kâğıttan boş panç örneği de (blank) alınmış ve GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Bu çalışma için Şekil 21’de gösterilen Shimadzu GC-MS-QP2010 PLUS GC-MS cihazı kullanılmıştır. Deney esnasında kullanılan GC-MS protokol ve koşullar Tablo 9’da verilmiştir.



Şekil 21. GC-MS cihazı (Shimadzu GCMS-QP2010 PLUS)

Çalışmada enjeksiyonlar 1 µL hacminde, splitless modda gerçekleştirilmiş ve enjeksiyon portu sıcaklığı 270 °C olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum ve uzunluğu 30 m, iç çapı 0,25 mm, kalınlığı 0,25 µm film kolon kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı olarak analizin ilk 1 dakikasında 50 °C,

sonrasında devam eden her dakikada sıcaklık 45 °C artarak 290 °C 'ye ulaşan ve devamında 2 dakika 290 °C'de kalan ve toplamda 15 dakikalık bir sıcaklık programı kullanılmıştır. Analizler sırasında hem tarama (SCAN) hem de seçilmiş iyon izleme (SIM) modları birlikte kullanılmıştır. SCAN modu m/z 40-400 aralığında uygulanırken, SIM modunda FE analiti için karakteristik iyonlar olan m/z 94 ve 138 izlenmiştir.

Kantitatif analizlerde, matriks etkilerini ve cihaz kaynaklı sinyal değişimlerini minimize etmek amacıyla IS kullanılmıştır. Bu kapsamda, her bir örneğe 1 mg/L derişiminde IS içeren metanol çözeltisinden belirli hacimde ilave edilmiştir. FE miktarları, FE/IS pik alan oranları kullanılarak hesaplanmıştır. FE'nin kantitatif tayini için oluşturulan kalibrasyon eğrisi doğrultusunda, örneklerdeki FE konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi GC-MS verileri kullanılarak değerlendirilmiştir.

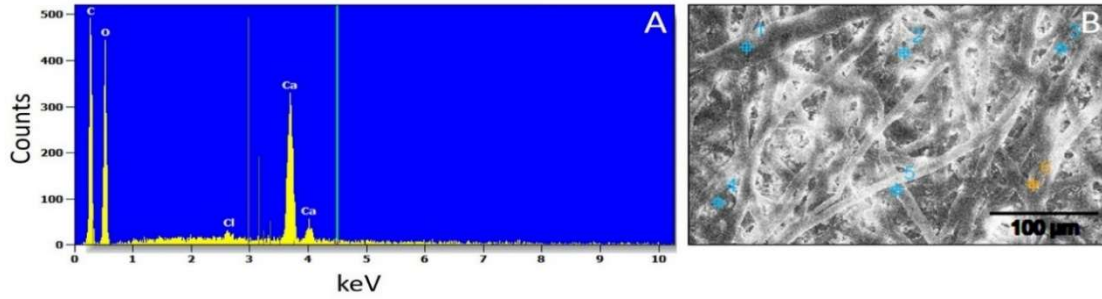
Tablo 9. GC-MS cihazı ile ilgili cihaz özellikleri ve sistem koşulları

Kolon Özellikleri	Rxi-5ms 30mx0.25mmx0.25µm	
	Toplam taşıyıcı gaz akış	19.5 mL/dk
	Lineer Hız	44,4 cm/sn
	Fırın Sıcaklık Programı	1 dk 50 °C 45°C/dk 290 °C 2 dk 290 °C
	Dengeleme Süresi	1 dk
Enjeksiyon Koşulları	Enjektör Bloğu Sıcaklığı	270 °C
	Sistem Basıncı	88.2 kPa
	Enjeksiyon Modu ve Hacmi	Bölünmesiz (splitless),1 µl
	Septum Temizleme Gaz Akışı	3mL/dk
	Bölünme Oranı	10 mL/dk
Dedektör Parametreleri	MS Dedektör Sıcaklığı	230 °C
	İyon Kaynağı Sıcaklığı	270 °C
	Transfer Hattı Sıcaklığı	290 °C
	Taşıyıcı Gaz Türü ve Akış Hızı	Helyum, 1.5 mL/dk
	Çözücü Geçikme Süresi	3 dk

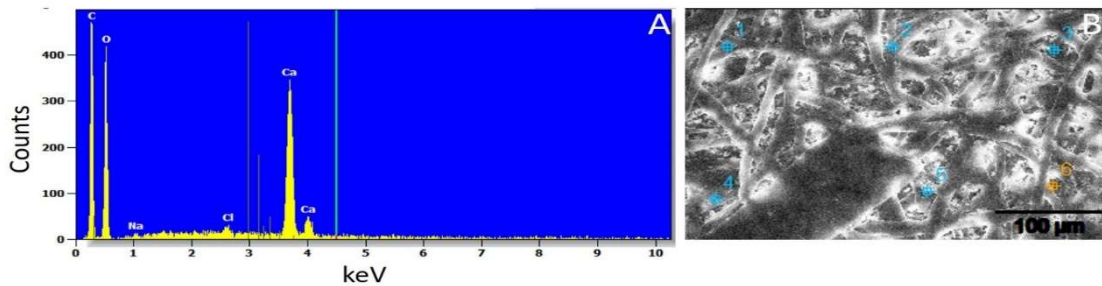
4. BULGULAR

4.1. SEM-EDX Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi

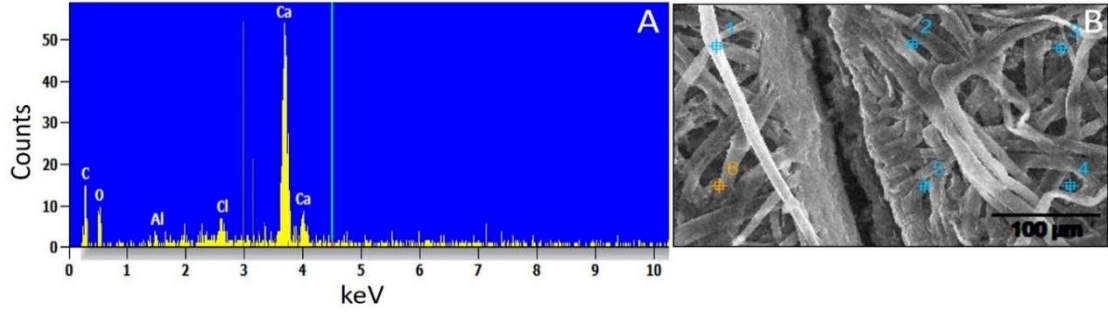
SEM-EDX, mürekkeplerin kimyasal bileşenlerini ve karşılık gelen element dağılımını incelememizi sağlar. Nitel (element türü) ve nicel (numunedeki her bir elementin konsantrasyon yüzdesi) analizlerin gerçekleştirilmesine yardımcı olur. Çalışmamızda mürekkep örneklerinin SEM görüntülerinin alınması sırasında mürekkepli yüzeyden EDX ölçümleri de yapılmıştır. Şekil 22’den Şekil 28’e kadar mürekkep örneklerinin analizi için yüzey görüntüleri ve EDX spektrumları verilmiştir. Tablo 10’ da ise kâğıt, FE ve mürekkep örneklerinin EDX ölçümleri ile elde edilen elementel kompozisyonlar listelenmiştir.



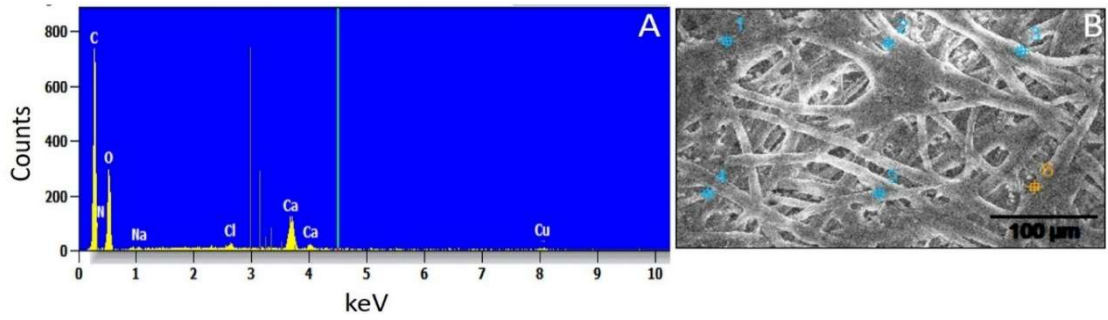
*Şekil 22. Kâğıt yüzeyinden alınan EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)*



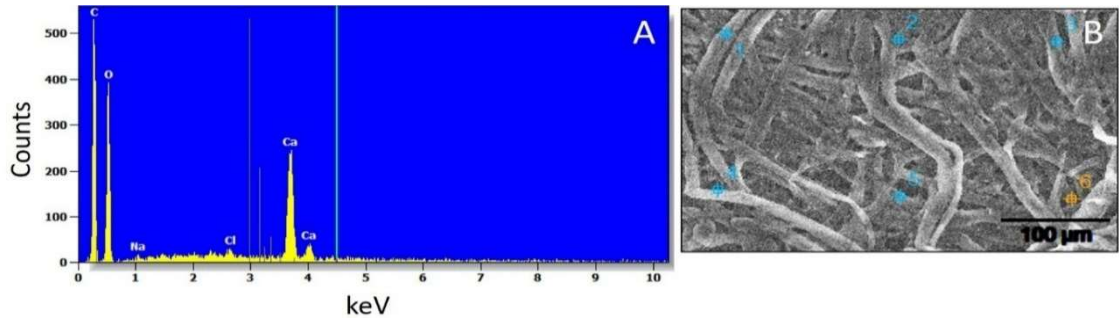
*Şekil 23. Kâğıt yüzeyine damlatılan fenoksiethanol’den (FE) alınan EDX spektrumu
(A) ve SEM görüntüsü (B) (1500X; 30 kV; 150 Pa)*



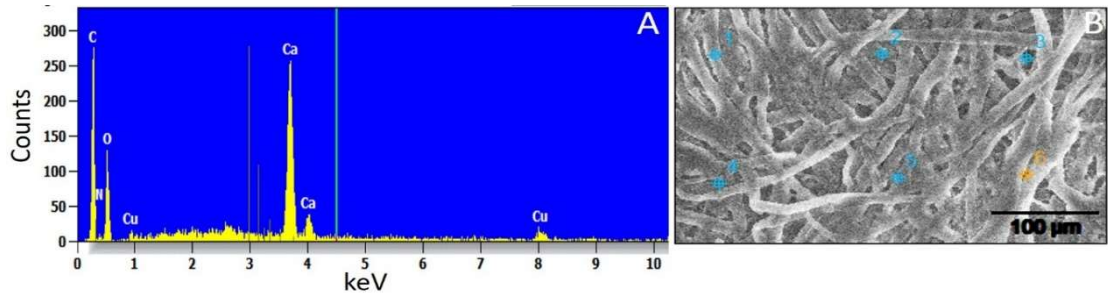
Şekil 24. N1 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)



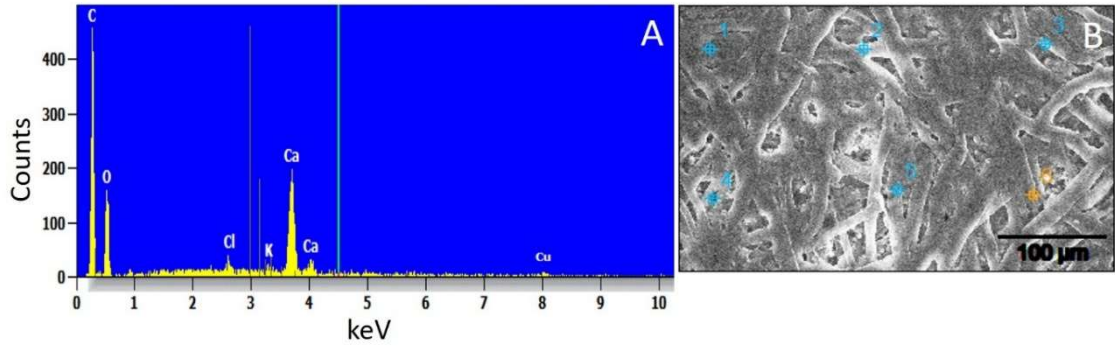
Şekil 25. N3 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)



Şekil 26. N5 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)



Şekil 27. N7 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)



*Şekil 28. N9 no'lu kalem mürekkebinin EDX spektrumu (A) ve SEM görüntüsü (B)
(1500X; 30 kV; 150 Pa)*

Tablo 10. Kâğıt, FE ve mürekkep örneklerinin EDX ölçümleri ile elde edilen elementel kompozisyon

Elementel Kompozisyonu, Wt (%)												
	C	O	Al	Si	Ca	P	Cl	Cu	S	Na	K	N
Kâğıt	32.72	58.94	-	-	32.29	-	0.99	-	-	-	-	-
Fenoksietanol	32.20	64.14	-	-	27.40	-	0.79	-	-	-	-	-
Mürekkep Örneklerinin Elementel Kompozisyonu, Wt (%)												
N1 Schneider	23.29	43.90	0.96	-	29.72	-	2.13	-	-	-	-	-
N3 Micro Signature	40.98	58.12	-	-	15.57	-	0.71	1.64	-	0.14	-	10.75
N5 Rotring	36.79	58.89	-	0.30	11.95	-	0.84	-	0.40	0.59	-	-
N7 Scrikss	38.78	54.74	-	-	25.14	-	0.79	5.21	-	-	-	11.75
N9 Pensan	40.15	51.84	-	-	12.38	-	0.72	2.58	-	-	0.34	20.69

Bu çalışmada farklı marka ve tiplerde kalemlerden elde edilen mürekkep örnekleri ile yazı ortamı olarak kullanılan kâğıt ve FE örnekleri SEM-EDX yöntemiyle analiz edilmiştir. Elde edilen elementel bileşim verileri, mürekkep örneklerinin ayrımında hangi elementlerin ayırt edici nitelik taşıdığını ortaya koymuştur. SEM-EDX çalışma sonuçları değerlendirildiğinde tüm mürekkep örneklerinde yüksek oranda bulunan Karbon (C), Oksijen (O), Kalsiyum (Ca) ve Klor (Cl) elementlerinin varyasyonlarının sınırlı olduğu görülmüştür. Bu nedenle söz konusu elementlerin yüzdesel kompozisyonlarının mürekkeplerin birbirinden ayrılmasında yeterli olmadığı görülmüştür. Kalemlerin elementel kompozisyonlarına baktığımızda sadece N1 (Schneider) no'lu örnekte Alüminyum (Al) elementine rastlanmıştır. Bu durum, Al elementinin N1 no'lu mürekkep için özgün bir gösterge olabileceğini ortaya koymaktadır.

