

Adli Kimyada Mürekkep Analizleri



Mürekkep Analizinin Amaçları

A magnifying glass is positioned over a document that has yellowed with age and shows dark, irregular ink smudges. The background of the entire image is a textured green surface.

Belgenin belgelenme
tarihinin tespiti

Mürekkebin kağıda
geçme tarihinin tespiti

Analiz Edilen Mürekkep eřitleri

- ✗ Ballpoint kalemler(Tükenmez kalemler)
- ✗ Ballpoint olmayan kalemler(Dolma kalem, cam kalemi, keęeli kalem, fosforlu kalem)
- ✗ Yazıcı mrekkepleri





Relevant introduction dates into the market in the field of “modern” writing instruments.

Year	Event
1945	Ball point pen.
1950	Glycols as inks' solvents.
1955	Copper Phthalocianyne as a new dye in inks.
1963	Felt tip pens.
1967	Roller ball pens.
1970	Highlighters.
1984	Gel ink pens.



Analizdeki Ayrımlar

Kapalı Sistemler

Açık Sistemler

Statik Profil

Dinamik Profil

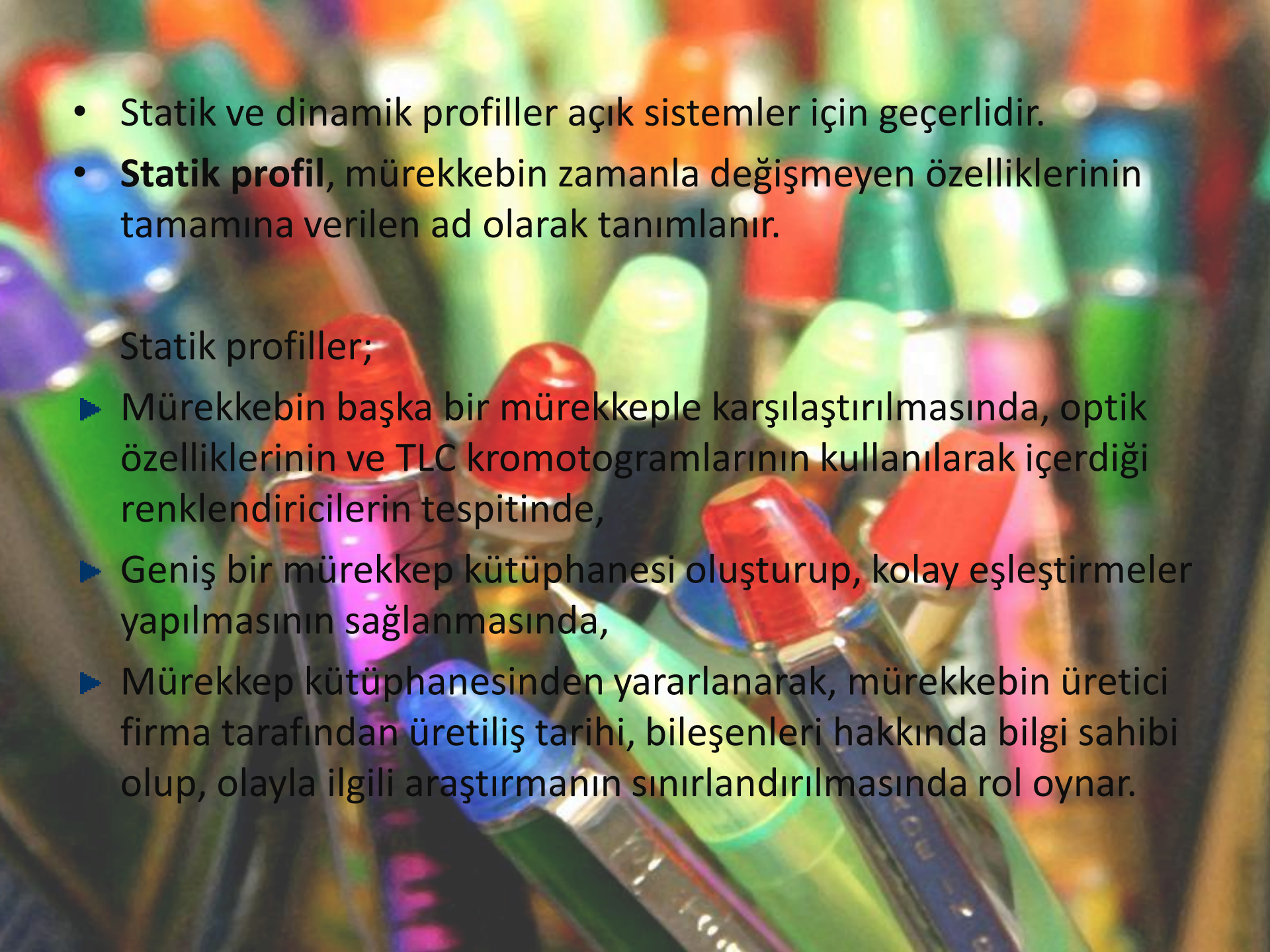
•**Kapalı sistemler**, mürekkebin kalemin içinde bulunduğu haldeki durumdur.

•Kapalı sistemlerde; mürekkepte yaşlanma olmaz, sadece kalemin uç kısmındaki mürekkepte yaşlanma gözlenir, bu da uç kısımdaki bazı kimyasalların(çoğunlukla fenoksietanol) uçuculuğundan ve bazı boyaların bozunmasından kaynaklanmaktadır

•**Açık sistemler**, mürekkebin kağıda geçtiği durumdur.

•Açık sistemlerde; mürekkep çevreyle etkileşim halindedir, güneş, nem gibi faktörler yaşlanmaya neden olur



- 
- Statik ve dinamik profiller açık sistemler için geçerlidir.
 - **Statik profil**, mürekkebin zamanla değişmeyen özelliklerinin tamamına verilen ad olarak tanımlanır.

Statik profiller;

- ▶ Mürekkebin başka bir mürekkeple karşılaştırılmasında, optik özelliklerinin ve TLC kromatogramlarının kullanılarak içerdiği renklendiricilerin tespitinde,
- ▶ Geniş bir mürekkep kütüphanesi oluşturup, kolay eşleştirmeler yapılmasının sağlanmasında,
- ▶ Mürekkep kütüphanesinden yararlanarak, mürekkebin üretici firma tarafından üretiliş tarihi, bileşenleri hakkında bilgi sahibi olup, olayla ilgili araştırmanın sınırlandırılmasında rol oynar.

- **Dinamik profil;** mürekkebin, yazıldığı yüzeye geçtikten sonra maruz kaldığı, ışık, hava ve neme bağlı olarak, bazı bileşenlerinde değişimler yaşanmasını tanımlayan ifade olarak tanımlanır

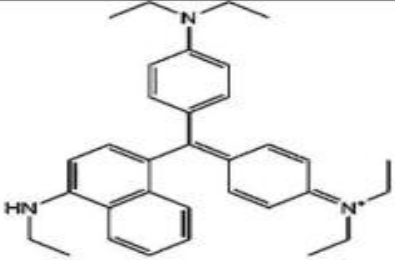
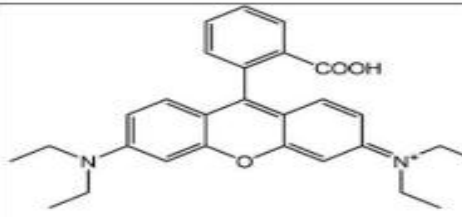
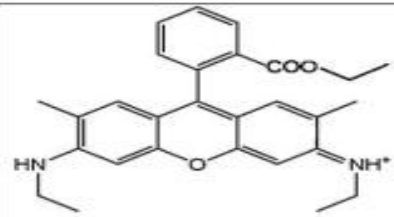
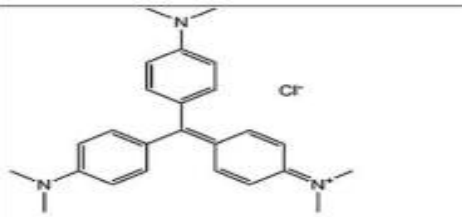
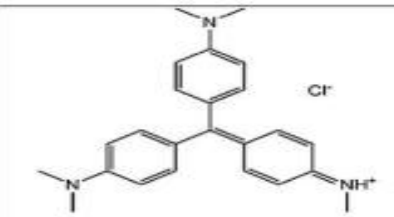
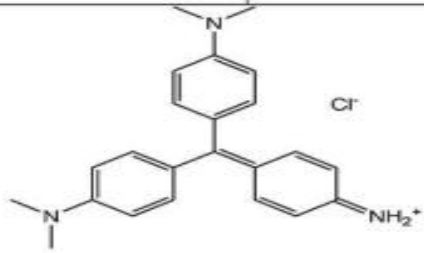
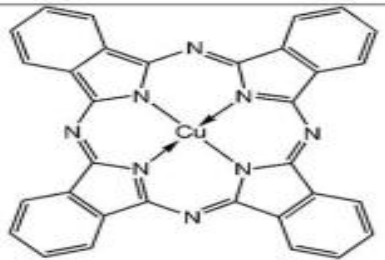
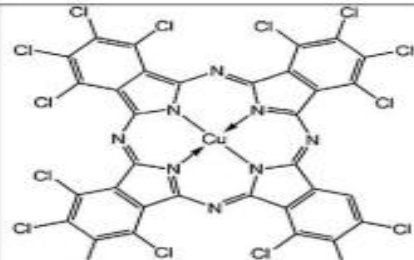
Kağıda geçen mürekkepteki değişimler sırasıyla şu şekildedir:

⊗ Boyarmaddelerin bozunması



⊗ Çözücülerin buharlaşması

⊗ Reçinelerin sertleşme polimerizasyonuna uğraması

Victoria Blue		
Rhodamines	 Rhodamine B	 Rhodamine 6G
Pararosanilines	 Crystal Violet or Methyl Violet 10B	 Methyl Violet 6B
	 Methyl Violet 2B-tetramethylpararosaniline	
Copper Phthalocyanines CPC:	 Phthalocyanine Blue	 Copper Phthalocyanine Green

Yaş Tayinine Yaklaşımlar

- Dolaylı yaş tayininde inceleme konusu mürekkebin mukayesesi ile kimyasal analiz yoluyla karşılaştırılması temel alınır. Fakat karşılaştırma esnasında mukayese alınan mürekkebin üretim tarihi bilgileri bilinmelidir.
- Doğrudan yaş tayininde ise mürekkebin içerisindeki bileşenlerin zamanla değişimi araştırılır.

Yaş Tayin Metotları

- Yaş tayini metodu, şüpheli dokümanda yaşı birbiri ile karşılaştırılacak mürekkep örnekleri mevcut ise göreceli yaş tayini olarak adlandırılır.
- Mutlak yaş tayini ise şüpheli dokümanda karşılaştırılacak bir mukayese yoksa uygulanır.
- Her iki mürekkep yaşı tayininde de mürekkep içerisinde zamana bağlı olan bileşenlerin ölçümü kimyasal metotlar kullanılarak yapılabilir.

Experimental methods developed by different authors and their contribution to the actual approaches in dating inks.

