技術論文

多変量解析法を用いる X 線分析法による布粘着テープの分類

肥田 宗政^{®*}, 佐藤 弘康*, 三井 利幸*

Classification of pressure sensitive adhesive cloth tapes based on data by X-ray spectroscopic analysis using multivariate analysis

Minemasa HIDA, Hiroyasu SATHO and Tosiya MITSUI*

*Criminal Investigation Laboratory, Aichi Prefecture Police H. Q., Sannomaru, naka-ku, Nagoya 460-8502

(Received 22 June 2001, Accepted 3 September 2001)

Pressure-sensitive adhesive cloth tapes were measured by X-ray fluorescence (XRF) and diffraction (XRD) methods. The obtained data were treated with statistical methods, such as cluster analysis and principal-component analysis in order to classify the samples. The surface color of samples was almost ochre, and that of the back surface was almost white. Forty-three samples made by 14 manufactures were analyzed. A multivariate analysis of the XRF and XRD data indicated that the 43 samples could be divided into 5 groups. Samples made by a certain manufacture were classified into one group. In addition to the appearance feature, the cluster analysis and principal-component analysis could be useful for identifying the manufactures. The proposed method could be a promising discrimination method for the tapes often used in serious crimes.

Keywords : pressure-sensitive adhesive cloth tape; multivariate analysis; X-ray fluorescence method; X-ray diffraction method.

1 緒 言

布粘着テープは、安価で、だれでもどこでも容易に購入できる日用品の一つである。このため、殺人、強盗及び強かん事件などの凶悪犯罪において、身体及び手足の拘束、目隠し、声が漏れないようにするマスク、梱包時の結束などに使用されている。これらの犯罪に使用された布粘着テープは、従来からの検査では、熱分解ガスクロマトグラフィー¹⁾、フーリエ変換赤外分光分析²⁾及び電子プローブ X 線マイクロアナライザー³⁾で粘着剤及び基材を化学的に分析したり、色合い及び布の織り、糸の太さなどの物理的検査をしたりして異同識別を行う場合が多かった。しかし、これらの検査は非常に煩雑で長時間を要する上に、試料を破壊しなければならないという問題点があった。

そこで今回は、迅速簡便にしかも非破壊分析で布粘着テープを分類する方法について検討した。方法は、類似色の

布粘着テープを蛍光 X 線分析法 (XRF) 及び X 線回折法 (XRD) で測定して定量的なデータを得た後、そのデータを用いて多変量解析法で処理し、試料の異同識別を行った。

2 試料及び装置

試料の布粘着テープは、表側が黄土色系で裏側がほぼ白色の比較的色彩合いの類似したテープ、14 社 43 試料である。A 社 7 試料, B, C 及び E 社各 2 試料, D 社 4 試料, F 及び H 社各 3 試料, G, K, L, M, N 社各 1 試料, I 社 6 試料及び J 社 9 試料である。この中には、販売会社名は異なるが、同等品としての取り扱いを受ける相手先商標製品製造 (OEM) 製品 3 組 6 試料が含まれている。

XRF 装置はセイコーインスツルメンツ製 SEA-5120 を、XRD 装置はリガク製 RINT-2500 を使用した。各装置の測定条件は次のとおりである。

SEA-5120: X 線ターゲット; Mo (45 kV, 4 μ A), 検出器; Si(Li) 半導体検出器, コリメーター; 1.8 mm ϕ , 測定点

* 愛知県警察本部科学捜査研究所: 460-8502 愛知県名古屋市中区三の丸 2-1-1

Fig. 1 Typical spectra of an adhesive tape by X-ray fluorescence and diffraction methods

(1) X-ray fluorescence, Mo(45 kV, 4 μ A), 1.8 mm ϕ , 10 s/point (100 points), (2) X-ray diffractions, Cu(40 kV, 40 mA), scintillation counter, 1; 25.3°, 2; 29.4°, 3; 36.3°, 4; 37.8°, 5; 56.6°, IS(internal standard); 21.3°. No.A-01 was used.

数; 100 点, 測定時間; 10 s/point.

RINT-2500: X 線ターゲット; Cu (40 kV, 40 mA), 検出器; シンチレーションカウンター, ゴニオメーター; RINT2000 縦型ゴニオメーター, 走査速度; 5°/min, 走査ステップ; 0.02°, 走査範囲; 5~90°.

