

ラマン分光分析法を用いた紙面上筆記文字識別の可能性

名古屋大学工学研究科
技術部分析・物質技術系
技術専門職員

安達幸男, 高井章治, 駒井慎一, 調子晴久

はじめに

本報告では, 名古屋大学工学研究科技術部分析・物質技術系所属の本報告者が, 同科所属教官より, 何時, 誰が, どんなものに, どんな筆記用具で書いたものなのかが, 出来る限り非破壊の状態, 明確に識別できるのかどうかという相談を受けた。本報告者と共同報告者が興味を持ち検討した結果, 紙面上の筆記文字に対してラマン分光分析法の利用が有効であることを導き出し, また, どこまでその各種の識別が可能なのかを検討し, その結果を報告します。

分析法と分析結果

1. 光学顕微鏡による観察と識別結果

紙面上への各種筆記用具によって書かれた文字の付着具合を観察すると同時に, 被検体に偏光をかけることにより, 文字近辺の凹凸を観察した。なお, 顕微鏡の倍率は, 100倍と50倍の2種類とした。

参照試料としては, 市販の筆記用具を適当に選択した。その観察所見を表1に示し, これらの一例を図1に示す。

表1 光学顕微鏡観察所見

種類	観察所見	偏光観察所見
油性-サインペン (Ze 社) a	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方が良好 直線の切れが悪く滲みがある 	<ul style="list-style-type: none"> 紙の繊維が確認できる
水性-サインペン (Mi 社) b	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方が非常に良好 直線の切れがよく滲みがない 	<ul style="list-style-type: none"> 紙の繊維が明確に確認できない
油性-ボールペン (Ze 社) c	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方が不良 文字がかすれている 	<ul style="list-style-type: none"> 線の中央に筆圧痕が存在
水性-ボールペン (Mi 社) d	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方がやや良好 直線の切れが悪く滲みがある 	<ul style="list-style-type: none"> 線の中央に筆圧痕が存在
万年筆 (Pa 社)	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方に筆跡方向による差がある 	<ul style="list-style-type: none"> 筆跡方向によって部分的に筆圧痕が存在 (細い2本線)
鉛筆 (Mi 社)	<ul style="list-style-type: none"> 紙への滲みはない 点や線で不均一に紙上に付着 	<ul style="list-style-type: none"> カーボンの付着状態が判る
コピー (Min 社)	<ul style="list-style-type: none"> トナーの飛散や細い髭状の付着が存在 粒子状の欠損が文字上に存在 (g-3) 	<ul style="list-style-type: none"> 粒子の集合体のように見える
インクジェット・FAX	<ul style="list-style-type: none"> インクの染み込み方が水性のサインペンに近いが, 滲みがある 	<ul style="list-style-type: none"> ドット状に付着している コピーと同様インクの飛散が存在



スケール: 1目盛り 0.05mm

図1 上段は, 倍率50での観察写真例。

下段は, 偏光をかけた観察写真の例。

図2 未知試料A・Bと図1の試料a・cとの比較

上段は, 倍率50で観察写真例。

下段は, 偏光をかけた観察写真の例。

次に, 同一条件で, 未知試料の文字AとBを光学顕微鏡にて観察した結果を図2に示す。この光学顕微鏡にて観察した限りでは 表1より検討した結果 未知試料の文字Aは油性のサインペンである可能性が高い。一方, 同様に, 未知試料の文字Bは油性のボールペンである可能性が高い。

2. ラマン分析による分析と識別結果

物質に可視光線や紫外線を照射すると、分子振動のうち分極率（単位の電界が分子に作用したとき誘起される双極子モーメント）の変化を起こすものに起因し入射光は波長の変化を受けて散乱される。ラマン分析とは、この散乱光強度を波長に対して記録したスペクトルを利用する分析方法であり、試料の分子構造情報が得られる。

まず、文字が書かれている紙の違いが、どの程度、ラマン分析の結果に影響を及ぼすか（ラマン分析のバックグラウンド）を調べるため、未知試料の無記入部分と市販のワラ半紙、コピー用上質紙、習字紙の白紙部分をラマン分析に供したが、いずれも突出したピークは認められず、どのような種類の紙であってもラマン分析のバックグラウンドは同一であるという結果を得た。

次に、参照試料として、市販のサインペン、ボールペン、万年筆、鉛筆を用いて記入した文字およびコピーによる印字出力、レーザーならびにインクジェット方式のFAXによる印字出力をラマン分析に供した。