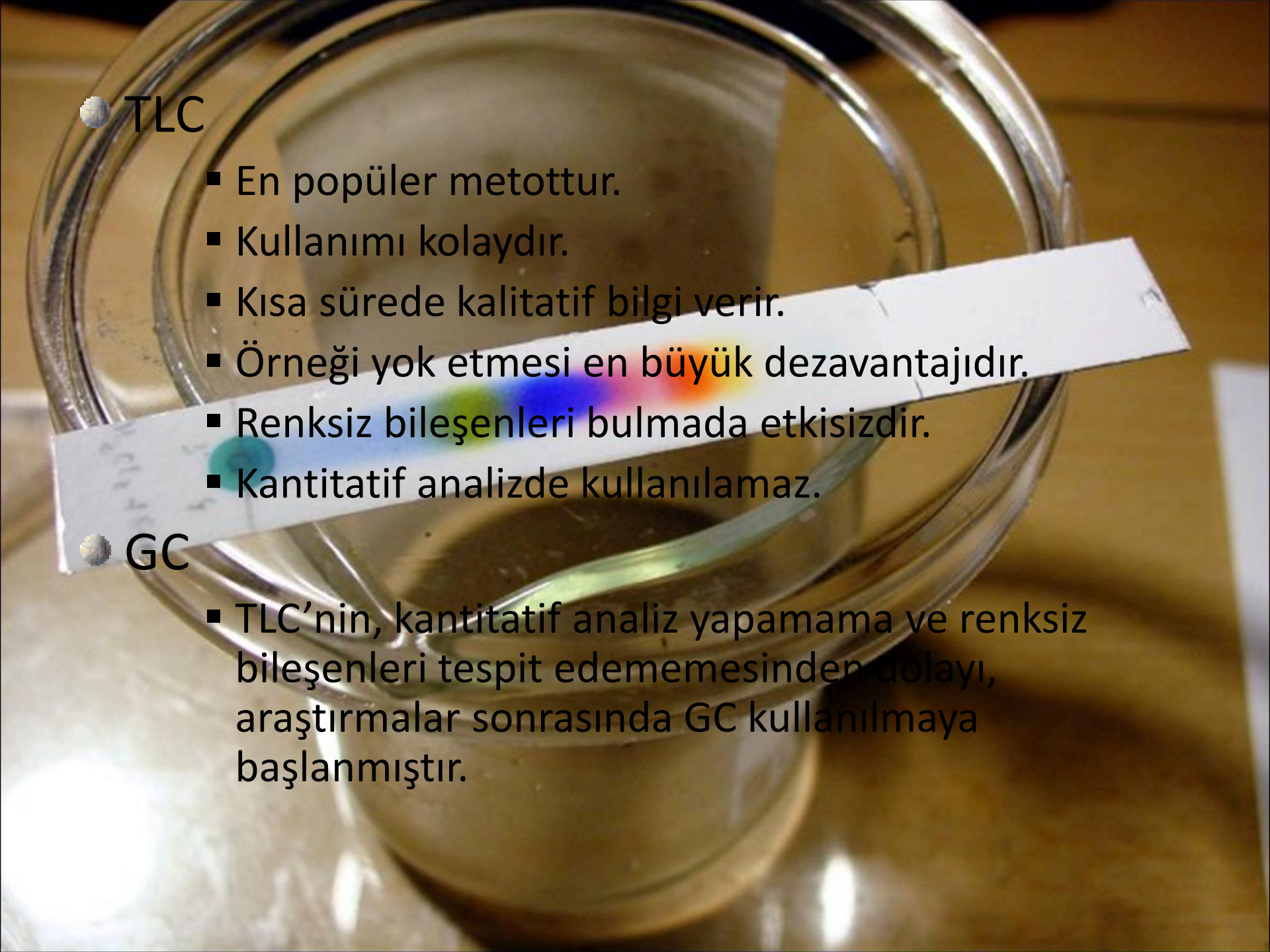
Year	Author	Experimental Methods	Analytical measurement	Contribution to the actual approaches
1920	Mitchell	Extraction with 5% Oxalic acid solution.	Qualitative	Accelerated aging ink
1935	Soderman and O'Conne	Acceleration of the age of an ink by UV and comparison with itself.		
1959	Kikuchi	Extraction with 0,01% Oxalic acid solution.	Quantitative	Ratio for mass invariance
1971	Sen and Ghosh	TLC examination of inks.		

Chronology of the different methods of dating inks by changes in the extractability of the ink dyes and colorless non volatile components (resins).

Year	Author	Method
1980	Cantú and Brunelle	Different extent and extraction rate
1987	Cantú and Prough	Solvent Extraction Method
1987	Brunelle	Single Solvent Extraction Technique
1988	Brunelle	Dye Ratio Technique
1990	Isaacs & Clayton	Solvent extraction/Spectrophotometry
1993 1995	Aginsky Brunelle	TLC for colorless, non-volatile compounds of inks, resolution under UV light Four methyl violet dyes Extractability
2005	Kirsch, Weyermann, Koehler, Spengler	Resins as new criteria for authenticating questioned documents and for dating of ball point entries

Chronology of ink aging evaluation methods based on the study of volatile compounds of inks.

Year	Author	Method
1982	Stewart	GC/FID
1985	Humecki	Infrared Spectroscopy - FTIR
1988	Cantú	Accelerated ink aging to compare one ink to itself
1993, 2000	Aginsky Brazeau, Gaudreau	GC/spectrophotometric methods ratio volatile compounds/dyes GC decrease of volatile compounds Solid Phase Microextraction + GC/MS
2002	Brazeau, Gaudreau	GC/MS + accelerated aging
2003	Andrasko	Solid Phase Microextraction + GC/MS
2004	La Porte et al.	PE incidence in ink formulas
2004	Locicirio, Mazzella, Dujourdy, Lock, Margot	Quantification of PE by GC/MS
2005	Bügler, Buchner, Dallmayer	Thermal Desorption in two phases + GC/MS
2007	Weyermann	GC/MS variation of PE over time in laboratory conditions.
2008	Weyermann, Spengler	Modelling of natural aging curves based on artificial aging curves

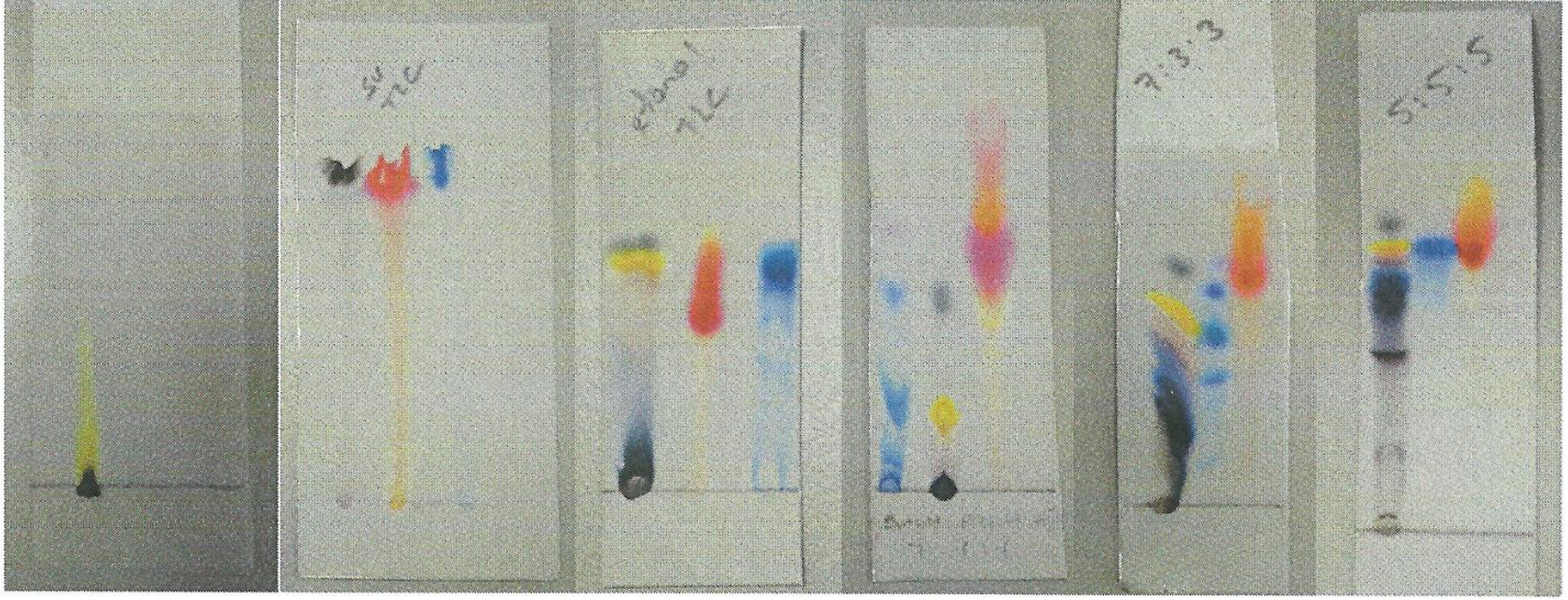


● TLC

- En popüler metottur.
- Kullanımı kolaydır.
- Kısa sürede kalitatif bilgi verir.
- Örneği yok etmesi en büyük dezavantajıdır.
- Renksiz bileşenleri bulmada etkisizdir.
- Kantitatif analizde kullanılamaz.

● GC

- TLC'nin, kantitatif analiz yapamama ve renksiz bileşenleri tespit edememesinden dolayı, araştırmalar sonrasında GC kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.1 : Siyah, mavi ve kırmızı mürekkeplerin çeşitli çözücü sistemlerinde renk bileşenlerine ayrılması. (a) Kağıt kromatografisi yöntemi ile suda (b) TLC ile suda. Butanol:etanol:su çözücüsünde (c) 9:1:1 oranında (d) 7:3:3 oranında (e) 5:5:5 oranında.

3./3.../2

3./1.../2

3./3.../2

3./3.../2

3./3.../2

Anbinye

Anbin

/ 2009

/ 2009

125

125

125



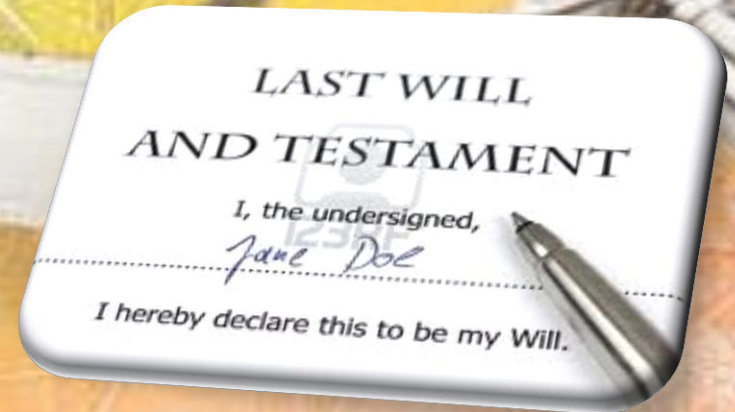
08/08

08/08

Çözücü Analizine Dayanan Mürekkep Yaş Tayini Metotları

Yaş Tayini

- Bir mürekkebin yaşının tayini istenmişse fizikokimyasal proseslerin ölçülebilir ve tekrarlanabilir parametrelerinin belirlenmesi gereklidir.
- Bu parametrelerin arasında tespit edilen zamana bağlı değişimler yaş tayini için duyulan gereksinimleri karşılar.



- Çözücü analizine dayanan yaş tayinleri için 3 yaklaşım var;

1- Statik yaklaşım:

