

2015A2003 2016A1486

BL43IR

科学鑑定のためのボールペンインクの赤外放射光分光顕微分析
**Synchrotron Radiation Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)
Microscopy Analysis of Inks of Ballpoint Pens and Rollerball Pens for
Criminal Investigation**

本多 定男, 橋本 敬, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 木下 豊彦
Sadao Honda, Takashi Hashimoto, Taro Moriwaki, Yuka Ikemoto, Toyohiko Kinoshita

(公財)高輝度光科学研究センター
JASRI

文書類から記載に用いられた筆記具のメーカー名、製品名を推定する試みについては、一部を切り取ってインク等を抽出し、薄層クロマトグラフィー(TLC)、液体クロマトグラフ質量分析(LCMS)、顕微フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)、ラマン分光等で分析する手法が研究されてきたが、2000年以降は破壊を伴わない分光的分析手法が主流となってきた[1]。

今回は、通常のグローブ光源を用いる顕微 FTIR 分析に比較して輝度が二桁程度高い赤外放射光を用い、アパーチャにより 2 μ m に絞った透過法による顕微 FTIR 分析を試みた。

キーワード：科学捜査、法科学、微細証拠物件、赤外放射光、顕微 FTIR、ボールペンインク

背景と研究目的：

科学鑑定の分野において未だに分析手法が確立されていない分野として、脅迫状等の文書類等がいかなる筆記具を用いて書かれたものなのかに関する鑑定があげられる。筆記具の中でもボールペンは常に身近にあり、犯罪シーンにより多く登場する。

ボールペンの歴史を辿れば、1930～1940年代に油性インクを用いたものが発明され広く普及し、その後、書き味の優れた水性インクを用いたものが開発された。さらに、これらの長所を併せ持つジェルインクを用いたものが登場し、現在では主流になりつつある。また今世紀に入ってから、油性インクと水性ジェルを混合したエマルジョンインクを用いたものが発売された。

ボールペンのインキは、溶剤・着色剤・合成樹脂・添加剤等から成るが、着色剤には染料と顔料があり、これらの組み合わせにより多様な種類が構成されている。けれども構成内容は企業秘密であり、公開されていない。分析結果はこれらの複合物の状態で得られるため、構成成分の同定は一般に困難であるが、多様性故に高い識別能力が期待できる。

文書に記載されたボールペンインクの分析に関しては、赤外放射光を用いて反射法を用いた分析手法が報告され[2]、また微小部の全反射測定法(ATR)法を用いたものが報告されている[3]。ただし、これらの報告では、文書類の紙成分(セルロース)及び充填剤に由来する大きな吸収を差スペクトルで除去したうえ分析結果を評価しているため、得られた結果に大きな信頼性を期待するのは無理がある。なお、透過法を用いた報告は、多少の破壊を伴うことと採取が困難なこともあり、調べた限りでは、これまでにない。

そこで、今回は紙の上に記載された筆記具インクについて、予備的に ATR 法及び反射法により測定を行うとともに、極微量を表面から採取したうえ透過法により測定を実施したことから、純粋に複合物としてのインクそのものの分析結果が得ることが可能になり、実際の鑑定に供するためのデータベース作製を目指した。

実験：試料は、市販されているボールペンを購入したもので、内訳は次のとおりである。

- ・ 黒色：国内 5 社の 62 種(油性 20 種、ジェル 30 種、水性 9 種、エマルジョン 3 種)
- ・ 赤色：国内 6 社海外 1 社の 32 種(油性 12 種、ジェル 13 種、水性 6 種、エマルジョン 1 種)
- ・ 青色：国内 6 社海外 1 社の 32 種(油性 12 種、ジェル 13 種、水性 6 種、エマルジョン 1 種)
- ・ 緑色：国内 4 社の 6 種(油性 1 種、ジェル 4 種、水性 1 種)

ここで、油性、ジェル、水性、エマルジョンの区分けは、それぞれに記載されている説明書きに従った。また、水性ジェルは水性、ハイブリッドはジェルに含めた。

これらを用いて、一般的なコピー紙上に直線を描き、試料とした。

SPring-8 の BL431R に設置されている Bruker 社製 VERTEX70&HYPERION2000 赤外顕微装置を使用し、赤外放射光を光源として測定を実施した。測定条件は、次のとおりである。

- ・ 対物レンズ：カセグレン 36 倍
- ・ 分解能： 4cm^{-1}
- ・ スキャン回数：64 scan($4000\sim 1000\text{cm}^{-1}$)
- ・ アパーチャ： $2\mu\text{m}$ 角