その結果、筆記具の違いにより、書かれた文字の散乱強度と波長の関係は大きく異なっていた。また、レーザーおよびインクジェット方式FAXならびにコピーによる出力文字の結果については、筆記具の場合とは大きく異なり、強度に顕著なピークは認められない。したがって、ラマン分析法により、未知試料の文字がどのような筆記具で書かれたものか、および、複写されたものであるかを判定することは可能であると考えられた。

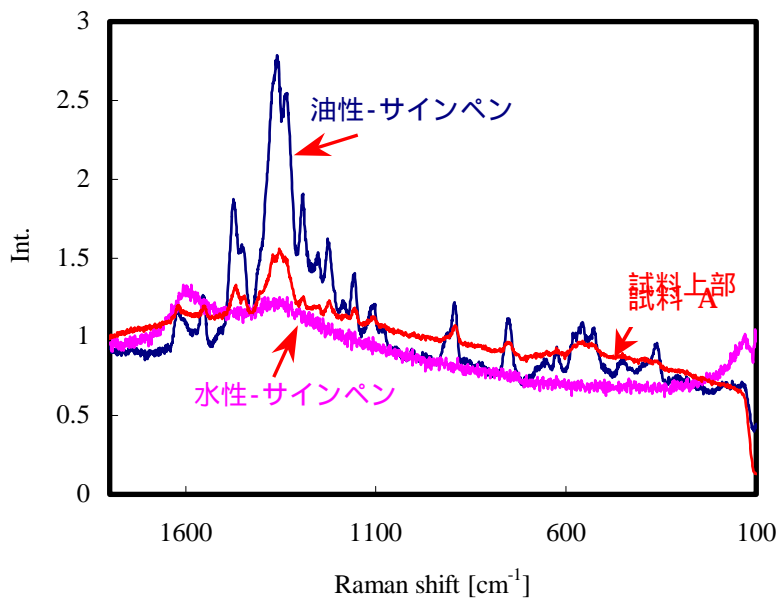


図3 未知試料の文字 A と油性および水性サインペンにより書かれた文字とラマン散乱光強度と波長の関係

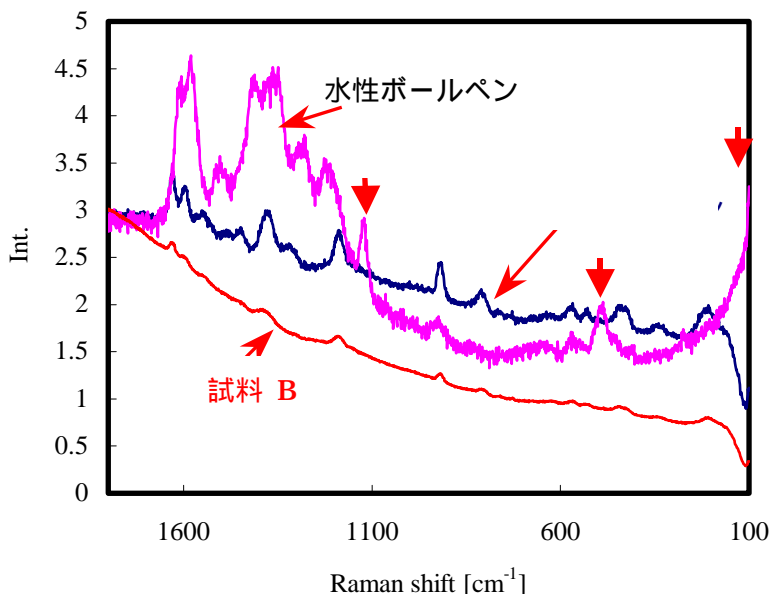


図4 未知試料の文字 B と油性および水性ボールペンにより書かれた文字とラマン散乱光強度と波長の関係

まず 未知試料の文字 A についてのラマン散乱光

強度と波長の関係を油性および水性サインペンにより書かれた文字の場合の結果と比較して図 3 に示す。

未知試料の文字 B については、図 4 に示した。図中垂直方向に示した 3 つの矢印の部分では、Raman Shift において、未知試料の文字 B にピークが存在しておらず、水性ボールペンとは明らかに異なっており、ピークは低いものの、油性ボールペンのそれとおおむね一致している。

以上光学顕微鏡の観察結果とラマン分析結果を総合して、未知試料の文字は全て、複写されたものではなく、未知試料の文字 A が油性サインペン、未知試料の文字 B が油性ボールペンで書かれたものであると判断できる。