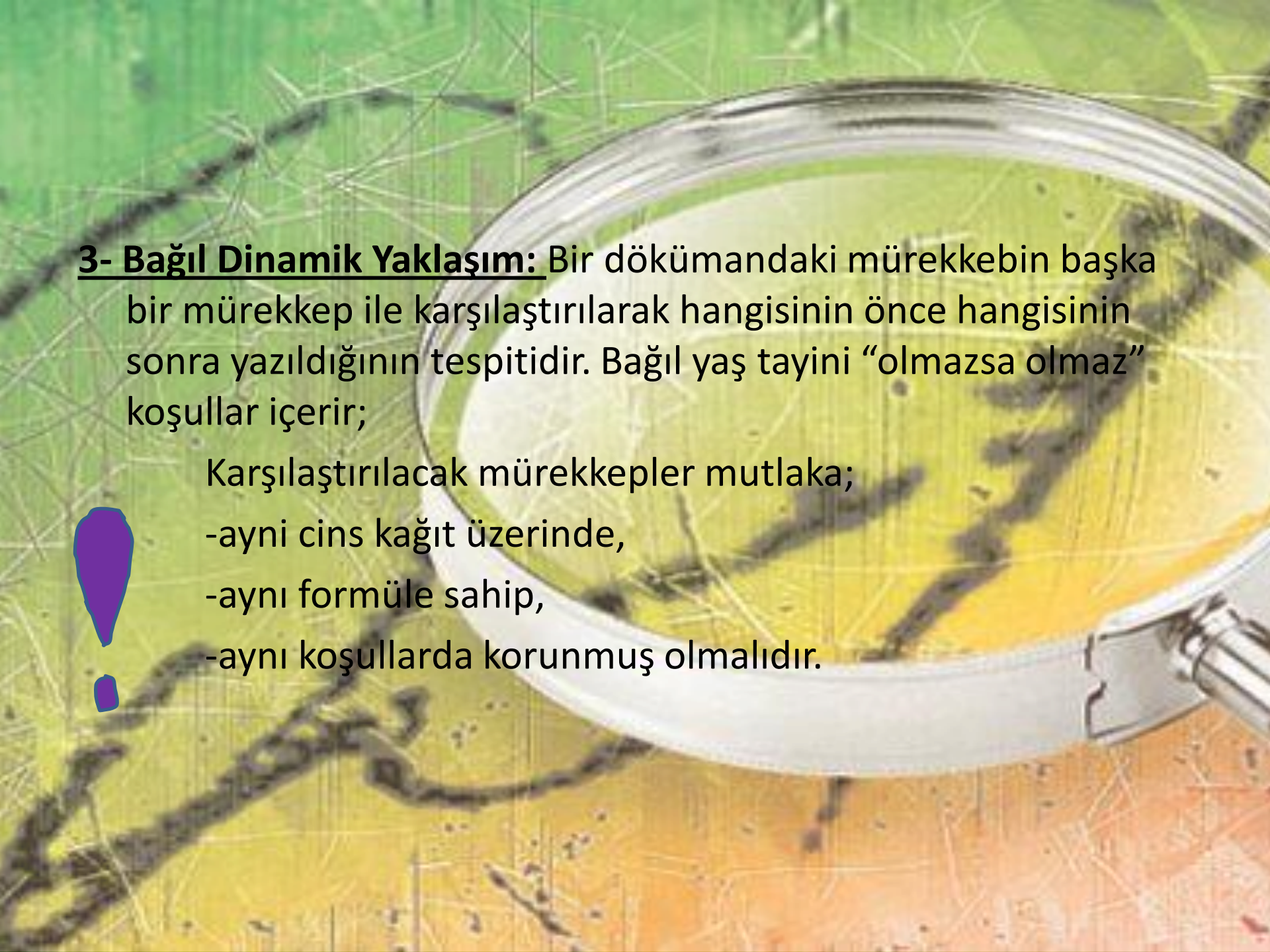
Belirli bir zaman diliminde mürekkepte stabil olarak bulunan bileşiklerin analizine dayanır. Verilen mürekkep bileşiminin ilk olası yazıldığı tarihin belirlenmesini sağlar.

2- Mutlak dinamik yaklaşıım:

AGİNSKY tarafından 1995 yılından beri uygulanan bir yöntemdir. Mürekkebin başka bir mürekkeple karşılaştırılmadan sadece kendi fizikokimyasal özelliklerinden elde edilen delillerle yaş tayinine gidilir.

Bu yöntemde mürekkebin ısıtılmış özellikleri ile ısıtılmamış özellikleri kıyaslanarak yaş tayini yapılır. Mürekkebin ısıtılması ileri yaşlanmasına neden olur.

Mürekkebin kartuşıtayken yaşlanmadığı, ancak kağıt üzerine uygulandıktan hemen sonra yaşlanmaya başladığı varsayılır. Boya bileşenleri uçar, çözücü buharlaşır ve diffüzlenir, reçine polimerize olur. Ölçülen değışimler zamanın fonksiyonu olarak incelenir bu nedenle kesin bir tarih değil bir zaman aralığı bulunur.

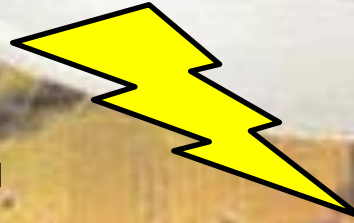
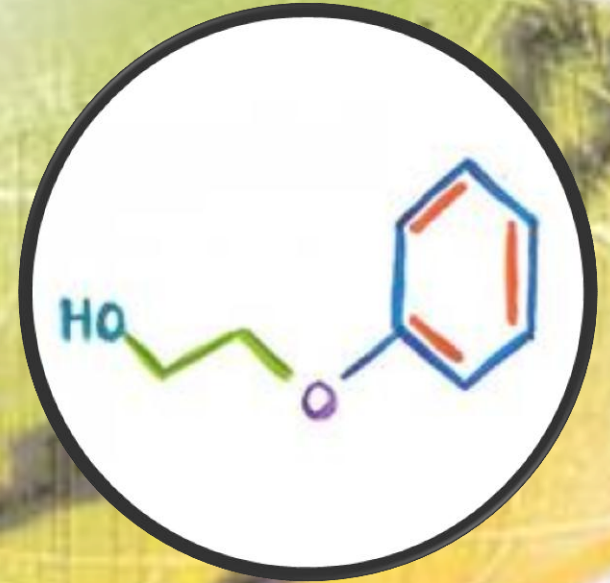
A magnifying glass with a silver frame is positioned over a yellow ink blot on a green background. The blot is irregular and has some darker, more concentrated areas. The magnifying glass's lens is focused on the blot, and its handle is visible on the right side. The background is a textured green surface.

3- Bağıl Dinamik Yaklaşım: Bir dökümandaki mürekkebin başka bir mürekkep ile karşılaştırılarak hangisinin önce hangisinin sonra yazıldığının tespiti. Bağıl yaş tayini “olmazsa olmaz” koşullar içerir;

Karşılaştırılacak mürekkepler mutlaka;

- aynı cins kağıt üzerinde,
- aynı formüle sahip,
- aynı koşullarda korunmuş olmalıdır.

- İnceleyeceğimiz çözücü analiz metotları **GC/MS**'te çalışılıyor. **Tükenmez kalemler** kullanılıyor.
- Kağıt üzerindeki mürekkepteki çözücü miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak azalır. Tükenmez kalemlerde en yaygın olarak kullanılan çözücü **fenoksietanol**'dür (PE). Bu nedenle çoğu yaş tayini metodunda mürekkepteki PE tayini yapılır.
- Mürekkebin kurummasını hızlandıran veya yavaşlatan **faktörler** vardır. Bunlar yaş tayininde bir karara varmadan önce üzerinde durulması gereken önemli konulardır.



Mürekkebin Kurumasını Etkileyen Faktörler

1- Mürekkep Formülasyonu:

İçerdiği bileşikler (boya, reçine, çözücü ve çeşitli katkıları) ve çözücü bağıl miktarları göz önüne alınmalı.

Örneğin, formaldehit reçinesi yaşlanmayı yavaşlatıyor.



2- Mürekkebin Başlangıç Miktarı:

Az miktar çözücüde buharlaşma hızı düşük, çok miktar çözücüde ise buharlaşma hızı yüksektir.

Yazma basıncı ve tükenmez kalem ucunun boyutu yaşlanma hızını etkiler. (Harften harfe de çözücü miktarı değişebilir!)

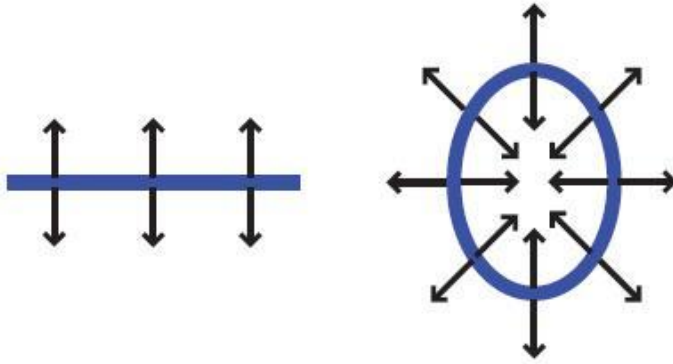
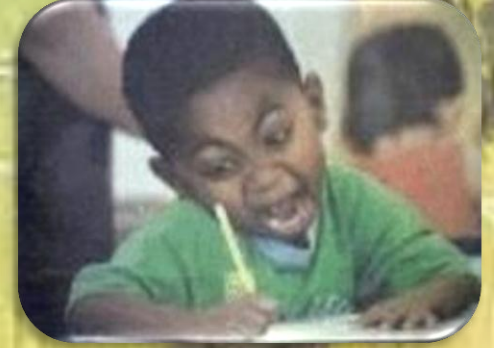
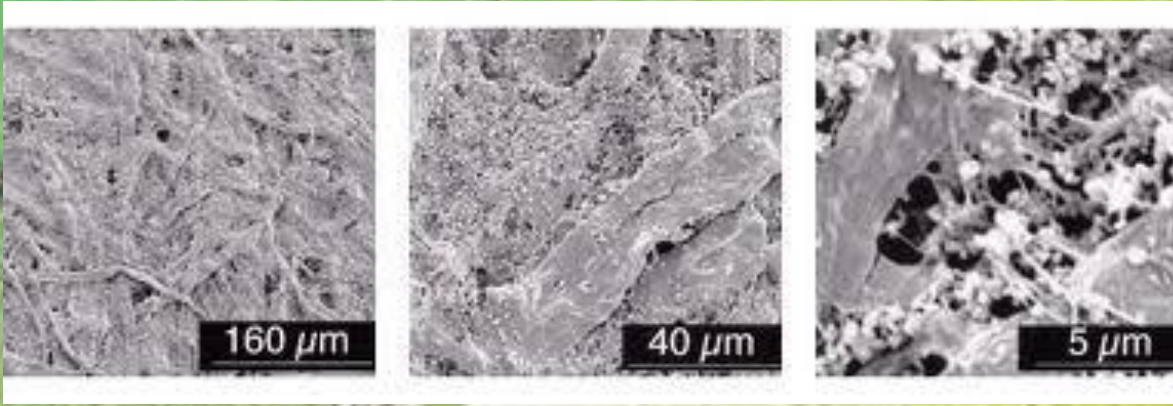


Fig. 5. Solvents diffusion from two ink entries: (left) diffusion away from a straight line and (right) diffusion inside the loop of the letter 'o'. The solvent concentration may be significantly higher in 1 cm of the loop compared to 1 cm of the straight line.





3- Kağıt Türü:

Difüzyon, migrasyon, buharlaşma gibi olaylar gözenekli yapıdan, liflerden ve kağıdın kimyasal özelliklerinden etkilenir.

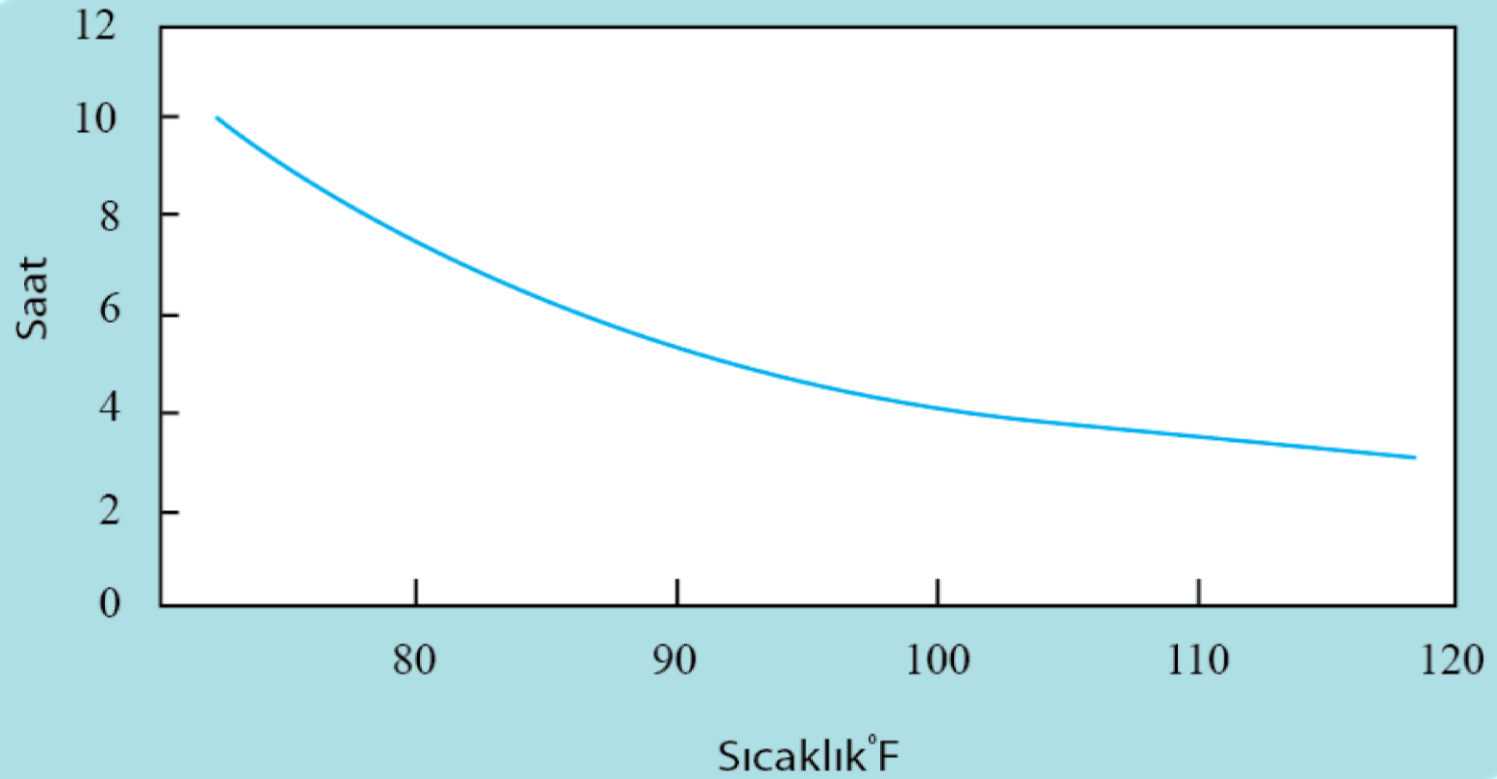


4- Depolama/Saklama ve Çevre Koşulları:

Sıcaklık, çözücünün buhar basıncı, nem, hava akımı, çözücü karışımlarının özellikleri (viskozite vs.) gibi özellikler önemli. Örneğin; düşük sıcaklık ve hava akımı kuruma hızını düşürür.

