

# 表面分析を用いたインク識別の可能性と経時変化

高井章治<sup>1)</sup>, 安達幸男<sup>1)</sup>, 駒井慎一<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>工学研究科・工学部技術部 分析・物質技術系

## 1. はじめに

2001年秋季頃, 私達は, 工学部の某教官より, 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では, 明確に識別できるのかどうかという相談を受けた。これに対し種々の方法を検討し, 顕微鏡観察とラマン分光分析法を用いることが識別に有効であることを導出し, 2002年の東京大学機器・分析技術研究会において報告した。当該教官の最低限の依頼(コピーでは無いことの証明)には, 十分に事足りたものであったが, グループでは識別, 鑑識という分野に興味を持ち, 分析・検討を推し進めて, どのような筆記用具で書かれたものが識別できる可能性を報告した。

今回の研修は, 技術研究会の報告に対し提議された事項や残された課題に対して検討し, 表面分析・実験等を試みた結果, 有効な成果があったので, ここに報告する。

## 2. 目的

本研修は, 2002年の研究会報告の内容に対して出された提議や質問, 残された課題等を, 表面分析およびそれに掛かる実験等を行い, 解決していくことを目的とした。研究会からの提議としては, 1.FTIR/ATR法の利用の可能性, 2.メーカーによる違い, 色による違い, 紙による影響などを主に取り上げ, 課題としては, 筆記紙面上に何らかの負荷を加えて経時変化のようなものが取れないか, その方法を検討し実験を試みようとした。こうした提議や課題に対してテーマや実験計画を組み, 表面分析としては, 全ての課題にFTIR/ATR法, それに平行しながら, 研究会の報告における実績と確認の意味を含めてラマン分光分析法も視野に入れ, 分析技術の向上および識別から鑑識への可能性を探ろうとすることをさらなる目的とした。

## 3. 2002年技術研究会での報告の概要

写真 1 上段: 顕微鏡写真と下段: 偏光写真 ×



サインペン油性 サインペン水性 ボールペン油性 ボールペン水性

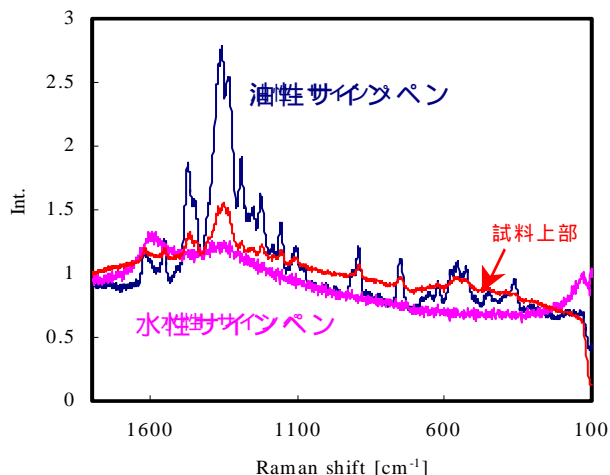


図 1 未知試料と油性および水性サインペンにより書かれた文字とラマン散乱光強度と波長の関係

### 3-1. 光学顕微鏡による観察と結果

紙面上への無作為に選出した筆記用具によって書かれた文字の付着具合，均等性（写真 1 上段），筆圧などに起因する痕跡状況（写真 1 下段）などを光学顕微鏡により，偏光観察も用いて観察した。観察では，大まかに写真 1 上段例のような比較からインク系，コピー系，鉛筆系などと識別でき，写真 1 下段例などからインク系でもサインペンとボールペン系，万年筆系などと識別が可能であるとした。

### 3-2. ラマン分析による分析と結果

前項の結果と合わせ，ラマン分析を行った結果，筆記具の違いにより，書かれた文字のラマン散乱光強度と波長の関係は大きく異り，識別の確率・確定の可能性を高めることが出来たと報告した。

その例として，試料の文字を油性のサインペンであると判断した結果を図 1 に示す。Raman Shift のピーク位置の酷似から強度の違いはあるものの水性のサインペンとは明らかに違っていることが判る。

