

(様式第5号)

塩の異同識別のための放射光 XRF 及び XRD 分析

Discrimination of salt using synchrotron radiation X-ray
fluorescence spectrometry and X-ray diffraction

森田 敦*1, 西脇芳典*2

Atsushi Morita*1, Yoshinori Nishiwaki*2

*1 佐賀県警察本部科学捜査研究所

Forensic Science Laboratory, Saga Prefectural Police H. Q.

*2 高知大学教育学部

Department of Education, Kochi University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

犯罪で使用された塩等の遺留物と被疑者との結びつきを明らかにするために、放射光蛍光 X 線分析により市販の塩中の含有微量元素を分析した。微量元素としては、K, Ca, Br, Sr が検出され、その種類及び含有量を指標とした識別が可能であった。また、Br の K 殻吸収端エネルギー近傍において測定した X 線吸収端構造スペクトルに試料間で差異が認められた。一方、放射光 X 線回折により塩中の微量結晶成分を分析したが、いずれの試料からも塩化ナトリウム以外の微量の結晶成分が検出されず、微量結晶成分を指標とした識別を行うことはできなかった。

(English)

In order to clarify the relationship between evidence such as salt used for a crime and a suspect, the trace elemental components of commercial salt were analyzed by synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry. Several trace elements such as K, Ca, Br and Sr were detected and salt could be discriminated using type and content of these elements. And, as a result of X-ray absorption near-edge structure spectrum of salt at Br K-edge, differences were observed. On the other hands, analysis of trace crystalline component in salt was carried out using synchrotron radiation X-ray diffraction, but no trace crystalline components except sodium chloride were detected and salt could not be discriminated.

2. 背景と研究目的：

いわゆる“塩”は、塩化ナトリウムを主成分とするが、自動車の給油口から入れられたり、金属を錆びさせたりするなどの器物損壊事件等で鑑定資料となることがあるが、異同識別(試料1と試料2が同じものであるか否かを判断すること)手法についての報告がほとんどなされていないのが実情である。

塩は、様々な原料(海水、岩塩、湖塩等)から作られており、同じ原料であっても様々な産地、精製方法が存在する。スーパーマーケット等で販売されている塩の多くは、海水をイオン交換膜により濃縮し、立釜(密閉した釜)で煮詰めて塩の結晶を取り出し、乾燥させたものであり、また、それらは塩化ナトリウムの純度が高いことが多く(純度 90~99.9%程度)、異同識別に有効と考えられる塩化ナトリウム以外の成分(海水由来等の成分)の含有量は少ない。

一方、放射光蛍光 X 線分析(SR-XRF)により測定した含有微量元素を指標とした工業製品の異同識別は、板ガラス等で成果を上げている。SR-XRF を塩の異同識別に応用することで、海水由来等と推定される塩中の微量元素が検出され、この微量元素を指標とした異同識別が可能になると思われる。また、X 線吸収端構造分析法(XANES)を行い、検出された微量元素の存在形態による比較を行うことで、さらなる異同識別が可能になると期待される。

さらに、放射光 X 線回折(SR-XRD)も行い、塩化ナトリウムの表面に存在する苦汁に含有される微量結晶成分(塩化マグネシウム等の成分)を検出し、それらの比較を行うことで、識別精度がさらに向上すると期待される。

3. 実験内容

試料

表1に示した試料1~5を実験に使用し、いずれも佐賀県内のスーパーマーケットで購入した。

表1 実験に使用した試料

試料番号	製造元	色	製法
1	A	白	イオン交換膜及び立釜を使用したもの
2	B	白	イオン交換膜及び立釜を使用したもの
3	C	白	イオン交換膜及び立釜を使用したもの
4	D	白	イオン交換膜及び立釜を使用したもの
5	E	白	イオン交換膜及び立釜を使用したもの

XRF 及び XANES

測定は SAGA-LS の BL07 にて行った。光源からの白色 X 線をモノクロメーターで 30kV に単色化した後に、試料に照射し、試料から発生した蛍光 X 線の測定には、入射光に対して 90°に配置されたシリコンドリフト型検出器を用いた。測定は全て大気中で行い、測定時間は1試料あたり 300 秒とした。試料はポリプロピレンフィルムに封入し、これを、中心に円形の穴が開いたアクリル製試料ホルダーに固定し、測定に用いた。なお、XANES の測定は蛍光収量法で行い、Br - K 吸収端の測定を行った。

XRD

測定は SAGA-LS の BL15 にて行った。メノウ乳鉢で粉砕した試料をキャピラリー(内径約 0.5mm)、に長さ 2cm 程度詰め、装置に取り付けた。波長 1.54 Å の X 線を照射し、検出器はイメージングプレートを使用し、測定時間は 40 分とした。測定後にイメージプレートのデータを読み取り、2次元の X 線回折像を取得後、さらに1次元の粉末 X 線回折データに変換した。

4. 実験結果

(1) XRF

図1に分析結果を示す。いずれの試料からも Cl 及び Br が検出されており、試料によっては K、Ca、Sr 等の元素も微量検出された。本研究では試料数は 5 と少ないが、試料

数を多くしたとしても $\text{BrK}\alpha/\text{ClK}\alpha$ 、 $\text{BrK}\alpha/\text{ClK}\alpha$ 、 $\text{CaK}\alpha/\text{ClK}\alpha$ 、 $\text{SrK}\alpha/\text{ClK}\alpha$ の値により大まかな異同識別が可能と思われた。

