

表面増強ラマン散乱 (SERS) を用いた 変造小切手のインク分析

キーワード

SERS、銀コロイド、犯罪捜査、インク分析

はじめに

不審文書の分析は犯罪捜査における重要な役割の一つです。必要とされる分析の種類は多岐にわたりサンプルの形態もさまざまです。色や処方似たインクは見た目での識別が困難であるため、高度な分析が必要とされます。このアプリケーションノートでは小切手のインクを分析し、これが偽造されたものか否かを判断するのに表面増強ラマン散乱 (SERS) を用いた例をご紹介します。

SERSはラマン分析の感度を向上させる技術です。インクは非常に強い蛍光を呈し、ラマン散乱強度が弱いために分析が困難なサンプルです。しかしながらサンプルの蛍光を低減し、ラマン散乱を増強する手段としてSERSを用いることで、有益な結果を導き、最終的に効果的なサンプル分析を行うことが可能となります。他のインク分析手法に比べ、インクの抽出や長時間分析の必要がなく、SERSにより得られるスペクトルには詳細な分子構造情報が含まれていることから、よく似たインク成分との識別が可能となります。

装置と測定

測定には532 nmレーザー、明視野／暗視野観察機能、10倍対物レンズ、電動ステージを搭載したThermo Scientific™ DXR™ 顕微ラマンを用いました。DXR顕微ラマンシステムはオートフォーカス・自動露光機能を備えており専門家の調整なしに迅速なセットアップができ、信頼できる結果を得ることができる特長を備えていることから、犯罪捜査ラボ環境に適した装置です。サンプル分析はレーザーパワー1 mWで行いました。暗色サンプルはレーザー出力が十分に制御されていないと熱の影響を受け燃えやすく、分析が困難になります。SERSに関してはさらに、ラマン信号の増強によりCCD検出器が飽和しない程度にレーザー出力を最適に制御することが望ましいです。

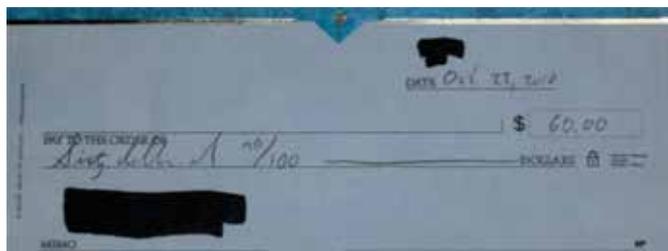


図1. 変造小切手の写真。



DXR顕微ラマンのレーザーパワー制御機能 (特許) はサンプル位置における正確な出力制御を行うことができ、SERSの研究と敏感なサンプルの両方において理想的な分析をすることができます。

SERS基質としてLee and Meiselにより詳述されている標準クエン酸塩法により作製した銀コロイドを用いました。銀コロイドは最終的な濃度が30倍となるよう、卓上小型遠心分離機にて濃縮しました。マイクロピペットを用いてコロイド液0.1~0.2 μL を小切手上に、0.5 μL をブランク紙のサンプルインク上に滴下しました。

分析に用いた銀コロイドのSERS基質と感応し、また、別途行ったインクサンプルの可視紫外分析において532 nm付近に最大吸収中心を呈したことから、波長532 nmのレーザーを用いたところ、より強いラマン信号強度を検出することができました。

DXR顕微ラマンは犯罪捜査ラボにおいて価値のある多くの特徴、微細構造解析のための高い空間分解能 (1 μm もしくはそれ以上)、プラスチック製の証拠物用袋を未開封で測定するコンフォーカル顕微鏡機能、複数波長レーザーの選択、多様な化合物のライブラリースペクトル、そして測定および解析を簡単に行える機能を備えています。