## 4. 実験

### 4-1. フーリエ変換赤外分光光度計による識別の可能性を図る。

装置は，FTIR 用 ATR PRO400-S（日本分光製）全反射法測定装置を用いて分析を行った。装置仕様は，プリズム：ZnSe，試料接触面：直径 1.5mm，反射回数：1 回，入射角：45°である。

筆記用具は，M 社，P 社の 2 社から油性・水性ボールペンと油性・水性サインペンの合計 8 種類を分析に供した。写真 2 に示すように両面方眼の試験用紙（Paper1）にマーキングをして測定可能かどうかを確かめた。次に以下の順に測定を行い検討した。

4-1-1 同メーカーの筆記具による違い

4-1-2 同メーカーの筆記具色による違い

4-1-3 同筆記具メーカーによる違い

4-1-4 実践に即した直線の場合でも，分析が可能かどうか

4-1-5 紙による影響の有無

4-1-6 プリズム接触面の平滑化による影響の有無

### 4-2. FTIR 用 ATR PRO400-S（日本分光製）全反射法測定装置を用いた経時変化の調査。

実験は，以下の条件で行った。

温度 60℃，湿度 40% に設定したホットプレート上に試料を置いて，紫外線照射装置（253.7nm，60mW/cm<sup>2</sup>-100mm）を用いて紫外線（自然界では，1～5mW/cm<sup>2</sup>）を照射して行った。実験時間は，96 時間，192 時間で行った。実験装置の概略は，図 2 に示す。M 社の 4 種類の筆記具に対して，表面分析を行った。比較のための定常試料として，温度 25℃，

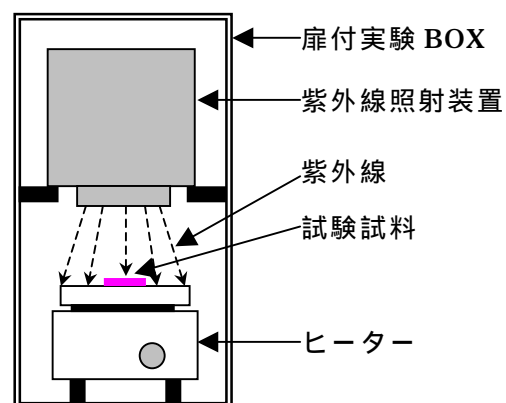


図 2 紫外線照射実験装置

湿度 20%のドライボックスに静置したものを使った。

4-3.ラマン分光分析を行い，研究会からの提議や課題等の解決を図る。

## 5. 結果

5-1. フーリエ変換赤外分光光度計による識別の可能性を図る。

5-1-1 同メーカーによる筆記具の違いを図 3 に M 社の油性・水性サインペンと油性・水性ボールペンの結果を示す。図 4 に P 社の油性・水性サインペンと油性・水性ボールペンの測定結果を示す。

