

報 文

高エネルギー放射光蛍光 X 線法による科学捜査のための
自動車ガラスセラミックプリントの微量成分分析西脇 芳典^{®1,2}, 高津 正久¹, 宮本 直樹¹, 渡邊 誠也¹,
下田 修¹, 村津 晴司¹, 中西 俊雄¹, 中井 泉²

本研究により, SPring-8 の 75.5 keV の X 線を励起光に用いる高エネルギー放射光蛍光 X 線分析が科学捜査のための自動車ガラスセラミックプリントの微細片の微量元素分析に対して極めて有効な手法であることが明らかになった. 用いた試料は様々なメーカー・車種・年代の 99 種類の自動車ガラスセラミックプリントである. これらの試料の重元素主成分は Pb か Bi のいずれかであり, 年式が新しくなるにつれて鉛フリー化のため Pb から Bi へ移行する傾向が確認できた. 75.5 keV の励起 X 線は, セラミックプリント片から比較的軽い元素である V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo だけでなく微量重元素である Sb, La, Ce, Hf, W を K 線で検出することを可能にした. 重元素主成分 (Pb 又は Bi) で規格化された微量元素の X 線強度は, 0.5 mm 以下の微細なセラミックプリント片を特徴付ける指紋として使用することができた. 各試料 3 片ずつを測定して得られた微量元素の規格化 X 線強度の平均相対標準偏差は, いずれも 9.3% 以下であった. 自動車ガラスセラミックプリントは, 異同識別のための多くの元素情報を含んでおり, 科学捜査の重要な証拠資料となることが分かった.

1 緒 言

近年, 犯罪が複雑・巧妙化し, 犯人が犯罪現場に目立った遺留品を残さずに逃走する事案が多発している. しかし, 犯人が気付かずに犯罪現場に残したり, 犯行時に犯人に付着したりする微細物が重要な証拠物になることがある. このような微細物の分析は, 犯人と犯罪を結び付け, その犯行を裁判で立証するために重要で, 安心と安全に役立つ分析化学に位置付けられる. 科学捜査で対象になる代表的な微細物には, ガラス, 繊維, 塗膜などがある. これら微細物の異同識別には, 主成分元素とともに微量元素による比較が不可欠である. これは, 今日, 工業製品の品質管理が行き届いているため, 主成分に違いが認められることが少なく, 品質管理の対象外である微量成分が識別のための有効な指標となるからである. また, 科学捜査における微細物の微量成分分析において注意すべき点は, たとえ試料量が微量であっても消費せずに, 再鑑定に備えて非破壊で分析することである. このことは, 公判維持の観点からも極めて重要である.

微細な自動車ガラス片は, ひき逃げ事件や車上荒し事件

などで犯罪現場に落ちていたり, 被疑者の衣服や靴底に付着していたりするため, 重要な証拠資料となる. 現在, ガラス片の識別は, 屈折率測定と元素分析によって行われている. これまでガラスの元素分析には, X 線マイクロアナライザー分析 (EPMA)¹⁾, 蛍光 X 線分析 (XRF)^{2)~4)}, 原子吸光分析 (AAS)⁵⁾, 中性子放射化分析 (NAA)⁶⁾, 誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES)²⁾⁷⁾⁸⁾, 誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)⁹⁾¹⁰⁾, 全反射蛍光 X 線分析 (TXRF)¹¹⁾, 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析 (HE-SRXRF)¹²⁾¹³⁾ が用いられてきた. しかし, ガラスは近年メーカーの精製技術が向上しており, 屈折率と元素分析による識別のみでは不十分なことがある.

自動車ガラス片には, しばしば黒色の付着物が認められることがある. これが自動車ガラスセラミックプリントである. 自動車ガラスセラミックプリントは, 自動車窓ガラスの外周部に見られる黒色膜のことで, ガラスと車体を接着するウレタンを紫外線から守り, 接合部の外観を良くする目的で付けられている. Fig. 1 にその実例を示した. 自動車のフロント, サイド, リアの窓ガラスの外周部に, セラミックプリントによる模様や膜が確認できる. セラミックプリントは, 主に黒色無機顔料と低融点ガラスであるガラスフリットから構成され, 加熱することで顔料が分散した状態でガラスフリットが熔融し, 自動車ガラス表面に焼き付けられる.