Mevsime dikkat edilmeli oda sıcaklığı yaz-kış aylarında değişir. Migrasyon sonucu oluşmuş bir kontaminasyon olabileceği göz önüne alınmalı. (Kağıtla blank analizi yapmak bu riski azaltır.)





Sıcaklık arttıkça kuruma süresi azalıyor !

- **Metod 1:**

Günümüzde kullanılmıyor !

Aginsky tarafında sunulan “**Uçucu Bileşenlerin Azalma Oranı %R**” ve Gaudreau tarafından sunulan “**Çözücü Kaybı Oranı**” metotlarının birleşimidir.

Procedure to determine the rate of decrease of volatile components (R) in inks on documents.

Method 1	Sample set 1 (normal)	Sample set 2 (artificially aged)
Sampling	10 microdiscs (1 mm diameter) of the ink on paper	
Treatment	No treatment	Moderate heating (e.g. 70 °C, 1 h [52] or 2 h [49])
Extraction	10 µl [52] or 15 µl [49] of appropriate solvent (e.g. acetonitrile with an internal standard)	
Analysis	1 µl of extract analysed by GC/MS (SIM mode)	
Results	P = mass of solvent	P_T = mass of solvent
Eq. (2)	$R(\%) = [(P - P_T)/P] \cdot 100$ [49,52]	

Aging parameter (%)	Threshold value	Ink entry age	Literature
R	≥ 20	Fresh	Aginsky [52]
R	≥ 50	Less than 6 months	Gaudreau and Brazeau [49]
R	≥ 25	Less than 1 year	Gaudreau and Brazeau [49]

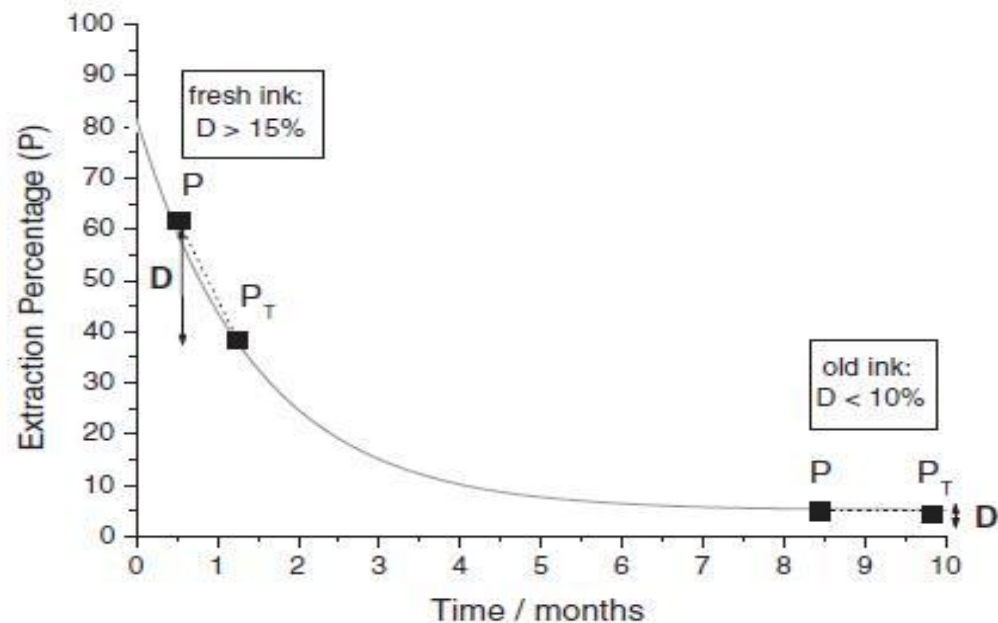
Pek kullanılmayan bir yöntemdir.
Bundan yararlanılarak 3. Metod
geliştiriliyor.

- **Metod 2:**

Aginsky tarafından sunulan “**Çözücülerin Ekstrakte Azalma Oranı D%**” metodudur.

Procedure to determine the rate of decrease of solvent extractability (*D*) of inks from documents described by Aginsky [52].

Method 2	Sample 1 (normal)	Sample 2 (artificially aged)
Sampling	10 microdiscs (1-mm diameter) of the ink on paper	
Treatment	No treatment	Moderate heating (e.g. 70 °C, 60 min)
Weak extraction	10 µl of an appropriate weak solvent (e.g., carbon tetrachloride)	
Analysis 1	Extract analysed by GC/MS	
Results 1	M_{weak} = mass of solvent	M_{weak} = mass of solvent
Strong extraction	After drying, in 10 µl of an appropriate strong solvent (e.g. chloroform)	
Analysis 2	Extract analysed by GC/MS	
Results 2	M_{strong} = mass of solvent	M_{strong} = mass of solvent
Eq. (3)	$P = 100 \cdot [M_{\text{weak}} / (M_{\text{weak}} + M_{\text{strong}})]$	$P_T (\%) = 100 \cdot [M_{\text{weak}} / (M_{\text{weak}} + M_{\text{strong}})]$
Eq. (4)	$D (\%) = P - P_T$ [52]	



Aging parameter (%)	Threshold value	Ink entry age	Literature
<i>D</i>	ca. >15	Less than 8 months	Aginsky [52]
<i>D</i>	ca. <10	More than 2 months	Aginsky [52]
<i>D</i>	ca. >10 ca. <15	More analyses	Aginsky [52]
<i>D</i>	≥20	Less than 5 months	Aginsky [52]
<i>D</i>	≤5	More than 6 months	Aginsky [52]
<i>D</i>	≥18	Less than 6 months	Aginsky [45]
<i>D</i>	≥12	Less than 8 months	Aginsky [45]
<i>D</i>	≥8	Less than 12 months	Aginsky [45]
<i>D</i>	≥6	Less than 18 months	Aginsky [45]
<i>D</i>	≥4	Less than 24 months	Aginsky [45]

- **Metod 3:**

Bügler tarafından sunulan “**Mürekkep Yaşı Değerlendirme Prosedürü**”dür. 0.5 mm’lik bir parça belgeden numune olarak kesilip alınır. Termal desorber(TD) da 90 °C de desorpsiyon yapılır. TD den salınan ve tuzaklanan maddeler GC-MS sistemine verilir. Kromatogramda PE’nin pik alanından miktar hesaplanır (M1) . Aynı numune 200 °C de desorpsiyon yapılır. TD den salınan ve tuzaklanan maddeler GC-MS sistemine verilir. Kromatogramda PE’nin pik alanından miktar hesaplanır (M2) .

$$\%V=100 \times M1/(M1+M2)$$

formülünün yardımıyla bulunan değer %V aşağıdaki grafikte yerine konulur. Belgenin yaşı tayin edilir.

Aging parameter (%)	Threshold value	Ink entry age
V	>25%	Less than 2 months
V	>10%	Less than 3–4 months
V	<10%	No conclusion

Yaş Tayini Metotlarının Gelişmesi ve Uygulanmasındaki Güvenilirliğin Yeterli Seviyeye Ulaşması İçin Gereken Minimum Gereksinimlerin Özeti:

Minimum Gereksinimler

Kinetik yaşlanma ve etkileyen faktörlerin çalışılması

Yöntem açıklaması

Yöntem doğrulama

Mantıksal bir yorumlama modeli kullanılması

Amaç

Yöntemin uygulanabilirliğinin limitinin tanımlanması

Diğer laboratuvarlar tarafından şeffaflık sağlayan çoğaltma

Kurum içi ve kurumlar arası laboratuvar güvenilirliğine ulaşmak

Kanıtları olan alternatif bir hipotezin olasılığını değerlendirmek

Mürekkep Analiz Yöntemleri



Mürekkep Analiz Yöntemleri

**Yöntemin
Belgeye
Uygulanması
Sonucu**

**Belgeye Zarar
Verenler**

**Belgeye Zarar
Vermeyenler**

**İnce Tabaka
Kromatografisi
(TLC)**

**Kapiler
Elektrofez**

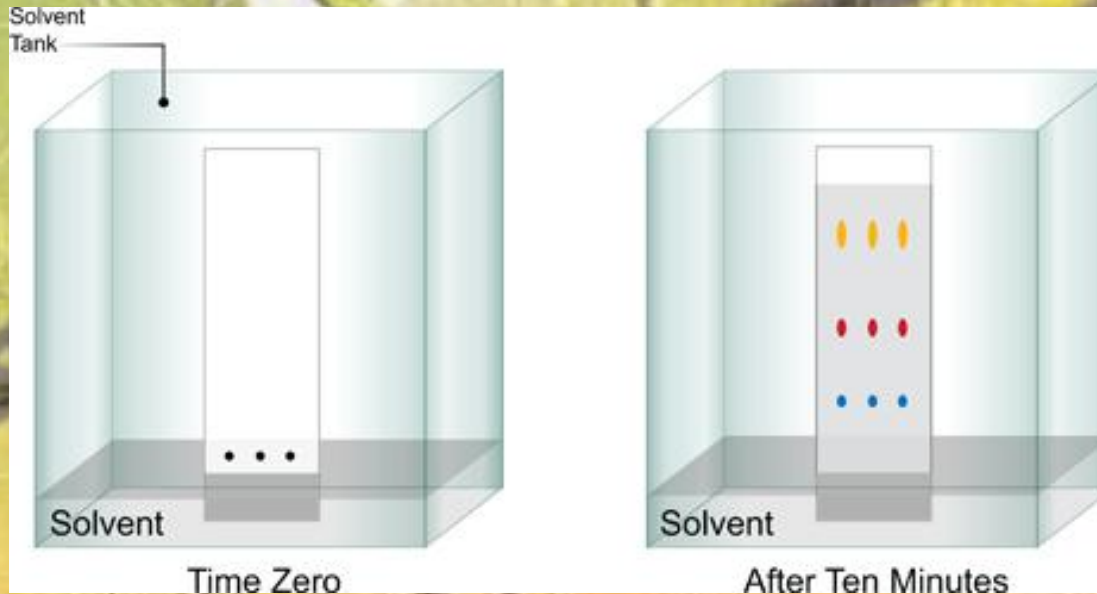
**UV-Görünür
Bölge
Spektroskopisi**

**Infrared
Spektroskopisi**

**Raman
Spektroskopisi**

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

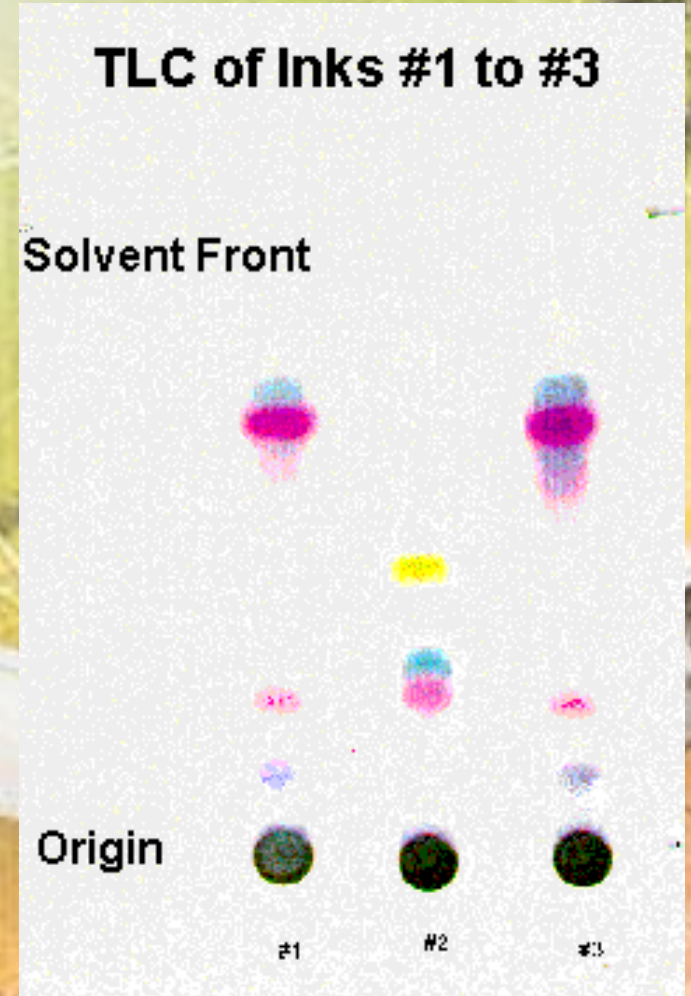
- Katı-Sıvı adsorpsiyon kromatografisi
- Hareketli faz sabit fazın üzerinden yerçekimine karşı yürür



İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

- Yazı mürekkebini inceler
- Kalem bilgisi
- Yüksek ayırım gücü
- Hızlı ayırım
- Yaş tayini
- Yaygın kullanım

Dezavantajı: Belgenin yok olması!



Ince Tabaka Kromatografisi (TLC)

Specifications of blue ballpoint inks

Code	Pen Name	Egyptian Company	Ink Manufacturer
1	Bic	Si-cep	under licence from Bic-France
2	Reynolds	Caico	under licence ; Reynolds-France
3	Kassco	Modern	A.K.F Germany
4	Rotamac	Pen-Tec	Documental Gmbh- Germany

Thin layer chromatographic results of blue inks, solvent systems I and II , under normal incident daylight.

Chromatographic Medium	Solvent I				Solvent II			
	Ink 1	Ink 2	Ink 3	Ink 4	Ink 1	Ink 2	Ink 3	Ink 4
Macherey-Nagel Polyester TLC Sheets silica gel Without indicator Polygram SilG	Blue 0.00	Pale blue* 0.11	Pale blue* 0.11	Purple 0.60	Blue 0.00	Pale blue 0.26	Pale blue 0.26	Pale blue 0.26
	Blue/purple 0.19	Pale blue* 0.27	Pale blue* 0.27	Purple 0.64	Blue/purple 0.33	Purple 0.63	Purple 0.63	Purple 0.63
	Purple 0.57	Purple 0.60	Purple 0.60	Blue* 0.70	Purple 0.63	Blue* 0.70	Blue* 0.70	Blue* 0.70
	Purple 0.72	Purple 0.64	Purple 0.64	Blue* 0.74		Purple 0.76	Purple 0.76	Purple 0.76
		Blue* 0.70	Blue* 0.70	Blue/purple* 0.80		Pale purple 0.83	Pale purple 0.83	Pale purple 0.83
		Blue* 0.74	Blue* 0.74	Grey* 1.00				
Merck precoated Glass TLC Plates silica gel 60 F254	Blue 0.00	Blue* 0.00	Blue* 0.00	Blue* 0.00	Blue 0.00	Blue* 0.00	Blue* 0.00	Purple* 0.00
	Purple 0.32	Purple 0.29	Purple 0.29	Purple 0.29	Blue 0.30	Purple 0.39	Purple 0.39	Purple 0.39
	Purple 0.40	Purple 0.36	Purple 0.36	Purple 0.36	Pale purple 0.39	Blue* 0.45	Blue* 0.45	Blue* 0.45
	Blue/purple 0.58	Purple 0.45	Purple 0.45	Purple 0.45	Purple 0.45	Blue* 0.54	Blue* 0.54	Blue* 0.54
	Pale green 0.67	Purple 0.49	Purple 0.49	Purple 0.49	Pale purple 0.63	Purple 0.57	Purple 0.57	Purple 0.57
		Blue* 0.54	Blue* 0.54	Blue* 0.54	Pale blue 0.75	Pale purple 0.63	Pale purple 0.63	Purple 0.63
		Pale blue 0.60	Pale blue 0.60	Pale blue 0.60		Pale green* 1.00	Pale green* 1.00	Olive green* 1.00
		Pale violet 1.00	Pale violet 1.00	Blue* 1.00				

Ince Tabaka Kromatografisi (TLC)

Specifications of black ballpoint inks.

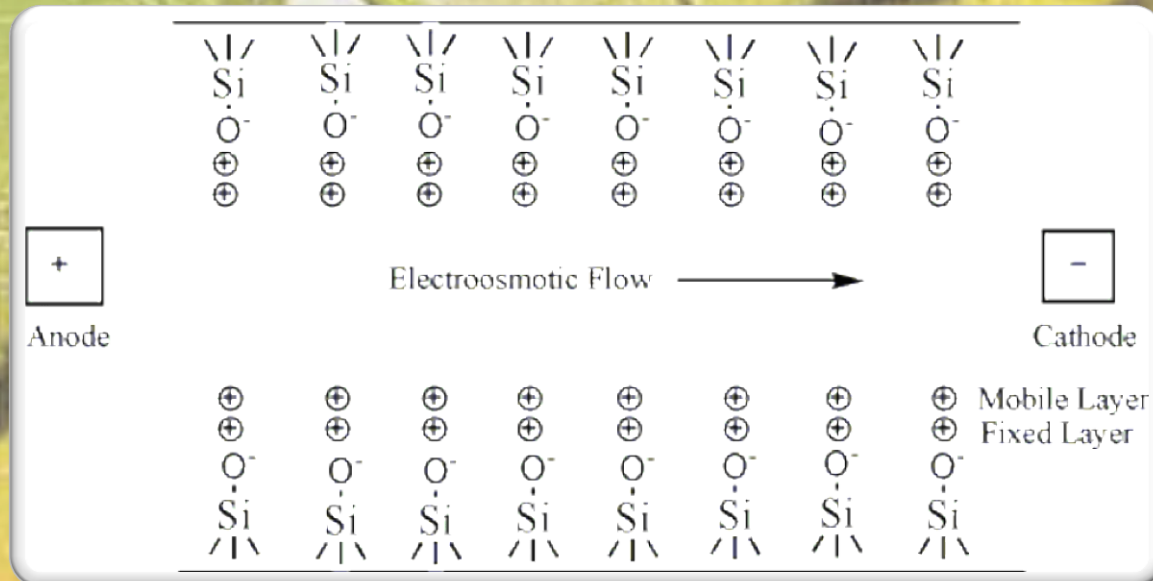
code	Pen Name	Egyptian Company	Ink Manufacturer
5	Bic	Si-cep	under licence from Bic France
6	Reynolds	Caico	under licence ; Reynolds-France
7	Kassco	Modern	A.K.F Germany
8	Rotamac	Pen-Tec	Documental Gmbh-Germany

Thin layer chromatographic results of black inks, solvent systems I and II, under normal incident daylight.

Chromatographic Medium	Solvent I				Solvent II			
	Ink 5	Ink 6	Ink 7	Ink 8	Ink 5	Ink 6	Ink 7	Ink 8
Macherey-Nagel Polyester TLC Sheets silica gel Without indicator Polygram SiLG	Blue/ green 0.00 Yellow 0.17 Orange (f) 0.73 Blue 0.76	Purple 0.62 Purple 0.68 Purple 0.72 Grey 0.78 Buff 0.98	Purple 0.62 Purple 0.68 Purple 0.72 Grey 0.78 Buff 0.98	Pink (f)* 0.51 Purple 0.60 Yellow 0.66 Purple 0.70 Purple 0.74	Blue/green 0.00 Pale yellow 0.17 Pale green 0.60 Orange (f) 0.73 Blue 0.83 Blue 1.00	Purple 0.63 Purple 0.73 Yellow 0.86 Black 1.00	Purple 0.63 Purple 0.73 Yellow 0.86 Black 1.00	Pink (f)* 0.43 Purple 0.56 Purple 0.66 Yellow 0.76
Merck precoated Glass TLC Plates silica gel 60 F254	Blue/green 0.00 Yellow 0.18 Yellow 0.32 Orange (f) 0.60 Blue 0.65	Purple 0.36 Purple 0.43 Purple 0.47 Pale purple 0.54 Grey 0.72 Yellow/Brown 1.00	Purple 0.36 Purple 0.43 Purple 0.47 Pale purple 0.54 Grey 0.72 Yellow/ Brown1.00	Purple 0.29 Purple 0.38 Purple 0.47 Pink (f)* 0.51 Purple 0.53 Pale purple 0.58 Yellow 0.89 Pale purple 1.00	Blue/green 0.00 Green 0.30 Yellow 0.48 Orange (f) 0.60 Blue 0.60	Purple 0.42 Purple 0.61 Purple 0.57 Pale purple 0.63 Black 1.00	Purple 0.42 Purple 0.61 Purple 0.57 Pale purple 0.63 Black 1.00	Purple 0.39 Pink (f)* 0.45 Purple 0.51 Purple 0.57 Pale purple 0.63 Yellow 0.75

Kapiler Elektrofez

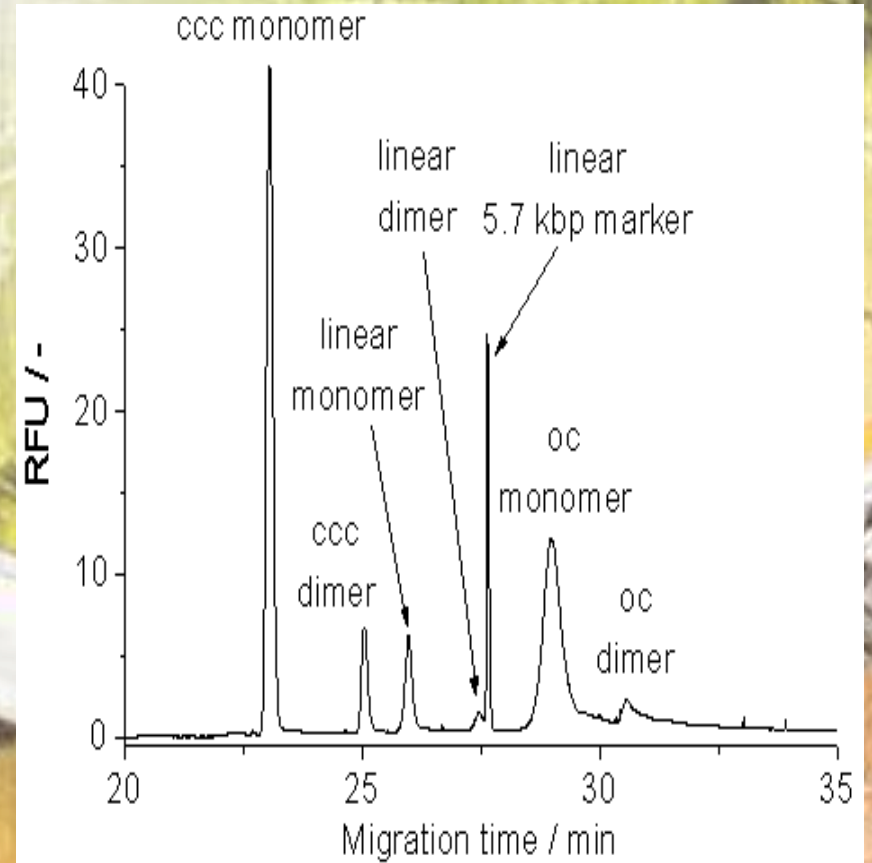
- İletken bir çözelti içerisindeki yüklü/yüksüz parçacık veya moleküllerin bir elektriksel alan içerisinde göç etmesi



Kapiler Elektrofez

- Mürekkep boyalarının tayini
- Kısa analiz süresi
- Küçük numune
- Az miktarda çözelti harcaması
- Ucuz
- Tekrarlanabilirlik

Dezavantajı: Belgenin yok olması!