Analizler sonucunda silisyum (Si) ve kükürt (S) elementleri yalnızca N5 (Rotring) no'lu mürekkep örneğinde saptanmıştır. Bu iki elementin birlikte bulunması, N5 örneğini diğer tüm mürekkeplerden net biçimde ayırmaktadır. Yalnızca N3 (Micro Signature), N7 (Scrikss) ve N9 (Pensan) numaralı örneklerde bakır (Cu) ve azot (N) elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Bu üç örnek bir grup oluşturmakla birlikte, aralarındaki farklılıkların belirlenmesi için ek elementler değerlendirilmiştir. Cu ve N bakımından benzerlik gösteren N3, N7 ve N9 örnekleri kendi aralarında incelendiğinde: N3 örneğinde sodyum (Na), N9 örneğinde ise potasyum (K) saptanmıştır. N7 örneğinde ise bu iki element bulunmamaktadır. Bu durum Na ve K elementlerinin bu üç mürekkebi birbirinden ayırmada kritik rol oynadığını göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, Al, Si, Na, K gibi elementlerin bazı mürekkep örneklerinde tamamen yokken bazılarında tespit edilmesi ve ağırlık yüzdelерinin belirgin şekilde değişmesi, örneklerin farklı mürekkep türleriyle yazıldığını doğrulayan önemli bulgular sunmaktadır.

4.2. ATR-FTIR Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi

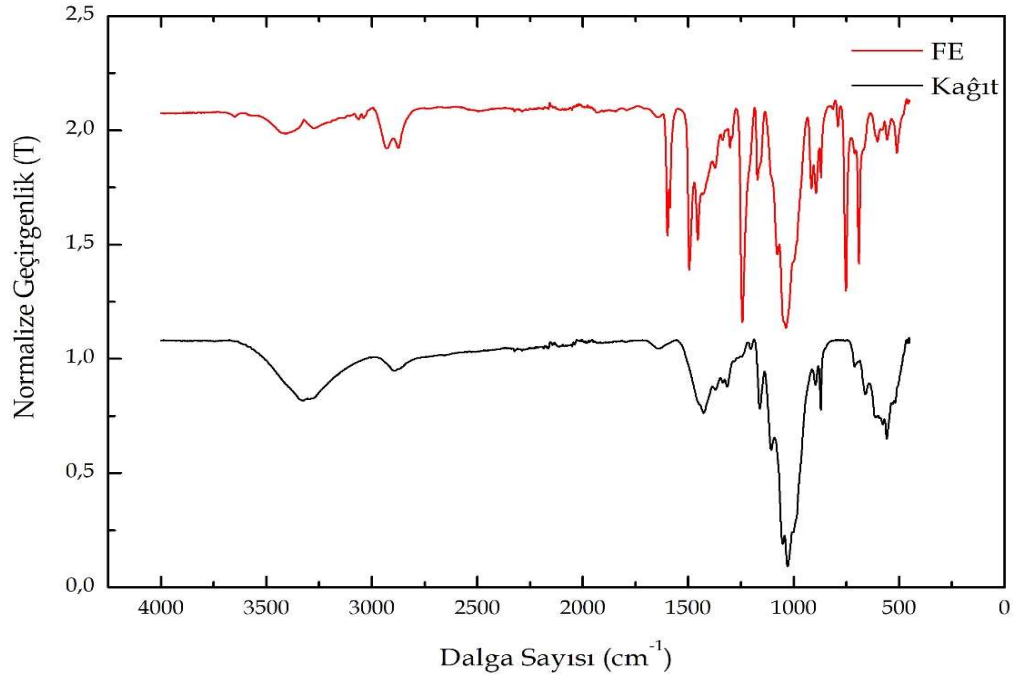
Jel kalem mürekkep analizinde FTIR spektrumundaki fonksiyonel bölgeler ve bunlara karşılık gelen grafikteki pikler mürekkebin kimyasal

bileşenlerini tanımlamak için kritik öneme sahiptir. Jel kalem mürekkebinin tipik FTIR spektrumunda görülen fonksiyonel bölgeler ve grafikteki karşılıkları Tablo 11’de verilmiştir.

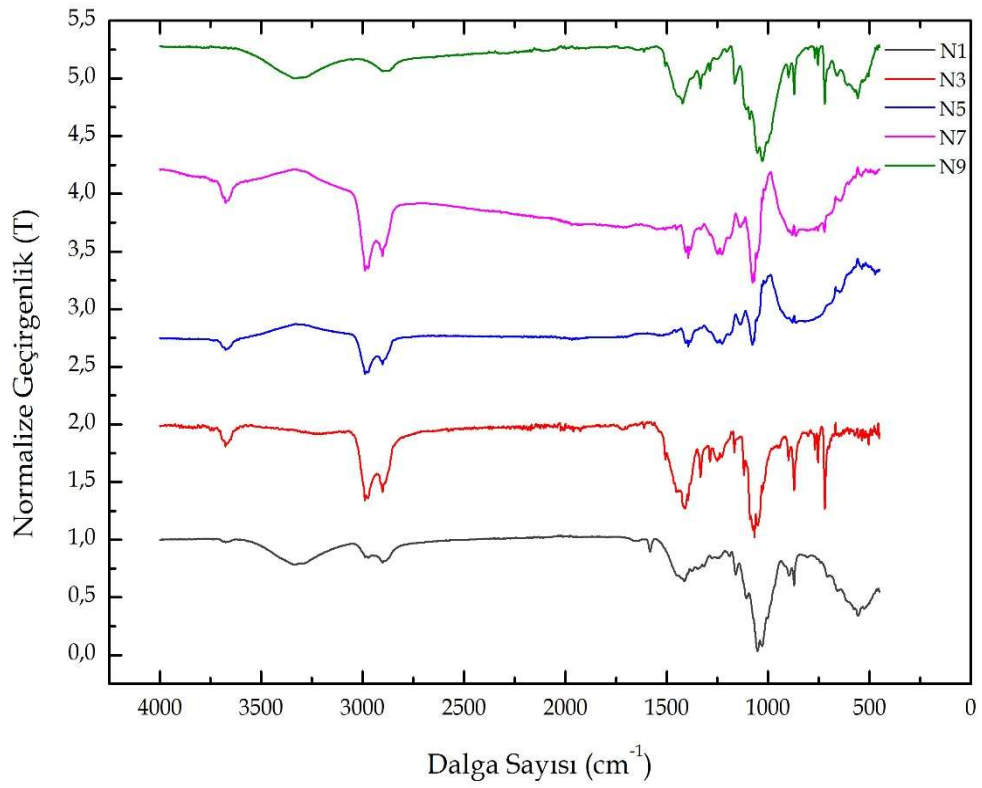
Tablo 11. Jel kalem mürekkebinin tipik FTIR spektrumunda görülen fonksiyonel bölgeler ve grafikteki karşılıkları⁵³

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel grup	Pik şiddeti	Jel kalemdeki kaynağı
3500-3200	O-H gerilme	Geniş ve kuvvetli	Su, polimer bağlayıcılar (PVA, PEG)
3000-2900	C-H gerilme	Keskin ve dar	Polimer bağlayıcılar (PVA, PEG)
1650-1450	C-C gerilme	Orta şiddetli	Organik pigmentler
1250-1200	C-O-C gerilme	Orta şiddetli	FE, PEG, glikol eterler
1100-1050	C-O gerilme	Kuvvetli	Selüloz (kâğıt etkileşimi), PVA
750-700	C-H eğilme	Zayıf	Dolgu maddeleri, boyar maddeler

Çalışmamızda mürekkep örneklerinin FTIR spektrumları, duyarlılığı ve özgüllüğü nedeniyle MIR bölgesinde, 4000-600 cm⁻¹ gibi geniş dalga sayısı aralığında ve ATR örnek aksesuarı ile toplanmıştır. Çalışmada kullandığımız FE’ye karşı oluşan ana pikler Şekil 29’da, farklı markaların mürekkep örneklerine ait kızılötesi spektrumlar Şekil 30’da, ana pikler ise Tablo 12’de verilmiştir.



Şekil 29. Çalışmada kullandığımız FE'ye karşı oluşan ana pikler



Şekil 30. Jel kalem mürekkep örneklerinin FTIR pikleri

Tablo 12. Farklı markaların mürekkep örneklerine ait kızılötesi ana pikler

	PİKLER (cm ⁻¹)
N1	3327; 2988; 2888; 1429; 1316; 1161; 1029; 872; 559
N3	3676; 2988; 2901; 1411; 1333; 1287; 1166; 1067; 871; 719; 504
N5	3676; 2988; 2901; 1524; 1394; 1225; 1136; 1076; 940; 639; 472
N7	3676; 2988; 2901; 1394; 1228; 1067; 902; 721; 639
N9	3335; 2900; 1421; 1334; 1165; 1028; 871; 720; 557

Bu çalışmada ATR-FTIR spektroskopisi, N1, N3, N5, N7 ve N9 numaralı mürekkep örneklerinin moleküler düzeyde kimyasal karakterizasyonunu yapmak amacıyla uygulanmış ve her örneğe özgü fonksiyonel grup özellikleri incelenmiştir. Spektral değerlendirmeler sonucunda tüm örneklerde 2800–3000 cm⁻¹ aralığında gözlenen alifatik C–H gerilme titreşimleri ile 1400–1600 cm⁻¹ arasındaki aromatik C=C titreşimlerinin, mürekkeplerin ortak bir organik ve aromatik yapı temelinde üretildiğini göstermektedir. Bu sonuç, ticari mürekkeplerin genel formülasyon özellikleri ile uyumludur.

Ancak spesifik dalga boylarındaki farklılıklar mürekkep örneklerinin birbirinden ayrılmasında belirleyici olmuştur. N1 örneğinde 1029 cm⁻¹'de C–O gerilme titreşimi öne çıkmış olup, çözücü katkılarının farklılığını göstermiştir. Ayrıca 559 cm⁻¹ bölgesindeki titreşimin, çalışmada yalnızca N1'de tespit edilen Al ve Cl kaynaklı kimyasal bağlanmalarla ilişkili olabileceği değerlendirilmiştir.

N3 örneğinde 1333 cm⁻¹'de gözlenen C–N titreşim bandı, azo boya maddesi içeriğine işaret etmiş; 719 ve 504 cm⁻¹ bölgelerindeki titreşimlerin ise SEM-EDX analizinde sadece N3, N7 ve N9 numaralı örneklerde tespit edilen Cu elementiyle ilişkilendirilebilecek metal-organik kompleks yapılarını temsil ettiği düşünülmüştür.

N5 örneği, ATR-FTIR analizine göre gruptan farklılaşan en belirgin mürekkep türüdür. 1225 ve 1076 cm⁻¹ bölgelerindeki pikler, yalnızca bu örnekte gözlenen Si–O–Si ve Si–O titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca 639 ve 472 cm⁻¹ bölgelerindeki bantların SEM-EDX'te sadece N5 örneğinde görülen kükürt elementiyle ilişkili olabileceği belirlenmiştir. Bu nedenle N5 örneği, ATR-FTIR

açısından silikon bazlı katkı içeren mürekkep formülasyonu olarak en güçlü ayrımı sağlayan örnektir.

N7 örneğinde, spektrumda N3'e benzer şekilde 1067 cm^{-1} civarında Cu ile ilişkili titreşim görülmüştür. Bu pikin şiddetinin N3 örneğine kıyasla daha düşük olması, N7 örneğinde metal-organik kompleks yapının mevcut olduğunu, ancak N3 örneğine kıyasla daha zayıf ve farklı bir bağlanma ortamı bulunduğunu göstermektedir.

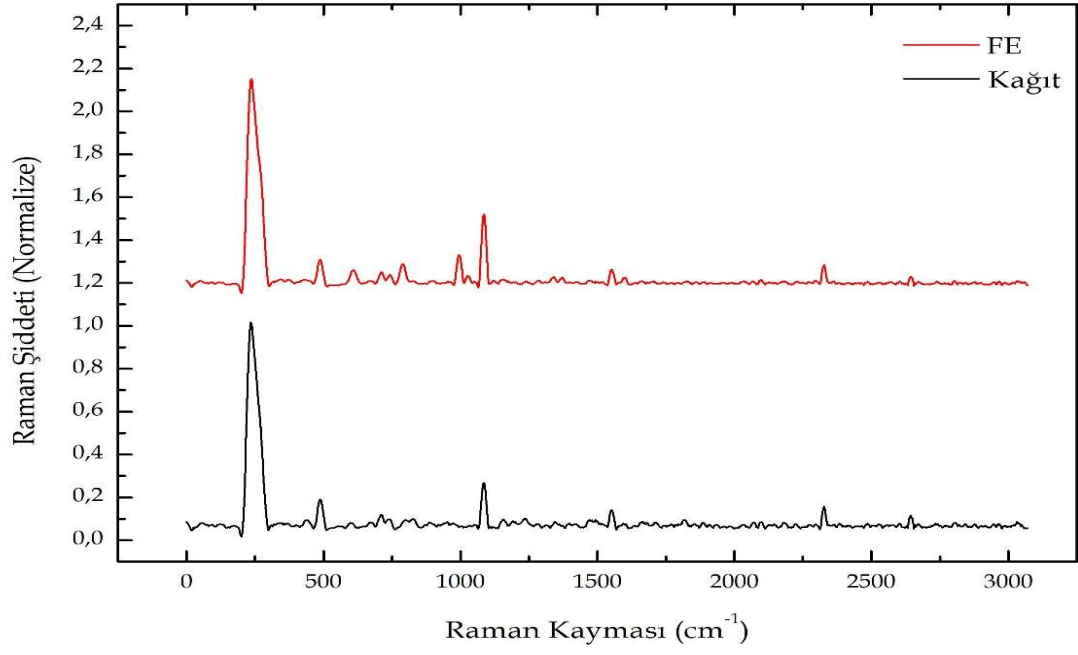
N9 örneğinde, 1334 cm^{-1} bölgesindeki C-N gerilme titreşimi azo boya içeriğini doğrulamış; 720 cm^{-1} 'deki belirgin pik ise ATR-FTIR analizinde yalnızca bu örnekte gözlenmiş ve SEM-EDX analizine göre sadece N9 örneğinde tespit edilen potasyum (K) elementine bağlı aromatik-metal etkileşimini işaret eden kimyasal bir özellik olarak değerlendirilmiştir. Ek olarak 557 cm^{-1} bölgesindeki titreşim, metal-organik bağlanmanın (Cu/K kaynaklı) varlığını desteklemiştir.