変造小切手は標準の銀行スターターセット (口座情報の印刷されていないもの) を用いて準備し、個人情報保護の理由から銀行情報とともに、口座番号を取り除き、黒く塗りつぶしました。この小切手はある黒インクペンを用いて6ドルと記入されたものです。それから別の種類のペンを用いて小切手の変造を行いました。この変造は金額に0を追加し \$60.00と読めるようにしたものです。図1は用意した変造小切手です。分析した場所は金額の6と0、Sixtyの大文字のSと小文字のyです。これらの場所は6と大文字のSについては小切手にもともと記載されたものとして選び、大きな金額にするために追加した0とSixtにおよびyを追加してSixtyとした場所を変造部分として選びました。

図2は小切手上に滴下した銀コロイドの位置を表しています。参照用のブラックインクサンプルとしてブランク紙片に文字を書いたものについても用意しました。両方のインクについて紙片のいくつかのスポットにペンを用いて単に文字を書いたものです。この紙片はラマンおよびSERS分析のためにスライドガラスに貼り付けました。

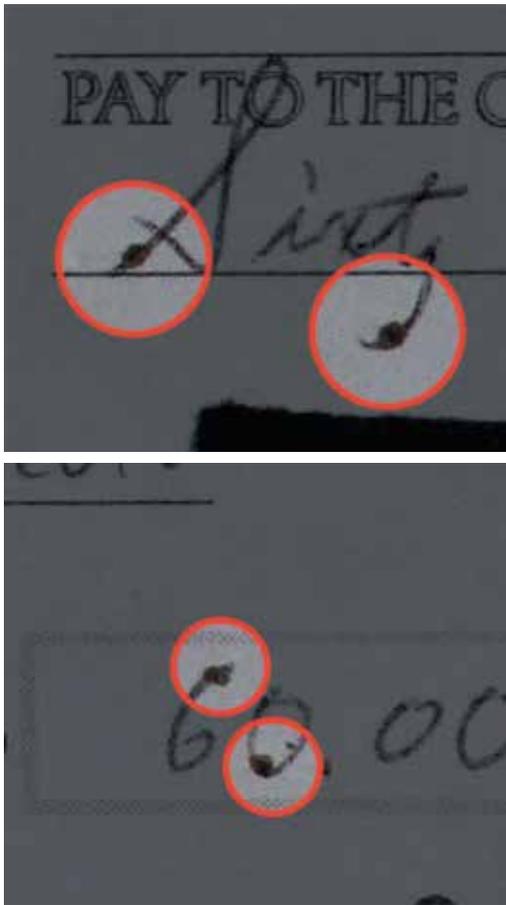


図2. 銀コロイドを付着させた小切手上的場所。

結果と考察

最初に小切手上的インクと紙片上インクについての通常のラマン測定を行いました。図3、図4は小切手上的異なる場所より得られたラマンスペクトルを表しています。インクサンプルから著しい蛍光が出現している様子が観測され小切手に異なるインクが使用されていることを判別するのは困難であり、特に数字の6と0のスペクトルはよく似ています。