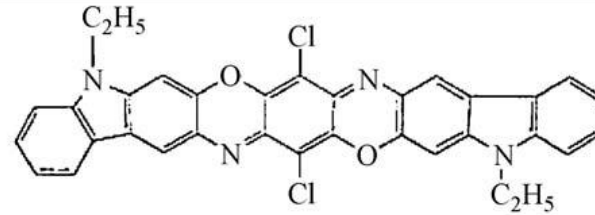
UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

- Moleküllerdeki elektronik geçişlere bağlı olarak absorpsiyon temeline dayanır.

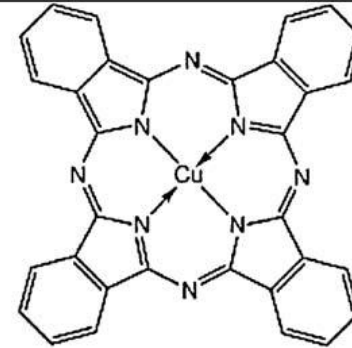


UV-Görünür Bölge Spektroskopisi

- Farklı boya bileşenleri tayini
- Absorpsiyon piklerinin mukayesesi
- Yüksek kesinlik



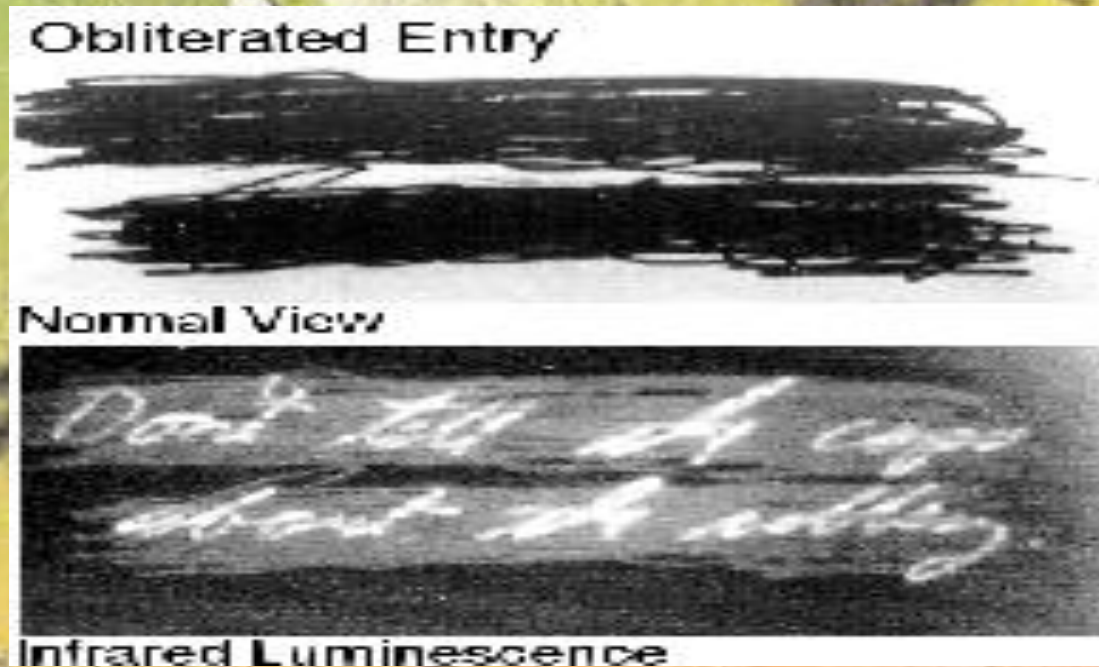
Carbazole Violet



Phthalocyanine Blue

Infrared Spektroskopisi

- Titreşim ve dönme hareketleri
- Dipol momentlerin değişimi



Infrared Spektroskopisi

- Karakteristik özellik IR ışımasını soğurmayla ortaya çıkar
- Mürekkep örneği almaya gerek yoktur
- Önemli farklılıklar tespit edilir
- Tükenmez kalem ve sıvı mürekkeplerin ayrışmasında kullanışlıdır



TLC

Yazı mürekkeplerinin karakterize edilmesinde oldukça kuvvetli

Garantili bir metod

Belgeyi yok ediyor!

IR

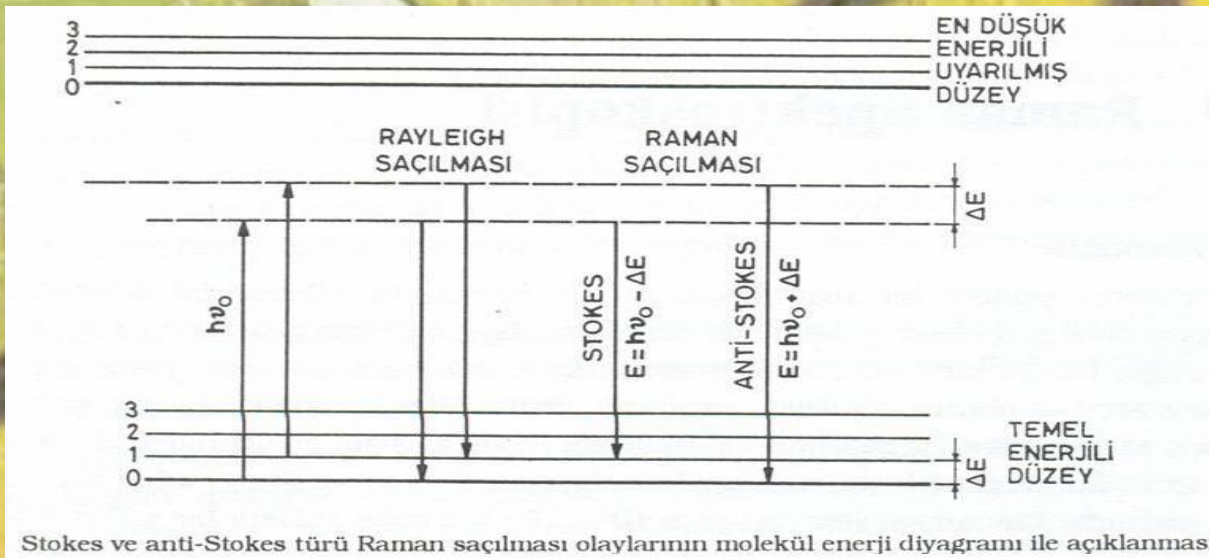
Önemli farklılıkları tespit edebilir

Kağıttan alınan mürekkep örnekleri ile doğrudan tükenmez kalem içerisinden alınan mürekkeplerin analizinden daha kötü sonuçlar verir!

Belgeye zarar vermiyor!

Raman Spektroskopisi

- Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu gerçekleşmiyorsa ışık saçılması meydana gelir.
- Elastik saçılma: Rayleigh saçılması
- Elastik olmayan saçılma: Raman saçılması



Raman Spektroskopisi

- Monokromatik lazerle uyarma
- Düşük güçte lazer kullanımından kaynaklı sinyal/gürültü oranı azalır
- Standart metodlardan daha fazla ek bilgi verir
- SERRS(Rezonans Yüzey Artırımlı Raman Spektroskopisi Yöntemi) geliştirilmiş
- Giderek artan popülerlik
- Mürekkebe uygulanma süresi artmasına rağmen belgeye zarar vermez
- Dezavantajı: Mavi ve siyah mürekkep zaman zaman benzer spektrum vermektedir

Raman Spektroskopi

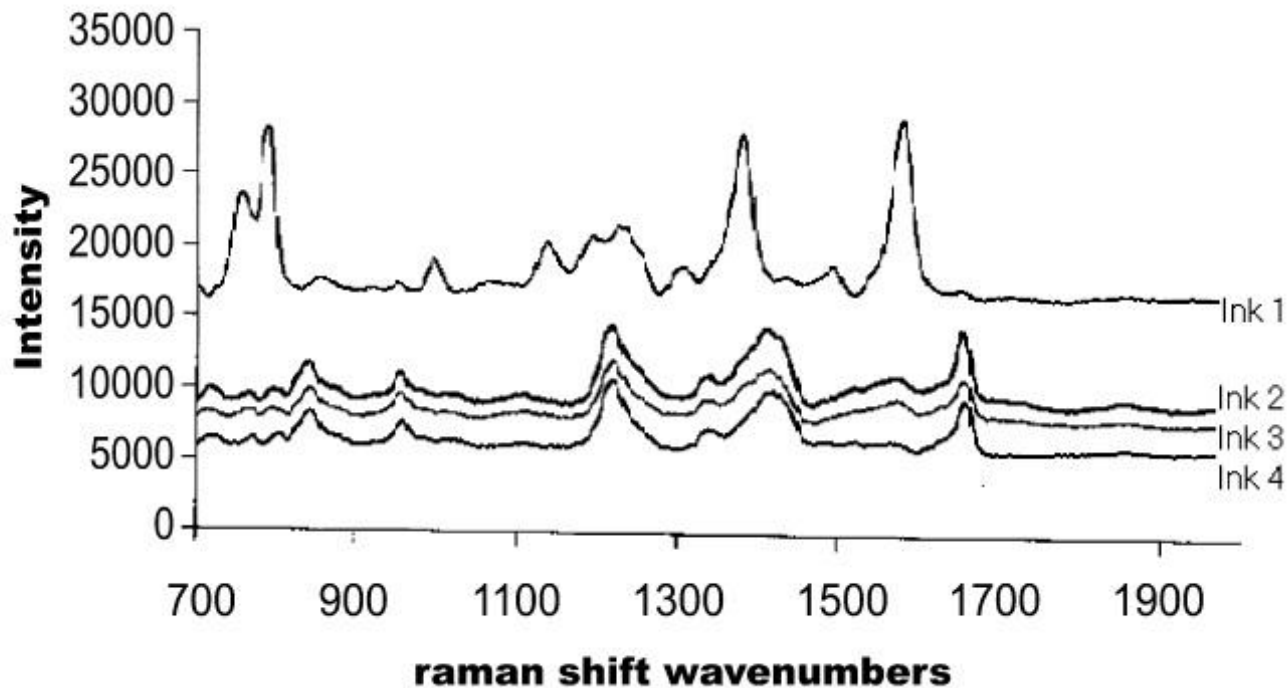


Raman Spektroskopisi

Specifications of blue ballpoint inks

Code	Pen Name	Egyptian Company	Ink Manufacturer
1	Bic	Si-cep	under licence from Bic-France
2	Reynolds	Caico	under licence ; Reynolds-France
3	Kassco	Modern	A.K.F Germany
4	Rotamac	Pen-Tec	Documental GmbH- Germany