多変量解析には Infometrix 製ケモメトリックスソフトウェア Pirouette™ を用い, 入力数値はすべてオートスケールリングを行った.

3 測定及び測定データの数値化

試料の測定は, 表側を使用して行った. 各測定方法から得られたスペクトルの例を Fig. 1 に示す. XRF では, 亜鉛化合物及び酸化チタンに由来する亜鉛とチタンのピークがいずれの試料についても明確に観察された. その他の成分として, カルシウム, 鉄, 硫黄, クロムが検出された. いずれの元素についても測定点 100 点における平均強度を計算し, チタンを除いた 5 元素の平均強度を, チタンの平均強度で除した値を入力して解析を行った.

一方, XRD については, 炭酸カルシウムのピークが特に強く現れた. 観察されたピークの中で, 2θ の値が 25.3, 29.4, 36.3, 37.8, 56.6° で観察されたピーク強度を 21.3°

で観察されたピーク強度で除した値を数値化データとして使用した. これら 5 本のピークは, 酸化チタン, 炭酸カルシウム, 亜鉛化合物, 酸化チタン及び亜鉛化合物にそれぞれ対応している. 数値化データを Table 1 に示す. ピーク強度の再現性は, 試料によって異なるけれども, 相対強度にすることでおおむね改善され, 相対標準偏差は 10% 以下となった.

4 分類結果と考察

クラスターの結合方法は, 最短距離法⁴⁾, 最長距離法⁴⁾及びインクリメンタル法⁵⁾の三通りを検討した. その結果, XRF 及び XRD から得られたデータを使用した場合, 及び 2 方法の測定データを合わせた場合のいずれについても, 最短距離法及び最長距離法では, 極端に類似性の乏しい試料が散見される結果となり, インクリメンタル法を用いた場合が最適であった. このことは, 既に報告した磁気記録媒体の分類における結果と同様であった⁶⁾. クラスター分析法 (CA) 及び主成分分析法 (PCA) による分類結果を, 試料の製造会社, 用途及び基材名とともに Table 2 に示した. Table 2 の縦の列において, 同じ記号の試料が一つのグループであることを示している.

4.1 XRF による分類

43 個の試料は, CA では二つのグループに分類され, PCA では三つのグループに分類された. CA の結果と PCA の結果とを比較すると, CA で I のグループに分類された試料は, PCA では I 及び II のグループに分類され, III のグループに分類された試料はなかった. また, CA で II のグループに分類された試料は, PCA では II 及び III のグループに分類され, I のグループに分類された試料はなかった. PCA において, I のグループは, 特にカルシウムの強度が大きく第 1 主成分得点が大きな試料であった. それに対し, II のグループは亜鉛の強度が大きく第 2 主成分得点が大い試料であった. また, III のグループはいずれの成分の強度も小さい試料で, 第 1 及び第 2 主成分得点が共に小さい試料であることが各主成分値から明らかとなった. また, 第 1 及び第 2 主成分の寄与率は, それぞれ約 65% 及び 21% であった.

CA では, 主として Ti に対する相対値が, 大きいかわるいは小さいかによって分類が行われていることが分かった.

製造会社について見ると, A, D, E, H 社製の試料は, 試料数の多少があるものの CA 及び PCA 共に同じ製造会社の試料はすべて同じグループに分類された. I 社製の試料については, PCA では基材がスフのものと合成繊維のものとで二つのグループに分類された. したがって, 基材の化学分析も含めればより詳細に分類できることが示され

