

固相マイクロ抽出 GC-TOFMS による ボールペン インクの分析

はじめに

飛行時間型質量分析装置 (TOFMS) は、高速スペクトル取込速度 (最大 500 スペクトル/秒) および瞬間的とも言える高速質量分析が得られるスペクトルの連続性により、他の質量分析計 (四重極および磁場型) にはない有利性をガスクロマトグラフィー (GC) にもたらしめています。それらの有利性とは、データ処理ソフトウェアに組み込まれた自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューション機能を言います。

インク試料の分析を GC-MS で行なうのには、いくつかの理由があります。その理由とは、品質保証、品質管理、偽造品の問題、および書類の年代測定などです。今回、固相マイクロ抽出 (SPME) GC-TOFMS、自動ピーク検出、およびスペクトル デコンボリューションを用いて、ボールペンのインクを分析しました。更に、自動比較機能を用いて、複雑なバックグラウンド マトリックス中の古いボールペン インクの成分を特定しました。これらのマトリックスは、SPME 法で紙を熱して、古いインクの試料を抽出する際に生成する揮発性化合物です。

実験

次の 2 種類の実験を行ないました。最初の実験では、SPME GC-TOFMS による黒のインク (8 試料) および青のインク (5 試料) の揮発性有機化合物 (VOCs) を分析しました。二番目の実験では、紙に走り書きされた年数の経ったボールペンインク中に残っている VOCs を分析しました。

実験の条件

固相マイクロ抽出法

Supelco 製の divinylbenzen/Carboxen/PDMS (50/30 μm) ファイバーを使用しました。インクのついた 5 mm の円形の紙を 4 mL バイアルに取り、SPME サンプルング用の PTFE-シリコン セプタムで密栓しました。同じ形状の紙 5 枚を定性分析に使用し、8 枚をインクの年代測定に使用しました。22 (分析) または 70 (年代測定) で揮発する物質を、SPME ファイバーに吸着させ分析を行いました。年代測定では、バイアルを 70 度で 10 分間加熱します。インクの揮発分を収集するのに 10 分間 SPME ファイバーを暴露させます。ファイバーをスプリット/スプリットレス インジェクターの 0.75mm インジェクション スリーブ (Supelco) に挿入し、脱着します。脱着は、270 でスプリット比 20 : 1 (特性分析) もしくはスプリットレス、バルブタイム 60 秒間 (年代測定) で行います。

結果と考察

自動ピーク検出機能は、ChromaTOF ソフトウェアに組み込まれており、全てのボールペン インクの VOCs のピーク位置を特定します。VOCs は、アセトン (表には含まれていません) と 2-フェノキシエタノールの保持時間の間に溶出します。クロインクおよび青インクの主な揮発成分用に別々のリファレンステーブルを用意しました。表 1 および表 2 にそれらインクの主な成分を表示します。表に記載された値は、インクの混合試料と比較した値であり、必ずしも各インクの主要な揮発性成分を表示しているわけではありません。面白いことに、黒のボールペン 4 と 5 を除き、全てのボールペン インクの揮発性成分については、はっきりと異なった傾向が見られました。これらの分析結果は、高速 GC-TOFMS による分析および全自動の ChromaTOF データ処理によって迅速かつ容易に得られました。

表1 黒のボールペン インク中の成分の相対量

化合物名	1	2	3	4	5	6	7	8
Ethylene glycol						930		
Propylene glycol		100	13			310		
Hexylene glycol			630					
Phenol	8	100	82	2	4		52	140
Aniline		150	85			120		
Ethoxy ethoxyethanol	350	3						
2-Ethylhexanol	17	97	170	140	120	35		
Benzyl alcohol		91	120	170	150			
Phenylethanol	170	15	53	85	62			
2-Phenoxyethanol	33	46	41	38	22			75
Phenoxypropanol			210					95

表2 青のボールペン インク中の成分の相対量

化合物名	1	2	3	4	5
Propylene glycol		38			160
Hexylene glycol		81			
Phenol	48			30	
Aniline		29	130		
Methoxy methylethoxy propanol 1	550	15	62		
Ethoxy ethoxyethanol	520				
Methoxy methylethoxy propanol 2	530				
Dimethoxy propane	620				
Benzyl alcohol	780				
Phenylethanol	900				
2-Aminotoluene			130		
2-Phenoxyethanol	71	16	18	38	
Diethylaniline				100	

図1に、ChromaTOFの自動ピーク検出による複雑なインク試料の分析結果の例を示します。番号が振られている縦線は、検出されたピークを示しており、非常に多くの検体が同時に溶出している場合にも、ピーク位置を簡単に特定することができます。

