

(様式第5号)

## ポリエステル合成繊維に含まれる微量元素の放射光蛍光 X線分析 および XANES スペクトルによる化学結合状態の解析 (II) Chemical state analysis of trace elements in polyester synthetic fibers using synchrotron radiation x-ray fluorescence spectrometry and XANES technique (II)

著者・共著者 氏名 西脇 芳典<sup>1)</sup>、森田 敦<sup>2)</sup>  
Yoshinori NISHIWAKI<sup>1)</sup>、Atsushi MORITA<sup>2)</sup>

著者・共著者 所属 1)高知大学教育学部、2) 佐賀県警察本部刑事部科学捜査研究所  
1) Education of Faculty, Kochi University  
2) Forensic Science Laboratory, Saga Prefectural Police H. C.

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

ポリエステル繊維は、科学捜査における重要な証拠試料の1つである。ポリエステル繊維には、数十~数 ppm オーダーの重合触媒として Ge が含まれているものがある。Ge の検出とその化学状態を明らかにすることを目的に XRF および XANES 分析を行った。その結果、ポリエステル繊維やその原料タブレットから非破壊で Ge を検出することができた。原料タブレットから Ge K-edge XANES スペクトルを得ることができ、GeO<sub>2</sub> の含有が示唆された。

(English) Polyester synthetic fibers are one of important evidences in forensic science. It is known that concentrations of polymerization catalysts of Ge in polyester fibers are ppm to tens of ppm levels. Because of detection of Ge and decision of the chemical states, XRF and XANES analysis were carried out. As a result, Ge could be nondestructively detected from polyester fibers and polyester pellets that can be used as a feedstock in fiber products by XRF analysis. Ge K-edge XANES spectra were obtained from polyester pellets. The spectra suggested that Ge exists as GeO<sub>2</sub>.

### 2. 背景と目的

近年、我が国を震撼させるような強盗・殺人・ひき逃げ等の重要犯罪が複雑・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。この際、犯人が気づかずに犯罪現場に残したり、犯行時に被害者若しくは被疑者の着衣に相互に付着したりする微細試料が犯罪を立証するための重要な証拠試料になることがある。刑事裁判において証拠物件を厳密かつ客観的に判断するため、科学捜査の果たす役割は非常に大きく、その重要性はいつそう高まっている。微細試料の鑑定ではその材質を明らかにするだけでなく、異同識別が求められる。異同識別とは、現場に遺留された試料と被疑者から採取した試料が同種のものであるかを科学的に多角的に判断して、明らかにすることである。

ポリエステルは化学繊維の中で最も使用されており、科学捜査上最も重要な試料の1つである。しかし、従来、捜査機関で行われている顕微鏡検査、顕微分光、顕微 FT-IR、SEM-EDS などの方法ではポリエステル繊維の識別は難しい。円形で断面に特徴がなく、顕微分光で特徴的な吸収スペクトルが得られにくい黒や白などの無彩色の繊維は特に識別が困難である。

本研究は、科学捜査の中でも鑑定頻度が高く重要性の高いポリエステル繊維に放射光蛍光 X線分析と XANES スペクトル測定を適用し、従来行われている分析法と組み合わせて実用性の高い手法として構築することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### 実験条件

X線のエネルギーはGeのK吸収端を考慮し、12keVとした。ビームサイズはスリットで成形し、横2mm、縦1mmとした。以下のような実験配置で行った。

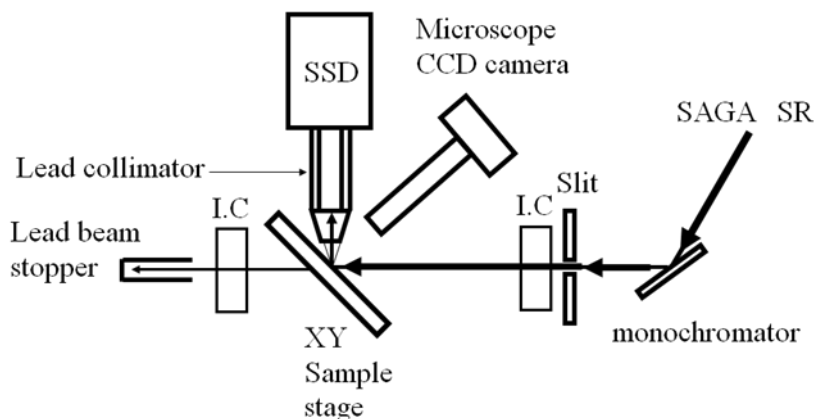


図1. 実験配置の概要

#### 試料

ポリエチレン標準試料：ERM-EC681K

繊維用ポリエステルペレット：Ge

衣料用繊維：ブライト、セミダル、フルダル

PET ボトル片：冷用、温用

GeO<sub>2</sub> 標準試料

### 4. 実験結果と考察

#### XRF 測定

本課題が九州シンクロトロン光研究センターにおける初めての実験であったので、濃度が既知なポリエチレン標準試料 ERM-EC681K を測定した。ERM-EC681K は約 5mm 厚のタブレット状で、保証値は As 29.1 ppm、Br 770ppm、Cd 137ppm、Cr 100 ppm、Hg 23.7 ppm、Pb 98 ppm、Sb 99 ppm である。図2に ERM-EC681K の蛍光 X 線スペクトルを示す。