SERRS results on blue pens

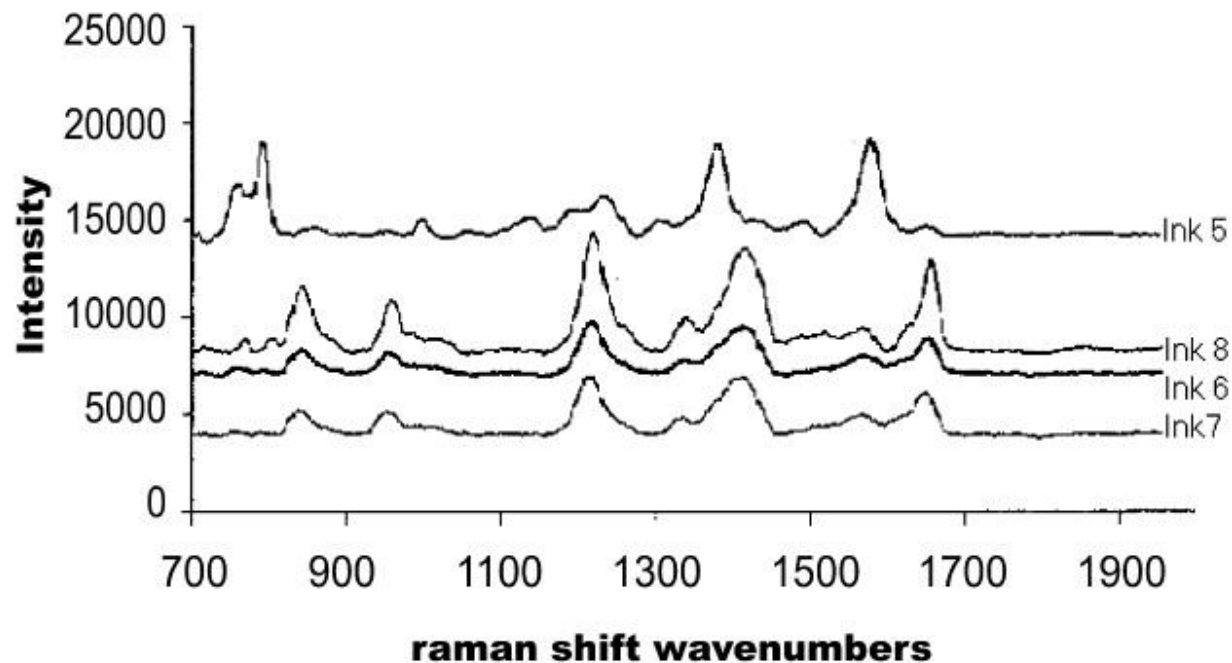


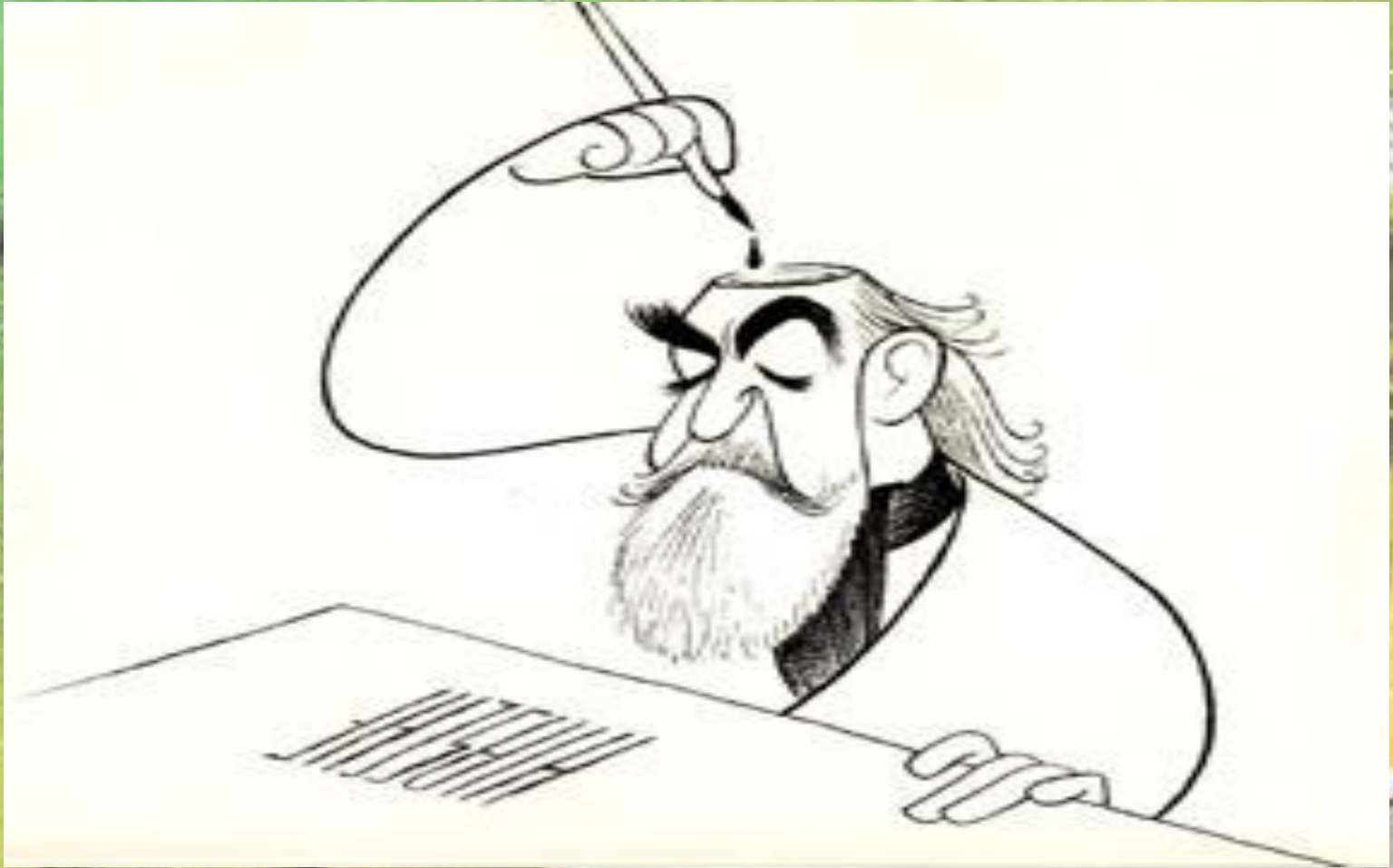
Raman Spektroskopisi

Specifications of black ballpoint inks.

code	Pen Name	Egyptian Company	Ink Manufacturer
5	Bic	Si-cep	under licence from Bic France
6	Reynolds	Caico	under licence ; Reynolds-France
7	Kassco	Modern	A.K.F Germany
8	Rotamac	Pen-Tec	Documental Gmbh-Germany

SERRS results on black pens





DİJİTAL AYGIT ÇIKTILARINDA MÜREKKEP ANALİZİ

Dijital Cihazlar

- ❖ **Fotokopi, faks cihazları**
- ❖ **Inkjet yazıcılar**
- ❖ **Lazer yazıcılar**

Fotokopi ve faks cihazları

- ❖ Sadece belgenin aslı olmadığı durumlarda
- ❖ Analiz yapılabilir fakat sonuçlar kesin değil
- ❖ Şüpheli cihaz ile karşılaştırma

Lazer Yazıcılar

Lazer yazıcılarda, çıktı olarak alınan her bir kağıt üzerinde gözle görülemeyecek olan sarı noktalar vardır. Bu sarı noktalara cihazın seri numarasıyla beraber kağıdın çıktı olarak alındığında tarihte işlenmektedir.

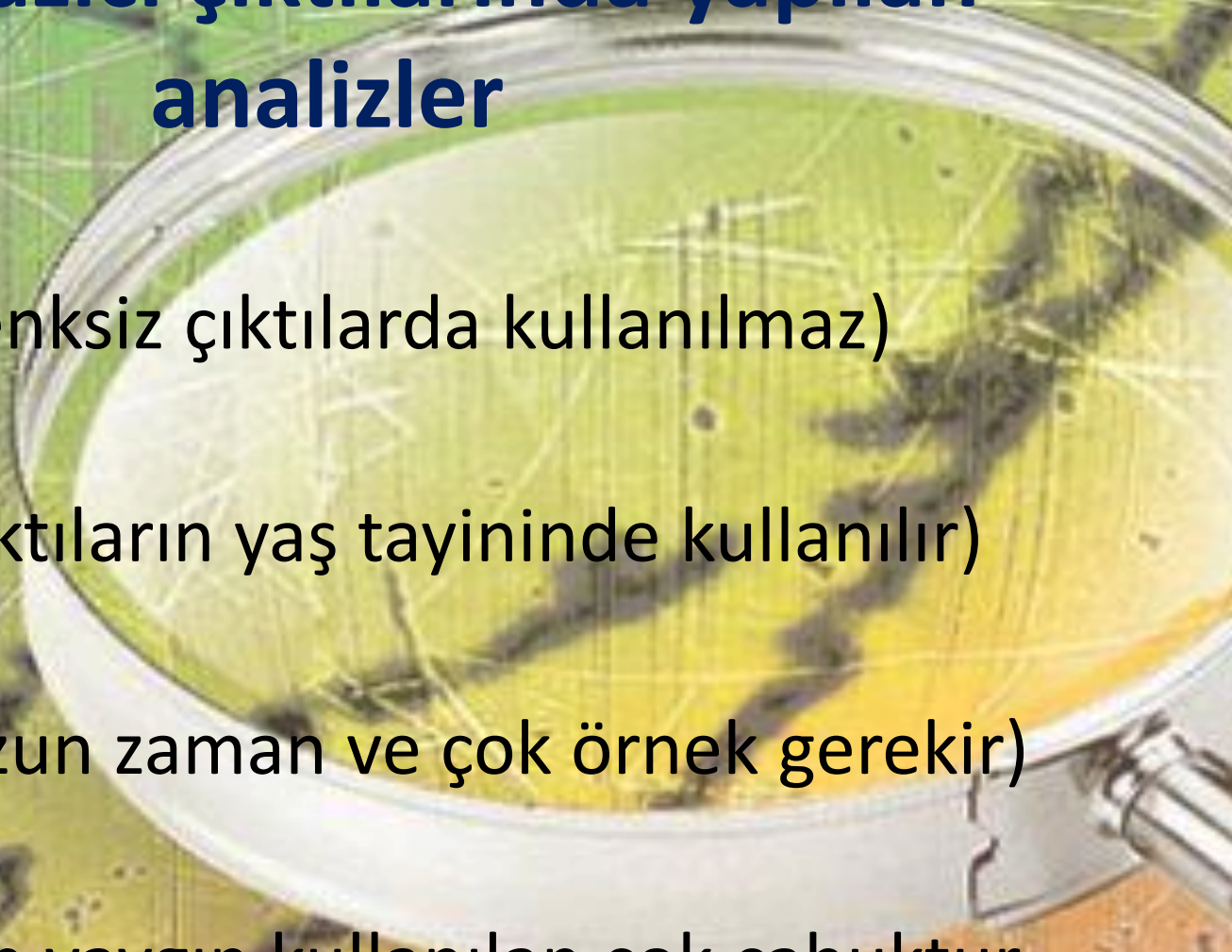


Inkjet Yazıcılar

Bütün inkjet yazıcılar farklı kartuşlar veya cihaza göre farklı olan katkı maddeleri kullanırlar. Bu verilerden yararlanılarak çeşitli analizlerle cihazın modeline ulaşılabilir.

Sample	Printer type	Cartridge brand	Cartridge number		
			Yellow	Magenta	Cyan
b1	HP Officejet 5610	Hewlett-Packard		HP 22 (C9352A)	
b2	HP PSC 1410			HP 22 (C9352A)	
b3	HP PSC 1410 (second printer)			HP 22 (C9352A)	
b4	HP Deskjet 895 Cxi			HP 23 (C1823)	
b5	HP Deskjet 3650			HP 28 (C8728)	
b6	HP Deskjet 5150			HP 57 (C6657)	
b7	HP Deskjet 3820			HP 78 (C6578)	
b8	HP Deskjet 930C			HP 78 (C6578)	
b9	HP Deskjet 950C/952C/959C			HP 78 (C6578)	
b10	HP Deskjet F4280			HP 300xl (C0644EE)	
b11	HP Photosmart C3100	Canon		HP 342 (C9361EE)	
b12	HP Photosmart C5280			HP 351 (CB337EE)	
b13	HP Photosmart C4280			HP 351XL (CB338EE)	
b14	HP Business Inkjet 1200		HP11 (C4838A)	HP11 (C4837A)	HP11 (C4836A)
b15	HP Deskjet Ink Advantage K209a-z			HP Deskjet 703 (CD888AE)	
b16	HP Photosmart B109a		HP 364 (CB320EE)	HP 364 (CB319EE)	HP 364 (CB318EE)
b17	Canon Pixma MP210			CL-38	
b18	Canon Pixma iP1800			CL-38	
b19	Canon Pixma iP1900			CL-38	
b20	Canon Pixma MP240			CL-511	
b21	Brother DCP-135C	Brother	LC-970Y	LC-970M	LC-970C
b22	Brother MFC-215C		LC-900Y	LC-900M	LC-900C
b23	Epson Stylus D92	Epson	T0714	T0713	T0712
b24	Epson Stylus Photo R340		T0484	T0483/T0486	T0482/T0485
b25	Lexmark x2530	Lexmark		35 Color	
b26	Lexmark x3650			37 Color	
s1	HP Deskjet F2280	Printé		AH-22 [HP 22] ^a	
s2	HP Deskjet 3550	ActiveJet		AH-728 [HP 28]	
s3	HP Deskjet 3740	ActiveJet		AH-728 [HP 28]	
s4	HP Photosmart C5280	ActiveJet		AH-E38N [HP 351]	
s5	HP Deskjet D4360	VisionInk		VT-h351n [HP 351]	
s6	HP Deskjet 845C	Multilaser		Unknown number [HP 17]	
s7	HP Deskjet 1220C	Multilaser		Unknown number [HP 78]	