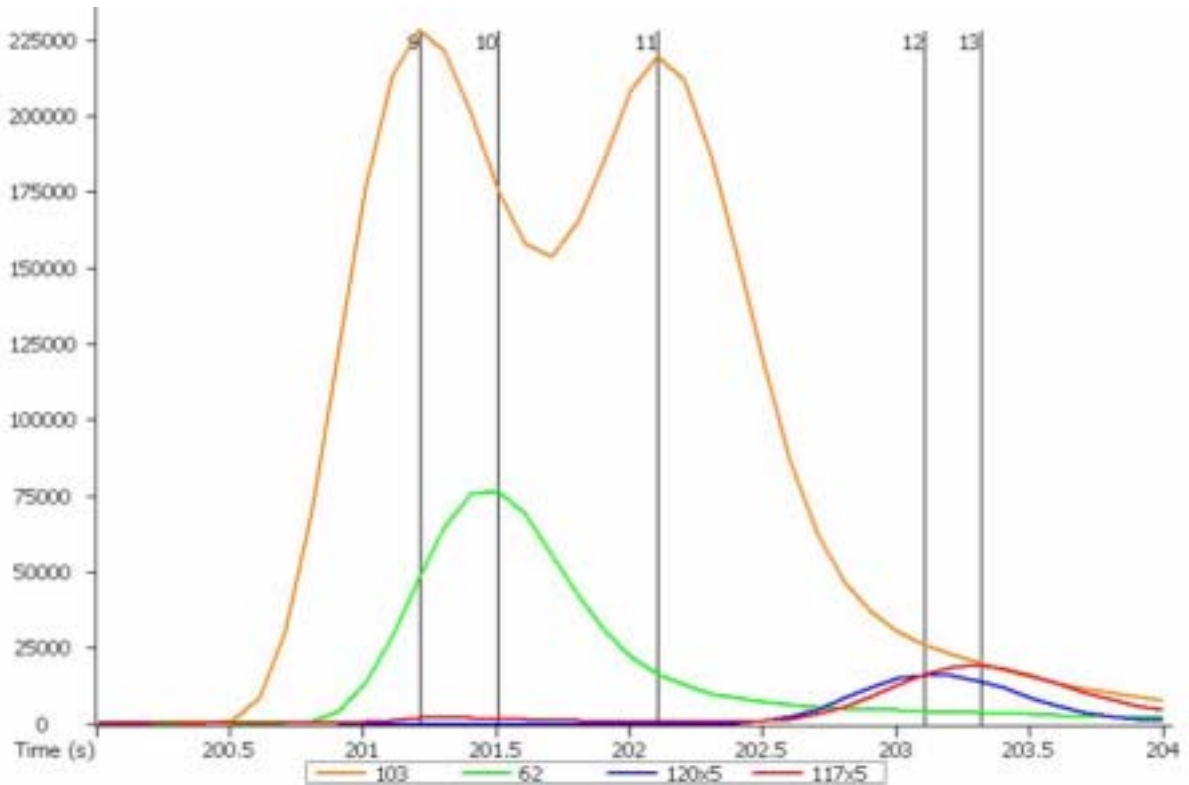


図1 ChromaTOFの自動ピーク検出で位置を特定されたイオンです。縦線は、ピーク マーカーです。検体が同時に溶出した場合でも、ChromaTOFによりピーク位置が特定されます。

ライブラリサーチ機能で検索が可能となるようにマススペクトルをデコンボリューションすることは、複雑な試料中のピーク位置を特定するのと同じく重要です。図2および3は、図1に示された2つのピークについてこの機能を説明します。この図を表示してみると、ChromaTOF のスペクトル デコンボリューションにより、固有イオン103（オレンジ色）およびイオン62（緑色）に代表される両方の化合物に共通して存在するイオンが適切にデータ処理されていることが分かります。この正確さにより、ライブラリサーチの結果が正しく出ることが保証されます。

