ノート

放射光蛍光 X 線分析を用いる自動車アルミホイール片の 非破壊異同識別

竹川 知宏¹, 石井健太郎¹, 西脇 芳典^{*1}, 蒲生 啓司¹

1 緒言

近年, 犯罪現場に目立った遺留品を残すことなく逃走する事案が多発している. しかし, 犯人が無意識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, 犯人と犯行を結び付け, 事件を立証するために非常に重要である. 科学捜査で対象になる代表的な微細物には, ガラス¹⁾²⁾, 繊維³⁾⁴⁾, 塗膜⁵⁾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, 工業製品は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分析において注意すべき点は, 再鑑定に備えて非破壊で分析することである.

微細な自動車アルミホイール片は, ひき逃げ事件や接触事故などで犯罪現場の道路縁石に遺留される. しかし, 現在, 事故現場に遺留される自動車アルミホイール片は, 非常に微細である上, 成分の約 90 % がアルミニウムで構成されており識別が困難なため証拠試料として扱われていない.

これまで, 科学捜査では元素分析法として, X 線マイクロアナライザー分析 (EPMA), 蛍光 X 線分析 (XRF), 誘導結合プラズマ質量分析 (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⁶⁾. XRF は非破壊で簡便な多元素同時分析が可能であるが, 微細な自動車アルミホイール片中の微量成分の高感度分析は難しい⁷⁾. 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る, 試料を溶解するのは煩雑な前処理が必要である. さらに, 酸分解に数 mg 程度の試料量を要するため, 微細な自動車アルミホイール片中の微量成分を非破壊で分析する

ことは困難である⁸⁾.

そこで著者らは, 放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) に着目した. SR-XRF 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^{9)~13)}. 微小な試料に含まれる微量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, 本法を微細自動車アルミホイール片の異同識別に応用した. 本研究では, 日本軽金属製の標準アルミニウム試料を用いて本法の再現性の評価を行った上で, 現在流通している自動車アルミホイール片の異同識別について検討を行った. そして, 本法が自動車アルミホイール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, 標準試料として日本軽金属製アルミニウム標準試料 N-DC9 と自動車アルミホイール 47 種類 (Al 1 ~ Al 47) を収集した. 微細な自動車アルミホイール片は, ひき逃げ事件や接触事故などで犯罪現場の道路縁石に遺留され, その形態は電気のこぎりで金属を切った際の削りカス (金属片) に類似する, そのため, 犯罪現場から得られる模擬試料として最適と考え, 電動のこぎりで傷をつけることで得られた $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 程度の大きさの標準試料 8 片及び自動車アルミホイール 3 片ずつを採取し, 超純水・エタノールで超音波洗浄して自然乾燥した. 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 μm 厚のポリプロピレンフィルムを用いた. ポリプロピレンフィルム 2 枚をポリシーラーで十字にシールしてできたポケット部に微細片を封入した後, 試料ホルダーに張り付けた. 試料をマウントした試料ホルダーの外観写真を Fig. 1 に示す. このホルダーの使用により, 分析時における微細試料の紛失や汚染を防ぎ, 分析後の返却・保管が容易になる.

2.2 測定システム及び測定条件

測定は高エネルギー加速器研究機構 PF BL-4A に設置さ

* E-mail: nishiwaki@kochi-u.ac.jp

¹ 高知大学教育学部: 780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

Fig. 1 The sample holder used for SR-XRF analysis

Table 1 Certified values of the aluminum standard sample (N-DC9), mass%

Li	Be	B	Na	Mg	Si
0.0001	0.0010	0.0004	0.0003	0.481	0.457
Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
0.0005	0.0091	0.010	0.0086	0.010	0.202
Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr
0.0009	0.0081	0.0081	0.0096	0.012	0.0007
Zr	Cd	Sn	Pb	Bi	
0.0083	0.0021	0.0079	0.0079	0.0053	

れたポリキャピラリー集光を用いた蛍光X線分析システムを用いた¹⁴⁾。光源からの白色X線をSi(111)二結晶モノクロメーターにより18 keVに単色し、直径30 μm のビームを利用することができる。試料ホルダーをステージ上にセットしてX線を試料に照射し、分析点は東芝製マイクロ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SEIKO EG & G製シリコンドリフトX線検出器(Vortex-EX)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試料あたり300秒とした。分析後に試料を観察したところ、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点である。

2.3 統計処理

Infometrix製多変量解析ソフトPirouette LE 4.0を用い、

Fig. 2 XRF spectra of the Aluminum standard sample (N-DC9)

主成分分析(principal component analysis)を行った。前処理として、平均化(mean-center)を行った。平均化することにより、データセットの中心にプロットの原点を移動し、サンプル間の相対的な関係を変えずに原点を移動することができる。