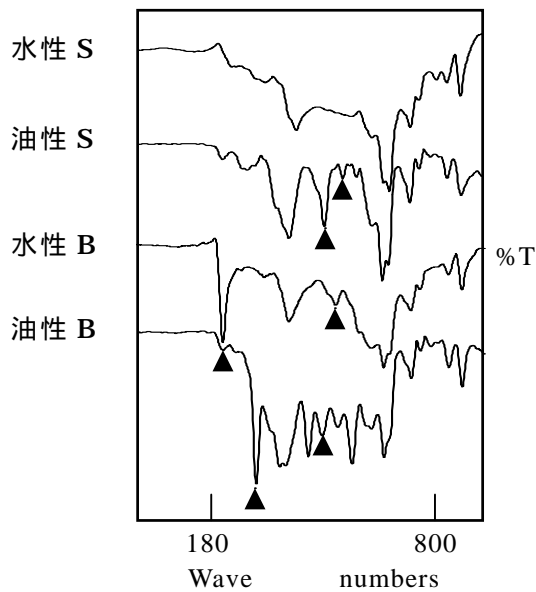


図 3. M 社製筆記具の比較

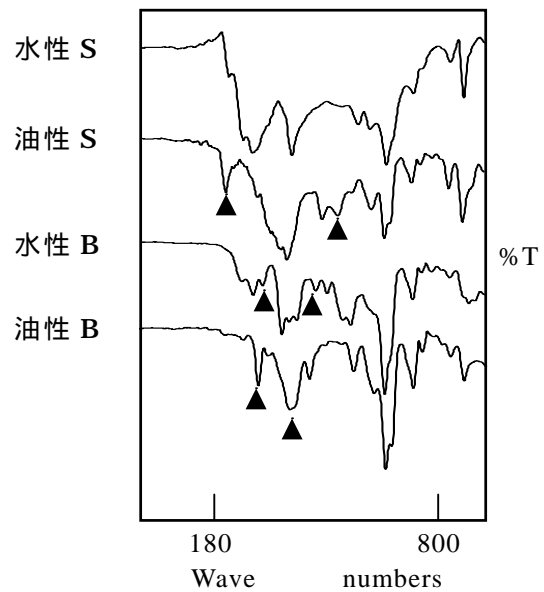


図 4. P 社製筆記具の比較

これらの波数ピーク的位置関係と織りなす波形から，各メーカーの筆記具の違いにより印の付近で識別することが，可能であることが判った。

また，同じ紙に同じボールペンで書いたもので，測定の再現性をとったところ，透過

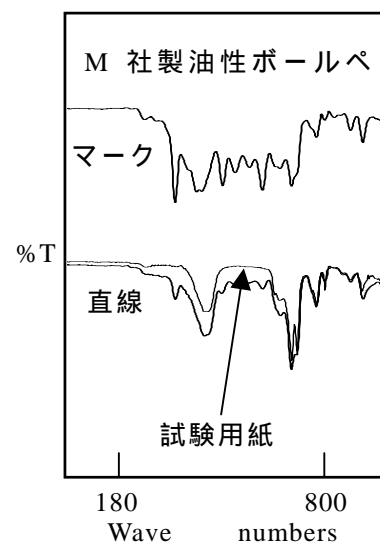
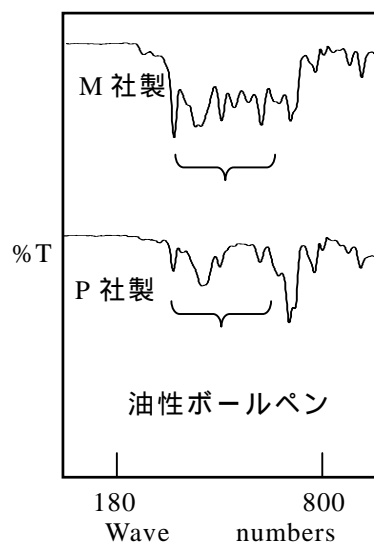
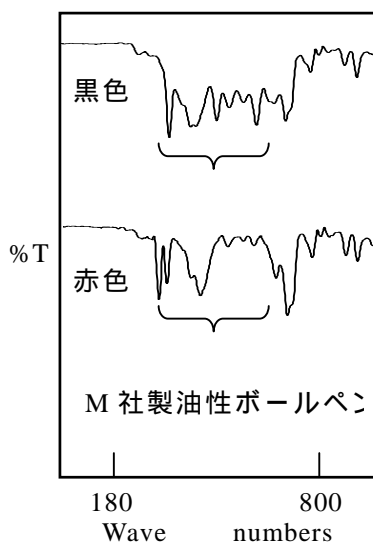


図 5.M 社製筆記具で色の比較 図 6.P 社と M 社製筆記具の比較 図 7. M 社製筆記具のマークとラインの比較例

率の実質的なピークの誤差として $\pm 0.3\%$ 程度で一致していた。

5-1-2 同メーカーの筆記具色による違いは、図5にM社製のサインペンの黒と赤を例にとって比較したものを示す。

色の違いは、当然目視で判るものですが、括弧で示した波数1100~1600の範囲ではピーク位置や波形に顕著な違いが見られる。これは、インクの発色顔料の違いによるものであると考えられる。

5-1-3 同筆記具メーカーによる違いは、図6にP社製とM社製の油性のボールペンを例にとって比較したものを示す。

括弧で示した波数1100~1700の範囲で比較するとピーク位置や波形に顕著な違いが見られる。

この結果から筆記具が同じでもメーカーによって違っていることが判る。これは、1-2も踏まえて、インクの染み具合や書きやすさ、色調、耐久性、乾きやすさなど多種多様な使用条件に応じて顔料の配合や種類、その他の添加物などによって発祥する違いなのではないかと考えられる。