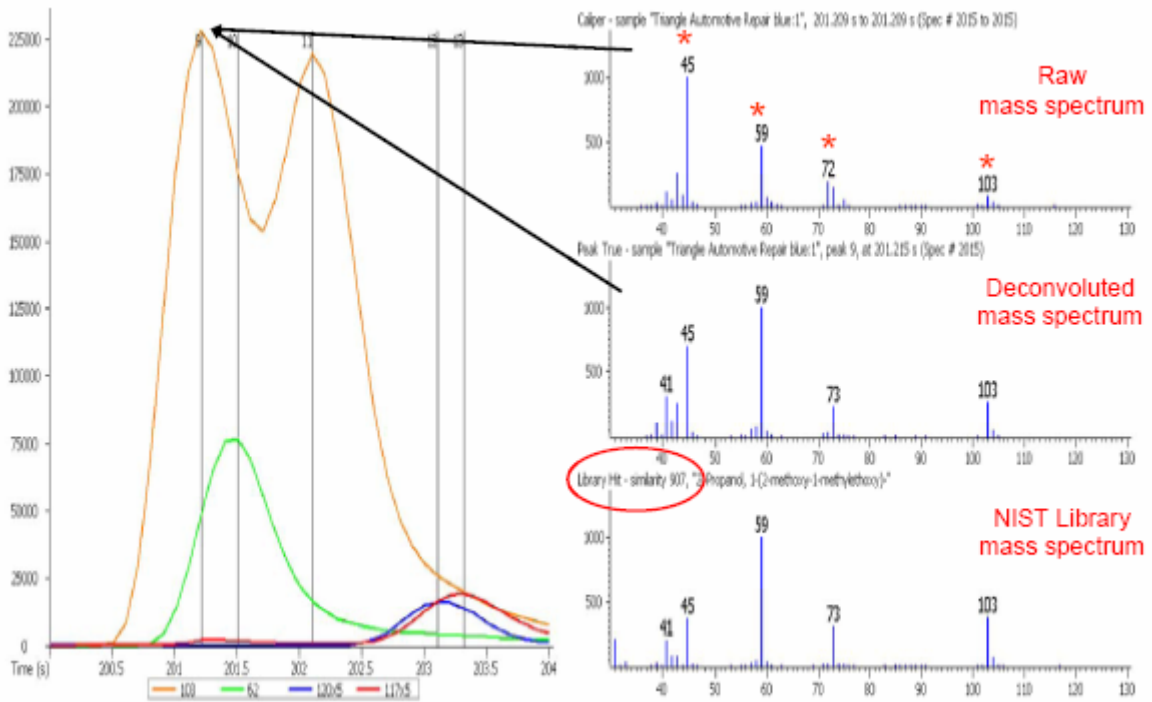


図2 黒のボールペン インク中のmethoxy methylethoxy propanolの自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューションを行いました。データ処理前のマススペクトルには、同時溶出物由来のイオンが組み合わさっています(赤の星印のついたイオンを含む)。デコンボリューション後のスペクトルは、類似係数907 (最大999) でライブラリに登録されているマススペクトルと一致しました。