3 結果及び考察

3.1 日本軽金属製アルミニウム標準試料N-DC9の分析

アルミニウム標準試料N-DC9を用いて本法の有用性の評価を行った。Table 1にN-DC9の保証値を示す。真空・ヘリウム雰囲気下で測定を行わなかったため、Li K_{α} 線(0.054 keV)、Be K_{α} 線(0.108 keV)、B K_{α} 線(0.183 keV)、Na K_{α} 線(1.041 keV)、Mg K_{α} 線(1.254 keV)、Si K_{α} 線(1.740 keV)、Cd L_{α} 線(3.134 keV)、Sn L_{α} 線(3.444 keV) Ca K_{α} 線(3.692 keV)は検出することができなかった。また、Co K_{α} 線(6.930 keV)はFeの K_{β} 線と重なる上、含有量が0.0009%のため検出されなかった。Ti K_{α} 線(4.511 keV)、V K_{α} 線(4.952 keV)、Cr K_{α} 線(5.415 keV)、Mn K_{α} 線(5.899 keV)、Fe K_{α} 線(6.404 keV)、Ni K_{α} 線(7.478 keV)、Cu K_{α} 線(8.048 keV)、Zn K_{α} 線(8.639 keV)、Ga K_{α} 線(9.252 keV)、Pb L_{β} 線(12.61 keV)、Bi L_{β} 線(13.02 keV)、Sr K_{α} 線(14.14 keV)、Zr K_{α} 線(15.78 keV)の元素を検出でき、これらのピークを解析に用いた。得られた蛍光X線スペクトルをFig. 2に示す。

再現性評価の結果をTable 2に示す。Alと同族で、Al合金に必ず含有すると考えられるGa K_{α} 線のX線強度でほかの検出元素のX線強度を規格化して示した⁸⁾¹³⁾。Cr, Mn, Fe, Sr, Biの規格化X線強度の相対標準偏差(RSD)値は15.9%以上であった。一方、Ni, Cu, Zn, Pb, Zrでは規格化X線強度のRSD値が10%以下であり、良好な再現性を示した。以上の結果より、一定の制限はあるが、微細アルミニウム片の分析を行うにあたり、本法は非常に有効であ

Table 2 Elemental ratios (mean), standard deviations (SD), and relative standard deviations (RSD) calculated from the XRF spectra of the N-DC9 samples

Element	Element/Ga Peak area ratio	RSD, %
Ti	0.05 ± 0.01	25.5
V	0.06 ± 0.01	18.6
Cr	0.12 ± 0.02	19.4
Mn	0.16 ± 0.03	16.0
Fe	6.56 ± 1.28	19.6
Ni	0.39 ± 0.03	6.7
Cu	0.47 ± 0.01	2.8
Zn	0.70 ± 0.03	3.7
Pb	0.36 ± 0.03	7.2
Bi	0.23 ± 0.11	15.9
Sr	0.14 ± 0.05	34.1
Zr	3.06 ± 0.15	4.9

Mean value $\pm$ SD ($n=8$).

ることが分かった。

3・2 自動車アルミホイール片の分析

アルミニウム標準試料を用いて本法の有効性が示されたので、自動車アルミホイール片 47 試料について、SR-XRF を行った。再現性を評価するため、微細片は各試料から 3 点ずつ採取して測定した。例として、Al 6, Al 25, Al 32 の蛍光 X 線スペクトルを Fig. 3 に示す。これらは、検出された Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Sr, Zr を定性的に比較することで容易に識別できた。47 試料を分析した結果、すべての試料から Fe, Ga, Zr が検出された。標準試料 (N-DC9) と同様に検出元素の X 線強度を Ga K α 線の X 線強度で除したものを規格化 X 線強度とした。47 試料の元素検出頻度を Table 3 に示す。試料によって含有元素は異なっていることが分かった。そこで、検出された元素種に基づいた試料の組み合わせによる識別を行った。47 試料の組み合わせは ($_{47}C_2$) により 1081 通りある。これらの組み合わせについて、検出された元素を定性的に比較した結果、932 通り (86 %) は識別可能であった。更なる識別を行うため、残りの 149 通り (14 %) について、規格化 X 線強度による識別を行った。規格化 X 線強度による比較は、平均値 $\pm$ 標準偏差の範囲で重なり合わないものが一つでも存在する場合、識別可能と判断した。規格化 X 線強度による比較の例を Table 4 に示す。Al 21 及び、Al 41 は、共に Ti, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Zr が検出され、元素での識別ができなかった試料である。Table 4 に示すとおり、Zn/Ga と Pb/Ga は平均値 $\pm$ 標準偏差の範囲で重なっているが、Ti/Ga, Ni/Ga, Cu/Ga, Zr/Ga では重なっておらず識別可能と判断できる。同様にして、149 通りについて比較を行った結果、すべての試料を識別することが可能であった。

Fig. 3 XRF spectra of the automotive aluminum wheel fragments

(a) Al 6; (b) Al 25; (c) Al 32.