まず、コピー紙に記載されたボールペンインクについて、反射法及び

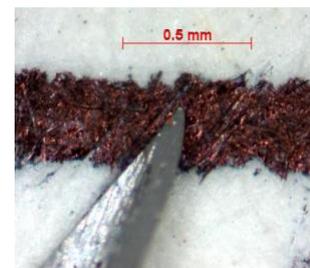


図 1. 注射針を用いた採取の状況

ATR 法により測定したが、バックグラウンドの紙の影響を差スペクトルで除去するのは困難であり、インク由来の特性ピークも再現性が乏しい結果を得た。

そこで、極微量を表面から採取し、透過法により測定を試みた。まず、メスの刃先、針を用いて採取を試みたが、スペクトルにセルロースの影響が大きく認められたので、断念した。そこで、使い捨ての注射針を用いたところ、先端部のエッジ部にうまく採取することができたので、そのまま BaF₂ 板に移動させたうえ、半透明のプラスチック製スパテラで潰し、測定した。図 1 にサンプリングの様子を示す。

結果および考察：

まず、yu01 について得られた結果と、後日に同試料をスライドガラスに塗布したうえグローバール光源で測定(アパーチャ： $10\mu\text{m}$ 角)した結果との比較のために、 $1000\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 2 に示した。これらに差異は認められず、図 3(文献 4 の Fig.1 を転載)と比較したところ、色素のメチルバイオレットに由来すると判断された。

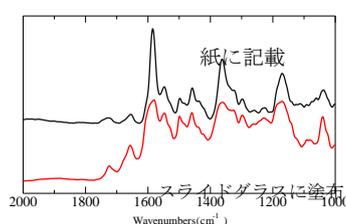


図 2. yu01 の IR スペクトル

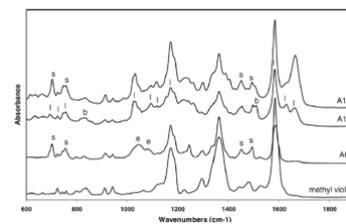


図 3. メチルバイオレットと [紙に記載]と[スライドガラス塗布]の比較 同定された IR スペクトル

黒色ボールペンインクについて測定したもののうち、セルロースの影響が大きいものを選んで、 $1000\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$ の範囲を図 4、図 5 に示した。

図 4 に見られるように、油性インクは大部分は類似する結果で、色素のメチルバイオレットに由来すると判断された。yu03 は、色素のアシッドブルーに類似すると思われたが、細部に差異が見られたので判断できなかった。また、エマルジョンインクは基本的に油性インクを乳化状態にさせたものなので、やはりメチルバイオレットに由来すると判断された。

図 5 にジェルインク及び水性インクの結果を示した。これらの構成成分による帰属は困難であるが、ge01 で示したものは、メチルバイオレットに由来すると判断された。

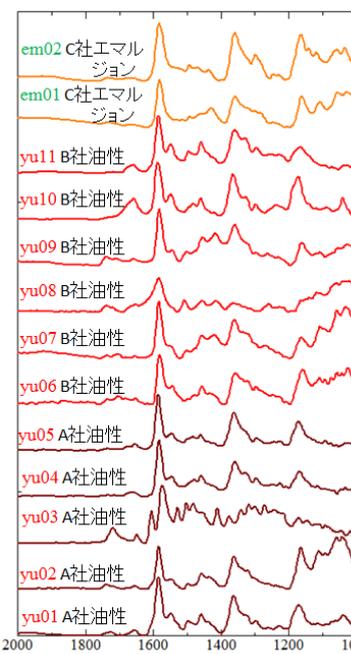


図 4. 黒色油性・エマルジョンインクの IR スペクトル

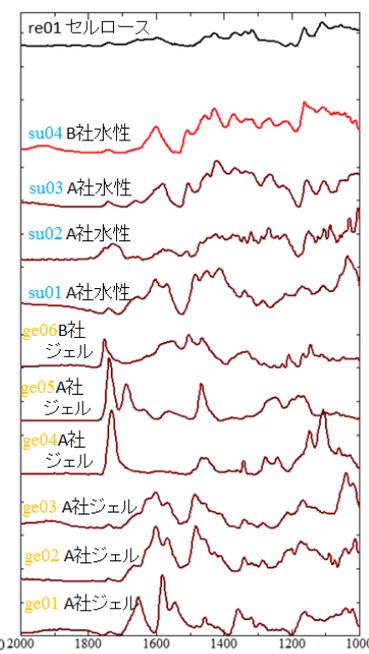


図 5. 黒色ジェル・水性インクの IR スペクトル

黒色インクの IR スペクトルによる識別

能力を確認するために多変量解析の階層的クラスター(HCA)分析を実施したところ、図 6 に示したデンドログラムを得た。yu08 で示したものはセルロースの影響を受けているので re01 で示す