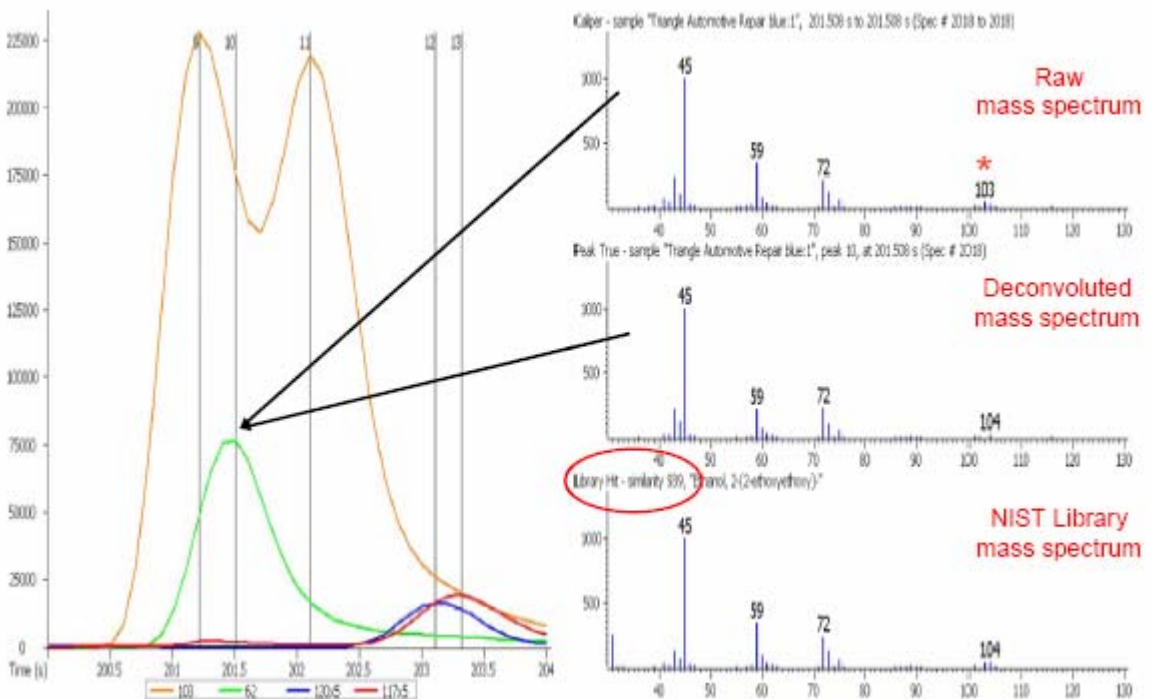


図3 青のボールペン インク中のethoxy ethoxyethanolの自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューションを行いました。デコンボリューションされたスペクトルは、類似係数939 (最大999) でライブラリに登録されているマススペクトルと一致しました。

図4に、自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューションの好例を示します。図4では、小さなピーク (diethylaniline) が巨大なピークの下に埋もれています。大きな2-phenoxyethanolピークの下にあるこの小さな化合物の位置が特定されただけではなく、デコンボリューション後のマススペクトルが、ライブラリのマススペクトルと高い類似係数で一致しました。

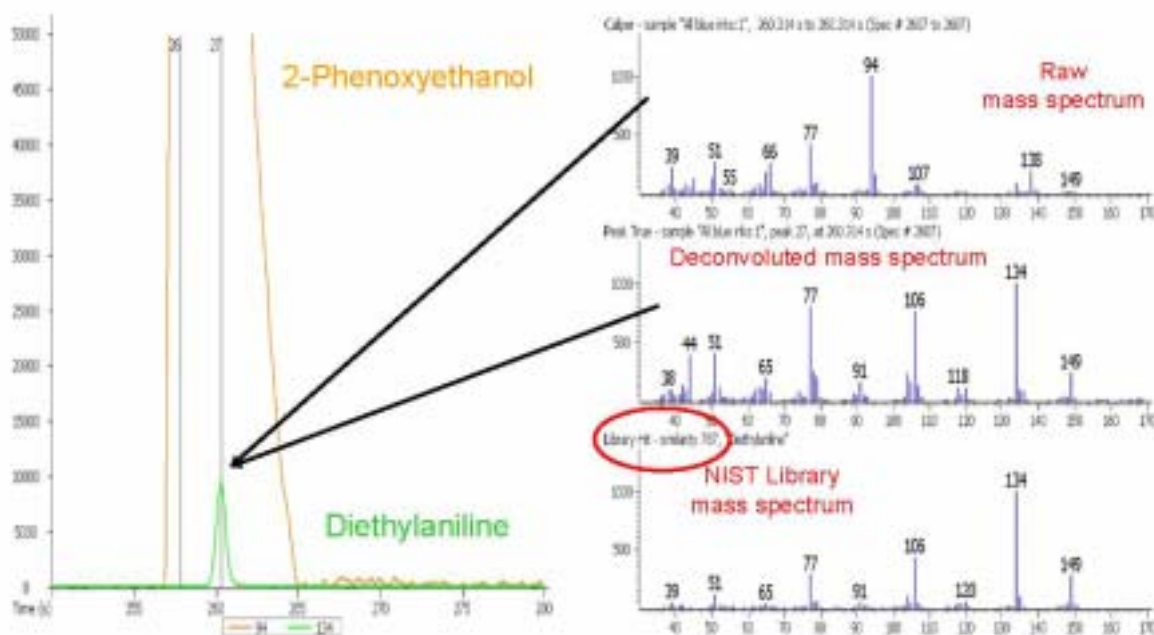


図4 青いボールペン インク同士を混ぜ合わせた試料中の2-phenoxyethanolのピークに埋もれている diethylaniline の自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューション。Diethylanilineのピークトップで取られた生スペクトルは、高濃度で2-phenoxyethanolが存在しているため2-phenoxyethanolの特徴を示しています。Diethylanilineのデコンボリューションされたスペクトルはライブラリ スペクトルときれいに一致しています。

書類が作成された年代もしくは、ボールペンでサインされた年代を調べるには、一般的に使われたインクの成分が経過時間と共にどのように減っていくのかを測定します。この年代測定では、多くのボールペン インクの主要な溶剤である2-phenoxyethanolを使用しました。前回の実験では、走り書きされたインク中の2-phenoxyethanol濃度は (室温のSPMEでサンプリングされた試料) は急激に落ちこんでから安定しています (図5参照)。これは、図6に示されるように年代物のインクでも確認できました。