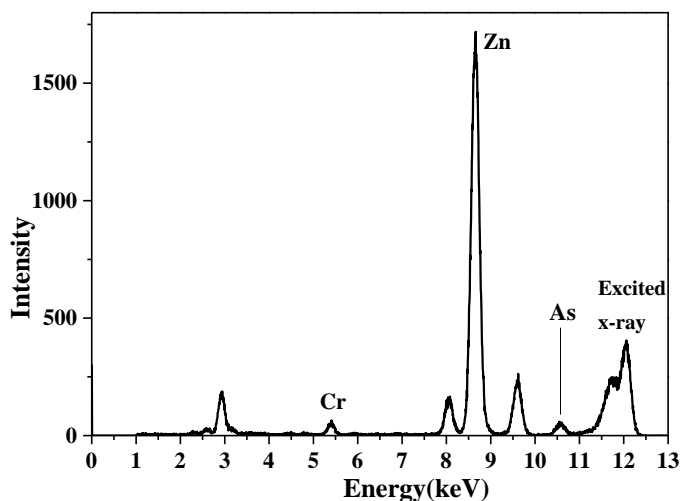


図2. ポリエチレン標準試料 ERM-EC681K の蛍光 X 線スペクトル

エネルギーが Ge K $\alpha$  線(9.876 keV)に近い 29.1 ppm の As を明瞭に検出することができた。しかし、トリアルユースで BL07 で同試料を測定し Hg が確認できたが、本実験では検出できなかった。

繊維用ポリエステルペレット、衣料用繊維、PET ボトル片の XRF 測定を行った。繊維用ポリエステルペレットとして重合触媒に Ge を使用しているものを用い、Ge を確認することができた。糸状の衣料用繊維は袋状にした PP フィルム内に充填して測定した。衣料用繊維ブライトから Ge のほかに Zn、Cu、Co が検出された。衣料用繊維セミダル、フルダルから Ge は検出されず、Zn、Cu、Ti が検出された。ブライトは透明性が求められる衣類に使用されるため、Ge 系の重合触媒が用いられている。また、エステル交換触媒として Zn、Cu、Co が使用されていることが示唆された。衣料用繊維セミダル、フルダルは糸の光沢を消すため、二酸化チタン顔料が添加される。エステル交換触媒として

Zn、Cu が使用され、顔料として二酸化チタン顔料が使用されていることを明らかにできた。PET ボトル片の測定には、冷用、温用を用いた。冷用には Sb 系重合触媒が、温用には Ge 系重合触媒が用いられることが知られている。しかし、濃度が薄く Ge を検出することはできなかった。

### XANES 測定

XRF 測定の結果、最も Ge が高濃度であった繊維用ポリエステルペレットについて、XANES 測定を行った。比較のため、BN でタブレット状にした  $\text{GeO}_2$  標準試料も併せて測定した。繊維用ポリエステルの XANES スペクトルを図 3 に示す。

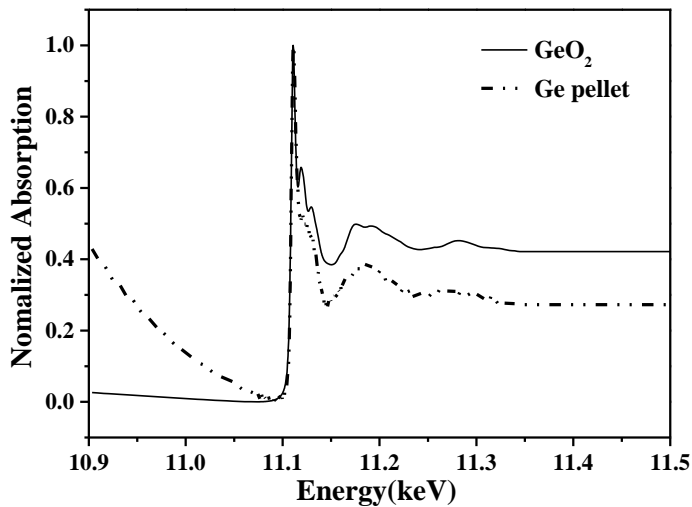


図 3. 繊維用ポリエステルペレットの XANES スペクトル

吸収端位置が同じであることから、4 価の Ge を含んでいることがわかった。また、吸収端立ち上がり以後の振動も同様な傾向がみられることから、 $\text{GeO}_2$  の含有が示唆された。

### 5. 今後の課題

重合触媒である Ge だけでなくエステル交換触媒由来の元素を非破壊で検出できることは、ポリエステル繊維を識別する上で極めて有用であることがわかった。ただ、ポリエステルの分析上では、実質的な検出感度を ppm レベルにする必要がある。ポリキャピラリーによる集光を計画されておられることを伺ったので、今後大きく感度が向上することが期待できる。また、エネルギーによっては臨界角の問題があるが、励起する試料面積を広げるという意味で全反射法も有用であろう。感度向上の工夫をしたい。

科学捜査だけでなく、食品やエレクトロニクス品の異物、考古学出土品等で、微細試料の非破壊元素分析は重要である。X 線が当たっている位置をマクロ WEB カメラでモニターできるようにし、視覚的に測定位置を確認しながら測定ができるようにしたい。

### 6. 参考文献

特になし。

### 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)

特になし。

### 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)

ポリエステル繊維、蛍光 X 線分析、XANES 測定

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：2015年3月)