Table 1 List of the sample data

No.	XRF ⁴⁾					XRD ⁵⁾				
	Zn	S	Ca	Cr	Fe	25.3°	29.4°	36.3°	37.8°	56.6°
1	1.498	0.437	8.564	0.181	0.915	0.000	1.316	0.000	0.000	0.053
2 ¹⁾	1.378	0.325	6.383	0.136	0.831	0.000	1.563	0.000	0.000	0.094
3	1.119	0.343	6.829	0.139	0.783	0.000	1.667	0.000	0.000	0.067
4	1.104	0.339	6.158	0.143	0.800	0.000	1.351	0.000	0.000	0.081
5	1.137	0.355	7.228	0.145	0.809	0.000	1.724	0.000	0.000	0.069
6	1.400	0.412	8.663	0.167	0.851	0.000	1.786	0.000	0.000	0.071
7	1.323	0.361	7.394	0.157	0.843	0.000	1.429	0.000	0.000	0.086
8	2.752	0.185	2.649	0.083	0.200	0.080	0.940	0.120	0.000	0.100
9	6.066	0.351	5.110	0.151	0.841	0.000	1.316	0.184	0.000	0.079
10 ¹⁾	1.470	0.359	7.273	0.145	0.842	0.000	1.667	0.000	0.000	0.067
11 ²⁾	2.557	0.143	2.485	0.098	0.171	0.065	1.613	0.194	0.000	0.097
12 ³⁾	0.406	0.261	4.378	0.109	0.441	0.000	1.613	0.000	0.000	0.065
13	0.512	0.156	0.062	0.106	0.360	0.160	0.000	0.000	0.040	0.020
14	0.359	0.112	0.047	0.073	0.253	0.160	0.000	0.000	0.040	0.020
15	0.518	0.171	0.071	0.112	0.392	0.400	0.000	0.000	0.020	0.040
16	1.335	0.465	4.138	0.245	1.460	0.000	0.180	0.000	0.000	0.020
17	1.156	0.646	11.984	0.269	1.185	0.000	1.724	0.000	0.000	0.034
18	2.966	0.197	2.741	0.085	0.459	0.109	1.087	0.130	0.000	0.087
19	4.456	0.330	4.824	0.152	0.790	0.000	1.190	0.119	0.000	0.095
20 ²⁾	2.484	0.147	2.672	0.095	0.156	0.045	1.136	0.159	0.000	0.114
21	0.577	0.163	0.063	0.107	0.450	0.160	0.000	0.000	0.040	0.020
22	0.649	0.236	0.680	0.161	0.279	0.080	0.460	0.000	0.020	0.020
23	0.661	0.181	0.655	0.118	0.587	0.000	0.440	0.000	0.020	0.040
24	0.840	0.220	0.726	0.139	0.736	0.080	0.440	0.000	0.020	0.060
25 ³⁾	0.642	0.360	6.540	0.159	0.735	0.000	1.613	0.000	0.000	0.065
26	0.970	0.318	6.139	0.134	0.884	0.000	1.923	0.000	0.000	0.077
27	0.992	0.478	9.227	0.193	1.086	0.000	2.381	0.000	0.000	0.048
28	3.597	0.415	7.530	0.156	0.833	0.154	3.846	0.154	0.000	0.154
29	2.915	0.310	5.394	0.115	0.761	0.118	2.941	0.118	0.000	0.118
30	1.115	0.404	7.713	0.160	0.994	0.000	2.000	0.000	0.000	0.080
31	1.212	0.250	0.098	0.169	0.729	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
32	0.706	0.171	0.090	0.149	0.214	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040
33	0.252	0.153	3.662	0.097	0.132	0.000	2.381	0.000	0.000	0.143
34	0.950	0.420	7.835	0.187	0.827	0.000	1.515	0.000	0.000	0.091
35	2.679	0.252	4.283	0.112	0.621	0.000	1.786	0.071	0.000	0.071
36	1.108	0.246	0.095	0.160	0.623	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
37	0.492	0.124	0.068	0.106	0.154	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
38	0.808	0.179	0.066	0.116	0.386	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
39	1.047	0.248	0.091	0.168	0.501	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060
40	0.497	0.234	4.584	0.094	0.574	0.000	1.724	0.000	0.000	0.069
41	0.299	0.178	3.314	0.141	0.128	0.000	1.429	0.000	0.000	0.086
42	0.803	0.344	5.379	0.237	0.353	0.160	0.780	0.000	0.100	0.000
43	2.032	0.191	1.275	0.157	0.258	0.260	0.360	0.000	0.060	0.020

^{1), 2), 3)} Samples with the same superscript numbers are the same OEM (original equipment manufactured) products. ⁴⁾ Data of XRF were normalized to the peak area of Ti. ⁵⁾ XRD data were normalized to the peak area at 21.3°.