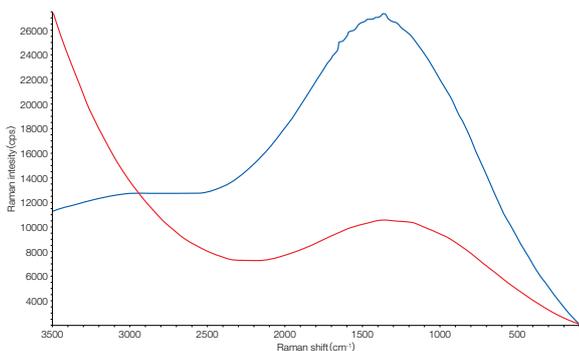


図3. 小切手の大文字S (青) と小文字y (赤) のラマンスペクトル。

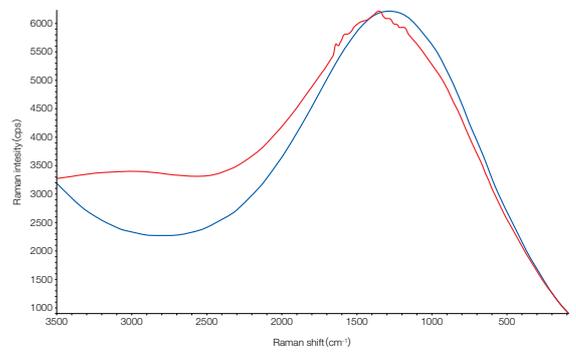


図4. 小切手の数字6 (赤) と数字0 (青) のラマンスペクトル。

インクの強い蛍光により、CCD検出器が飽和しないよう、1 mWの低いレーザー出力での測定を行いました。異なるサイズのアパーチャーを選択してみましたが、蛍光の減衰に効果はありませんでした。

インクサンプルへの銀コロイドの塗布はより確実な分析を可能とし、小切手に用いられた二つの異なるインクの識別を可能にします。図5、図6は小切手上的銀コロイドを滴下したインクより得られたスペクトルです。これらのスペクトルから、明らかに小切手に異なるインクが用いられていることが分かり、異なるインクが用いられた位置から小切手が変造されたことを推測することができます。図7は、全4カ所のスペクトル (比較しやすくするために多項式によるベースライン補正を施したもの) であり、Sと6のスペクトル、yと0のスペクトルがよく一致することを示し、これらが別の出どころより小切手上に追加された箇所である疑いがあることを表しています。

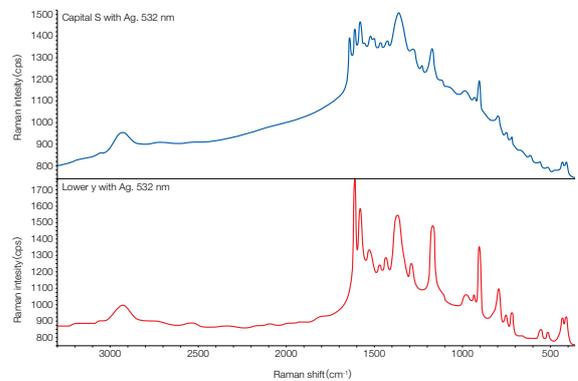


図5. 銀コロイド塗布後の大文字S (上) と小文字y (下) のSERSスペクトル。

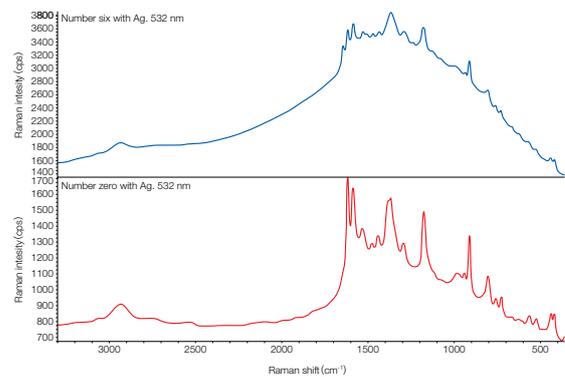


図6. 銀コロイド塗布後の数字6 (上) と数字0 (下) のSERSスペクトル。

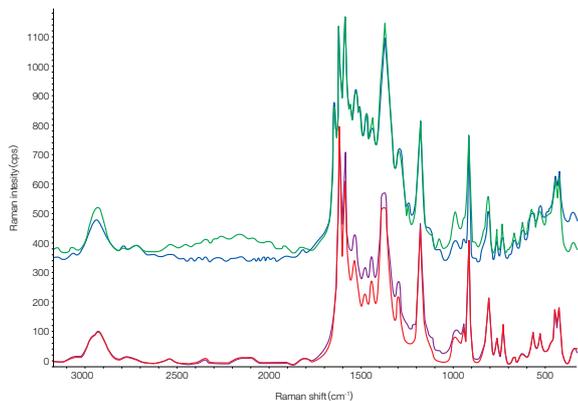


図7. 蛍光補正を施した4カ所のSERSスペクトル比較。

図8は小切手上的インクと銀コロイドの顕微鏡可視画像です。小切手のセキュリティドットも確認することができます。小切手に銀コロイドを塗布することは、証拠品にわずかな損傷を与えることとなります。場合によってはなるべく少量の銀コロイドをインクに加えるべきです。この実験においては、おおよそ0.2 μL の銀コロイドを加え、その結果、図2に示すように液滴が目立って確認されます。マイクロピペットやシリンジを用い、さらに少ない量を滴下することにより小切手の見た目に影響を与えないようにすることができます。