5-1-4 実践に即した直線の場合でも、分析が可能かどうか、図7にM社製の油性ボールペンでマークしたものと線を引いたものを例にとって比較したものを示す。薄い太い波形は試験用紙のものである。

この結果から試験用紙の波形に近づいているもののピークの位置や強度比的なところの一致が見られることよりM社製の油性のボールペンで書かれた文字であると識別できる。

ラマン分光分析法での結果では、殆ど紙の影響を受けないと報告している。この点においては、ラマンの方が測定データ処理に簡便であると考えられる。

5-1-5 5-1-4にも関わるが紙による影響の有無があったのでその結果を図8に示す。

普通紙と再生紙はピーク位置や波形が比較的酷似しているのに対し、表面処理がなされている試験用紙やスーパーファイン用紙には違いが出ている。

さらなる調査が必要ではあるが、この結果から紙の種類に関するある程度の識別が出来るものと考えられる。

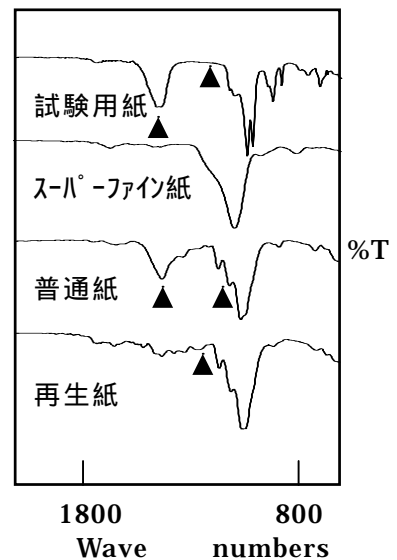


図8 紙での比較

5-1-6 プリズム接触面の平滑化による影響の有無としては、以下のことに考慮して測定を試みた。その結果を図9に示す。

ATR法の場合プリズムと試料との密着度の違いからピーク強度に差が出るというこ

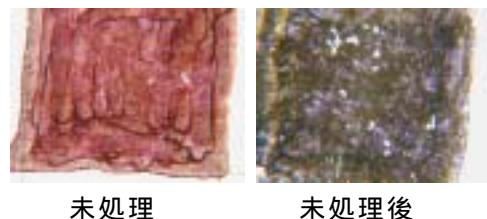


写真2 筆跡による紙上の凸凹の平滑化

とがある。今回の場合は、押さえつける力は一定なので、隙間を作るとしたらボールペンなどで書いたときに出来る表面の凸凹にあると考え、写真2に示すように紙の表面を平滑化したものと未処理のもので比較した。

結果としては、確かに微妙な違いは出るが、今回のように定性的な測定からすれば殆ど問題とならないものと判断した。

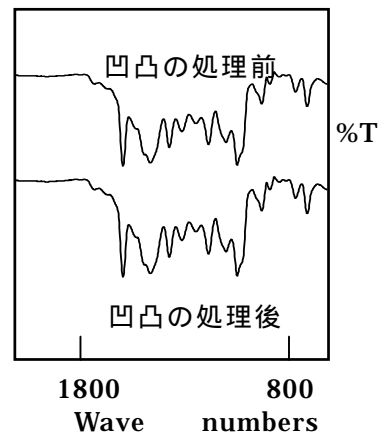


図9 筆跡で残る凹凸の影響

5-2. FTIR 用 ATR PRO400-S (日本分光製) 全反射法測定装置を用いて経時変化をとることを試みた。

今回の実験で得られた結果を所見も踏まえて表1に示す。変化が見られた試料は、M社製、P社製の筆記用具各4種類ずつのうち、両社各2種類のボールペンと、P社2種類のサインペンに見受けられた。表中に経時変化の取れる可能性として、ピーク強度の増減が顕著に見られる位置の数の多さ、つまり波形の違いが大きな場合など以下のように表した。

- ×：現在の段階では、経時変化として取れると判断できない。
- ：一カ所にピーク強度の微弱な増減により波形が違っていることにより可能ではないかという判断。
- ：2箇所以上にピーク強度の増減があると思われるが波形の違いがやや小さいが、より可能性は高いとした。
- ：2箇所以上にピークの増減があり、波形の違いも大きいもので現段階でも可能性が高いとした。