た。

OEM 試料 3 組については, 2 組が CA 及び PCA の結果から同じグループ内で非常に類似性が高いことが示された。しかし, 残る 1 組については CA 及び PCA 共に全く異なるグループに分類された。

4.2 XRD による分類

43 個の試料は, CA 及び PCA の結果からは全く同じ四つのグループに分類された。PCA では, I のグループに分類された試料は第 1 及び第 2 主成分得点が共に正の値, II のグループに分類された試料は反対に共に負の値を示し

た。Ⅲのグループに分類された試料は, 第 1 主成分得点が正の値で第 2 主成分得点が負の値を示し, IV のグループに分類された試料は, Ⅲのグループとは反対に第 1 主成分得点が負の値で第 2 主成分得点が正の値を示した。第 1 及び第 2 主成分と含有成分との関係は, 第 1 主成分は, 29.4 及び 56.6°におけるピークが正の寄与を示し, 25.3 及び 37.8°におけるピークが負の寄与を示したことから, 亜鉛化合物及び炭酸カルシウム含有量の多さが正の影響を, 酸化チタン含有量の少なさが負の影響を与えていることが示された。第 2 主成分は 25.3 及び 36.3°におけるピークの正の寄与が大きいことから, 酸化チタン及び亜鉛

Table 2 Results of cluster analysis and principal component analysis

No.	Symbol	Maker	Use	Basic material	XRF		XRD		XRF + XRD	
					CA ⁴⁾	PCA ⁵⁾	CA	PCA	CA	PCA
1	A-01	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
2	A-02 ¹⁾	A	Masking	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
3	A-03	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
4	A-04	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
5	A-05	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
6	A-06	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
7	A-07	A	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
8	B-01	B	Masking	Staple fiber	II	II	I	I	IV	V
9	B-02	B	Packing	Staple fiber	I	II	I	I	IV	IV
10	C-01 ¹⁾	C	Masking	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
11	C-02 ²⁾	C	Packing	Staple fiber	II	II	I	I	IV	V
12	D-01 ³⁾	D	Packing	Staple fiber	II	III	III	III	II	II
13	D-02	D	Packing	Staple fiber	II	III	IV	IV	I	I
14	D-03	D	Packing	Staple fiber	II	III	IV	IV	I	I
15	D-04	D	Packing	Polyester	II	III	IV	IV	I	I
16	E-01	E	Packing	Polyethylene	I	I	II	II	III	III
17	E-02	E	Masking	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
18	F-01	F	Packing	Staple fiber	II	II	I	I	IV	V
19	F-02	F	Packing	Special cloth	I	II	I	I	IV	IV
20	F-03 ²⁾	F	Packing	Staple fiber	II	II	I	I	IV	V
21	G-01	G	Packing	Staple fiber	II	III	IV	IV	I	I
22	H-01	H	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
23	H-02	H	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
24	H-03	H	Adhesive	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
25	I-01 ³⁾	I	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
26	I-02	I	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
27	I-03	I	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
28	I-04	I	Packing	Synthetic fiber	I	II	I	I	IV	IV
29	I-05	I	Packing	Synthetic fiber	II	II	I	I	IV	IV
30	I-06	I	Packing	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
31	J-01	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
32	J-02	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
33	J-03	J	Masking	Staple fiber	II	III	III	III	II	II
34	J-04	J	Masking	Staple fiber	I	I	III	III	III	III
35	J-05	J	Masking	Staple fiber	II	II	I	I	II	II
36	J-06	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
37	J-07	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
38	J-08	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
39	J-09	J	Packing	Staple fiber	II	III	II	II	II	II
40	K-01	K	Packing	Staple fiber	II	III	III	III	II	II
41	L-01	L	Packing	Staple fiber	II	III	III	III	II	II
42	M-01	M	Packing	Staple fiber	I	I	IV	IV	I	I
43	N-01	N	Packing	Staple fiber	II	III	IV	IV	I	I

1), 2), 3) Samples with the same superscript numbers are the same OEM (original equipment manufactured) products. 4) Cluster analysis. 5) Principal component analysis.

化合物含有量の多さが正の影響を与えていることが示された。また、第1、第2及び第3主成分の寄与率は、それぞれ約52%、26%及び12%であった。

製造会社について見ると、A、B、F、H社製の試料は、試料数の多少はあるものの、CA及びPCAによってそれぞれ同じ製造会社の試料が同じグループに分類された。I社製の試料については、基材がスフのものと合成繊維のもので明確に二つに分類された。したがって、XRFによる分類の場合と同様に、基材の化学分析も含めればより詳細に分類できることが示された。

OEM試料3組については、いずれの試料もCA及び

PCAで同じグループに分類された。特に、XRFにおいても同じグループに分類された2組4試料については、XRDにおいても非常に類似性の高いことが示された。

4.3 XRFとXRDを合わせて分類

43個の試料は、CAでは四つのグループに分類され、PCAでは五つのグループに分類された。CAから得られたデンドログラムをFig. 2に、PCAから得られた第1及び第2主成分得点を二次元座標上にプロットしたものをFig. 3に示す。XRFとXRDから得られたデータをそれぞれ個別に使用して分類した場合と比較して、CAでは個別に使

Fig. 2 Dendrogram of the 43 samples for XRF and XRD data

Similarity were calculated by incremental method.