¹ 兵庫県警察本部刑事部科学捜査研究所: 650-8510 兵庫県神戸市中央区下山手通 5-4-1

² 東京理科大学理学部応用化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

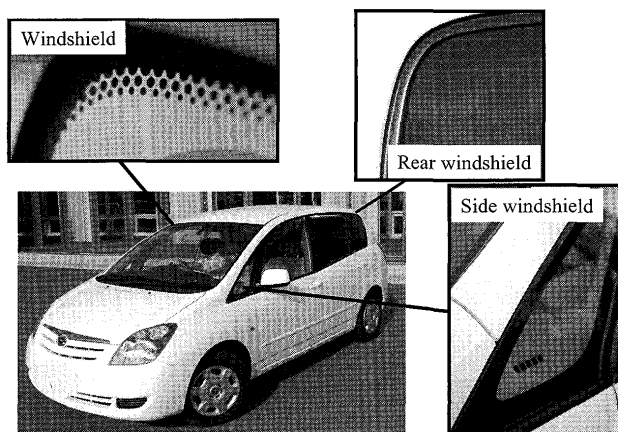


Fig. 1 The photographs showing the examples of ceramic prints on automobile glasses

セラミックプリントの成分は、時代の変化やニーズに伴って各メーカーにより変えられていることが知られている¹⁴⁾。特に、近年の環境問題に対する関心の高まりにより、セラミックプリントの成分に大きな変化が起こっている。これまでセラミックプリントには、その主成分の1つとして鉛が使用されてきた。しかし、自動車部品中の鉛を含む有害物質が環境に負荷を与えないように、特定の環境負荷物質の使用が制限される傾向にある。欧州では、使用済み自動車に関する特定有害物質の使用制限指令であるELV指令 (end-of-life vehicle) により、2003年7月以降の販売車にはCd, Pb, Hg, 6価Crの4元素の使用を規制している¹⁵⁾。このことから、セラミックプリントでは、鉛の代替としてビスマスが使用されるようになってきている。このような成分の変化は、自動車ガラスセラミックプリントを識別する上で有益な情報を与える可能性が期待できる。

しかし、ガラスの異同識別に関する研究は数多く行われてきたが、自動車ガラスセラミックプリントの異同識別に関する研究はほとんど行われていない。セラミックプリントによる高精度の識別が可能になれば、自動車ガラス片のガラスによる識別が困難な場合であっても、セラミックプリントによって事件に関与した車の特定を行うことができ、事件解決に大きく貢献することができる。

これまで、科学捜査では元素分析法として、EPMA, XRF, ICP-MSが広く用いられてきた。EPMAは、微小領域を観察しながら元素分析が可能であるが、元素の検出感度が低く微量成分分析には適さない¹⁶⁾。XRFは、非破壊で簡便な多元素同時分析が可能であるが、微小なセラミックプリント片の微量成分の高感度分析は難しい。また、市販の多くのXRF装置のX線源の励起電圧は50 kV以下であるため、通常用いられる低エネルギー領域のスペクトルでは、検出される軽元素のK線と重元素のL・M線が混在してスペクトルが複雑になり元素の判別が困難なため、

重元素の分析に不向きである。また、XRFでは、複雑な形状、大きさ、厚さをもつ試料を分析すると、しばしばマトリックス効果のためピーク強度や元素強度比に深刻な影響を及ぼすことが知られている⁴⁾。一方、ICP-MSは、軽元素から重元素までの多元素同時高感度分析が可能であるが、試料を溶液化する必要があり、酸分解に数mg程度の試料量を要するため、微細なセラミックプリント片中の微量成分を非破壊で分析することは困難である。

そこで、著者らは、HE-SRXRFに着目した。放射光蛍光X線分析は、放射光を試料に照射し、そこから発生する蛍光X線を検出する分析手法であり、非破壊で高感度な元素分析が可能である¹⁷⁾。更に、励起光に高エネルギーX線を用いることで重元素であってもK線で検出することができるので、微小な試料に含まれる重元素を含む多くの元素を明瞭に検出することができる。HE-SRXRFは、SPRing-8 BL08Wの116 keVのX線を用いて、中井らによって和歌山カレー毒物混入事件での亜硝酸の鑑定で初めて用いられた手法である。その後の研究で、微量な重元素の非破壊高感度分析法として確立された¹⁸⁾。微小な試料に含まれる微量重元素の非破壊分析は科学捜査に特に有効であることから、著者らは本法を微細ガラス片の異同識別に応用した¹²⁾。収集した26点の微細ガラス片から非破壊でCa K α 線 (3.69 keV) からBi K α 線 (76.34 keV) までを検出し、使用した試料すべてから検出されたBaで規格化して比較することで、非破壊異同識別を可能にした。一方、SPRing-8 BL37XUは75.5 keVの励起X線を利用したHE-SRXRFが行えるビームラインである。75.5 keVのX線はガラス中のほとんどの微量重元素成分をK線で励起するのに十分なエネルギーを有し、116 keVのX線と比較して励起効率の点からCa, Mn, Fe等の軽元素も同時に検出するのに適していることから、著者らはこの75.5 keVのX線を用いるHE-SRXRFによる微細ガラス片の非破壊異同識別を行い、その有効性を示した¹³⁾。また、Ca, Fe, Sr, Zr, Sn, Ba, Ce, Sm, Hfについて検出限界の評価を行い、幅広いエネルギー範囲で高感度な分析が行えることを明らかにした。

本研究では、SPRing-8 BL37XUの75.5 keVのX線を励起源とするHE-SRXRFを用いて、自動車ガラスから採取したセラミックプリント片の法科学分析について検討を行った。そして、現在、我が国に流通している約100種の試料を用いて実際に分析を行い、本法が自動車ガラスセラミックプリント片の異同識別手法として有効であることを実証することを目的とした。