表1 各種筆記用具の経時変化の可能性

筆記具	4日間照射	8日間照射	経時変化の可能性
M社水性サインペン	変化無し	変化無し	×
M社油性サインペン	変化無し	変化無し	×
M社水性ボールペン	やや変化有り	さらに変化微増	1097 cm <sup>-1</sup> 付近にピーク強度の増減が出現、波形に違い
M社油性ボールペン	やや変化有り	さらに変化微増	1168, 1361, 1585cm <sup>-1</sup> 付近にピーク強度の減衰が出現、波形に違い
P社水性サインペン	未測定	やや変化有り	1162, 1600 cm <sup>-1</sup> 付近にピーク強度の微弱な減衰が出現、波形に違い
P社油性サインペン	未測定	やや変化有り	1598 cm <sup>-1</sup> 付近にピーク強度の微弱な減衰が出現、波形に違い
P社水性ボールペン	変化有り	さらに変化増	何カ所もピーク強度の減衰が出現、波形に違い
P社油性ボールペン	変化有り、インク抹消状態	変化無し	4日間より短時間で失色変化、その間で経時変化が取れると予測
試験用方眼紙	ピーク2箇所だけ強まる	さらに強くなる	970~1122, 1367~1544 cm <sup>-1</sup> にピーク強度増大、検討時に注意



写真3 紫外線照射前後の比較

ここで、経時変化の取れる可能性の大きいものの例として、P社の水性ボールペンの波形

の経時変化を図10に示す。

これによると、印6点のところでピーク強度が弱まり、ある色素が退化し変化していているのではないかと考えられる。ピーク強度の経時変化を図11に示す。この結果から印6点のピーク強度の変化を測定すれば経時の推定の可能性が伺われる。つまり鑑識への応用が可能ではないかと考えられる。

また、P社水性サインペンの結果では、著しい変化があったように思われたが、図4に示した波形は、筆記後20~30分後のもので、実は照射しなくても4日間後の照射した後の波形に酷似しており8日間後とも著しい違いは認められなかった。また、同社の油性ボールペンでは、写真3に示すように4日間での失色が激しく経時変化としてとらえることが出来ず、経時変化の時間を短くして再検討することとした。