3・3 規格化 X 線強度による自動車アルミホイール片の主成分分析

異同識別に効果的な指標元素を見つけ、試料をグループ分けするために主成分分析を行った。グループ分けが可能になれば、自動車アルミホイールのメーカーやグレードの推定が可能になる可能性がある。主成分分析は、どの成分に着目すれば試料をグループ分けできるかを明らかにできる多変量解析の手法である。主成分得点プロットはサンプ

Table 3 Detected elemental ratios, the frequency of detections, and mean relative standard deviations (RSD) of triplicate measurements for 47 samples

Element/Ga	The number of samples/47	RSD, %
Ti	42	31.2
Cr	18	43.9
Mn	28	18.8
Fe	47	28.1
Ni	46	10.8
Cu	40	8.1
Zn	44	7.1
Pb	35	20.8
Sr	22	18.0
Zr	47	22.6

Table 4 Results of analysis for two automotive aluminum wheel fragments

Element	Element/Ga Peak area ratio	
	Al 21	Al 41
Ti	0.10 ± 0.01	0.78 ± 0.31
Ni	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.01
Cu	0.19 ± 0.01	0.58 ± 0.04
Zn	0.21 ± 0.02	0.26 ± 0.02
Pb	0.12 ± 0.01	0.13 ± 0.12
Zr	0.69 ± 0.05	0.90 ± 0.03

Mean value ± SD ($n = 3$).

ルのグルーピングのモデルを表し、因子負荷量プロットは各主成分に対しどの変数が重要であるかを表している。

Table 3 に示すとおり、47 試料を分析した結果、平均規格化 X 線強度が 20 % 以下であったのは、Mn/Ga, Ni/Ga, Cu/Ga, Zn/Ga, Sr/Ga であった。そこで 47 試料の Mn/Ga, Ni/Ga, Cu/Ga, Zn/Ga, Sr/Ga のデータを用いて主成分分析を行った。得られた因子負荷量プロット及び主成分得点プロットを Fig. 4 に示す。第一主成分及び第二主成分の寄与率は、それぞれ約 96 % 及び 3 % であった。寄与率が 90 % 以上になるような複数の主成分を用いて分類を行えば、良好な結果が得られることが知られている¹⁵⁾。今回は、第二主成分までで寄与率が 99 % を示した。Fig. 4 (a) に示すとおり、第一主成分は Cu/Ga が、第二主成分は Sr/Ga が大きく寄与していることが分かった。そこで、Cu/Ga と Sr/Ga が検出された試料を■とし、Cu/Ga は検出されるが Sr/Ga は検出されなかった試料を▲としてプロットした主成分得点プロットを Fig. 4 (b) に示す。Fig. 4 (b) に示すとおり、■は Group A、▲は Group B として大きく二つに分類することができた。一般的に自動車アルミホイールに使用される AC4CH 合金には、Cu が 0.1 % 以下含まれるこ

Fig. 4 (a) Factor loading plot of the Factor 1 and 2; (b) PCA plot for automotive aluminum wheel fragments calculated of 5 normalized X-ray intensities (Mn/Ga, Ni/Ga, Cu/Ga, Zn/Ga, Sr/Ga)

■, the samples detected Cu/Ga and Sr/Ga; ▲, the samples detected Cu/Ga and not detected Sr/Ga.

とが JIS H5202 : 2010 で定められている。また、Sr は改良処理剤として加えられていることが知られている¹⁶⁾。自動車アルミホイール片は、AC4CH 合金由来の Cu と改良処理剤由来の Sr に着目することでグループ分けできる可能性が示唆された。また、Cu/Ga と Sr/Ga が異同識別のための有効な指標となることが分かった。

4 結 語

ポリキャピラリー集光した 18 keV の励起 X 線を用いた SR-XRF により、 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 以下の微細な自動車アルミホイール片から、多くの元素を高感度に非破壊で分析することが可能であった。自動車アルミホイール片から検出された元素を Ga で規格化した規格化 X 線強度によって異同識別を行った結果、1081 とおりのすべてが識別可能であ

た。また、主成分分析を行った結果、Cu/Ga 及び Sr/Ga の規格化 X 線強度は、自動車アルミホイール片を大きく二つのグループに分類でき、異同識別の有効な指標となることが分かった。