2 実 験

2.1 試料と前処理

本研究のために、年式・メーカー・車種等の情報が明ら

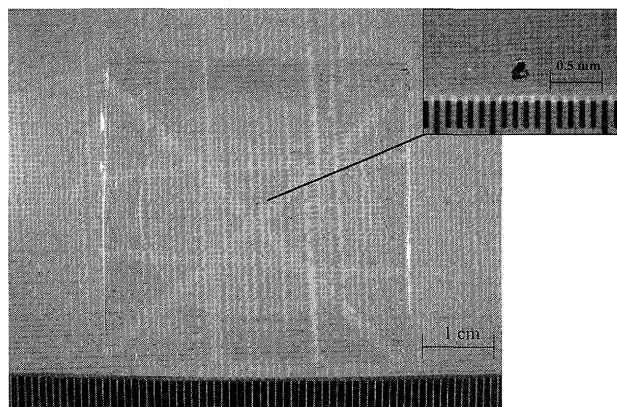


Fig. 2 The sample holder used for high-energy SRXRF analysis and one typical fragment of a ceramic print sample used in the present study

かな自動車からセラミックプリントの付いた 99 種類の自動車窓ガラスを収集した。車の内訳は、国産 8 社 (A, B, C, D, E, F, G, H 社) の 95 種類, 外国産 4 社 (I, J, K, L 社) の 4 種類である。測定のため, 光学顕微鏡下でセラミックプリント表面にダイヤモンドカッターで傷を付けることで得られた $200 \times 200 \sim 400 \times 400 \mu\text{m}^2$ 程度の大きさのセラミックプリント片を 1 資料につき 3 片ずつ採取した。採取されたセラミックプリント片の厚みは, いずれも $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であった。試料ホルダーには 4 cm 角の亚克力板に直径 3 cm の穴をあけたものを, 試料の封入には $6 \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムを用いた。

セラミックプリント片は, ポリプロピレンフィルム 2 枚を Fig. 2 に示すようにポリシーラーで十字にシールしてできたポケット部に封入した後, 試料ホルダーにはり付けた。このホルダーを使用することによって, 分析時における微細試料の紛失や汚染の心配がなく, 分析後もそのまま返却, 保管が可能で, 再鑑定に備えることができるという利点がある。

2.2 測定システム及び測定条件

測定は SPring-8 の BL37XU において行った。光源からの白色 X 線をモノクロメーターにより 75.5 keV に単色化した後, 四象限スリットでビーム径を左右 $500 \mu\text{m}$, 上下 $500 \mu\text{m}$ に整形した。試料ホルダーを XY ステージ上にセットし, X 線を試料に照射し, 分析点は CCD カメラによってモニターした。試料から発生した蛍光 X 線は入射光に対して 90° に配置された Ge 半導体検出器 (CANBERRA: HUL0055p) を用いて測定した。測定はすべて大気中で行い, 測定時間は 1 試料当たり 500 秒とした。試料は高エネルギー X 線にさらされたが, 測定を通して試料にダメージは認められず, 非破壊分析が可能であった。このことは, 科学捜査における微細証拠物の分析にとって大きな利

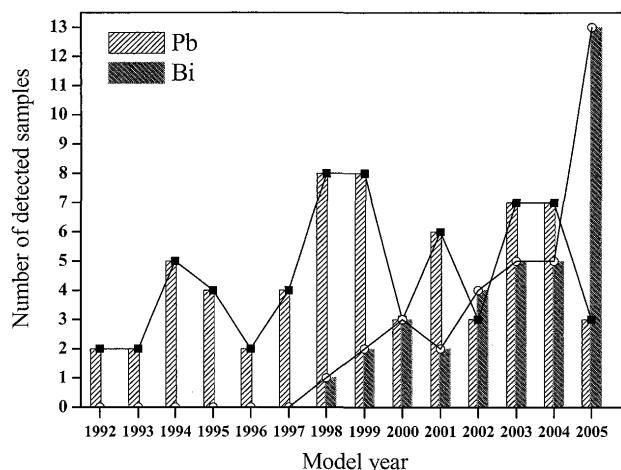


Fig. 3 The number of samples for Pb Type and Bi Type showing the change of the use of Pb and Bi in ceramic prints with the model year of automobiles

点である。

3 結果及び考察

3.1 年式による主成分の変化

99 種類のセラミックプリント片各 3 片ずつについて分析を行った。その結果, 99 種類の試料のうち, 重元素主成分として Pb が検出されたものは 62 種類, Bi が 37 種類であり, 重元素主成分によってセラミックプリントは 2 つに分類された。鉛フリー化に伴う Pb から Bi への移行の傾向を調べるために, 塗布されていた自動車の年式による Pb と Bi の検出頻度の変化を Fig. 3 に示す。1998 年式の試料から Bi が初めて検出され, その後徐々に増加する傾向が見られた。また, Pb は Bi が出現した後も使用され続け, 2005 年式のものでも使用されていることが分かった。日本で Bi を主成分とするセラミックプリントが初めて生産されたのは 1997 年からで, その後, 各車種のモデルチェンジの際に Pb から Bi に変更されていることが報告されている¹⁴⁾。今回の結果はこの報告とほぼ一致し, 実車の資料によってこの傾向を確認することができた。