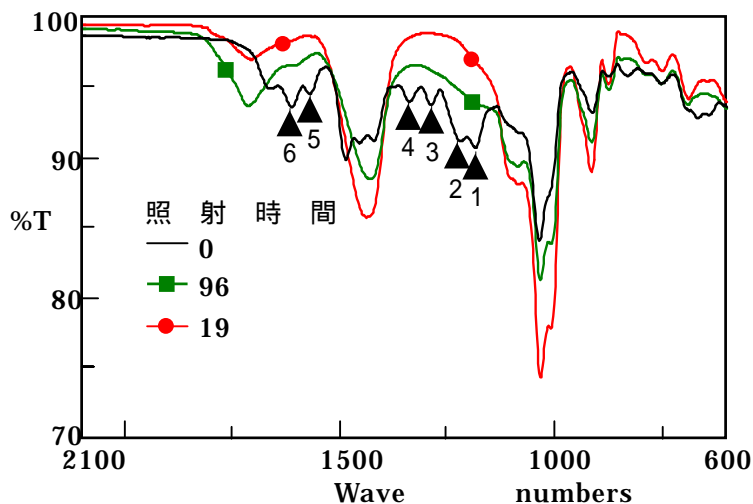


図10 P社水性ボールペンの紫外線照射によるピーク強度の減衰

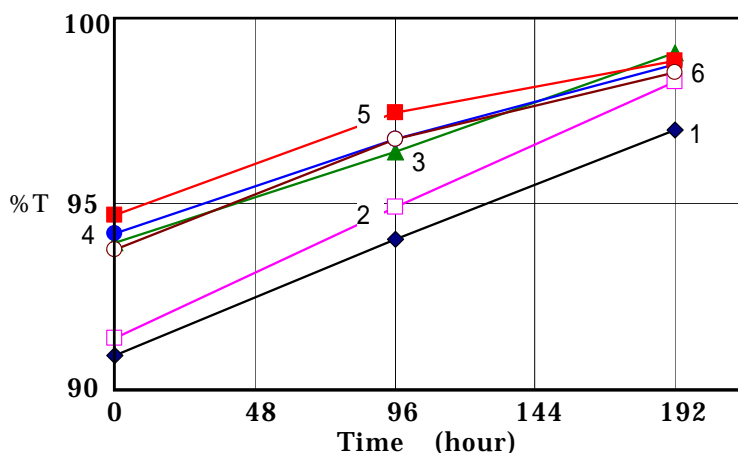


図11 P社水性ボールペンのピーク強度の経時変化

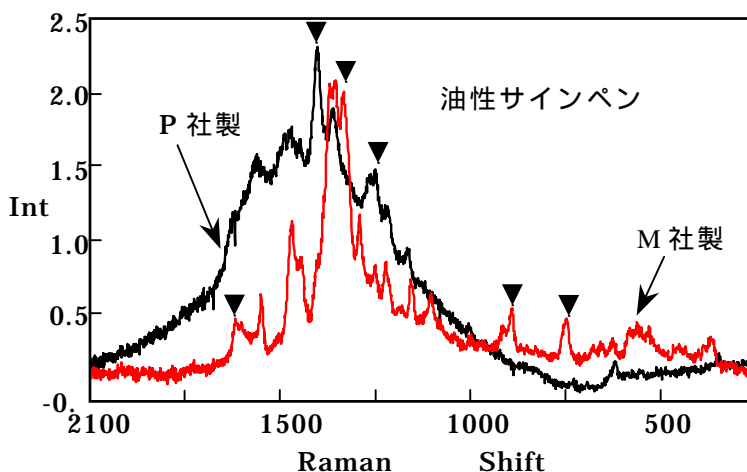


図12 ラマン分光分析法によるメーカーの比較

5-3. ラマン分光分析を行い、研究会からの提議や課題等の解決を図ることも同時に行った。

5-3-1. 前回の報告での課題であったメーカーによる違いについては，ラマンでも一部のものについて可能であることが判った。その結果を M 社製，P 社製の油性サインペンの場合を一例として図 12 に示す。印の示す波数のピーク位置や波形に違いが現れていることが判る。これは，ATR 法と同等の判断で検討することが出来た。

両社における比較では，そのほか油性のボールペンなども良好に判断することが出来た。しかし，水性サインペン，水性ボールペンについては，比較検討するべく良好な結果は得られなかった。

5-3-2. ラマン分光法では，紙の影響をほとんど考慮しなくてもよく，測定やデータ処理に簡便である優位さがあるが，逆に ATR 法に示したような紙の識別の可能性は望めないという結果になった。

5-3-3. この研修では，ラマンによっても経時変化を取れるかどうか測定を行ったが，ピーク強度が数多く出現する筆記具は，変化が少なく経時変化を取るに足るピーク強度を示す筆記具も少なく，ラマン分光法では経時変化をとらえるまでに至らなかった。

## 6. まとめ

今回のこの研修で，我々は前回の機器分析研究会で報告し，検討した結果をさらに推し進め FTIR/ATR 法を導入することによって，前回より良好な結果を得ることが出来た。以下にその効果をまとめる。

1. FTIR/ATR による測定を導入した結果，ペンの種類や色，メーカーの区別などピーク位置や強度，その波形で，ある程度識別することが可能であることが判った。
2. ラマン，FTIR/ATR の両分析で得られる多くのデータからライブラリーとして揃えれば，一部の鑑識も可能ではないかと思われる。
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たが，FTIR/ATR では紙による影響があった。しかし，そこから紙の識別の可能性も考えられた。
4. 今回，経時変化をとるために有効な負荷装置を利用しての実験を行い，経時変化の測定が可能であることが判明した。十分なものではなかったが，この課題をさらに進めることによって最終的には，どこのメーカーのどのような筆記具でいつ頃どんな紙に書かれたものかといった鑑識の分野まで踏み込むことが出来るのではないかと結論づけた。
5. 機器・分析技術研究会での報告と同様に筆記具の識別手順を図 13 に示す。