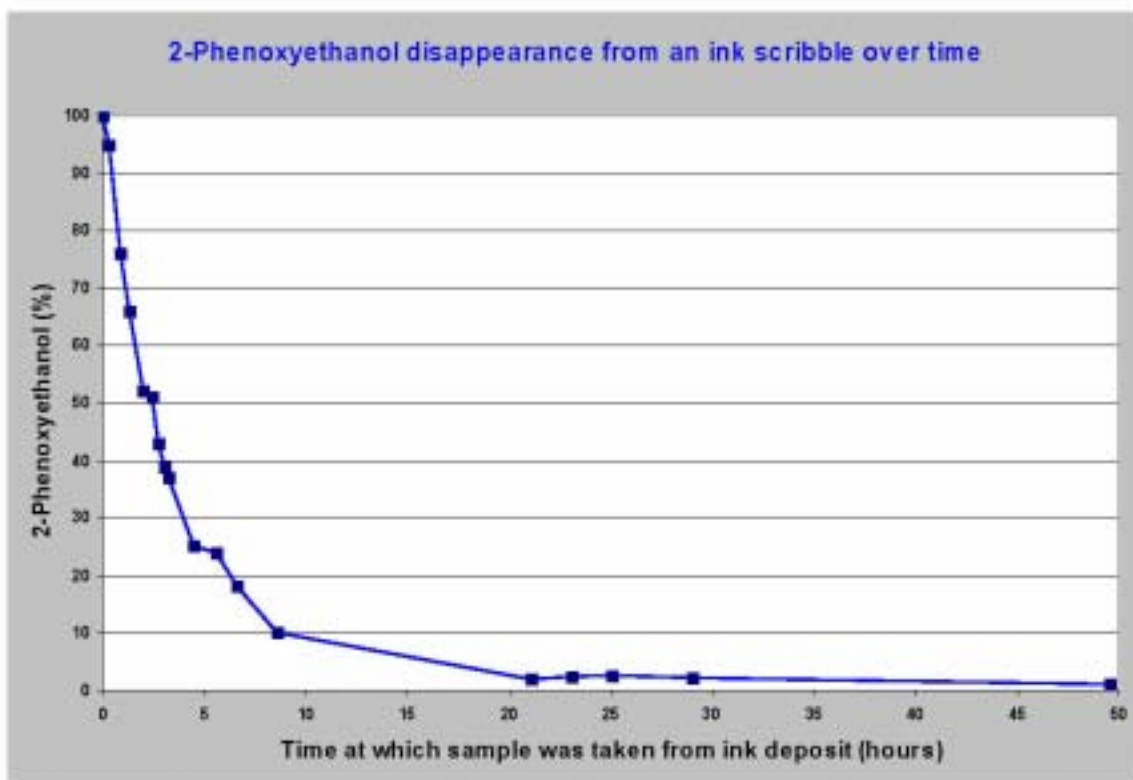


図 5 時間の経過と共に 2-phenoxyethanol がインクから消えていくことが SPME および高速 GC-TOFMS により確認されました。2-phenoxyethanol の濃度は 20 時間後に安定しました。