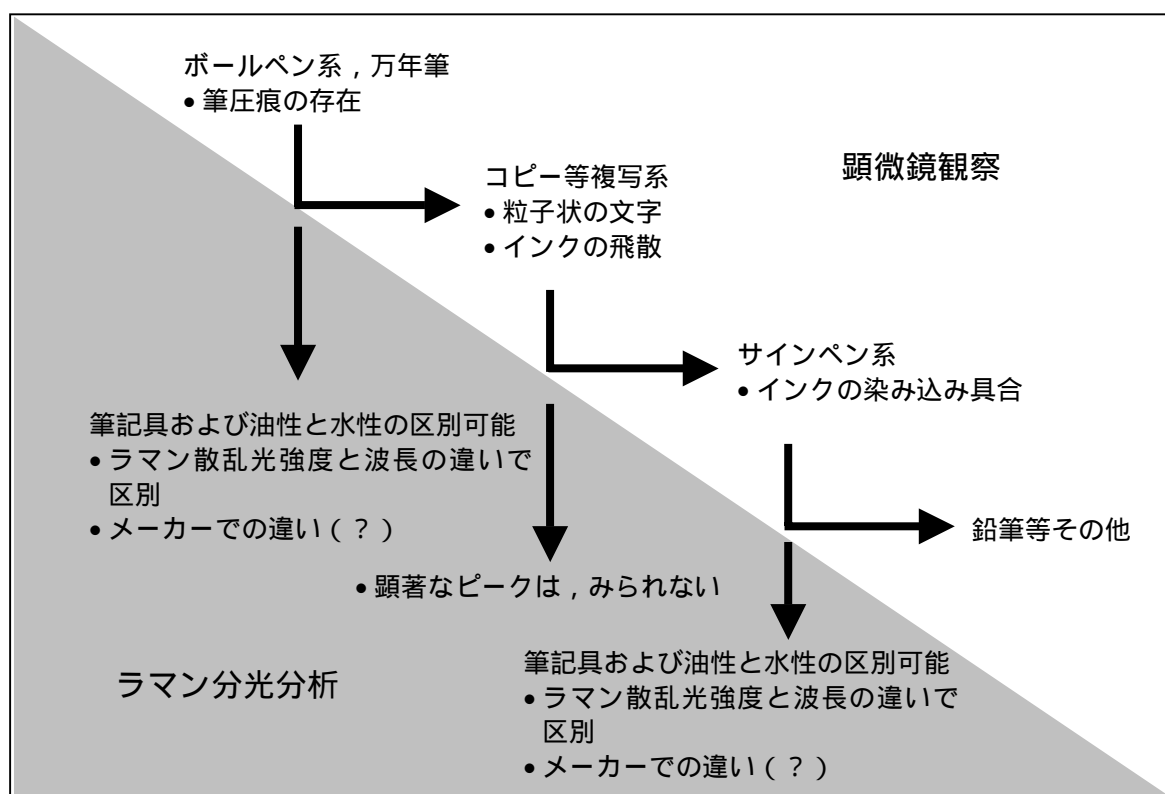
また、ラマン分析では、同じ種類の筆記具において、市販のメーカーによる違いがあるかどうかを確認中である。例えば、黒のボールペンの場合、メーカーによっては、Raman Shift のピークが酷似はしているものの、その全体の波形やピークの一部に違いがでたメーカーもあった。もし、分析の再現性の確認とこうしたデータの数が増えれば、メーカーの識別や使用された時期を絞ることが出来る可能性も考えられる。

まとめ

ここで、識別の可能性についてまとめる。

1. 機器分析利用の可能性から EPMA 等では、試料の非破壊の問題で難しく、FTIR (reflection) 等の直接分析では良い結果が得られなかった。
2. 時期を決定することは、分析だけでは不可能に近い、メーカーによる違いも確認中であり、そのデータなどから推察する手段も考えられる。しかし、現段階での特定は難しいと思われる。
3. 紙の種類によるラマン分析への影響はほとんど無いと考えられる。
4. 本研究では、筆記具の特定や識別に光学顕微鏡での観察もさることながらラマン分光法も確定条件に有効であるということが判った。

今回の識別方法から得られる簡単な識別手順を以下のような図に示す。



参考文献

- [1] 実験化学講座 6 分光 , 日本化学会編
- [2] 日本分光学会測定法シリーズ 17 , ラマン分光法 , 学会出版センター