Sonuç olarak ATR-FTIR yöntemi, çalışılan mürekkep örneklerinde organik matrisin benzer olmasına rağmen mikro düzeydeki kimyasal katkı maddeleri ve boya yapıları açısından örneklerin birbirinden ayırt edilebileceğini ortaya koymuştur. Özellikle N5 (Si/S içeren), N9 (K katkılı) ve N3 (Cu ve N içeren) örneklerinin spektrumlarındaki belirgin farklılıklar, mürekkep örneklerinin kimyasal olarak sınıflandırılmasında ATR-FTIR yönteminin etkili bir araç olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yöntemin element tayini sağlamadığı için mürekkep örneklerinin yalnızca moleküler yapı açısından sınıflandırılabilirdiği, kesin ayrımın ise elementel analiz yöntemiyle desteklenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

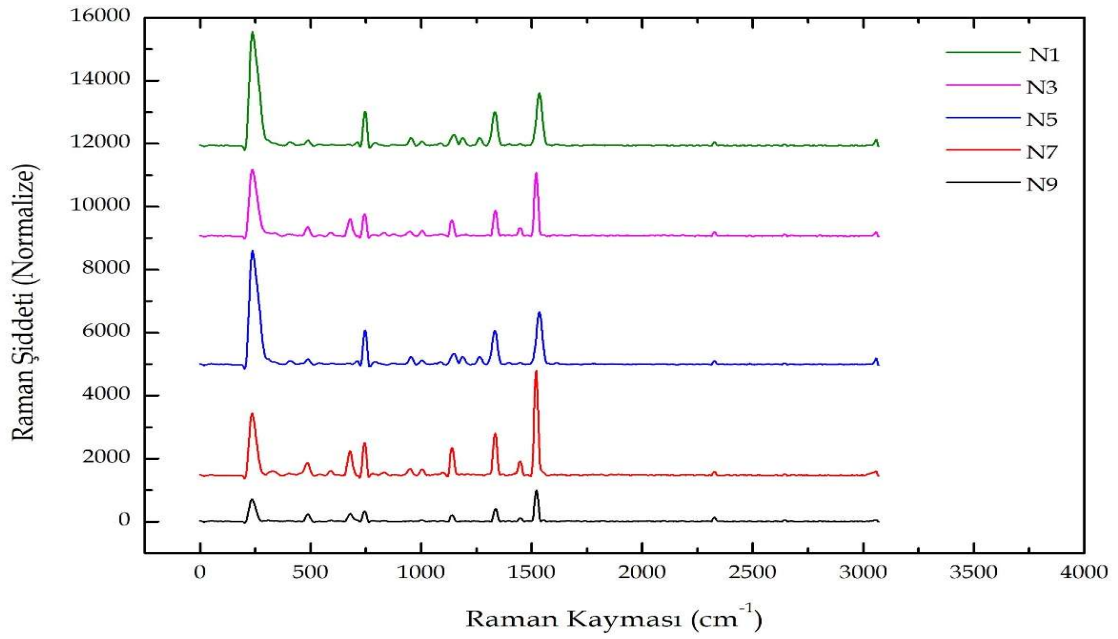
4.3. Raman Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Çalışmamızda mürekkep örneklerinin Raman spektrumları $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ gibi geniş dalga sayısı aralığında saptanmıştır.

Çalışmada kullandığımız FE'ye karşı oluşan ana pikler Şekil 31'de, farklı markaların mürekkep örneklerine ait Raman spektrumları Şekil 32'de, ana pikler ise Tablo 13'de verilmiştir.



Şekil 31. Kâğıt ve FE Raman spektrumları



Şekil 32. Jel kalem mürekkep örneklerinin Raman pikleri

Tablo 13. Farklı markaların mürekkep örneklerine ait Raman ana pikleri

	Pikler (cm ⁻¹)
N1	743; 1007; 1154; 1331; 1532
N3	487; 677; 740; 1004; 1133; 1337; 1517
N5	525; 673; 740; 812; 873; 1010; 1143; 1204; 1373; 1623
N7	487; 680; 747; 1143; 1337; 1520
N9	483; 680; 743; 1143; 1337; 1523

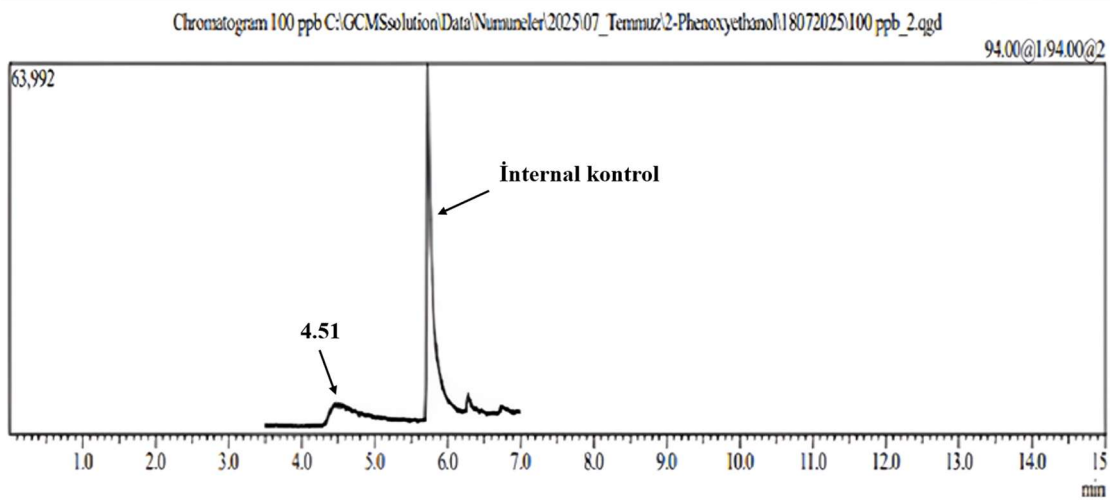
Çalışmamızda beş farklı marka jel kalem mürekkebine ait RS verileri değerlendirildiğinde her örneğe özgü ana karakteristik pikler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre mürekkep örnekleri arasında hem pik konumu hem de pik yoğunlukları bakımından belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. Tablo 14’te sunulan veriler, her bir mürekkep örneğinin kendine özgü moleküler kompozisyonu yansıttığını göstermektedir. N1 no’lu mürekkep örneği; 743, 1007, 1154, 1331 ve 1532 cm⁻¹ bölgelerinde sınırlı sayıda pik içermektedir. Bu piklerin ağırlıklı olarak trifenilmetan esaslı boya yapılarından kaynaklandığı ve N1’in pigment kompozisyonu açısından sade bir formülasyona sahip olduğu değerlendirilmiştir. Spektral yoğunluğun dar bir frekans aralığında toplanması, N1 örneğinin düşük bileşenli bir boya sistemiyle üretildiğini göstermektedir. N3 no’lu mürekkep örneği; 487, 677 ve 740 cm⁻¹ gibi düşük frekanslı piklere ek olarak 1004, 1133, 1337 ve 1517 cm⁻¹ bantlarında da karakteristik sinyaller göstermiştir. Bu dağılım özellikle ftalosiyanın pigmentlerine özgü moleküler titreşimleri işaret etmektedir. Bu bağlamda N3 örneği, pigment olarak metal-ftalosiyanın bazı formülasyon içermekte olup N1 örneğine kıyasla daha karmaşık moleküler yapı sergilemektedir. N5 örneği, Raman analizi açısından en geniş bant çeşitliliğine sahip örnek olarak dikkat çekmektedir. Spektrumda 525–1623 cm⁻¹ aralığında çok sayıda pik tespit edilmiştir. Bu çok bantlı yapı, ftalosiyanın, azo ve trifenilmetan boya yapılarının bir arada kullanılmış olabileceğini göstermektedir. N5 örneği bu yönüyle kompleks pigment kompozisyonuna sahip hibrit bir mürekkep formülasyonuna işaret etmektedir. Spektral çeşitlilik, bu mürekkebin

renk yoğunluğu veya akış özelliklerinin özel olarak optimize edilmiş olabileceğini düşündürmektedir. N7 ve N9 no'lu mürekkep örnekleri, Raman spektrumlarında birbirine oldukça benzeyen pik düzeni sergilemiştir. Her iki örnekte de 487–680 cm^{-1} bölgesinde ftalosiyanın pigmentlerine özgü bantlar tespit edilmiş, ayrıca 1143, 1337 ve 1520–1523 cm^{-1} bölgelerinde benzer titreşim modları gözlenmiştir. Bu durum, N7 ve N9 örneklerinin moleküler düzeyde benzer boya katkılarıyla formüle edildiğini göstermektedir. Ancak pik yoğunluklarındaki farklılıklar dikkate alındığında, bu örneklerin pigment konsantrasyonu veya üretim süreci bakımından değişiklik gösterebileceği düşünülmektedir.

4.4. GC-MS Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi

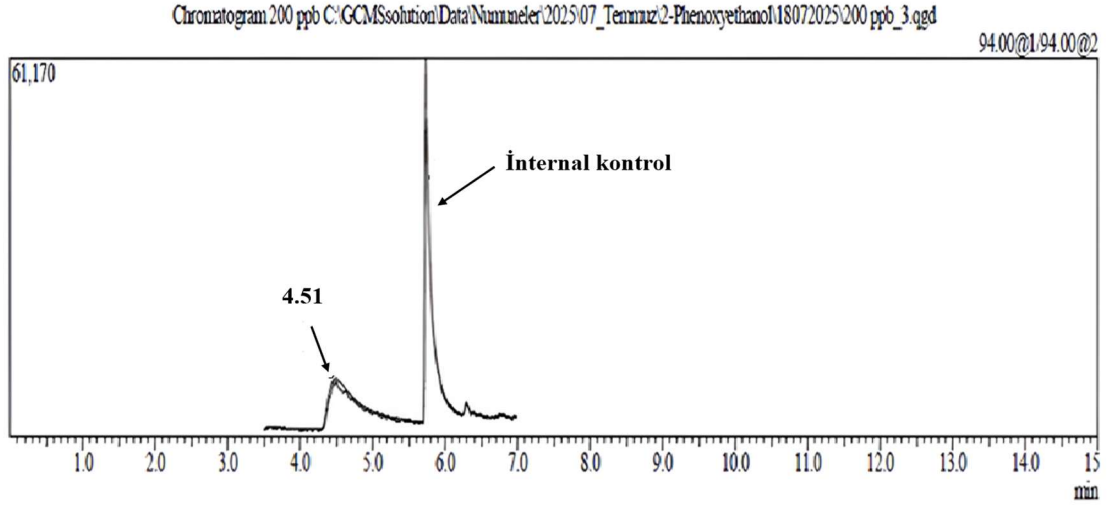
Çalışmamızda farklı konsantrasyondaki FE çözeltilerinin GC-MS yöntemi ile analizinden elde edilen kromatogramlar sırasıyla Şekil 33-37'de verilmiştir.

Şekil 33'de analizin 4.51. dakikasında FE'nin miktarları ile uyumlu olan pik okla gösterilmiştir.



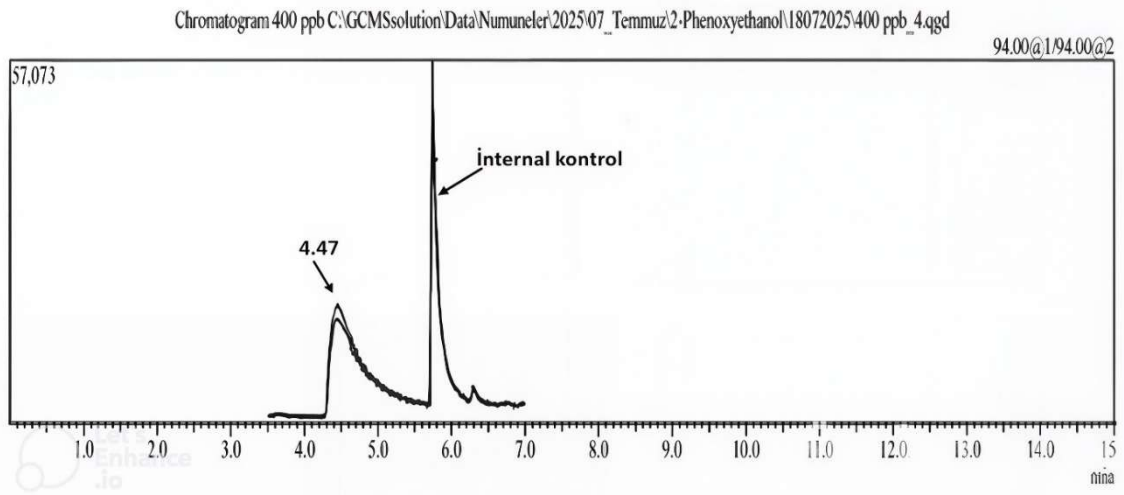
Şekil 33. 0,1 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı

Şekil 34'de analizin 4.51. dakikasında FE'nin miktarları ile uyumlu olan pik okla gösterilmiştir.