İnkjet yazıcı çıktılarında yapılan analizler

- 
- A magnifying glass is positioned over a chromatogram printout, which is resting on a wooden surface. The printout shows several distinct, dark, wavy bands of varying thicknesses, representing the results of a chromatographic analysis. The magnifying glass's lens is focused on the central part of the printout, highlighting the intricate patterns of the bands.
- I. TLC (renksiz çıktılarda kullanılmaz)
 - II. GC (çıktıların yaş tayininde kullanılır)
 - III. HPLC (uzun zaman ve çok örnek gerekir)
 - IV. MECC (en yaygın kullanılan çok çabuktur çok az numune gerekir)

Sample	Migration time (min)				Group
	Yellow	Magenta	Cyan	Additives	
b1	8.13, 8.20	6.76, 7.80	5.28, 8.30		A
b2	8.24, 8.31	6.79, 7.78	5.29, 8.45		A
b3	8.07, 8.13	6.68, 7.69	5.24, 8.22		A
b4	11.08, 11.18	7.04, 7.29, 8.15	5.36, 8.35		B
b5	8.50	7.01, 7.95	5.43		C
b6	7.85, 7.87	6.58, 7.97	5.17		D
b7	8.28, 8.34	6.86, 8.07	5.34		E
b8	8.18, 8.23	6.90, 8.09	5.34		E
b9	8.40, 8.47	6.92, 7.97	5.36		E
b10	8.02	7.41, 9.40	7.95	4.80, 13.15	F
b11	8.58	8.05, 8.50	8.80		G
b12	8.44	7.99, 8.35	8.65		G
b13	8.38	7.99, 8.33	8.59		G
b14	6.64, 11.29	6.82, 8.10	5.33, 8.43		H
b15	7.40	6.83, 7.32, 8.38	no peaks	4.59, 9.24	I
b16	7.25	6.70, 7.20, 8.19	no peaks	4.53, 9.07	I
b17	6.70	10.34	8.38		J
b18	6.69	10.24	8.30		J
b19	6.69	10.13	8.23		J
b20	5.63, 7.06, 7.50	7.76, 9.07, 10.00	7.57	9.44	K
b21	6.59	9.31, 10.47	7.98	5.88	L
b22	6.62	10.78	6.95	6.03	M
b23	no peaks	no peaks	no peaks		N
b24	6.45, 6.61, 7.11	7.33, 7.46, 7.57, 9.46	no peaks	5.00	O
b25	6.13	8.87, 9.09	7.37	7.58	P
b26	6.18	8.90, 9.13	7.34	7.50	P
s1	9.38	6.54, 7.03	4.94, 7.51		Q
s2	7.28, 11.14	8.15, 8.51	5.38	3.20	R?

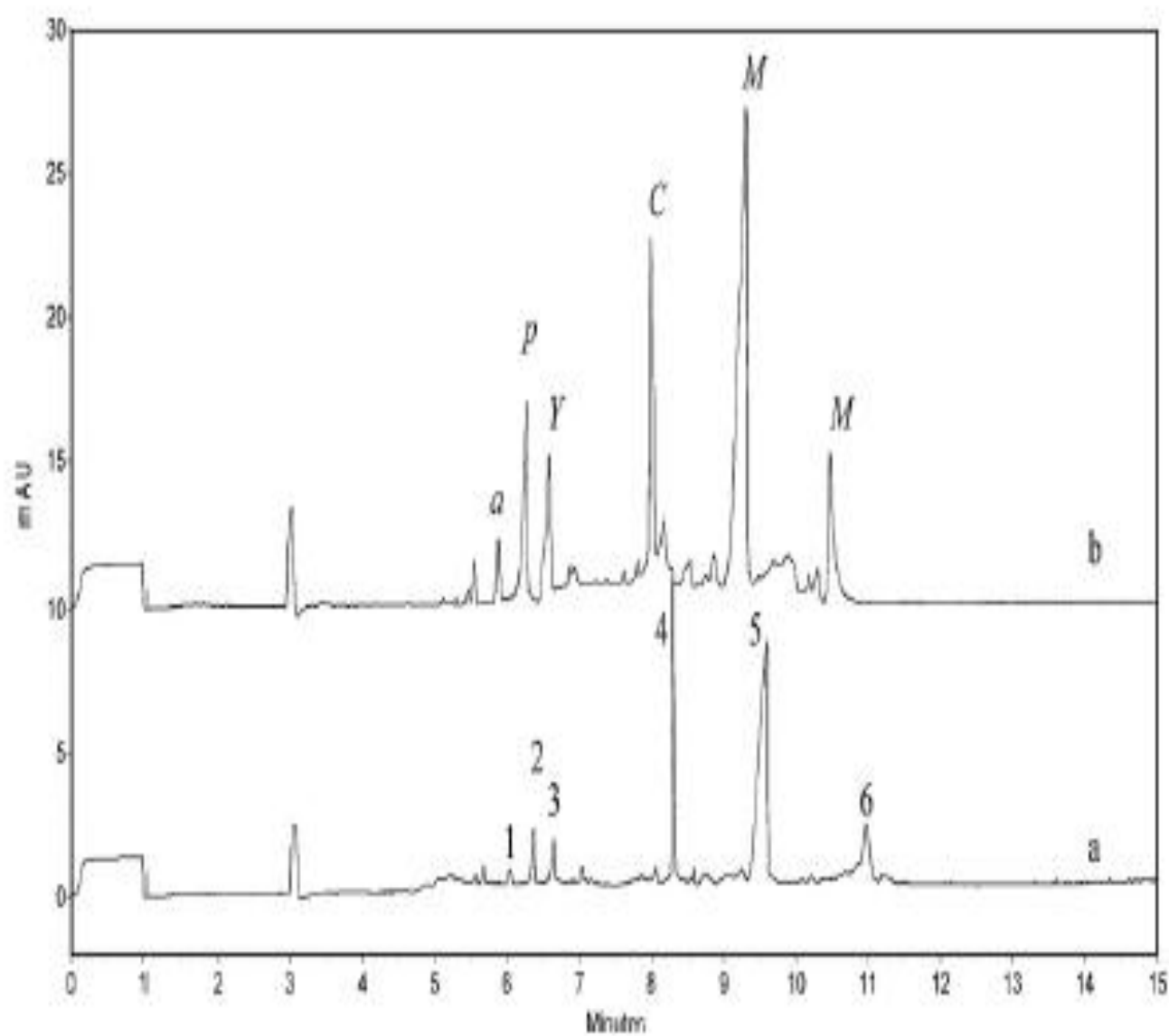


Fig. 3. Electropherograms of extracts from: (a) a questioned signature on a document and (b) ink from a Brother DCP-135C printer (Y - yellow, M - magenta, C - cyan, a - additives, p - brighteners from paper).

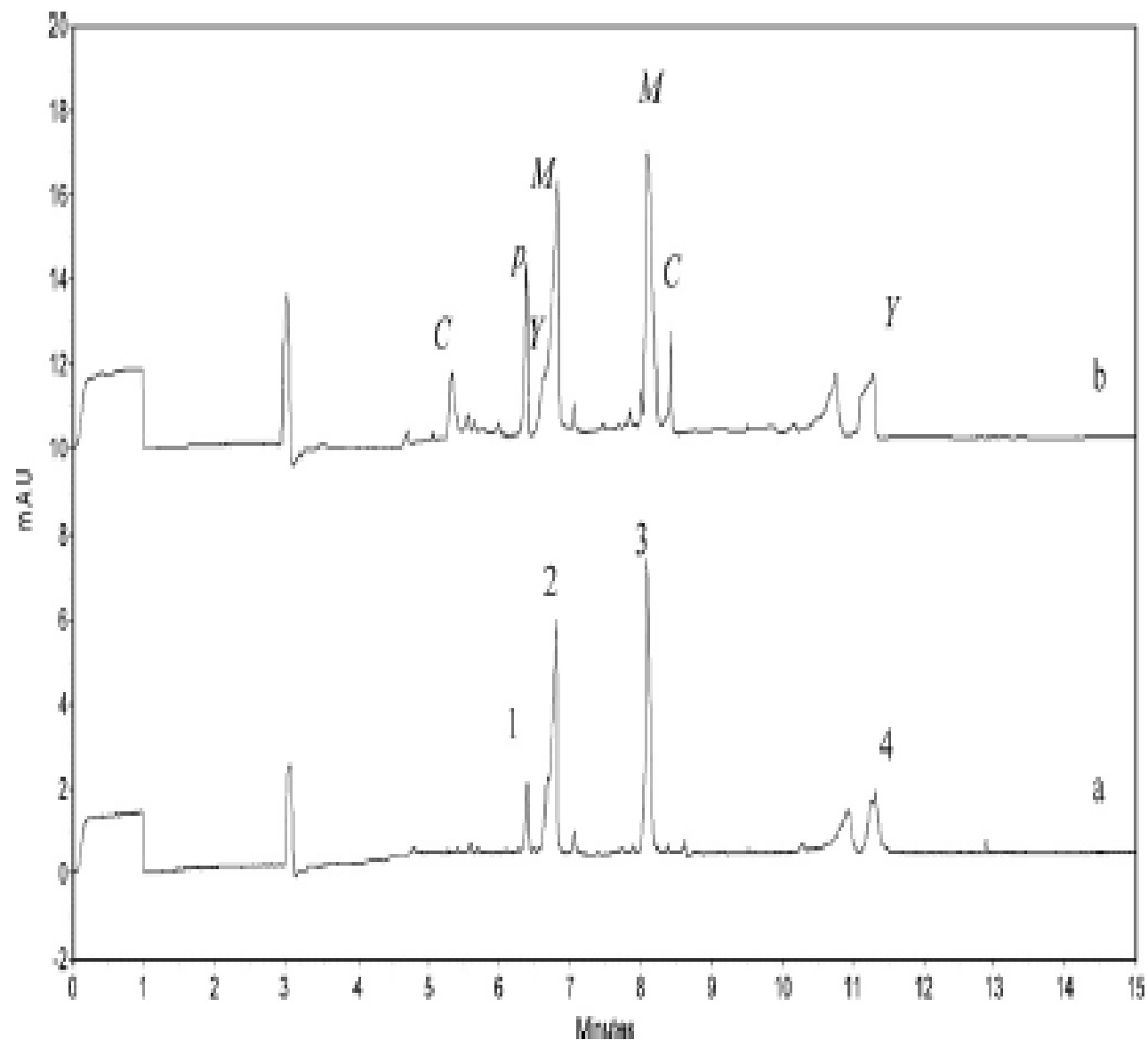


Fig. 2 Electropherograms of extracts from: (a) a postage stamp of unknown origin and (b) ink from Hewlett-Packard Business Inkjet 1200 printer (Y = yellow, M = magenta, C = cyan, p = brighteners from paper).

Kaynaklar

- Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework Celine Weyermann a,*, Joseph Almog b, Jurgen Bugler c, Antonio A. Cantu d, Forensic Science International (2011).
- Forensic Science International 197 (2010) 1–20 Review: Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper Magdalena Ezcurra a,*, Juan M.G. Go´ ngora a, Itxaso Maguregui b, Rosa Alonso
- <http://www.grafolobilirkisi.com/murekkep-yasi-tayininde-son-gelismeler.html>
- <http://fsjournal.cpu.edu.tw/content/vol4.no.1/03-95-01.pdf>
- <http://www.imzabilirkisi.com/grafoloji-imza-bilirkisi-calismalarim/5-dokuman-incelemede-murekkep-analizleri>
- <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB039FD811AF88F01>

Bizi dinlediğiniz
için teşekkürler 😊

Özgün DAĞLAR
Çağla TUNA
Baturhan BIKTIM
Tayfun İLERİ