3.2 鉛が主成分であるセラミックプリント片の異同識別

測定される X 線強度の変動や試料の均質性に依存する分析精度を検証することは, 異同識別を行う上で重要である。X 線強度の評価のために, 鉛が主成分であるセラミックプリント片から検出された微量元素の K_α 線のピーク積分強度を Pb L_α 線のピーク積分強度で除して 100 倍した値を規格化 X 線強度として用いた。Table 1 の左側の表は, Pb が主成分である 62 種類のセラミックプリント片から検出された微量元素とその検出頻度, 微量元素の規格化 X 線強度を 3 片の試料について求めて得られた平均相対

Table 1 Characteristic elements detected in the 99 ceramic prints and their frequency for each type. Mean relative standard deviations (RSD) of the normalized XRF intensity measured for three fragments of each sample are given for each element. A total number of samples were 62 for the Pb Type and 37 for the Bi Type

Pb Type			Bi Type		
Element	No. of samples	RSD, %	Element	No. of samples	RSD, %
V	62	5.8	V	8	8.4
Cr	62	5.3	Cr	37	6.8
Mn	41	5.7	Mn	20	4.7
Fe	27	5.8	Cu	37	4.6
Co	21	4.8	Zn	17	3.5
Ni	24	4.5	Zr	13	3.6
Cu	44	4.6	Mo	20	5.8
Zn	27	3.6	Sn	35	36.9
Zr	32	3.7	Sb	1	6.4
Mo	3	9.0	La	1	4.1
Sn	58	36.4	Ce	11	3.6
Sb	15	5.2	Hf	18	6.8
Hf	37	7.0	W	5	3.4
W	7	9.3			

標準偏差 (RSD) を示す。Sn 以外の規格化 X 線強度の平均相対標準偏差は 9.3% 以下であったが、Sn は 36.4% であった。したがって、精度良く分析可能な 13 元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Sb, Hf, W) は、Pb が主成分であるセラミックプリントの識別に有用であることが分かった。様々な形状をした試料であっても精度の良い結果を得ることができたのは、本法で使用した励起 X 線のエネルギーが 75.5 keV と高エネルギーであるので、高い試料透過力を持ち、吸収等のマトリックス効果を受けにくかったためであると考えられる。科学捜査分析の観点から、微細片を破壊せずに精度良く分析できることは、本法の非常に優れた点である。

Sn は、フロート法によって作製された板ガラスの表面の Sn に由来しているものと考えられる。板ガラスは溶融したガラスを溶融スズ槽の上に流し込んでガラスを板状にするフロート法で製造されているため、板ガラス表面に高濃度の Sn が付着している。したがって、Sn はセラミックプリントにもともと入っていた元素でなくガラスからの付着によることから、偏在の影響が大きく偏差が大きくなったと考えられ、Sn は異同識別の指標に用いることは不適当な元素であることが分かった。

検出頻度の低い Mo, Sb, W は、Pb が主成分であるセラミックプリントを特徴付ける重要な指標元素であった。Sb K_{α} 線 (26.27 keV) は通常の蛍光 X 線分析装置では分析感度が低く、特に W K_{α} 線 (58.87 keV) は、通常の励起電圧 50 kV の X 線発生装置では検出が不可能な線である。このような重元素を高感度に検出でき、識別指標元素として用いることができることが、HE-SRXRF の大きな利点である。

試料を定量的に特性化するには、各微量元素の規格化 X

線強度が精度良く分析された上で、試料間に有意な差が認められる必要がある。その差が大きいほど、正確な識別が可能になる。Pb が主成分であるセラミックプリントが、微量元素の規格化 X 線強度を用いて識別が行える試料であるかを確かめるために、62 種類の試料から検出された 13 元素の規格化 X 線強度の平均値を元素ごとにプロットしたものを Fig. 4 (a) に示す。Cu と Zr の規格化 X 線強度は、試料ごとに広く分散しており、異同識別に特に有効である。一方、V は Table 1 に示すとおり、62 種類の試料すべてから検出されているが、分布の幅が非常に狭いため、識別には不向きな元素である。

選定した 13 の指標元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Sb, Hf, W) を用いて、Pb が主成分である 62 種類のセラミックプリント片の異同識別を行った。異同識別は、① 主成分元素の確認、② 検出された微量元素の比較、③ 微量元素の規格化 X 線強度の比較、の順で行った。なお、検出されたすべての元素の規格化 X 線強度が、標準偏差の範囲 {平均値 $\pm$ 標準偏差 (SD)} で一致した場合には、その試料は識別ができないと判断した。