より少量の液滴を使用した場合でも、高倍率の対物レンズを用いることでより小さなエリアを簡単に分析することができます。小切手に銀コロイドを加えることについては事情によっては受け入れられないかもしれません。最初の記入で使用したものと、変造の疑いがある部分で使用したインクのサンプルを入手することができれば、小切手に変更を加えることなくインクの分析を行うことができます。この分析方法の確認のため、変造に用いた小切手と同じ二つのインクをブランクの紙片上に用意しました。前述のように各インクの点を置き、通常のラマン測定とSERS測定を行いました。紙片上インクの測定結果は小切手上的インクの測定から得られるものと同様でした。

図9は小切手から得られたSERSスペクトルと、用意した紙片サンプルから得られたSERSスペクトルとの比較です。この結果は、二つの重要な事柄を表しています。一つは、インクを分類することが可能であるということです。もう一つは両方のSERS結果が同じであり、したがってインクの分析はインクの載っている媒体の影響を受けず、小切手上的のサンプルから得られるデータと小切手ではない別の紙上のサンプルから得られるデータとを比較することが可能であるということです。この結果は、SERSを用いた異なるインク解析に使用するスペクトルライブラリーもしくは、ケモメトリックス解析を構築することができるということを意味します（この際には全てのサンプルを同じ分析条件で分析する必要があります）。



図8. 小切手の顕微鏡画像、銀コロイド（下左）を塗布したインク（中央）。

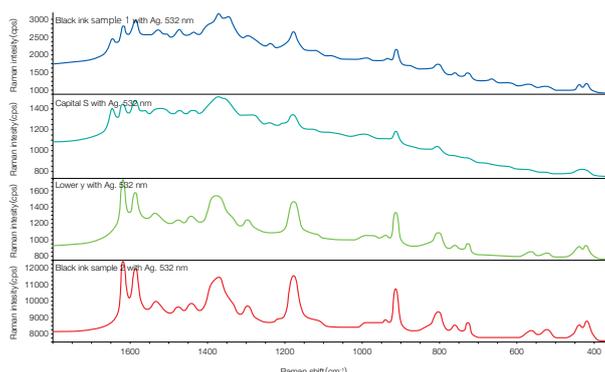


図9. 用意した紙上のインクサンプルと小切手上インクサンプルから得られたSERSスペクトルの比較。

最上段スペクトル (青) インク#1 紙上
 二段目スペクトル (青緑) 大文字S 小切手上
 三段目スペクトル (緑) 小文字y 小切手上
 最下段スペクトル (赤) インク#2 紙上

まとめ

このアプリケーションノートでは、SERSを用いたインクの分析をどうやって行うか、公的書類上でのその場分析と、公的機密書類上への直接的な前処理が受け入れられない場合における別途用意したサンプル上での分析についてご紹介しました。SERS基質を用いることにより、通常のラマン測定では困難なインクサンプルから、有用なデータを得ることが可能になります。

DXR顕微ラマンは効果的なレーザー出力制御機能を備え測定・解析を簡単に行うことができることから、分析の成功には欠かせない重要な能力を発揮します。装置の能力と順応性が、犯罪捜査のみならず、さまざまなタイプの分析に対して効果的であると言えます。

参考文献

Lee, P.C.; Meisel, D. J. Phys. Chem. 1982, 86, 3391

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2011, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR152-A2209CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com