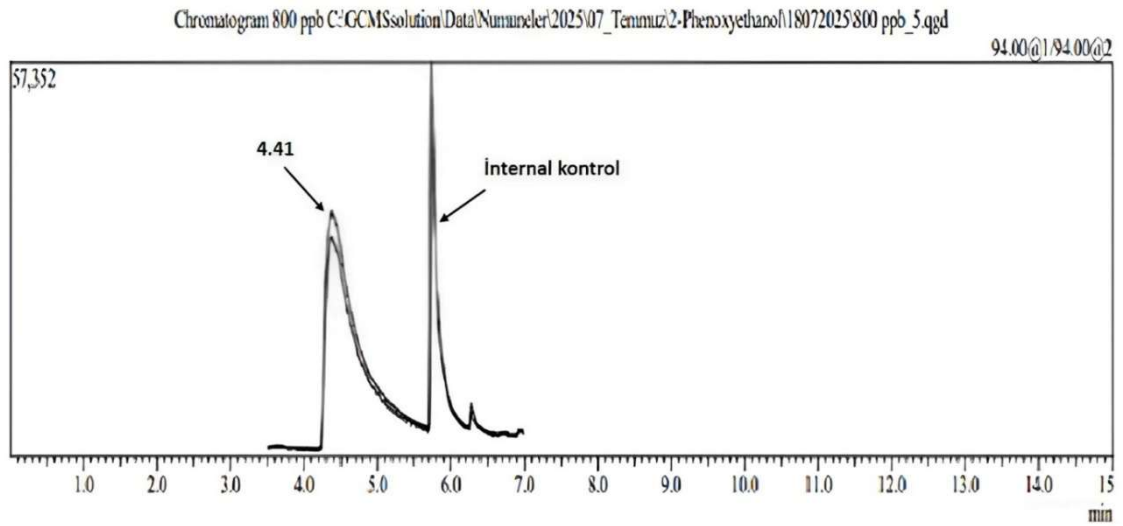
Şekil 34. 0,2 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı

Şekil 35'de analizin 4.47. dakikasında FE'nin miktarları ile uyumlu olan pik okla gösterilmiştir.



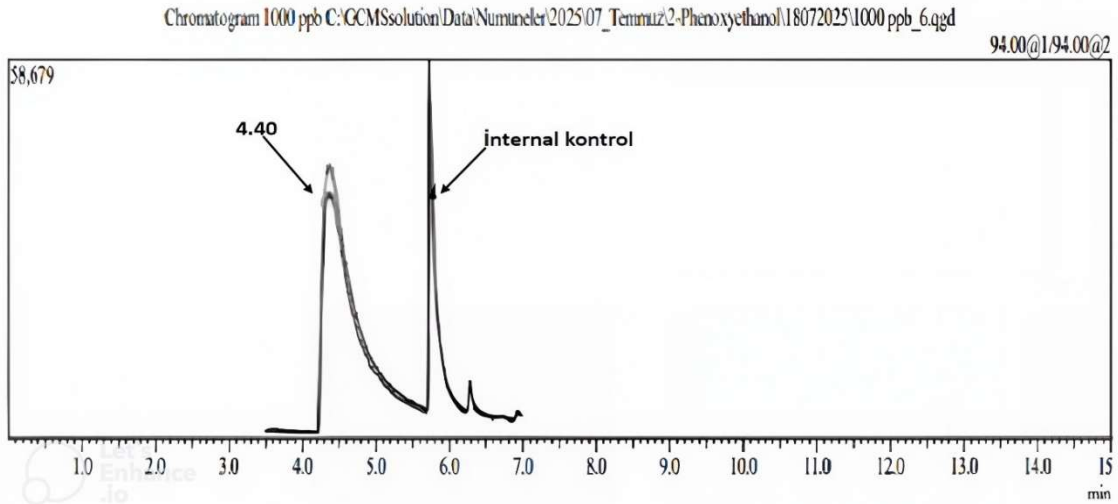
Şekil 35. 0,4 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı

Şekil 36'da analizin 4.41. dakikasında FE'nin miktarları ile uyumlu olan pik okla gösterilmiştir.



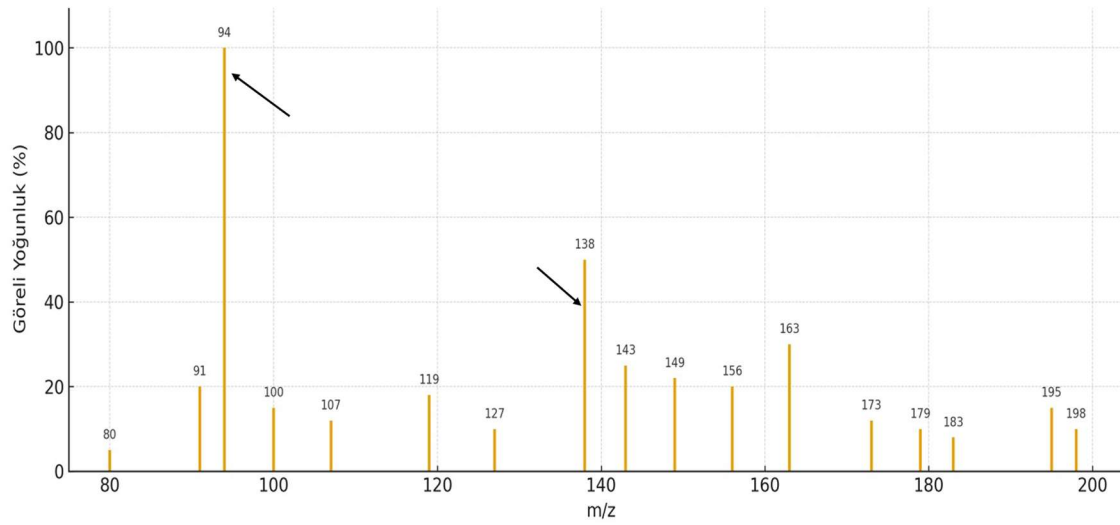
Şekil 36. 0,8 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı

Şekil 37'de analizin 4.40. dakikasında FE'nin miktarları ile uyumlu olan pik okla gösterilmiştir.

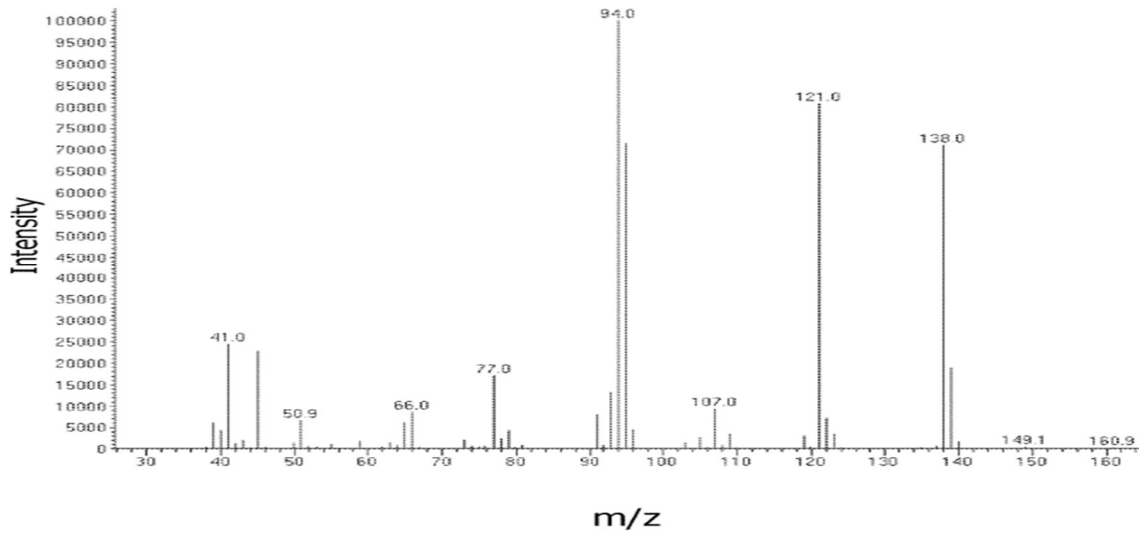


Şekil 37. 1 µg/L konsantrasyonunda FE'nin GC kromatogramı

Çalışmamızda FE standartı için elde ettiğimiz pikler GC-MS'de FE'ye ait olarak belirlenen pikler ile karşılaştırıldığında uyumlu sonuçlar alınmıştır (Şekil 38-39).

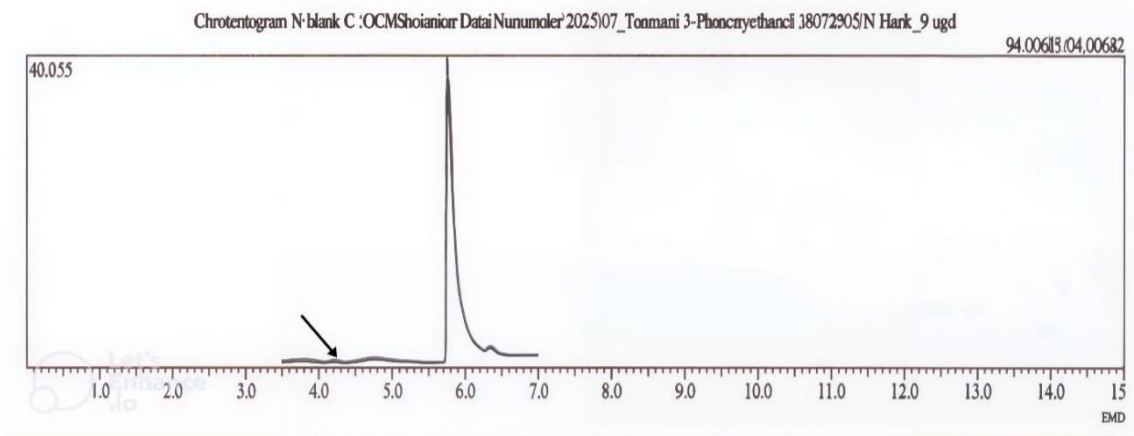


Şekil 38. FE için elde edilen kütle spektrumu



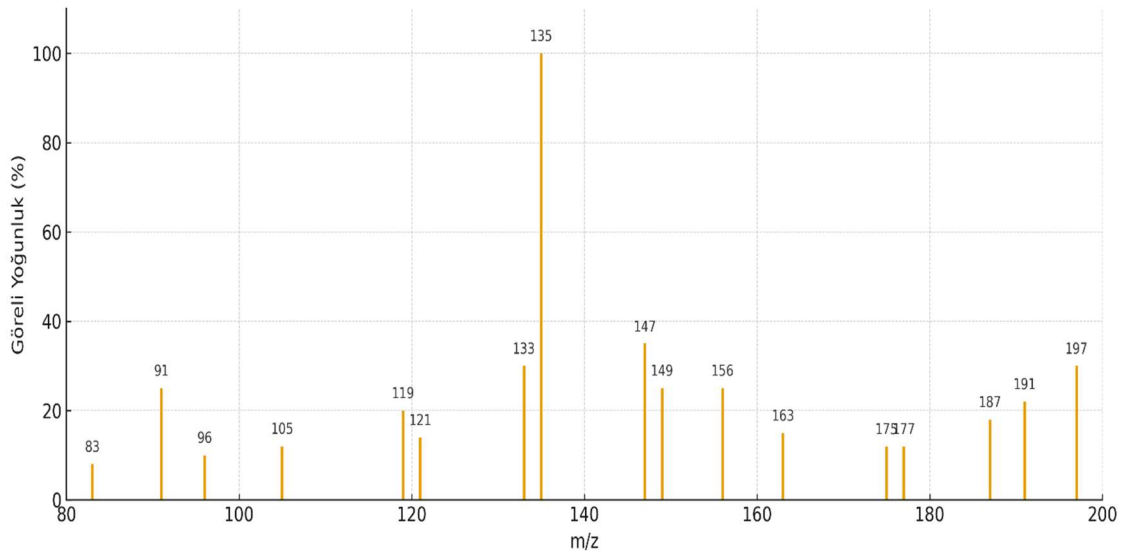
Şekil 39. GC-MS spektrumunda FE'ye ait ana pikler⁷⁸

Özgünlük çalışması için; boş kâğıt örneği (blank) diğer mürekkep örnekleri gibi hazırlanmış ve GC-MS cihazı ile analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda boş kâğıt örneğinin kromatogramında FE'ye özgü 138 molekül ağırlığına uyan ve 4-5. dakikalarda herhangi bir pik elde edilmeyerek (okla gösterilmiştir) boş kâğıt örneğinden kaynaklanmış bir kontaminasyonun olmadığı da anlaşılmıştır (Şekil 40).