Pb が主成分であるセラミックプリントの異同識別の結果、同じメーカー、同じ車種では、同一のものを使用しており識別ができないものがあったが、同年式であってもメーカーが異なれば識別が可能であった。

HE-SRXRF による Pb が主成分であるセラミックプリント片の異同識別の例を示すために、3 種類の同年式 (1995 年式) のメーカーが異なる車のセラミックプリント片の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 5 に示す。セラミックプリント I, II, III は、蛍光 X 線スペクトルを比較すると容易に識別できることが分かる。すなわち、セラミックプリント I

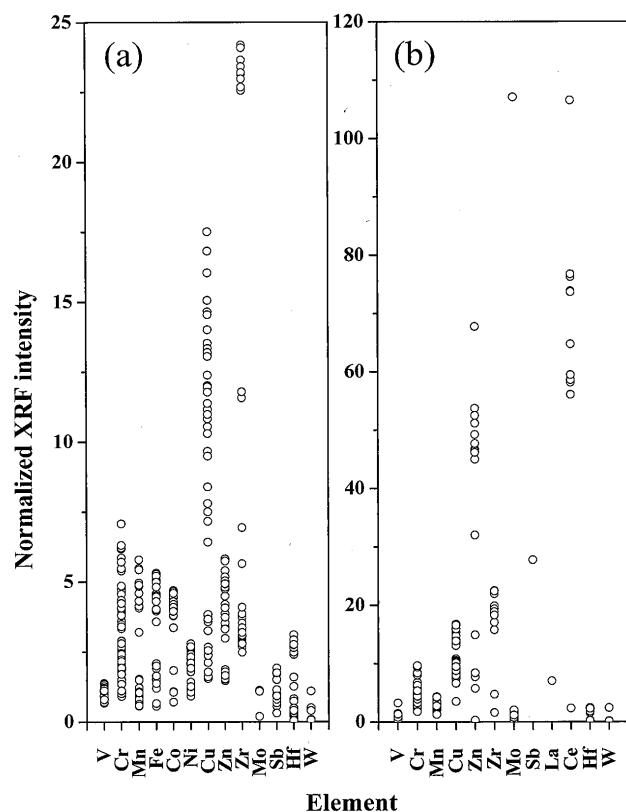


Fig. 4 The normalized XRF intensity showing the concentration range of each characteristic element found in the analyzed 99 ceramic prints of (a) Pb Type and (b) Bi Type

からは, 13 の指標元素のうち 11 元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sb, Hf) が, セラミックプリント II からは 4 元素 (V, Cr, Cu, Sb) が, セラミックプリント III からは 6 元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) が検出された。より定量的な比較を行うために, セラミックプリント I, II, III の各 3 片の分析から得られた微量元素の規格化 X 線強度の平均値と SD を Table 2 に示す。V は, セラミックプリント I, II, III は標準偏差の範囲 (平均値 $\pm$ SD) で一致するため識別に用いることができず, Cr では, 同様にセラミックプリント I, III の識別ができなかった。しかし, その他の微量元素を用いてセラミックプリント I, II, III は明瞭に識別が可能であった。

3.3 ビスマスが主成分であるセラミックプリント片の異同識別

ビスマスが主成分であるセラミックプリント片から検出された微量元素の評価を行うために, 微量元素の K_{α} 線のピーク積分強度を Bi L_{α} 線のピーク積分強度で除して 100 倍した値を規格化 X 線強度として用いた。Table 1 の右側の表は, Bi が主成分である 37 種類のセラミックプリント片から検出された微量元素とその検出頻度, 微量元素の