I ~ IV : group numbers, which are referred to in Table 2.

用した場合と同程度の分類であったが、PCA では更に細分化された分類ができることが明らかとなった。

PCA では、I のグループに分類された試料は第 1 及び第 2 主成分得点が共に負の値を示し、II のグループに分類された試料は第 1 及び第 2 主成分得点が共に絶対値 0 に近い値を示した。III のグループに分類された試料は第 1 主成分得点が正の値で、第 2 主成分得点が負の値を示し、IV のグループに分類された試料は第 1 及び第 2 主成分得点が共に正の値、V のグループに分類された試料は第 1 主成分得点が負の値で、第 2 主成分得点が正の値を示した。第 1 及び第 2 主成分を含有成分との関係を見ると、第 1 主成分は、硫黄、カルシウム、鉄及び 29.4° にピークを持つ化合物の含有量の多さが正の寄与を与えていることが示された。また、第 2 主成分は亜鉛、36.3° 及び 56.6° にピークを持つ化合物の含有量の多さが正の寄与を与えていることが示された。また、第 1、第 2 及び第 3 主成分の寄与率は、それぞれ約 40%、28% 及び 14% であった。

製造会社について見ると、A、E、H 社製の試料は、試料数の多少はあるものの CA 及び PCA によってそれぞれ

Fig. 3 Relationship between 1st principal component score and 2nd one for XRF + XRD data

I ~ V : group numbers, which are referred to in Table 2.

同じ製造会社の試料が同じグループに分類された。I 社製の試料については、XRD の分類結果と同様に基材の種類によって二つのグループに分類された。

OEM 試料 3 組については、XRF の分類結果と同様に、2 組は CA 及び PCA 共に同じグループ内で非常に類似性の高いことが示された。しかし、残る 1 組については CA 及び PCA 共に全く異なるグループに分類された。したがって、この試料についてはロットが異なるなどの原因があるものと推察された。

これらのことから、XRF と XRD で得られた測定値を合わせたデータを用いて CA 及び PCA で処理することにより、色彩の類似した布粘着テープを製造会社ごとに分類できる可能性が示された。更に、一部の試料については、基材の分析を組み合わせるにより、より詳細に分類できることも示された。

文 献

- 1) W. Noble, B. B. Wheals, M. J. Whitehouse: *Forensic Sci.*, **3**, 163 (1974).
- 2) N. L. Bakowski, E. C. Bender, T. O. Munson: *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **8**, 483 (1985).
- 3) 江原 靖, 塚目孝裕, 香澤道雄: 日本鑑識科学技術学会誌, **1**, 27 (1996).
- 4) 奥野忠一, 芳賀敏郎, 矢島敬二, 奥野千恵子, 橋本茂司, 古河陽子: “統計多変量解析法”, p. 212 (1986), (日科技連).
- 5) 山地武広: “ケモメトリックス”, 理論編第 2 版, p. 28 (1999), (ジーエルサイエンス).
- 6) 肥田宗政, 三井利幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 197 (2001).

要 旨

非破壊分析法である蛍光 X 線分析法 (XRF) 及び X 線回折法 (XRD) により迅速簡便に測定し、得られたデータを統計的な手法であるクラスター分析法 (CA) 及び主成分分析法 (PCA) に適用して試料の分類を行った。検討した試料は、表面が黄土色系で裏面がほぼ白色の比較的色彩の類似したテープ 14 社 43 試料である。XRF と XRD のデータを合わせた解析からは、43 試料が 5 グループに分類された。各グループを製造メーカーに着目してみると、おおよそメーカーごとに分類がされており、CA と PCA に外観的な特徴を加えれば、試料を破壊せずにメーカーの特定に使用できる可能性が示された。したがって、凶悪犯罪等に使用される粘着テープの異同識別に有効であると考えられる。