セルロースに隣接する結果になった。また、em01、em02 で示したエマルジョンは、油性に近い位置を示している。

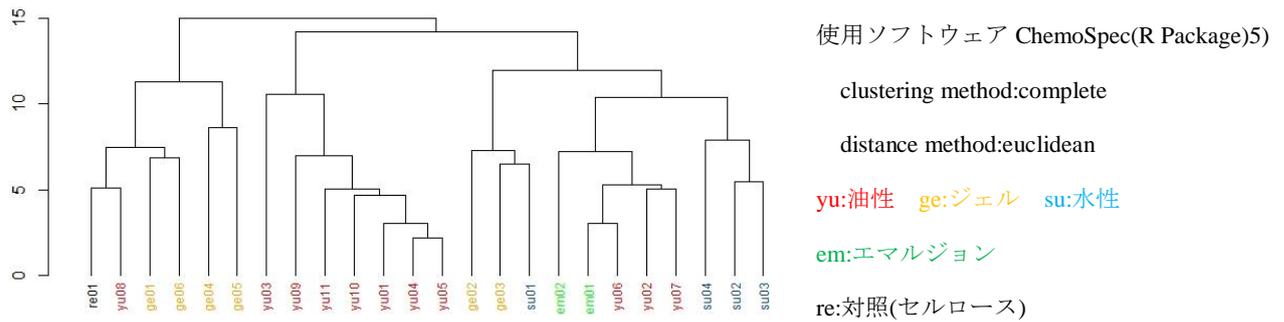


図 6. 黒色インク IR スペクトルの HCA 分析結果

次に、赤色インクについての結果を図 7～9、青色インクについての結果を図 10～12、緑色インクについての結果を図 13 に示す。いずれも 1000 cm^{-1} ～ 2000 cm^{-1} の範囲である。