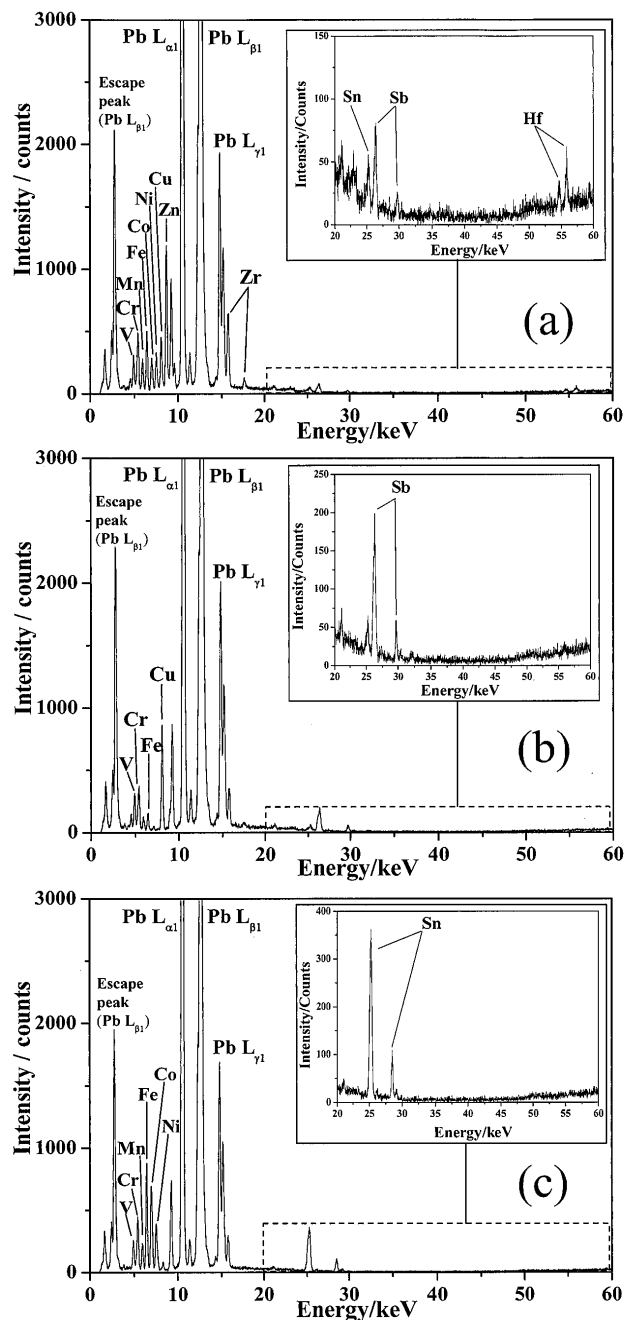


Fig. 5 Typical XRF spectra of ceramic print fragments of the Pb Type collected from 1995 model automobiles: (a) ceramic print I; (b) ceramic print II; (c) ceramic print III

規格化 X 線強度を 3 片の試料について求めて得られた RSD を示す。Sn 以外の規格化強度の平均相対標準偏差は 8.4% 以下であったが, Sn は 36.9% と高い値を示した。したがって, 精度良く分析可能な 12 元素 (V, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr, Mo, Sb, La, Ce, Hf, W) が, Bi を主成分とするセラミックプリントの識別に有用であることが分かった。Sn は, Pb が主成分であるセラミックプリント片と同様に板ガラス表面の Sn に由来していると考えられるので, 識別の指標として適していない。

Table 2 Normalized XRF intensity of characteristic elements measured for three typical ceramic print samples (Pb Type) collected from 1995 model automobiles. Their typical XRF spectra are shown in Fig. 5

Element	Element/Pb Normalized XRF intensity ^{a)}		
	Sample I	Sample II	Sample III
V	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Cr	2.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Mn	0.8 ± 0.1	—	1.1 ± 0.1
Fe	2.1 ± 0.1	—	4.8 ± 0.3
Co	1.1 ± 0.1	—	4.1 ± 0.1
Ni	1.2 ± 0.1	—	2.3 ± 0.1
Cu	1.6 ± 0.1	3.8 ± 0.3	—
Zn	5.4 ± 0.1	—	—
Zr	2.8 ± 0.1	—	—
Sb	0.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1	—
Hf	0.3 ± 0.1	—	—

a) Mean value ± SD ($n = 3$)

Table 1 から分かるように, V, Sb, La, W は検出頻度が低いことから, Bi が主成分であるセラミックプリントを特徴付ける重要な指標元素となる。

Bi が主成分であるセラミックプリントが規格化 X 線強度を用いた異同識別を行える試料であるかを確かめるために, 37 種類の試料から検出された 12 元素の規格化 X 線強度の平均値を元素ごとにプロットしたものを Fig. 4 (b) に示す。Zn, Ce の規格化 X 線強度は, 試料ごとに広範囲に分布しており, 規格化 X 線強度を用いて識別を行うときに特に有効である。また, Mo は, Table 1 に示すとおり, 37 種類の中 20 試料から検出されているが, 1 試料のみ高い強度を示し, 残りの 19 試料は低い強度の非常に狭い範囲に集中した。V, Mn, Hf, W は分布の幅が狭いため, 規格化 X 線強度を用いての識別にはあまり適した元素ではない。

選定した 12 の指標元素 (V, Cr, Mn, Cu, Zn, Zr, Mo, Sb, La, Ce, Hf, W) を用いて, Bi が主成分である 37 種類のセラミックプリント片の異同識別を行った。異同識別の手順は, Pb が主成分であるセラミックプリント片のときと同様に行った。異同識別の結果, 同じメーカー, 同じ車種では同一のものを使用しており, 識別ができないものがあったが, 同年式であってもメーカーが異なれば識別が可能であった。

HE-SRXRF による Bi が主成分であるセラミックプリント片の異同識別の例を示すために, 3 種類の同年式 (2003 年式) のメーカーが異なる車のセラミックプリント片の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 6 に示す。セラミックプリント IV, V, VI は, 3 つの蛍光 X 線スペクトルを比較することによって容易に識別が可能であった。つまり, セラミックプリント IV からは, 12 指標元素のうち, 6 元素 (V, Cr,