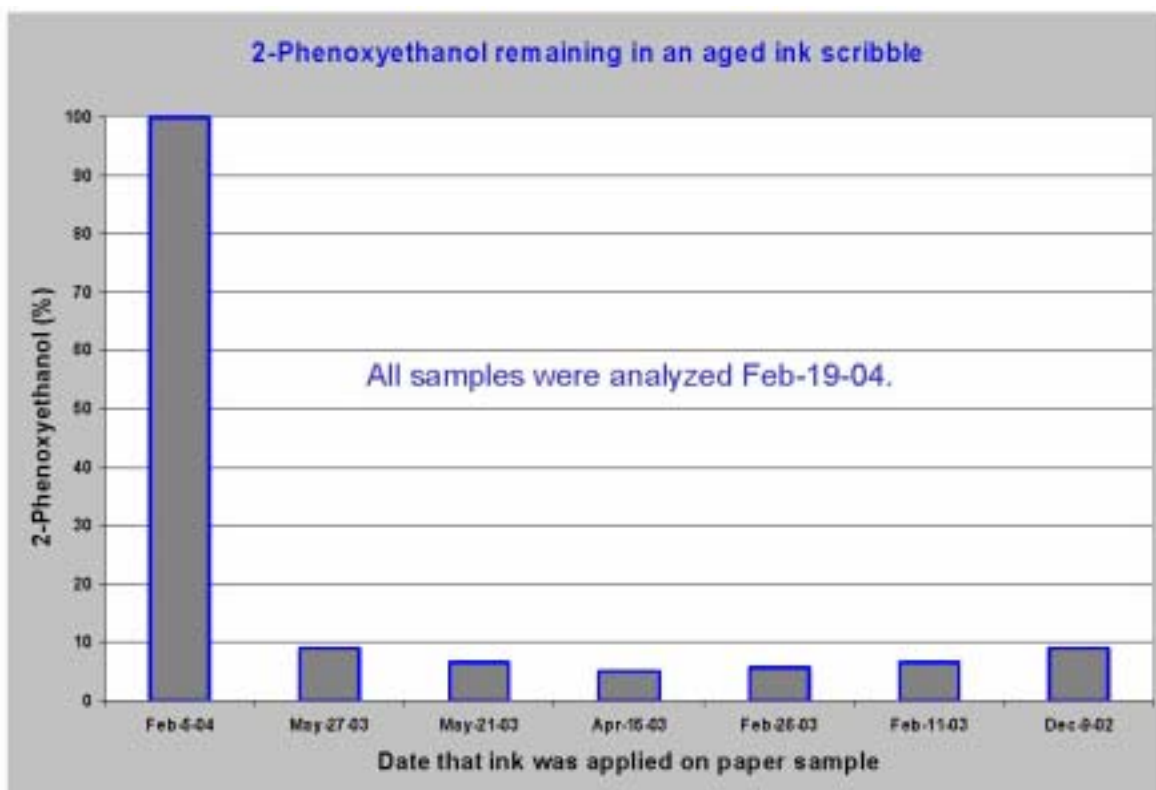


図 6 時間の経過と共に 2-phenoxyethanol がインクから消えていくことが SPME および高速 GC-TOFMS により確認されました。SPME バイアルは、サンプリングの前に 70 に加熱しました。2-phenoxyethanol の濃度変化は、2003 年と 2002 年では区別が付きません。

図6の結果より、SPME GC-OFMSを用いて、2-phenoxyethanolの濃度から、その書類が書かれた年代を特定するのは困難であることがわかりました(8ヶ月以内で変化が表れないため)。揮発性の少ない成分、つまりは、2-phenoxyethanolより長く紙面上にとどまる成分を使うことでボールペンの劣化を特定することを試みましたが、残念なことに、diphenylamineの結果は、2-phenoxyethanol(図7)と大差ありませんでした。ここには結果を記載していませんが、SPME GC-TOFMSで揮発性の高低の比を分析することは、ボールペンインクの年代測定に有効ではないことがわかりました。