(2) XANES

図 2 に分析結果を示す。試料によっては、XANES スペクトルの形状に差異が認められた。塩における Br の存在形態としては、塩化ナトリウム表面に存在する苦汁(液体)中に含有される臭化物イオンまたは表面上に結晶として存在する臭化物塩が考えられ、その比率の違いによってスペクトルの形状に違いが生じたものと考えられる。また、今回、分析した塩中の水分量は試料ごとに異なり、さらに犯罪現場で遺留される塩製品は、購入時のものと比べて吸湿または乾燥等の変質を受けている可能性が高いため、異同識別を目標とした場合、一律した評価を行うために、いずれの試料も乾燥した状態で測定するのが好ましいと思われる。そのため、今後は乾燥した状態で測定するとともに、標準品(KBr 、 MgBr_2 等)の測定も行い、塩の異同識別における XANES の有効性について調査していきたい。また、スペクトルの S/N を向上させるため、検出器として 19 素子型 SSD の使用も検討している。

(3) XRD

図 3 に分析結果を示す(代表して試料 2 及び 5 の結果を示す)。いずれの試料も 1 次元のデータ上では塩化ナトリウムのみが検出された。一方、試料によっては、2 次元の X 線回折像上では塩化ナトリウム由来の同心円状の回折線以外にも、途中で途切れている箇所は多いものの、非常に微弱な同心円状の回折線も確認された(成分については未同定)ことから、塩化ナトリウム以外の結晶成分は存在するものの、微量であることに加えて、結晶性が良くないことが 1 次元のデータ上で塩化ナトリウムのみが検出された原因と考えられる。本研究の狙いである微量結晶成分を指標とした異同識別を行うためには、測定前に試料を乾燥させ、塩化ナトリウムの表面上に微量結晶成分を少しでも多く析出させた後に XRD を測定することが、まずは必要と思われた。

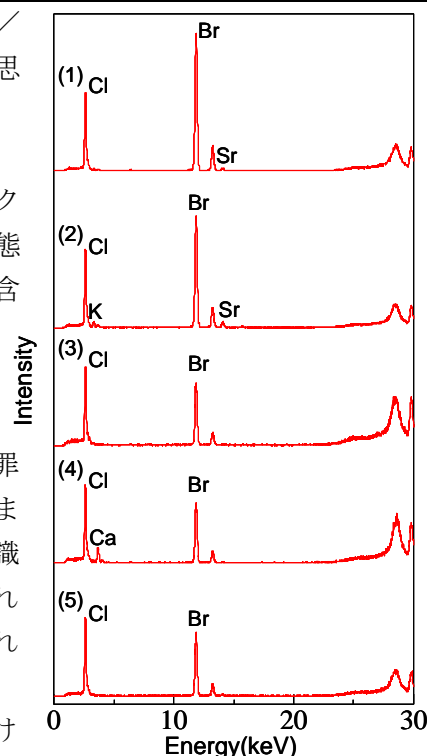


図1 蛍光X線分析で得られたスペクトル (1)~(5): 試料1~5に順に該当

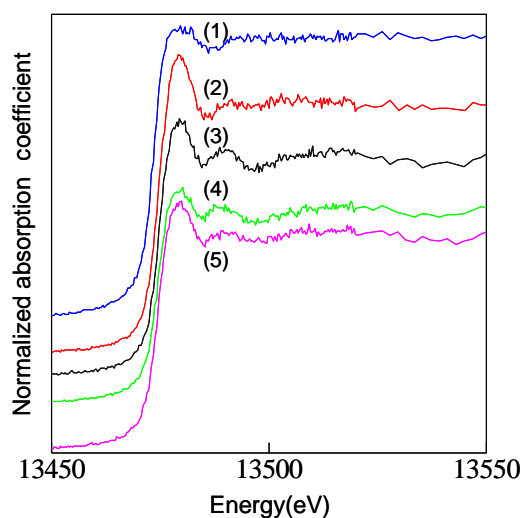


図2 Br-K吸収端のXANESスペクトル (1)~(5): 試料1~5に順に該当

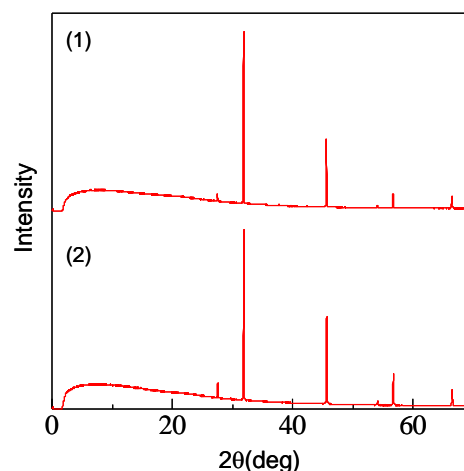


図3 XRDパターン (1): 試料2、(2): 試料5

5. 今後の課題

実験結果とともに既に記載しているため、省略する。

6. 参考文献

特に無し

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

塩に関する論文は、これまでに発表していない。今回の研究を含めた成果を、本年の法科学技術学会で口頭発表した後に、論文発表を予定している。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・ 塩
- ・ SR-XRF
- ・ SR-XRD
- ・ XRD

9. 研究成果公開について

論文（査読付）発表の報告（報告時期：2014年末）