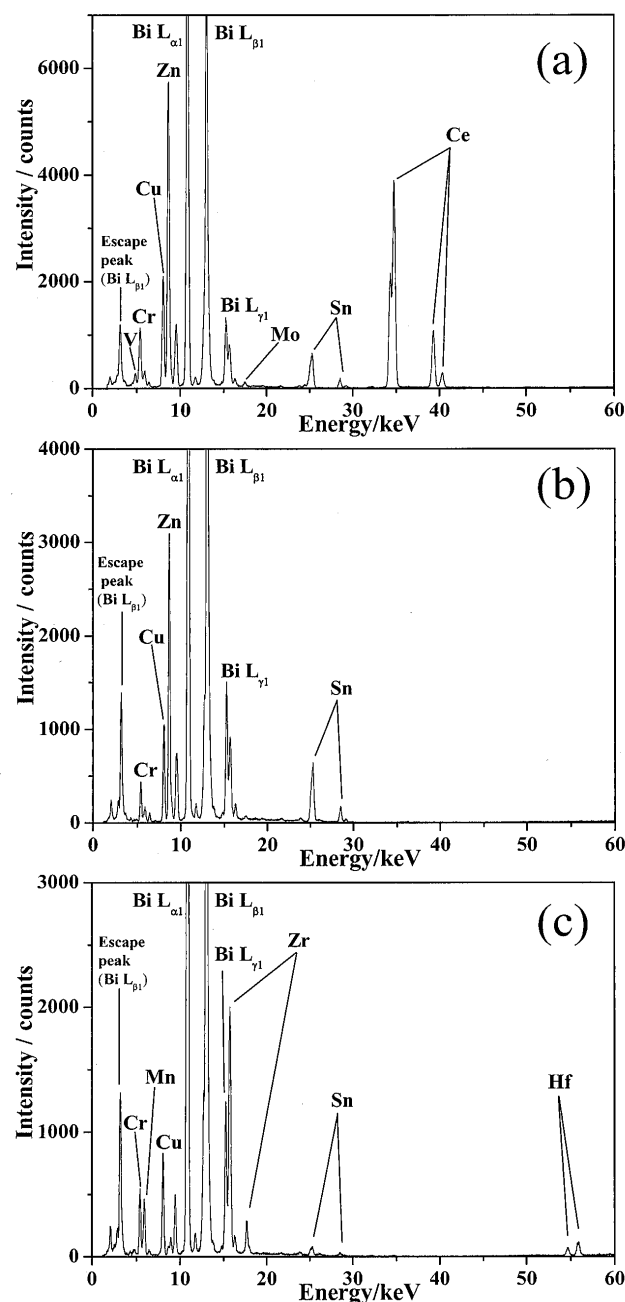


Fig. 6 Typical XRF spectra of ceramic print fragments of the Bi Type collected from 2003 model automobiles: (a) ceramic print IV; (b) ceramic print V; (c) ceramic print VI

Cu, Zn, Mo, Ce) が, セラミックプリント V からは 3 元素 (Cr, Cu, Zn) が, セラミックプリント VI からは 5 元素 (Cr, Mn, Cu, Zr, Hf) が検出された。より定量的な比較を行うために, セラミックプリント IV, V, VI の各 3 片の分析から得られた微量元素の規格化 X 線強度の平均値と SD を Table 3 に示す。Cu は, セラミックプリント V, VI は SD の範囲 (平均値 ± SD) で一致するため識別に用いることができなかったが, その他の微量元素の規格化 X 線強度を用いて, セラミックプリント IV, V,

Table 3 Normalized XRF intensity of characteristic elements measured for three typical ceramic print samples (Bi Type) collected from 2003 model automobiles. Their typical XRF spectra are shown in Fig. 6

Element	Element/Bi Normalized XRF intensity ^{a)}		
	Sample IV	Sample V	Sample VI
V	1.1 ± 0.1	—	—
Cr	8.2 ± 0.4	2.8 ± 0.3	3.8 ± 0.3
Mn	—	—	3.3 ± 0.2
Cu	13.8 ± 0.5	7.5 ± 0.5	7.9 ± 0.7
Zn	51.2 ± 0.6	5.7 ± 0.1	—
Zr	—	—	18.3 ± 0.6
Mo	0.9 ± 0.1	—	—
Ce	76.3 ± 2.5	—	—
Hf	—	—	1.8 ± 0.1

a) Mean value ± SD (n = 3)

VI は明瞭に識別された。

以上の結果から, セラミックプリントはガラスと同様に自動車の関与する科学捜査のための重要な証拠資料であり, 微細なセラミックプリント片でも, HE-SRXRF によって微量元素を高感度に分析でき, 異同識別の有効な手法となることが明らかになった。

4 結 語

75.5 keV の励起 X 線を用いた HE-SRXRF は, 0.5 mm 以下の微細な自動車ガラスセラミックプリント片から, V から W までの重元素を含む多くの元素を K 線で高感度に非破壊で分析することが可能であった。収集したセラミックプリントの重元素主成分は Pb か Bi のいずれかで, 主成分によって 2 つに分類できた。用いられている自動車の年式が新しくなるにつれて Bi が主成分であるものが増加する傾向を実車資料から確認することができた。主成分元素の X 線強度によって微量元素の X 線強度を除いた規格化 X 線強度を用いることで, 重量をはかることなく, 精度良く, 簡便に微細セラミックプリント片を特性化することが可能であった。本研究により, セラミックプリント