## 参考文献

- [1] 石田 英之ら：ATR (全反射赤外吸収) 法，高純度化技術体系，第 1 巻分析技術，第 4 章--第 3 節，p.225-p.242 (1996)
- [2] 末高 治：表面赤外及びラマン分光-基礎と応用，アイピーシー，(1990)

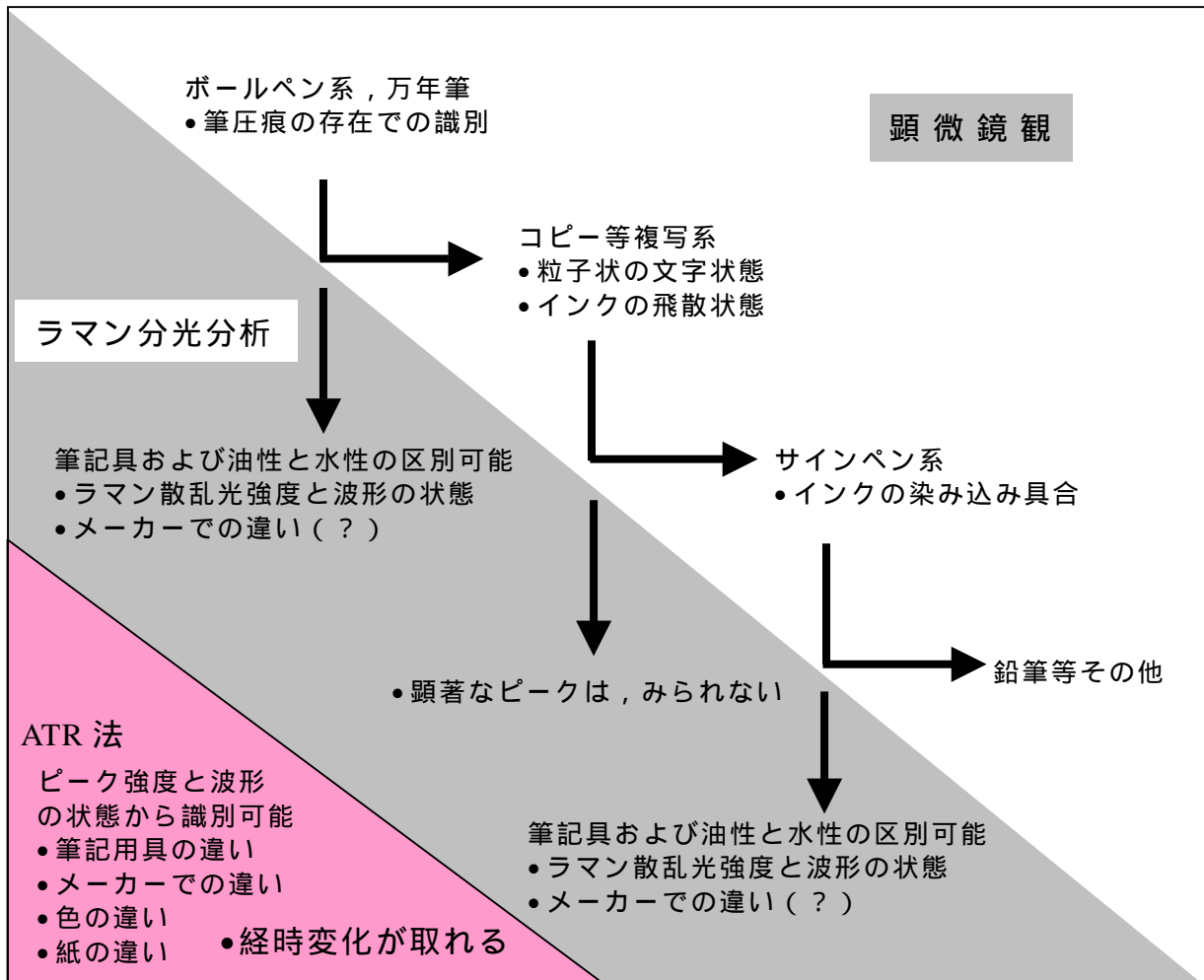


図 13 筆記具の識別手順

[3] 片桐 元ら：ラマン散乱の原理，高純度化技術体系，第 1 巻分析技術，第 4 章--第 1-4 節，p.279-p.300 (1996)