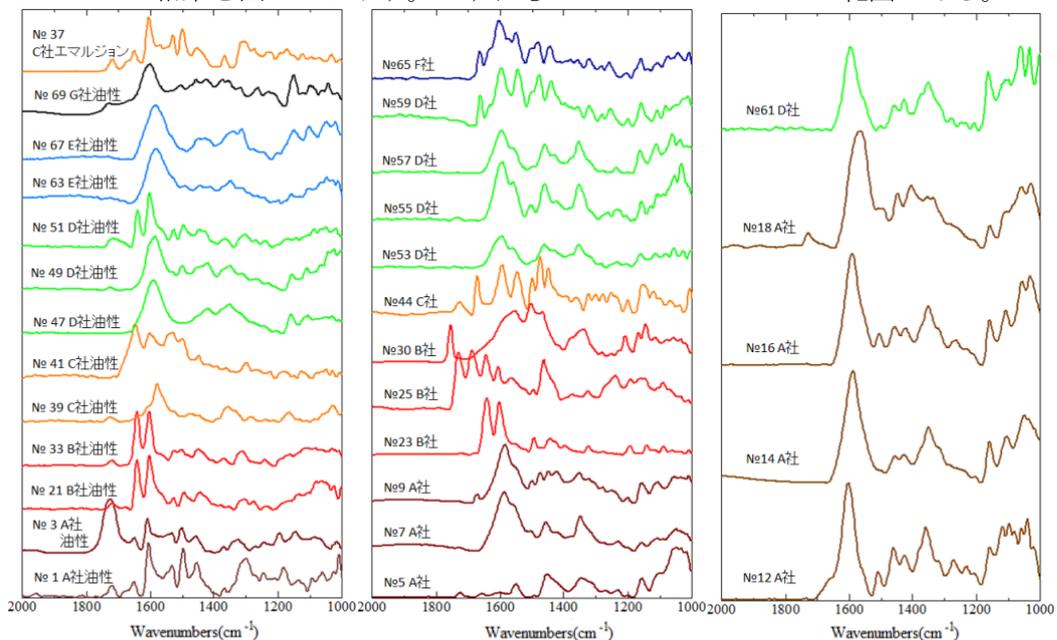


図 7. 赤色油性・エマルジョンインクの IR スペクトル

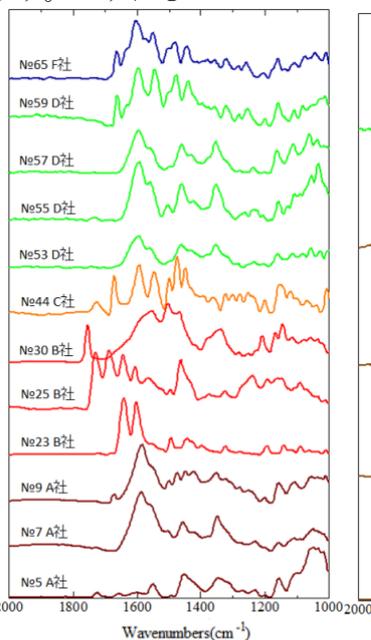


図 8. 赤色ジェルインクの IR スペクトル

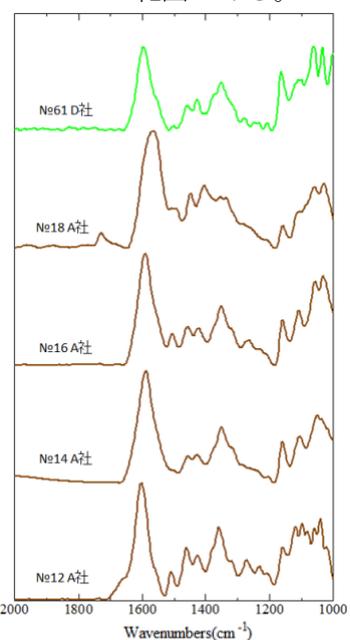


図 9. 赤色水性インクの IR スペクトル

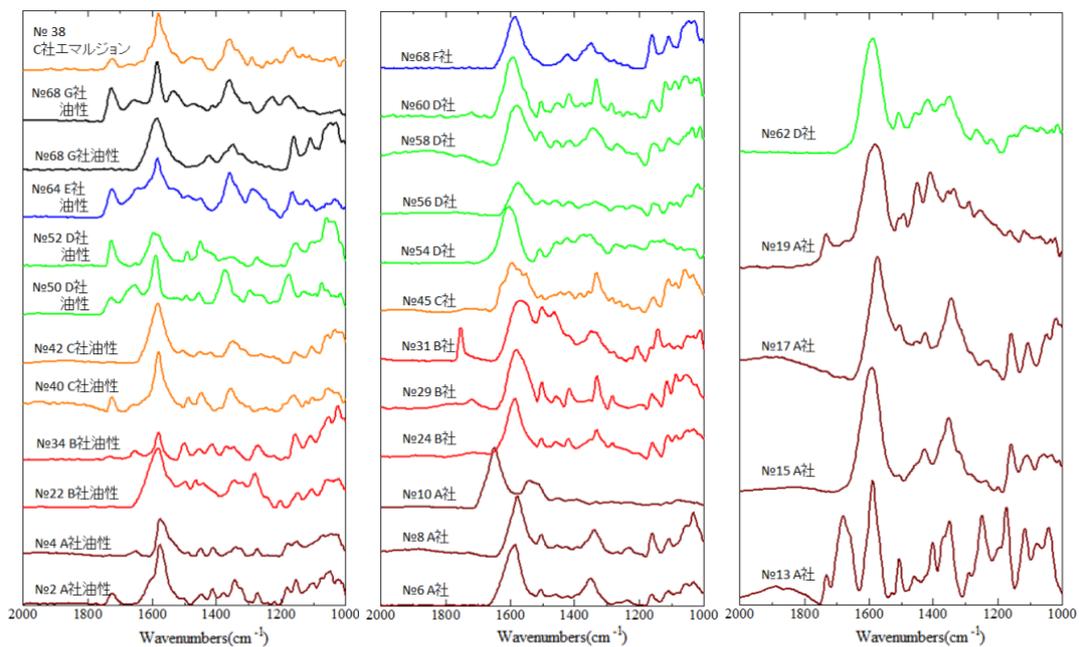


図 10. 青色油性・エマルジョンインクの IR

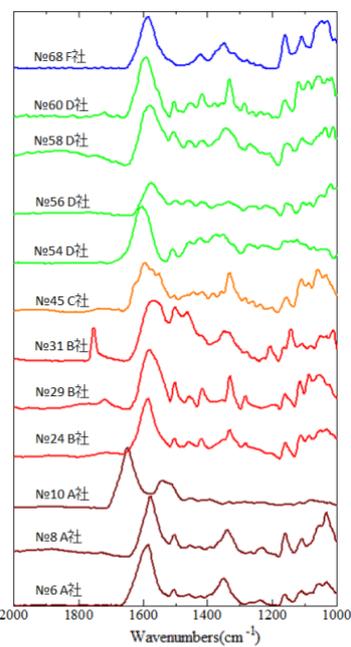


図 11. 青色ジェルインクの IR スペクトル

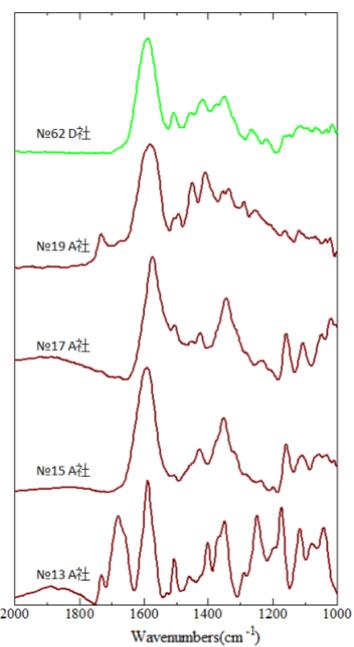


図 12. 青色水性インクの IR スペクトル

赤色インクについて代表的な赤色色素の IR スペクトルと比較したが、帰属は困難であった。

図 7 の No.21、No.33 と図 8 の No.23 は同じメーカーの油性及びジェルであるが、同じ色素を使用していると考えられる。また、図 7 の No.1、No.2(いずれも A 社)及び No.37(C 社エマルジョン)も、同じ色素を使用していると考えられる。

図 8 のジェルインクは、同一メーカー間で類似するが、識別能力を期待できそうである。なお、図 9 の水性インクは、A 社 4 種、D 社 1 種であるが、これらは類似している。

青色インクについては、図 10 の No.50 はメチルバイオレットに由来すると思われるものの、その他については代表的な青色色素の IR スペクトルと比較したが帰属は困難であった。また、図 10 の No.2(A 社)及び No.38(C 社エマルジョン)は、同じ色素を使用していると考えられる。図 10 のジェルインク、図 11 の水性インクについては、ある程度の多様性が認められる。

緑色インクについては、試料数が多くないが、多様性が見られ、識別能力は期待できそうである。

以上のことから、ボールペンインクを極微量ではあってもセルロースの影響を受けない部分の採取ができれば、透過法により識別能力を有する分析結果を得ることができた。これは、赤外放射光を用いた赤外分光分析の威力をいかに発揮したものである。