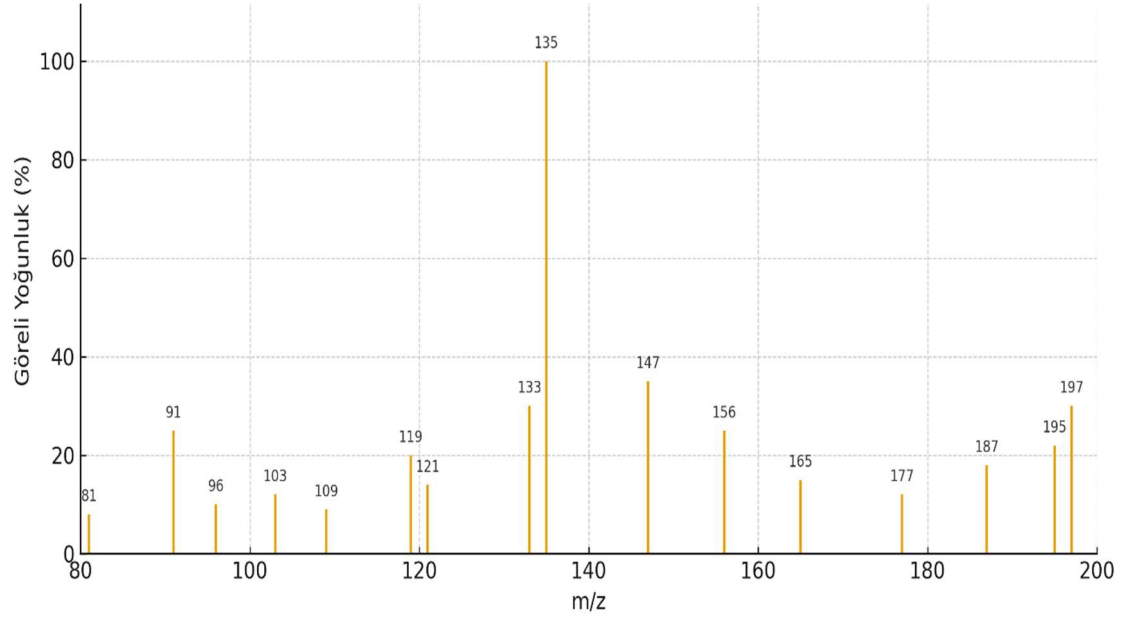


Şekil 40. Boş kâğıt belgeden alınan örneğe ait GC kromatogramı

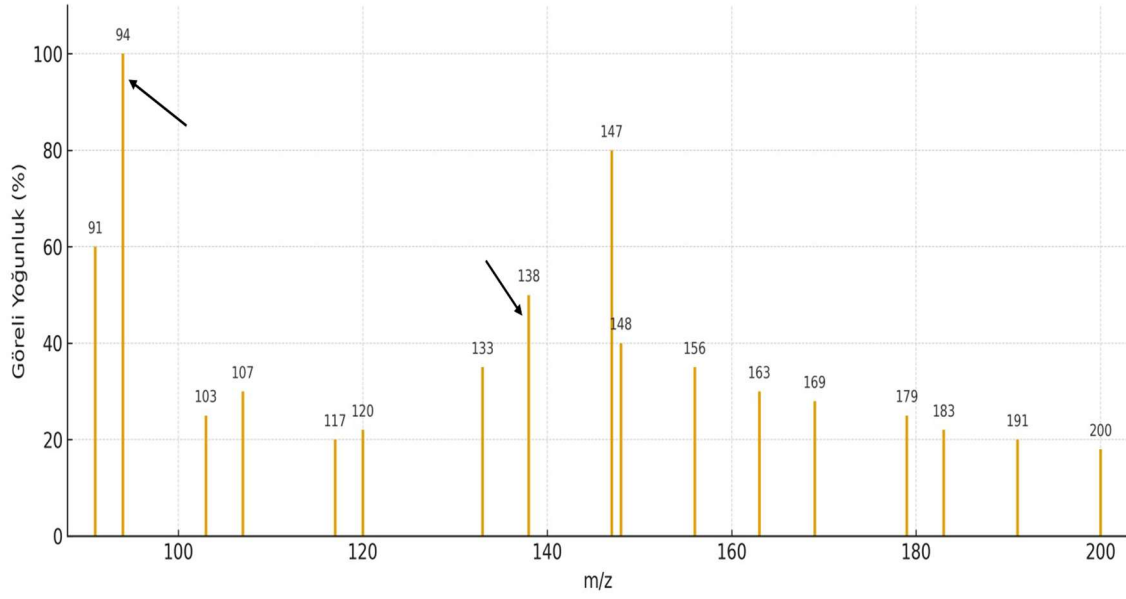
Şekil 41-45 arasında N1, N3, N5, N7 ve N9 no'lu örneklerin t_0 'a ait GC-MS analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde sadece N5 no'lu jel mürekkebine ait örnekte FE varlığına rastlanmıştır. Aynı örneğin t_{10} 'a ait analiz çalışmasında da FE varlığının devam ettiği görülmüştür (Tablo 14).



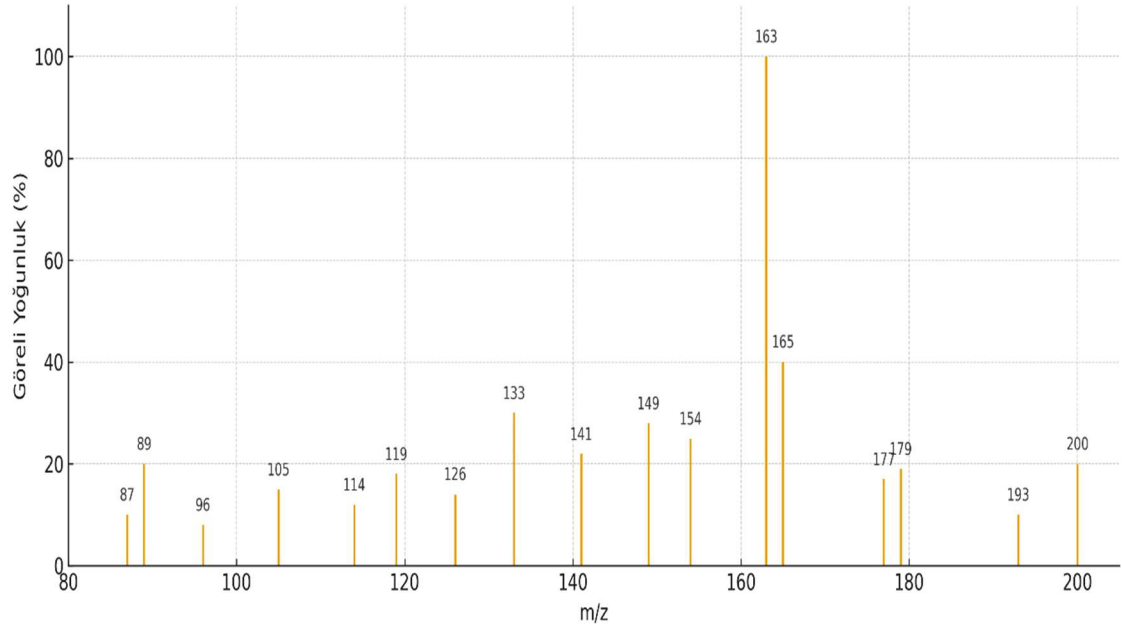
Şekil 41. N1 no'lu örneğin kütle spektrumu



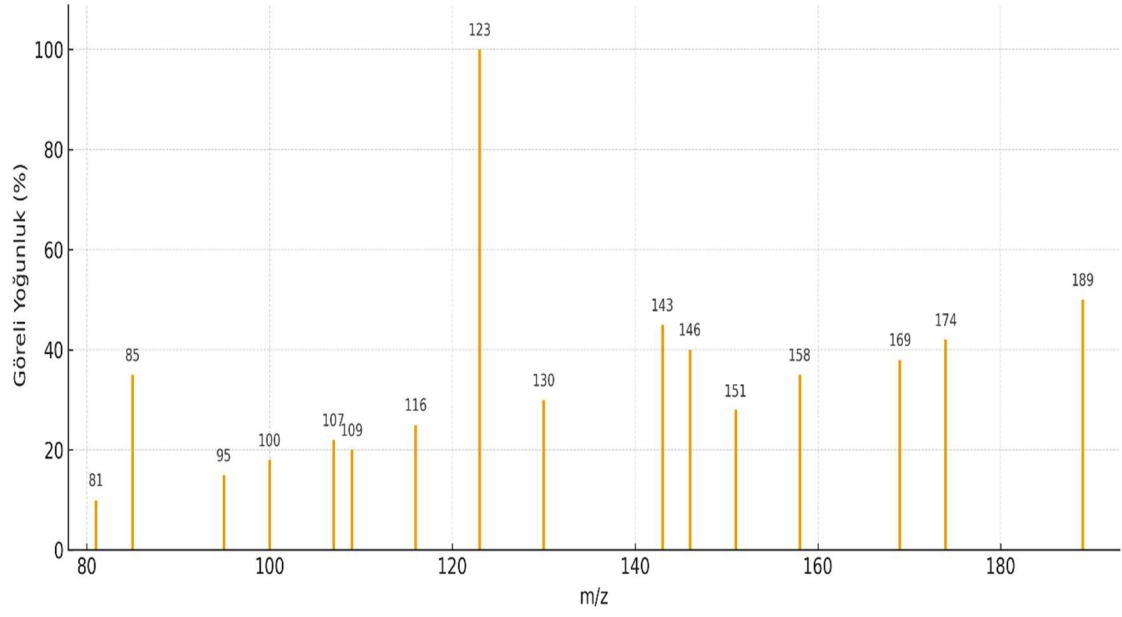
Şekil 42. N3 no'lu örneğin kütle spektrumu



Şekil 43. N5 no'lu örneğin kütle spektrumu



Şekil 44. N7 no'lu örneğin kütle spektrumu



Şekil 45. N9 no'lu örneğin kütle spektrumu

Tablo 14. GC-MS analizinde örneklerin t_0 ve t_{10} analiz sonuçları

Örnekler	Örnekler alanı	Standartlar alanı	Konsantrasyon
Blank	-	245789	-
1- t_0	-	244304	-
3- t_0	-	242522	-
5- t_0	758521	251967	710,509 $\mu\text{g/L}$
7- t_0	-	253692	-
9- t_0	-	246763	-
5- t_{10}	717527	251146	672,109 $\mu\text{g/L}$

Tablo 14, t_0 ve t_{10} zaman noktalarında ölçülen jel mürekkep örneklerinin analit alanları, IS alanları ve hesaplanan konsantrasyonlarını göstermektedir. Tabloya göre, blank ve diğer t_0 örneklerinde analite ait pik gözlenmemiş olup yalnızca “N5- t_0 ” ve “N5- t_{10} ” örneklerinde analit tespit edilmiştir. Bu durum, yalnızca bu mürekkep örneğinde analitin belirlenebilir düzeyde bulunduğunu göstermektedir. Analiz sonuçlarına göre N5- t_0 örneğinde pik alanı 758521 olarak ölçülmüş ve IS alan değeri (251967) ile normalize edilerek FE konsantrasyonu 710,509 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı örneğin 10. saatteki ölçümünde (N5- t_{10}), analit pik alanının 717527 olduğu ve IS alanının 251146 olması sonucunda konsantrasyonun 672,109 $\mu\text{g/L}$ 'ye düştüğü görülmüştür. FE konsantrasyonu başlangıç zamanında (t_0) yüksek düzeyde (710,509 $\mu\text{g/L}$) iken, 10.saatte (t_{10}) ölçülen konsantrasyonun yaklaşık %5,4 azalarak 672,109 $\mu\text{g/L}$ seviyesine düştüğü belirlenmiştir. Bu azalma, analitin ortamdan uzaklaşması, buharlaşma, parçalanma veya matriks etkilerine bağlı zamanla oluşan kayıp ile ilişkilendirilebilir. Diğer örneklerde (N1- t_0 , N3- t_0 , N7- t_0 ve N9- t_0) herhangi bir analit sinyali tespit edilmemiş olması, yalnızca N5 no'lu mürekkepte FE bileşeninin bulunduğunu, diğer mürekkep türlerinde bu bileşenin ya hiç bulunmadığını ya da ölçüm sınırının altında kaldığını göstermektedir. Blank örneğinde de analite ait pik gözlenmemesi, yöntemin kontaminasyon

içermediğini ve analiz güvenilirliğini desteklemektedir. Ayrıca, analit tespit edilmeyen örneklerde sinyal bulunmaması, mürekkep bazlı ayırmada GC-MS tekniğinin kullanılabilirliğini desteklemektedir.

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, adli belgelerde kullanılan jel kalemlere ait mürekkep bileşenlerinin incelenmesi ve mevcut farklılıklarının belirlenmesi amacı ile çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak bazı mürekkeplerde bulunan FE'nin yaş tayininde analizi için tespiti gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX, ATR-FTIR, RS ve GC-MS analizleri birlikte yorumlanarak hem mürekkebin yapısal bileşimi hem de çözücü kaybına bağlı yaşlanma süreci ortaya konmuştur. Bu çok disiplinli yaklaşım ile sadece mürekkebin statik kimyasal yapısını değil, aynı zamanda dinamik yaşlanma sürecini de anlamamızı sağlayarak, bu alandaki geleneksel sınırlamaların aşılmasına yönelik değerli bir adım atılmıştır. Özellikle son yıllarda mürekkep yaş tayini metotlarının güvenilirliği ve tekrarlanabilirliği konularında yaşanan tartışmalar, bu tür kapsamlı ve karşılaştırmalı çalışmaların önemini artırmaktadır^{2, 19}. Çalışmadan elde edilmiş olan bulgular, literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Çalışmamızda SEM-EDX analizleri, mürekkebin kâğıt üzerinde oluşturduğu elementel izler açısından değerli bilgiler sunmuştur. Assis ve ark.⁷⁹ tarafından yapılan bir çalışmada, şüpheli materyallerin (örneğin mürekkep) tanımlanması ve karakterize edilmesi için SEM/EDX gibi tekniklerin kullanımının adli soruşturmalara önemli katkı sağladığı belirtilmiştir. Kesarwani ve ark.²⁷ da farklı marka tükenmez ve jel kalem mürekkeplerinin fiziko-kimyasal ve hesaplamalı tekniklerle analizini yaparak bir veritabanı oluşturmayı hedeflemiştir. Bu tür çalışmalar, elementel farklılıkların mürekkep kimliklendirmede ayırt edici kimyasal imza olarak kullanılabileceğini göstermektedir⁸⁰. Çalışmamızda gözlemlenen Al, Si, Na ve K gibi mikro-elementlerin marka/örnek farklılıkları açısından ayırt edicilik sağladığı; ancak elementel profilin (özellikle C/O baskınlığı) tek başına yaş tayini sağlamada yetersiz olduğu görülmüştür. Bu elementel dağılım farklılıkları, incelenen beş örneğin aynı marka veya üretim serisine ait olmadığını desteklemiştir. Bulgularımız Bügler ve ark.⁸¹ ve Cantu ve ark.³⁶ çalışmaları ile paralellik göstermektedir.