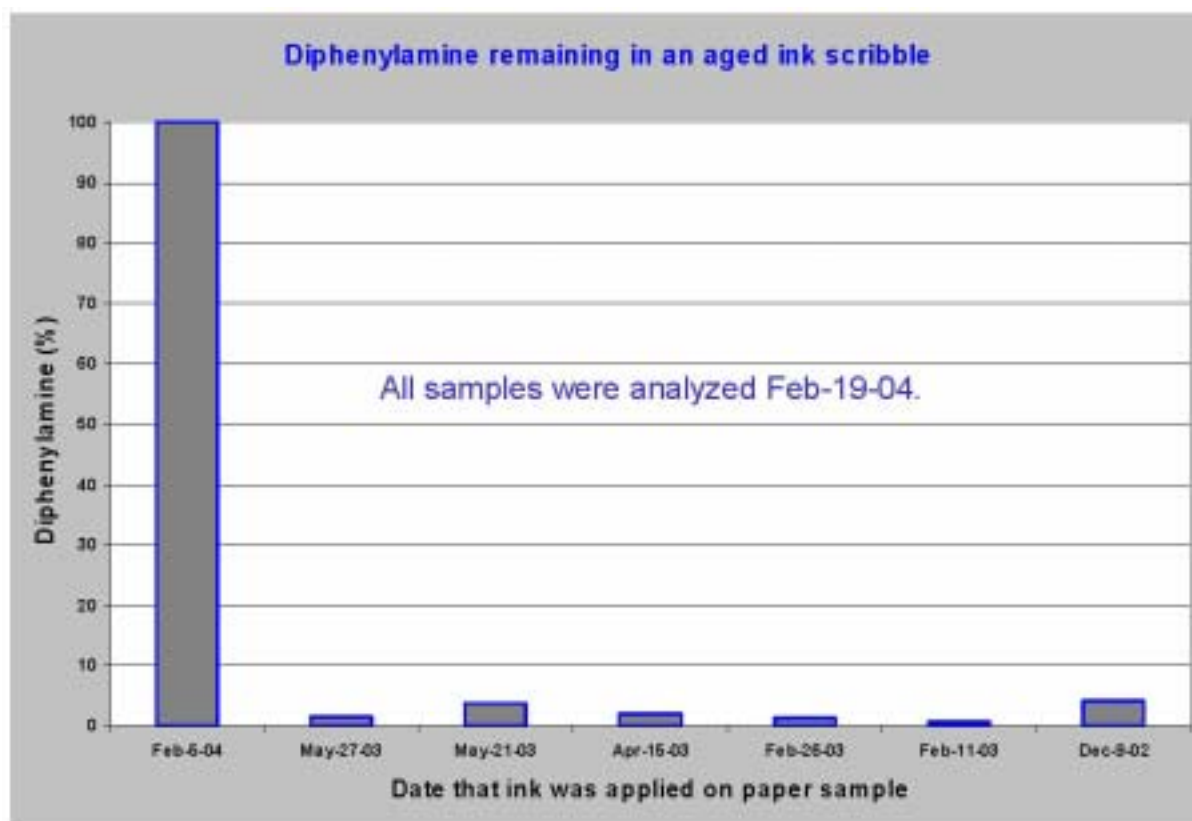


図7 時間の経過と共にdiphenylamine がインクから消えていくことがSPMEおよび高速GC-TOFMSにより確認されました。SPMEバイアルは、サンプリングの前に70℃に加熱しました。diphenylamineの濃度変化は、2003年と2002年では区別が付きません。

走り書きのインクをSPMEヘッドスペース法でサンプリングするのに70℃まで熱します。多くの揮発性物質は紙由来であり、クロマトグラムは非常に複雑になります。どの化合物がボールペンインク由来であるかを判断することは困難です。このような試料のデータ処理を簡潔にするために、ChromaTOFに搭載されている“Compare”機能を用いることにしました。この機能により、2つの試料のGCピーク同士、もしくは、マススペクトル同士を迅速および完全に自動で比較することができます。例として、2004年1月5日の試料で、何も書かれていない紙(ラインも引かれていない)を用いて、リファレンスを作成し、インクでラインを引いてある同じ紙を比較機能を用いて分析しました。

“Compare” は、各化合物（リファレンス試料用）の自動ピーク検出、スペクトル デコンボリューション、ピーク テーブルのライブラリ サーチおよびピーク面積/高さの計算から始まります。ここで使われた紙からは、僅か2分以内で、200化合物の位置が特定され、ライブラリ サーチにかけられました。比較機能を試料（走り書きのインク）に使用すると、各化合物が以下の4種類に分類されたピーク テーブルが作成されます。

- Match（ユーザーが定義した濃度範囲内の化合物）
- Out of Tolerance（ユーザーが定義した濃度範囲外の化合物）
- Contaminant（リファレンスにはない化合物）
- Not Found（リファレンスには存在するが、試料からは検出されなかった化合物）

ピーク テーブルの分類のいずれかもしくは全てにフィルターをかけることができます。今回の実験では、インク成分であるContaminantが最も重要です。表3には、夾雑物（インク化合物）は、NISTライブラリのスペクトルに基づく比較機能を使用し、解析しました。他に5化合物が検出されましたが、それらのスペクトルは、ライブラリには存在しませんでした。従って、表3には示しませんでした。比較データ処理にかかった時間は、自動ピーク検出、スペクトル デコンボリューション、ピーク面積/高さの計算、結果のマッチング、およびマッチしなかった化合物のライブラリ サーチを入れても1分以内でした。

表3 走り書きのインク中のインク化合物（Contaminant）

保持時間 (sec.)	化合物名
175.4	2-Butoxyethanol
192.0	Benzaldehyde
195.5	Phenol
201.6	2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol
205.5	2-Ethoxyethanol
219.4	Phenylethanol
258.4	2-Phenoxyethanol
264.3	Phenoxypropanol
342.1	Diphenylamine

*表3に“Compare”を用いて、Contaminantとして検出された化合物のうちNISTライブラリにスペクトルが存在したものを表示しました。

図8では、紙のみのクロマトグラムと走り書きインク試料のクロマトグラムを重ね合わせることで“Compare”のデータ処理結果を図式的に表示しています。青い星印の付いているdiphenylamineは、比較機能によって検出されたボールペン インク化合物です。主要な対象化合物のTICクロマトグラムを重ね合わせて視覚的に特定することも可能ですが、自動化されたやり方のほうが早く、そしてTICの下に埋もれている可能性のある重要な化合物の特定につながるようなことがしばしば見受けられます。