は異同識別に有用な多くの物質史情報を含んでおり, ガラスと同様, 自動車に関する科学捜査の重要な証拠資料であることが明らかになった。犯罪現場から採取された自動車ガラス片にセラミックプリントの付着が認められた場合, ガラスとセラミックプリントの両方を分析することで, 更に正確な異同識別が可能になるであろう。

本研究は, SPring-8 の一般研究課題 2005B0587 で行われた。記して謝意を表します。本研究を行うに当たり, 放射光実験についてご指導くださいました高輝度光科学研究センターの寺田靖子博士に感謝します。

文 献

- 1) K. W. Terry, A. van Riessen, B. F. Lynch, D. Vowles: *Forensic Sci. Int.*, **25**, 19 (1984).
- 2) R. D. Koons, C. A. Peters, P. S. Robbert: *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 451 (1991).
- 3) S. G. Ryland: *J. Forensic Sci.*, **31**, 1314 (1986).
- 4) G. R. Howden, R. J. Dudley, K. W. Smalldon: *J. Forensic Sci. Soc.*, **18**, 99 (1978).
- 5) J. A. Buscaglia: *Anal. Chim. Acta*, **288**, 17 (1994).
- 6) S. J. Pitts, B. Kratochvil: *J. Forensic Sci.*, **36**, 122 (1991).
- 7) D. A. Hickman: *Forensic Sci. Int.*, **23**, 213 (1983).
- 8) R. D. Koons, C. Fiedler, R. C. Rawalt: *J. Forensic Sci.*, **33**, 49 (1988).
- 9) A. Zurhaar, L. Mullings: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 611 (1990).
- 10) T. Parouchais, I. M. Waner, L. T. Palmer, H. Kobus: *J. Forensic Sci.*, **41**, 351 (1996).
- 11) Y. Nishiwaki, M. Shimoyama, T. Nakanishi, T. Ninomiya, I. Nakai: *Anal. Sci.*, **22**, 1297 (2006).
- 12) Y. Nishiwaki, T. Nakanishi, Y. Terada, T. Ninomiya, I. Nakai: *X-ray Spectrom.*, **35**, 195 (2006).
- 13) 中西俊雄, 西脇芳典, 宮本直樹, 下田 修, 渡邊誠也, 村津晴司, 高津正久, 寺田靖子: 法科学技術, **11**, 177 (2006).
- 14) 石津恒雄: 自動車技術, **11**, 54 (2003).
- 15) 西埜 誠: ぶんせき (*Bunseki*), **2007**, 286.
- 16) D. C. Duckworth, C. K. Bayne, S. J. Morton, J. R. Almirall: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 821 (2000).
- 17) S. Muratsu, T. Ninomiya, Y. Kagoshima, J. Matsui: *J. Forensic Sci.*, **47**, 944 (2002).
- 18) I. Nakai, Y. Terada, M. Ito, Y. Sakurai: *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 360 (2001).

Analysis of Trace Elements in Ceramic Prints on Automobile Glasses for
Forensic Examination Using High-Energy Synchrotron
Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry

Yoshinori NISHIWAKI^{1,2}, Masahisa TAKATSU¹, Naoki MIYAMOTO¹, Seiya WATANABE¹,
Osamu SHIMODA¹, Seiji MURATSU¹, Toshio NAKANISHI¹ and Izumi NAKAI²

¹ Forensic Science Laboratory of Hyogo Prefectural Police H.Q., 5-4-1, Shimoyamate-dori, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-8510

² Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Sinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 23 July 2007, Accepted 10 October 2007)

This study revealed that high-energy SRXRF (synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry) utilizing 75.5 keV X-rays of SPring-8 is a powerful technique for trace elemental analysis of ceramic prints on automotive glasses for forensic examination. Fragments of 99 ceramic prints were collected from automobiles of various manufacturers, types and model years. Their major heavy element-components were found to be either Pb or Bi. Because of recent environment protection movement for lead-free material, there was a tendency of the shift of material from the Pb Type to the Bi Type with years of the production. A utilization of 75.5 keV X-rays as excitation source allowed us to detect trace heavy-elements, such as Sb, La, Ce, Hf and W, as well as relatively light-elements, such as V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr and Mo, in samples using K series of XRF emission lines. XRF intensities of these elements normalized by those of the major heavy-elements (Pb or Bi) became characteristic finger prints, showing the identity of each sample with a size of less than $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. The mean relative standard deviations of the normalized XRF intensities measured for the three fragments of each sample were less than 9.3%. These results show that the ceramic prints on automobile glasses contain rich elemental information for discrimination, and therefore the materials can be important evidence for practical forensic examinations.

Keywords : SRXRF; ceramic print on automotive glass; lead free; trace heavy-element analysis; forensic examination.