今後の課題：

紙に記載されたボールペンインクを極微量採取し、透過法により赤外放射光分光分析を実施した。セルロースの影響を受けずに測定するためには、採取にかなりのスキルが必要である。今回は使い捨ての注射針を使用することにより、極微量採取に成功した。採取の成否は、スペクトルの再現性という点でも非常に大きなポイントである。マニピュレータを使用することにより、この問題を解決することが必要だと思われる。

なお、IR の分析結果のみからボールペンのメーカー、品名を識別するのは少々無理があるが、放射光蛍光 X 線分析を併用することにより識別能力は格段に進歩すると思われる。

参考文献：

- [1] Matias Calcerrada, Carmen Garcia-Riz, *Analytica Chimica Acta*, **853**, 143 (2015).
- [2] T. J. Wilkinson et al., *Applied Spectroscopy*, **56**, 800 (2002).
- [3] Yun Sik Nam et al., *Journal of Forensic Sciences*, **59**, 800 (2014).
- [4] Janina Zieba-Palus, Marcin Kunicki, *Forensic Science International*, **158**, 164 (2006).
- [5] Bryan A. Hanson, 'An Introduction to ChemoSpec', <https://cran.r-project.org/web/packages/vignettes/ChemoSpec.pdf>

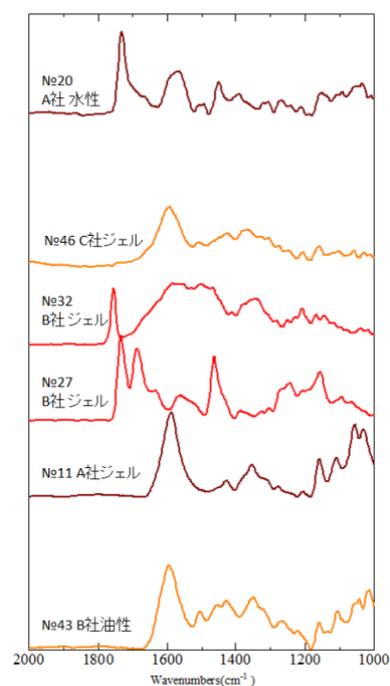


図 13. 緑色油性・ジェル・水性インクの IR スペクトル

(Received: September 30, 2018; Early edition: January 30, 2019;
Accepted: July 16, 2019; Published: August 29, 2019)