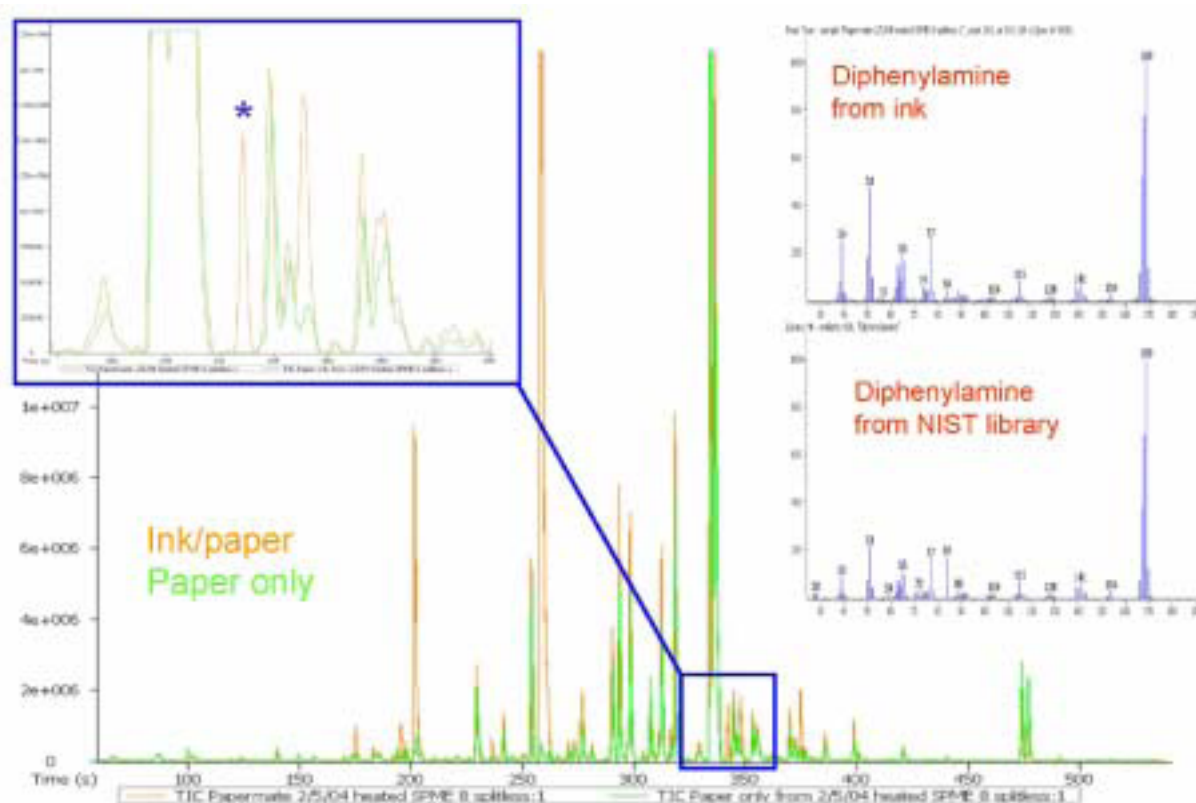


図 8 紙の TIC と走り書きインクの TIC を重ね合わせて表示しました。ChromaTOF の比較機能を用いて自動的に検出された diphenylamine (青い星印、差込図で拡大表示されたクロマトグラム) は、ボールペン インクに由来すると考えられます。

結論

SPME GC-TOFMS は、特に自動ピーク検出およびスペクトル デコンボリューションによって、インク試料中の揮発性有機物の特性解析に有効かつ迅速な手段と言えます。ChromaTOF ソフトウェアに搭載された比較機能は、複雑な試料から得られるデータ除去を簡略化し、リファレンスと比較した際に“Contaminant”として考えられる化合物を迅速に同定します。SPMEによる、8ヶ月以上経過したインク試料の年代測定のテクニックに関しては更なる研究が必要です。

参考文献

G.M. LaPorte, J.D. Wilson, A.A. Cantu, S.A. Mancke, and S.L. Fortunato, The Identification of 2-Phenoxyethanol in Ballpoint Inks Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Relevance to Ink Dating, J. Forensic Sci., Jan. 2004, Vol. 49, No.1

V.N.Aginsky, Current Methods for Dating Ink on Documents

<http://www.rileywelch.com/Aginsky.article.pdf>

LECOジャパン合同会社
〒105-0014 東京都港区芝2-13-4
住友不動産芝ビル4号館
TEL:03-6891-5800 FAX:03-6891-5801



LECO Corporation • 3000 Lakeview Ave. • St. Joseph, MI 49085-2396
Phone: 800-292-6141 • Fax: 269-982-8977 • info@leco.com • www.leco.com
ISO-9001:2000 • No. FM 24045