SEM-EDX'in bu kısıtlılığına rağmen, özellikle farklı mürekkep kaynaklarını ayırt etme ve belge sahteciliği incelemelerinde ilk tarama aracı olarak değeri tartışılmazdır²⁷. Mürekkebin inorganik parmak izini ortaya koyması, özellikle tahrifat şüphesi olan belgelerde mürekkebin eşleşmesi veya farklılaşması açısından güçlü bir ön bilgi sağlar. Bu nedenle SEM-EDX, morfolojik/elementel eşleştirme ve sahtecilik incelemelerinde (örn. farklı üretim partileri veya kâğıt-mürekkep ilişkisi) oldukça değerlidir. Ansari ve ark.⁸² el yazısı izlerindeki mikro elementleri SEM-EDX ile inceleyerek farklı tür ve marka mürekkepler arasındaki ince farklılıkları ortaya koymuşlardır. Bulgularımızda bazı elementlerin belirli mürekkep örneklerine özgü olarak tespit edilmesi ve elementel dağılımlarındaki belirgin farklılıklar, incelenen mürekkeplerin farklı marka ve tür kalemlere ait olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, SEM-EDX yönteminin adli belge incelemelerinde mürekkep ayrımı ve sahtecilik tespitinde etkin ve güvenilir bir analiz tekniği olduğunu göstermektedir.

ATR-FTIR ve Raman gibi spektroskopik analizler çalışmanın kimyasal doğrulama ve pigment sınıflandırma yönünü desteklemiştir²⁷. ATR-FTIR yöntemine ait bulgularımız FE referans spektrumu ile uyumlu ana bantlar göstermiştir. ATR-FTIR analizinde FE'ye özgü O-H gerilme (3328 cm^{-1}), aromatik C-H gerilme (3064 cm^{-1}), alifatik C-H titreşimleri ($2928\text{--}2865\text{ cm}^{-1}$), ve C-O gerilme (1036 cm^{-1}) bantlarının net şekilde belirlenmesi, FE'nin moleküler yapısının kâğıt üzerindeki varlığını doğrulamıştır. Ayrıca, mürekkebin bağlayıcı ve pigmentlerine ait karakteristik fonksiyonel grupların tanımlanmasını sağlamıştır. Bu bantlar, literatürde yer alan FE tanımlayıcı spektral imzaları olarak rapor edilen bölgelerle de uyumludur⁴⁹.

Mohamad Asri ve ark.⁸³ tarafından yapılan çalışmada, Malezya ve Japonya'dan temin edilen 18 kırmızı renkli jel kalem mürekkebi RS ve ATR-FTIR yöntemleriyle analiz edilmiş ve tehdit içerikli sahte bir yazı üzerinde kullanılan mürekkebin kaynağının belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda RS ve ATR-FTIR tekniklerinin birlikte kullanılmasının *mürekkep kaynağı tespitinde hızlı, güvenilir ve tahribatsız bir yaklaşım sunduğu* vurgulanmıştır. Benzer şekilde

Omokpariola ve ark.⁸⁴ UV-Vis, TLC ve FTIR yöntemleri ile mavi kalem mürekkeplerinde %86–100 aralığında yüksek ayırım başarısı bildirmiştir. Çalışmamız bu bulguları desteklemekte olup, ayrıca çalışmamıza GC-MS ile yaş tayini dahil edilerek mevcut literatüre ileri düzey katkı sağlanmıştır.

ATR-FTIR'ın, mürekkep formülasyonundaki temel organik bileşenlerin hızlı ve tahribatsız bir şekilde parmak izini çıkarmadaki gücü mürekkep örneklerinin genel kimyasal sınıflandırması ve olası çözücü/bağlayıcı varlığının belirlenmesi açısından değerlidir²⁷. Ancak FTIR'ın bant yoğunluklarının zaman içerisinde lineer değişim göstermemesi nedeniyle sayısal yaş tayini için tek başına uygun olmadığı fakat kimyasal doğrulama aracı olarak yüksek değere sahip olduğu anlaşılmıştır⁵³. Ayrıca ATR-FTIR analizleri mürekkepte bağlayıcı faz (PEG/PVA) ve pigmentlere ait karakteristik fonksiyonel grupların tanımlanmasını sağlamıştır. Zaman içerisinde özellikle karbonil (C=O) ve aromatik halka titreşim bölgelerinde gözlenen şiddet azalması, mürekkebin oksidasyon ve polimerizasyon süreçleri ile uyumlu bulunmuştur⁵³. Braga ve ark.⁸⁵ tarafından yapılan bir çalışmada, mavi kalem mürekkebinin yaş tayini için ATR-FTIR tekniği kullanılmış ve yapay olarak yaşlandırılmış örneklerde mürekkebin yaşlanmasıyla ilişkili kimyasal modifikasyonların özellikle 1584 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyon düşüşleri yoluyla izlenebileceği gösterilmiştir. Mürekkebin kâğıda aktarıldığı andan itibaren kimyasal değişimlerin başladığını gösteren sonuçlarımız Braga ve ark.⁸⁵, Menzyk ve ark.³³ ve Hayta ve ark.^{13'}ın çalışmaları ile uyumlu bulunmuştur.

RS, özellikle boyar maddelerin (triarilmetan ve ftalosiyanın türevli pigmentler) ayırt edilmesinde duyarlı bir yöntemdir ve renk bileşenlerinin tespitinde yaygın biçimde kullanıldığını gösteren birçok literatür mevcuttur²⁰. Çalışmamızda Raman sinyalleri FE ve mürekkep pigmentleri ile karşılaştırılarak pigment tanımlamaları yapılmış; ancak Raman'ın floresans etkisine karşı duyarlılığı ve ölçüm koşullarının (lazer dalga boyu, SERS kullanımı vb.) sonuçları etkilediği gözlenmiştir. Bu sonuç, Raman'ın ayrıştırıcı rolünü (özellikle

pigment sınıflandırması) desteklerken, yaş tayini için tek başına yeterli bir yöntem olmadığını da göstermektedir.

Saviello ve ark.⁸⁶ tarafından yapılan bir çalışmada, mavi ve siyah yazı mürekkeplerinin analizi için Raman ve SERS yöntemleri uygulanmış, SERS'in floresans arka plan sınırlamalarını aşma ve Raman sinyallerini önemli ölçüde güçlendirme yeteneği gösterilmiştir. Bu araştırma, SERS'in adli mürekkep analizlerinde, özellikle düşük konsantrasyonlu bileşenlerin tespiti ve floresan etkisinin baskılanması gereken durumlarda kritik bir araç olduğunu ortaya koymuştur. Lakshmanan ve ark.⁸⁷ ise adli uygulamalarda mürekkep kalemlerindeki floresan bileşiklerin, düşük yoğunluktaki adli örneklerin ve boyaların Raman çalışmalarında spektral doygunluğa ve çoğu zaman sonuç alınamamasına neden olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmalar, bizim verilerimizle uyumlu olup Raman'ın ayrıştırıcı rolünü (özellikle pigment sınıflandırması) desteklerken, tek başına yaş tayini için yeterli bir yöntem olmadığını da göstermektedir. Bu nedenle, Raman analizi, mürekkep bileşenlerinin kimyasal kimliklendirilmesinde ve mürekkep kaynağı ayrımında güçlü bir teknik olarak öne çıkarken, floresans gibi etkileşimlerin minimize veya elimine edilmesi, özellikle SERS gibi tekniklerin kullanımıyla daha doğru ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır.

Çalışmamızda RS, jel kalem mürekkebinin pigment yapısını ve bağlayıcı bileşenlerinin karakterizasyonu saptamak amacıyla kullanılmıştır. Jel kalem örnekleri (N1, N3, N5, N7 ve N9) RS ile 400–1800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında analiz edilmiştir. Raman spektrumlarında gözlenen bant konumları ve yoğunluk değişimleri, mürekkep sistemlerinde kullanılan pigment, bağlayıcı ve çözücü bileşenlerinin karakterizasyonu açısından değerlendirilmiştir. Raman spektrumlarında gözlenen karakteristik bantlar, mürekkebin triarilmetan türevi boyar maddeler içerdiğini, bağlayıcı sistemin ise su-bazlı polimerik matrisle uyumlu olduğunu göstermiştir. Raman spektrumunda 1590–1615 cm^{-1} aralığında gözlenen belirgin bant, aromatik C=C halka gerilme titreşimini temsil etmekte olup, triarilmetan ve kristal viyole türevi pigmentlerde literatürde

yaygın olarak raporlanan bir piktir³. 1360–1385 cm⁻¹ bölgesindeki bant ise C–N⁺ stretching moduna karşılık gelmekte ve jel kalemlerde kullanılan katyonik boya yapılarının karakteristik bir göstergesidir. 1000–1200 cm⁻¹ aralığında gözlenen C–O ve C–O–C gerilme bantları ise mürekkep formülasyonunda yer alan polietilen glikol (PEG) ve poliakrilat türevi bağlayıcıların varlığına işaret etmektedir⁸⁸. Çalışmanın sonuçları, Ali ve ark.⁸⁹'ın RS'nin bağlayıcı fazı çok net ayırt edebilmesi, mürekkep formülasyonuna ait kimyasal kimliklendirmede FTIR'dan daha seçici olmasını sağladığını belirten çalışmaları ile uyumlu bulunmuştur.

Raman yönteminin yaş tayini amacıyla doğrudan kullanılabilir olmaması, yöntemin moleküler bileşenlerin sınıflandırılması ve mürekkep kaynağı ayrımı açısından güçlü bir teknik olmasıyla dengelenmektedir⁹⁰. Özellikle aynı renkte fakat farklı marka mürekkeplerin ayrımında, pigment veya bağlayıcı farklılıklarının tespitinde ve sahtecilik/tahrifat analizlerinde etkinliğini kanıtlamıştır. Literatürde de RS'nin jel kalem mürekkeplerinin pigment yapısına bağlı olarak yüksek ayırt ediciliğe sahip olduğu ve özellikle PCA gibi çok değişkenli istatistiksel yöntemlerle desteklendiğinde marka/model ayrımında başarılı sonuçlar verdiği bildirilmiştir⁹¹. Eusébio ve ark.⁹² da Raman spektroskopisini, mavi ve yeşil mürekkeplerin ayrımına katkıda bulunmak amacıyla kullanmış ve mürekkeplerin spesifik karakteristiklerinin tanımlama, karşılaştırma ve/veya yaş tayini sorularını yanıtlayabileceğini göstermiştir. Çalışma Raman yönteminin aynı renkte fakat farklı marka mürekkep ayrımında, sahtecilik ve tahrifat olgularında pigment değişimi tespitindeki önemini vurgulaması açısından bizim bulgularımızla örtüşmektedir.

Raman sonuçlarının FTIR ve GC-MS bulgularıyla birlikte değerlendirilmesi, özellikle N5 örneğinde tespit edilen çözücü (FE) varlığı ile pigment spektral ayrışması arasında dolaylı ilişki olduğunu göstermiş olup bu durum literatürde belirtilen pigment-yapı istikrarsızlığını desteklemektedir^{35, 89}.

N5, çalışmada FE içeren tek mürekkep örneğidir ve bu durum hem FTIR hem Raman analizleriyle desteklenmiştir. FTIR sonuçlarında N5'e ait 1524, 1394,

1136 ve 940 cm^{-1} pikleri dikkat çekmiştir. Bu bantlar FE'nin moleküler yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplarla uyumlu olup diğer örneklerde ya hiç görülmemiş ya da çok zayıf şekilde ortaya çıkmıştır. Bu bulgu, FE'nin yalnızca N5'te anlamlı düzeyde bulunduğunu ve FTIR yönteminin FE tespitinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Raman sonuçlarında FE doğrudan keskin piklerle görülme de N5 örneğinde özellikle 1623, 1373, 1143 ve 873 cm^{-1} bölgelerinde diğer örneklerle kıyasla daha belirgin sinyaller kaydedilmiştir. Bu pikler çözücünün pigment yapısıyla etkileşiminden kaynaklanıyor olabilir. Diğer örneklerde bu bantların daha düşük şiddette olması, N5'in çözücü içerikli bir mürekkep formülasyonuna sahip olduğunu, diğer örneklerin ise pigment ağırlıklı yapıda olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak: FTIR yöntemi FE varlığını doğrudan gösterirken Raman yöntemi FE'nin mürekkep içinde nasıl davrandığını dolaylı olarak desteklemiştir. N5, FE içeren tek örnek olduğu için yaş tayinine uygun tek mürekkep olarak değerlendirilmiştir.

Çalışmamızın yaş tayini açısından en önemli bulgusu, GC-MS analizi ile FE konsantrasyon değişiminin belirlenmesi olmuştur. Çalışmamızda, jel kalem mürekkeplerinde çözücü bileşen olarak yer alan FE'nin zaman içerisindeki değişimi GC-MS ile sayısal olarak analiz edilmiş ve mürekkep kâğıda uygulandıktan sonraki ilk 10 saat içinde FE konsantrasyonunda %5,4'lük bir azalma olduğu belirlenmiştir ($t_0 = 710,509 \mu\text{g/L} \rightarrow t_{10} = 672,109 \mu\text{g/L}$). Bu sayısal veri, literatürde uçucu çözücülerin kâğıda aktarıldıktan sonraki ilk 24 saatte hızlı buharlaşma evresine girdiğini bildiren iki aşamalı evaporasyon modelini desteklemektedir³⁵.

Literatürde uçucu çözücülerin kâğıt yüzeyine geçişi sonrasında önce serbest fazın hızlı difüzyona bağlı kaybı ve daha sonra kâğıt lifleri ve polimer bağlayıcılar içinde daha güçlü adsorbe olmuş moleküllerin yavaş salınımının gerçekleştiği ifade edilmektedir. Özellikle ilk 6-24 saatlik dönemin mürekkep yaşının tahmini için kritik zaman aralığı olduğu ve çözücü kaybının bu dönemde daha belirgin olduğu bilinmektedir²⁸. Dolayısıyla çalışmamızda gözlenen %5,4'lük FE azalması, mürekkebin çok yeni yazılmış (0-48 saat aralığında)

olduğuna işaret eden bir erken dönem uçucu bileşen kaybı profili olarak değerlendirilebilir.

EL-Sabbah ve ark.³² GC-MS kullanarak tükenmez kalem mürekkeplerinde çözücü (zellikle FE) profillerinin zamanla değerimini göstererek GC-MS'in tarihlemede güvenilir bir yöntem olduğunu raporlamışlardır. Elde ettikleri bulgular FE profillerinin aylık/yıllık değerimlerini ele alırken, erken dönemde (ilk günler) de gözlemlenebilir kayıplardan söz etmektedir. Çalışmamızdaki 10 saatlik zaman diliminde %5,4'lk azalma EL-Sabbah ve ark.³²'in çalışmalarındaki iki evreli buharlaşma öngörüsüyle uyumludur. Ancak zaman leği açısından çalışmamız daha kısa süreli, yüksek aydınlatma/yaşlandırma koşullarında (Osram Ultravitalux, ~70.000 lux) ortaya koyulmuş sayısal bir veri sunmaktadır. Bu, FE'nin erken dönem yaş tayininde tercih edilebilir bir belirteç olduğunu desteklemektedir.

FE'nin yaş tayininde kullanılabilirliğine dair literatürdeki tartışmalar genellikle iki noktada yoğunlaşır: (i) FE gibi uçucu bileşenlerin erken dönem bağlı tarihlemede güçlü göstergeler olduđu³¹; (ii) ancak mutlak tarih vermede çevresel koşullar, mürekkep formülasyonu ve kâğıt çeşidi gibi faktörlerin etkisi nedeniyle temkinli olunması gerektiđidir⁴. Cantu ve ark.³⁶ tarafından öne sürülen çalışmalarda mürekkep yaşlanma eğrilerinin davranışı ve FE gibi uçucu çözücülerin kayıp kinetiği incelenmiştir. Elde ettikleri veriler, çözücü kaybının çevresel koşullara (ışık, sıcaklık, nem) güçlü biçimde bağlı olduğunu ve bu nedenle mutlak tarih tahminlerinin veri toplama koşullarına sıkı bağımlılık gösterdiğini vurgular. Çalışmamızda uygulanan yapay yaşlandırma bu sınırlamayı hatırlatır: elde edilen %5,4'lk kayıp *“laboratuvarın belirlediği yapay koşullarda”* geçerlidir ve doğal ortamda farklı hızlar görülebilir. Bu nedenle, çalışmamızın sonuçları erken dönem bağlı yaş tayini (rneğin *“yazı çok yeni, günler/haftalar önce”* gibi) konusunda güçlü kanıt sağlarken, mutlak tarih çıkarımlarında dikkatli olunmalıdır.

Literatürde mürekkep yaş tayini konusunda iki temel yaklaşım bulunmaktadır: Statik yaklaşım mürekkebin kimyasal bileşenlerinin referans

veri tabanları ile karşılaştırılması, dinamik yaklaşım ise zamana bağlı çözelti ve katkı maddesi kayıplarının izlenmesi olarak bilinir³¹. Çalışmamızda GC-MS ile uygulanan FE ölçümü, dinamik yaklaşımın güçlü bir örneğini temsil etmektedir. Özellikle GC-MS, uçucu bileşiklerin moleküler ağırlık, retansiyon zamanı ve kütle fragmentasyon kalıpları üzerinden yüksek özgüllükle tanımlanabilmesini sağlamaktadır⁹³. Çalışmamızda uygulanan GC-MS yöntemi, FE'nin kütle spektrum profili ve retansiyon zamanına dayalı olarak yüksek özgüllükte tanımlanmasını sağlamıştır. Çözücünün moleküler fragmentasyon paterninin (m/z 94,138 vb.) gözlemlenebilir olması, yaş tayininin yalnızca miktar ölçümüne değil, aynı zamanda kimyasal bütünlüğün korunmasına da dayandırılabilmesini mümkün kılmıştır. Bu durum adli belge incelemelerinde özellikle orijinallik doğrulama ve tahrifat tespiti açısından önemlidir.

Çalışmamızda IS kullanımının analiz doğruluğunu artırdığı ve enjeksiyon kaynaklı varyasyonları minimize ettiği saptanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin literatürde bildirilen jel mürekkep bileşenleri aralığı (100–1000 $\mu\text{g/L}$) ile uyumlu olması, çalışmada kullanılan metodolojinin geçerliliğini desteklemektedir³¹.

Bununla birlikte çalışmadan elde ettiğimiz veriler mürekkep formülasyonları arasındaki farklılıkların yaş tayininde belirleyici olduğunu da göstermektedir. Örneğin, literatürde bazı jel kalem türlerinin FE yerine etilen glikol, propilen glikol monometil eter, γ -bütilolakton veya gliserol bazlı çözücüler içerdiği ve bu tür mürekkeplerde FE'ye dayalı yaş tayininin olanaksız olabileceği belirtilmektedir⁸⁹. Çalışmamızda FE'nin yalnızca bir örnekte tespit edilmesi, yaş tayininde önce çözücü profilinin doğrulanmasının zorunlu olduğunu açıkça göstermektedir. Bu doğrulama aşaması yapılmadan gerçekleştirilen yaş tayini iddiası adli açıdan geçersiz olabilir.

Çalışmamızda tek bir mürekkep örneğinde saptanan FE varlığı, mürekkep yaş tayininde uçucu çözücü fazın zamanla azalmasına dayanan dinamik yaklaşıma göre değerlendirilmiştir. FE'nin kâğıt üzerinde zamanla buharlaşma hızı, literatürde mürekkebin "*tazelik belirteci*" (freshness indicator) olarak kabul

edilmektedir⁶. GC-MS analizleri, örneklerin başlangıç saat (t_0) ve 10. saat yapay ışık yaşlandırması sonrası (t_{10}) elde edilen verileri karşılaştırılarak yapılmıştır.

N1, N3, N7 ve N9 no'lu jel mürekkepleri ile yapılan GC-MS analizinde FE'ye özgü 138 m/z iyonuna karşılık gelen herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Bu durum bu mürekkep örneklerinde çözücü olarak FE kullanılmadığını veya çok düşük düzeyde bulunduğu için tespit limitinin altında olduğunu göstermektedir. Literatürde bazı üreticilerin mavi jel mürekkeplerinde ftalosiyanın pigmentleriyle uyumlu olması nedeniyle FE yerine yüksek kaynama noktalı glikol eter, dietilen glikol veya propilen glikol gibi polar aprotik çözücüleri tercih ettikleri de bildirilmiştir⁷⁵.

N5 no'lu örnek, çalışmadaki tek FE içeren jel mürekkep örneğidir. GC-MS ölçümlerinde 10 saat yapay yaşlandırma sonrasında FE konsantrasyonu yaklaşık %5,4 oranında azalmıştır. Bu azalma, FE'nin literatürde tanımlanmış buharlaşma modeli ile uyumludur³⁵. Bu nedenle t_0 - t_{10} arasındaki düşüş taze mürekkep varlığının göstergesi olarak değerlendirilebilir. N5 no'lu örneğin FE içeriğinin ölçülebilir ve anlamlı seviyede bulunması, GC-MS'in bu mürekkep için adli incelemede yaş tayini aracı olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Ayrıca GC-MS analizlerinde sadece bir örnekte FE'nin tespit edilmiş olması kalem marka/ülke farklılıkları ve mürekkep formülasyon çeşitliliğinin tarihleme çalışmalarında önemli bir etken olduğunu göstermektedir. Kiris ve ark.'ın ⁹⁴ yaptıkları çalışmada farklı markaların çözücü içeriklerinin değişken olduğu, dolayısıyla FE'ye dayalı genelleştirmelerin sınırlandırılması gerektiği bildirilmiştir. Bu durum, statik yaklaşımla dinamik yaklaşımlar arasında kombine strateji önerisini güçlendirir.

Çalışmamızın güçlü yanları; (i) çok-yöntemli analiz (SEM-EDX + ATR-FTIR + Raman + GC-MS) ile hem yapısal hem de dinamik verilerin bir arada sağlanması; (ii) FE için kantitatif GC-MS kalibrasyonunun yapılması ve erken dönemde (10 saat) nicel veri elde edilmesi; (iii) örnek hazırlama ve yaşlandırma prosedürlerinin ayrıntılı olarak tanımlanmasıdır. Buna karşın sınırlılıklar da belirgindir: (i) sadece tek bir örnekte (örnek no: N5) FE gözlenmiş olması,

dolayısıyla FE temelli genellemelerin örnek temelli sınırlılığı; (ii) yapay yaşlandırmanın doğal ortamdaki yaşlanma hızlarını tam yansıtmaması; (iii) kısa takip süresi (10 saat) nedeniyle uzun dönem kinetiklerin çalışlamaması. Bu sınırlılıklar, gelecekte yapılacak çalışmalara yönelik önemli yönlendirmeler sunmaktadır.

Gelecek araştırmalarda mürekkep yaş tayininin yalnızca çözücü kaybı temelli değerlendirilmesinden öteye taşınarak, solvent-pigment-bağlayıcı etkileşimlerini bütüncül şekilde inceleyen çok parametrelili modellerin geliştirilmesi önerilmektedir. Bu bağlamda çözücü dinamiklerinin (örneğin FE, glikol eter türevleri) farklı sıcaklık, nem ve ışık koşullarında uzun zaman aralıklı takip edilmesi; doğal yaşlandırma senaryolarıyla laboratuvar temelli yaşlandırmanın karşılaştırılması ve zaman serisi analizlerinin istatistiksel modellemelerle desteklenmesi önem taşımaktadır. Ayrıca yapay zekâ ve makine öğrenimi tabanlı tahmin sistemlerinin GC-MS, FTIR, Raman ve SEM-EDX verileriyle entegre edilmesi, ileride adli belge incelemelerinde kullanılan yaş tayini protokollerinin otomasyon, hız ve doğruluk açısından ileri seviyeye taşınmasını mümkün kılacaktır. Bu yönüyle çalışma, mürekkep yaş tayinine yönelik bilimsel yaklaşımların gelecekte tek parametrelili olmaktan çıkarak çok disiplinli, veri destekli ve adli standartlarla uyumlu metodolojilere dönüşmesi için önemli bir başlangıç noktası oluşturmaktadır.

KAYNAKÇA

1. Akdoğan CA. Belgede Sahtecilik Suçlarında Belge Kavramı. *Turkish Business Journal*. 2022;3(5):14-31.
2. Kapoor N, Sulke P, Shukla RK, Kakad R, Pardeshi P, Badiye A. Forensic analytical approaches to the dating of documents: An overview. *Microchem J*. 2021; 170:106722.
3. Adamos MV, Rickard WDA, van Bronswijk W, Sauzier G. In-situ profiling of pen ink degradation on paper using Raman spectroscopy and ToF-SIMS. *Appl Surf Sci*. 2025;705:163500.
4. Leal TA, Ferreira C, Ribeiro A, Ahmad SM, Quintas A, Bernardo A. GC-MS silylation derivative method to characterise black BIC® ballpoint 2-phenoxyethanol ratio evaporation profile—A contribution to ink ageing estimation. *Molecules*. 2023;28(12):4781.
5. Braz A, López-López M, García-Ruiz C. Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents. *Forensic Sci Int*. 2013;232(1):206–212.
6. Weyermann C, Schiffer B, Margot P. A logical framework to ballpoint ink dating interpretation. *Sci Justice*. 2008;48(3):118–125.
7. Galekovic J, Tkalac Z, Ledić A. Forensic Examination of Handwriting and Documents. In *Forensic Science and Molecular Anthropology - Topics Selected from 12th ISABS Conference on Forensic and Anthropological Genetics*, Primorac D, Ed. IntechOpen: London, 2024.
8. Ataç Y. Adli bilim (kriminalistik) alanında kağıdın incelenmesi. *Polis Bilimleri Dergisi*. 2010; 12(4): 37 - 50.
9. Purba MK, Gautam K. A review on ink examination using chromatographic techniques. *Bull Env Pharmacol Life Sci*. 2022;5:310–316.
10. İşlek SD. Belgeden mavi renkli tükenmez kalem mürekkeplerinin yapı ve yaş tayini [Doktora tezi]. İstanbul: İstanbul Üniversitesi; 2015.

11. Goltz DM. A review of instrumental approaches for studying historical inks. *Anal Lett.* 2012;45(4):314–329.
12. Begtimur ME. İlk matbaanın mucidi. *Uluslararası Uygur Araştırmaları Dergisi.* 2018;(12):160–168.
13. Hayta P, Oktav M. Yenilenebilir kaynakların mürekkep üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Muş Alparslan Univ J Sci.* 2020;8(2):805–810.
14. Ezcurra M, Góngora JM, Maguregui I, Alonso R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Sci Int.* 2010;197(1–3):1–20.
15. Weyermann C, Kirsch D, Costa Vera C, Spengler B. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Sci Int.* 2007;168(2–3):119–127.
16. Weyermann C. Mass spectrometric investigation of the aging processes of ballpoint ink for the examination of questioned documents [PhD thesis]. 2005.
17. İşat E. Metil kaybeden pigmentlerden yararlanarak mürekkep yaş tayini [Yüksek lisans tezi]. İstanbul: Adli Tıp Enstitüsü; 2017.
18. Zavattaro D, Quarta G, D'Elia M, Calcagnile L. Recent documents dating: an approach using radiocarbon techniques. *Forensic Sci Int.* 2007;167(2–3):160–162.
19. Gupta V, Saini K, Sharda S. Studying the methods to determine the age of ink: a critical review. *Arab J Forensic Sci Forensic Med.* 2023;5(1):02–30.
20. Goacher RE. ToF-SIMS evaluation of markings made by the same black ballpoint pens at different times. *Forensic Chem.* 2021;22:100298.
21. Doncea SM, Ion RM. FTIR (DRIFT) analysis of some printing inks from the 19th and 20th centuries. *Rev Roum Chim.* 2014;59(3–4):173–183.
22. Sharif M, Batool M, Chand S, Farooqi ZH, Tirmazi SAAS, Athar M. Forensic discrimination potential of blue, black, green, and red colored fountain pen inks commercially used in Pakistan, by UV/visible spectroscopy, thin layer chromatography, and fourier transform infrared spectroscopy. *Int J Anal Chem.* 2019;2019:5980967.
23. Purba MK, Gupta S, Gupta RR, Shukla SK. A survey of techniques used for ink examination. *J Punjab Acad Forensic Med Toxicol.* 2019;9(1):0972–5687.

24. Florence DC, Harralson HH, Barabe JG. An introduction to gel inks: history and analysis. *J Forensic Doc Exam.* 2005;28:105–124.
25. Gautam R, Chauhan R, Kumar R, Sharma V. PLS-DA and infrared spectroscopy based rapid and non-destructive discrimination of black ball and gel pen inks for forensic application. *Forensic Sci Int Rep.* 2021;3:100162.
26. Li B. Dating of black gel pen ink using the dissolution-diffusion method. *Forensic Sci Int.* 2014;234:126–131.
27. Kesarwani S, Saran V, Mishra M, Tripathy D, Kumar S. Ink analysis for forensic investigations: An integrated approach incorporating physico-chemical techniques and image processing. *Curr Mater Sci.* 2025;18:281–291.
28. Ni Y, He N, Lü Y, Zou N, Song H, Li H, et al. Study of ink aging: Targeting triethylene glycol in carbon-based black gel ink strokes on paper. *Forensic Sci Int.* 2020;311:110296.
29. Cicconi F, Lazic V, Palucci A, Almeida Assis AC, Romolo FS. Forensic analysis of commercial inks by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Sensors.* 2020;20(13):3744.
30. Godase S, Salunkhe P. A review on methods and approaches of ink dating. *Int Res J Mod Eng Technol Sci.* 2024;6(4):4885–4887.
31. Gorziza RP, Carvalho CMB, González M, Leal LB, Korndörfer T, Ortiz RS, et al. Blue and black ballpoint pen inks: a systematic review for ink characterization and dating analysis. *Braz J Forensic Sci Med Law Bioeth.* 2019;8(3):113–138.
32. El-Sabbah MMB, Gomaa AZ, El-Hefny DE, Al-Hawary AS. Dating the ballpoint pen inks using gas chromatography-mass spectrometry technique. *Egypt J Chem.* 2019;62(3):385–400.
33. Menzyk A, Zadora G, Sajewicz M. Physicochemical analysis of ink – dating and establishing the sequence of intersecting lines of ink entries. *Problems Forensic Sci.* 2015;104:279–302.
34. Islek DS, Isat E, Cengiz S. Determining malpractice by ink aging method. *Med Sci.* 2017;6(1):136–138.

35. Locicero S, Dujourdy L, Mazzella W, Margot P, Lock E. Dynamic of the ageing of ballpoint pen inks: quantification of phenoxyethanol by GC-MS. *Sci Justice*. 2004;44(3):165–171.
36. Cantú AA. On the behavior of certain ink aging curves. *Forensic Sci Int*. 2017;278:269–279.
37. Mirzanli U, Guzel P, Akbay N. Spectroscopic techniques and chemometrics for ink analysis: Document analysis application. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2025;326:125167.
38. Zlotnick JA, Smith FP. Chromatographic approaches in ink analysis. *J Chromatogr B*. 1999;733(1–2):265–272.
39. Çakır İ, Aslıyüksek H. Belge incelemelerinde kullanılan cihaz ve yöntemler. *Arşiv Dünyası*. 2014;16–17:25–32.
40. Gannetion L, Mohamad Noor SNM, Lim PY, Chang KH, Lim Abdullah AF. Forensic discrimination of blue pen inks: emergence of hybrid pen inks. *Malays J Anal Sci*. 2021;25(4):584–595.
41. Yuan Y, Tao Y, Qin D. An experimental study on distinguishing gel pen ink stains using desorption electrospray ionization mass spectroscopy combined with the K-means algorithm. *Forensic Sci Res*. 2024;9(4):066.
42. Gupta V, Kaur J, Saini K. Discrimination of pen inks using thin layer chromatography and UV-visible spectroscopy. *J For Med*. 2024;38(3).
43. Sharma S, Garg D, Chopi R, Singh R. On the spectroscopic investigation of stamp inks using ATR-FTIR and chemometrics: Application in forensic document examination. *Forensic Chem*. 2021;26(1–3).
44. Topcu Y. *Adli kimyada kullanılan enstrümantal analiz yöntemleri* [powerpoint sunumu]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi; 2021.
45. Griffiths PR, Haseth JA. *Fourier transform infrared spectrometry*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2007.
46. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy [Internet]. [cited 2026 Jan 12]. Available from: <https://www.analyzetest.com/2021/01/16/fundamentals-of-fourier-transform-infrared-spectroscopy/>

47. Kılıç GB, Karahan AG. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. *Gıda*. 2010;35(6):445-452.
48. Erkahveci A, Karaali A. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisinin gıda analizlerine uygulanması. *Gıda*. 1996;21(5).
49. Al-Amin K, Kawsar M, Mamun MTRB, Hossain MS. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. *Nanoscale Adv*. 2025;7(21):6677-6702.
50. Agilent ATR-FTIR spectroscopy [Internet]. [cited 2026 Jan 12]. Available from: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/ftir-spectroscopy/atr-ftir-spectroscopy>.
51. Qureshi RN, Wasim M, Ashraf MK. Forensic discrimination of blue ballpoint, gel and oil-gel pens: application of chemometrics to ATR-FTIR data. *Int J Forens Sci*. 2022;7(3):000273.
52. Stuart BH. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Chichester: Wiley; 2004.
53. Abdul Khofar P, Abdul Karim U, Elias E, Safian M, Abdul Halim M. Trends of forensic analysis of pen ink using ATR-FTIR spectroscopy. *Indones J Chem*. 2022;22(4):1144-1154.
54. Lee LC, Othman MR, Pua H. Systematic assessment of ATR-FTIR spectroscopy coupled with multivariate analysis for forensic analysis of black ballpoint pen inks. *Malays J Anal Sci*. 2012;16(3):262-272.
55. Girão AV, Caputo G, Ferro MC. Application of scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS). In: *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2017. p.153-168.
56. Walock M. *Nanocomposite coatings based on quaternary metal-nitrogen and nanocarbon systems* [PhD thesis]. 2012.
57. Hodoroaba VD. Energy-dispersive X-ray spectroscopy. In: Hodoroaba VD, Unger W, Shard A, editors. *Characterization of nanoparticles*. 2019. p.397-417
58. Hajji L, Boukir A, Assouik J, Lakhiari H, Kerbal A, Doumenq P, et al. Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. In *Analysis by infrared*

spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). *Spectrochim Acta A*. 2015.

59. Gentile G, Andreola S, Bailo P, Battistini A, Boracchi M, Tambuzzi S, et al. A brief review of scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray use in forensic medicine. *Am J Forensic Med Pathol*. 2020;41(4):280–286.
60. Anuradha, Bhatia T. Novel nanomaterials in forensic investigations: a review. *Mater Today Proc*. 2022;50:1071–1079.
61. Büken B, Üner HB, Çetinkaya Ü, Çağdır AS, Kırangil ŞB. Adli tıpta taramalı elektron mikroskobu uygulamaları. *Adli Tıp Bülteni*. 2001;6(1):23–31.
62. Orlando A, Franceschini F, Muscas C, Pidkova S, Bartoli M, Rovere M, et al. A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors*. 2021;9(9):262.
63. Luisetto M, Ahmadabadi NB, Edbey EKK, Cabianca L, Yurevich O. Raman spectroscopy for biopharmaceutical quality control and pat. Raw material-final products: The nanolipids effect on signal intensity. Regulatory and toxicological aspects. *J Respir Med Clin Pulmonol*. 2022;1(1):1–17.
64. Lin YK, Leong HY, Ling TC, Lin DQ, Yao Y. Raman spectroscopy as a process analytical tool in downstream processing of biotechnology. *Chin J Chem Eng*. 2021;29(2):204–211.
65. Akçe MA, Kadioğlu YK. Raman spektroskopisinin ilkeleri ve mineral tanımlamalarında kullanılması. *Nevşehir Bilim Teknoloji Dergisi*. 2020;9(2):99–115
66. Dey T. Microplastic pollutant detection by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): a mini-review. *Nano Environ Eng*. 2022;8.
67. Geiman I, Leona M, Lombardi JR. Application of Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering to the analysis of synthetic dyes found in ballpoint pen inks. *J Forensic Sci*. 2009;54(4):947–952.
68. Grechukha NM, Gorshkova KO, Panov MS, Tumkin II, Kirillova EO, Lukianov VV, et al. Analysis of the aging processes of writing ink: Raman spectroscopy versus gas chromatography aspects. *Appl Sci*. 2017;7(10):991.
69. Ettre LS. The centenary of the invention of chromatography. *J Chromatogr Sci*. 2003;41(5):225–226.

70. Kromatografik yöntemler [Internet]. [Erişim tarihi: 12 Ocak 2026]. Erişim adresi: https://adm.atauni.edu.tr/pluginfile.php/11903/mod_resource/content/1/5.%20Kromatografi.pdf.
71. Kataria S, Beniwal P, Middha A, Sandhu P, Rathore D. Gas chromatography–mass spectrometry applications. *Int J Pharm Biol Arch*. 2011;2(6):1544–1560.
72. Hoffman E, Stroobant V. *Mass spectrometry: principles and applications*. 3rd ed. Chichester: Wiley; 2007. p.98.
73. Oxner M, Trang A, Mehta J, Forsyth C, Swanson B, Keshavarzian A, et al. The versatility and diagnostic potential of VOC profiling for noninfectious diseases. *BME Front*. 2023;4:0002.
74. Hassan MK, Jarallah WFK, Thamer ZN, Hussein LM. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) principle, instrument, detectors, and combining mass spectrometers with other techniques. *J Curr Med Res Opin*. 2024;7(6):2896–2908.
75. Lakshmi HimaBindu MR, Angala Parameswari S, Gopinath C. A Review on GC-MS and Method Development and Validation. *IJPQA*. 2013;4(3):42–51.
76. Poole C. Conventional detectors for gas chromatography. Elsevier; 2021. p.343–367.
77. Sathe KP, Khedkar AN, Sathe MP. A Review On Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). *World J Pharm Res*. 2021;10(3):741–763.
78. Dąbrowska-Maś E, Raś W, Ataman B, Smolak K, Pszeniczny A. Methods for manufacturing phenoxyethanol. 2021/03/09, 2021.
79. Assis AC, Fonseca JF, Barbosa MD, Farinha CM. *Forensic analysis of unknown materials: a different vision of questioned documents*, 2018.
80. Gawad AFA, Salama TM, Meshref M, Mohamed GG, Zedan AF. Coupling ATR-FTIR spectroscopy and chemometric analysis for rapid and non-destructive ink discrimination of forensic documents. *Egypt J Chem*. 2022.
81. Bügler JH, Buchner H, Dallmayer A. Age determination of ballpoint pen ink by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *J Forensic Sci*. 2008;53(4):982–988.

82. Ansari N, Dasgupta J, Umre S, Rajput P. Harnessing electron microscope for trace evidence analysis. In: Huerta Cuellar G, editor. *Electron Microscopes, Spectroscopy and Their Applications*. London: IntechOpen; 2024.
83. Mohamad Asri MN, Mat Desa WNS, Ismail D. Source determination of red gel pen inks using raman spectroscopy and attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy combined with pearson's product moment correlation coefficients and principal component analysis. *J Forensic Sci*. 2018;63(1):285–291.
84. Omokpariola DO, Ekpunobi UE, Ifeagwu O, Enenche DE. Forensic examination and comparison of blue colored pen inks commercially sold in Nigeria using spectroscopic and chromatography method. *J Chem Res Technol*. 2024;1(1):22–37.
85. Braga KBN, Maciel LÍL, Vaz BG, Pinto L, Santos JM. A rapid and direct method for dating blue pen ink in documents using multiset modeling of infrared spectroscopy and mass spectrometry data. *Anal Methods*. 2023;15(47):6523–6530.
86. Saviello D, Trabace M, Alyami A, Mirabile A, Baglioni P, Giorgi R, et al. Raman spectroscopy and surface enhanced raman scattering (SERS) for the analysis of blue and black writing inks: Identification of dye content and degradation processes. *Front Chem*. 2019;7:727.
87. Lakshmanan K, Thirumalraj B, Karuppiiah C. Surface enhanced raman scattering spectroscopy (SERS) analysis of ink pens in forensic usage . *Biomed J Sci & Tech Res*. 2019;16(2).
88. Sun Q, Luo Y, Xiang P, Yang X, Shen M. Analysis of PEG oligomers in black gel inks: Discrimination and ink dating. *Forensic Sci Int*. 2017;277:1–9.
89. Ali AH. High-performance liquid chromatography (HPLC): a review. *Ann Adv Chem*. 2022;6(1):010–020.
90. Souza RR, Duarte LM, Ferreira GB. Raman spectroscopy for forensic pen ink investigation: a review. *Anal Methods*. 2025;17(12):2515–2528.
91. Reed G, Daéid N, Savage K, Faulds K, Ismail D. The analysis of blue gel pen inks by Raman Spectroscopy using four excitation wavelengths in combination with a multivariate statistical methodology for discrimination. Poster session presented at: 6th European Academy of Forensic Science; 2012 Sep 1-3; The Hague, Netherlands.

92. Eusébio D, Tatarescu V, Vieira M, Família C, Bernardo A. Raman spectroscopy applied to blue and green ink discrimination—a pilot study. *Forensic Chem.* 2023;22(1):29.
93. Saini K, Rathore R. Identification of volatile components of gel-pen inks through gas chromatography mass spectrometry. *Forensic Chem.* 2018;11:98–102.
94. Kiris E, Islek DS, Yukseloglu EH. Determination of solvents in ballpoint pen ink by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). *J Forensic Legal Investig Sci.* 2023;9(3):082.