一方で大気中で分析を行ったため、Al, Si, Mg などの主成分元素を識別に用いられなかった。走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) や真空・ヘリウム雰囲気下での SR-XRF を併用することにより、より精度の高い識別が可能になるであろう。また、18 keV 以上の高エネルギー領域の元素を高エネルギー放射光蛍光 X 線分析により検出できれば、有用な識別指標になるであろう。自動車アルミホイール片は、これまで科学捜査分野で識別不可能な試料とされてきた。しかし、本研究により自動車アルミホイール片は異同識別に有用な多くの元素情報を含んでおり、新しい重要な証拠試料になることが明らかになった。今後さらに研究を進めて識別精度を高め、実用的な鑑定手法として確立したい。

謝 辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー的一般研究課題 2013G056 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下さいました物質構造科学研究所の飯田厚夫博士に深く感謝致します。多変量解析ソフト Pirouette LE 4.0 の使用方法についてご指導くださいました、ジーエルサイエンス(株)の秋本智氏に深謝します。

文 献

- 1) 西脇芳典, 高津正久, 宮本直樹, 渡邊誠也, 下田修, 村津晴司, 中西俊雄, 中井 泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 12 (2007).
- 2) 笠松正昭, 吉川ひとみ, 東川佳靖, 鈴木康弘, 鈴木真一, 中西俊雄, 高津正久, 下田 修, 渡邊誠也, 西脇芳典, 宮本直樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 12 (2007).
- 3) 廣間侑希, 保倉明子, 中井 泉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 6 (2010).
- 4) J. Goodpaster, E. Liszewski: *Anal. Bioanal Chem.*, **394**, 8 (2009).
- 5) Y. Nishiwaki, S. Watanabe, O. Shimoda, Y. Saito, T. Nakanishi, Y. Terada, T. Ninomiya, I. Nakai: *J. Forensic Sci.*, **54**, 564 (2009).
- 6) D. C. Duckworth, C. K. Bayne, S. J. Morton, J. R. Almirall: *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 821 (2000).
- 7) B. Woods, K. P. Kirkbride, C. Lennard: *Forensic Sci., Int.*, **245**, 195 (2014).
- 8) R. D. Koons, C. A. Peters, R. A. Merrill: *J. Forensic Sci.*, **38**, 302 (1993).
- 9) S. Muratsu, T. Ninomiya, Y. Kagoshima, J. Matsui: *J. Forensic Sci.*, **47**, 944 (2002).
- 10) I. Nakai, Y. Terada, M. Ito, Y. Sakurai: *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 49 (2001).
- 11) 近藤奈穂子, 太田典明, 中井 泉, 佐々木明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 957, (1997).
- 12) 江副雅子, 佐々木美穂, 保倉明子, 中井 泉, 寺田靖子, 吉永龍起, 塚本勝巳, 萩原篤志: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 883 (2002).
- 13) 笠松正昭, 鈴木康弘, 鈴木真一, 宮本直樹, 渡邊誠也, 下田 修, 高津正久, 中西俊雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 537 (2010).
- 14) A. Iida: *X-Ray Spectrometry*, **40**, 376 (2011).
- 15) 奥野忠一, 久米 均, 芳賀敏郎, 吉澤 正: “多変量解析法”, p. 159 (1971), (日科技連).
- 16) 日本アルミニウム協会: “アルミホイール技術資料 II”, p. 31 (2013).

Nondestructive Discrimination of Automotive Aluminium Wheel Fragments Using Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry

Tomohiro TAKEKAWA¹, Kentaro ISHII¹, Yoshinori NISHIWAKI^{*1} and Keiji GAMOH¹

^{*} E-mail : nishiwaki@kochi-u.ac.jp

¹ Faculty of Education, Kochi University, 2-5-1, Akebono-cho, Kochi-shi, Kochi 780-8520

(Received March 18, 2015; Accepted April 15, 2015)

This study has revealed that SR-XRF (synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry) is a highly effective technique for forensic discrimination of automotive aluminum wheel fragments. After 47 automotive aluminum wheels were collected, those fragments with a size of less than $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ were used as analytical samples. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pb, Sr and Zr were detected from the small fragments. Comparisons of the samples were conducted based on the normalized X-ray intensities, which are X-ray intensities of these elements (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr and Zr) normalized by those of Ga. All fragments could be discriminated using the normalized X-ray intensities. The normalized X-ray intensities could be useful as important indicators to discriminate samples. The normalized X-ray intensities were used in principal-component analysis to classify the automotive aluminum wheel fragments. As a result, the automotive aluminum wheel fragments could be divided broadly two groups according to the normalized X-ray intensities of Cu/Ga and Sr/Ga. It was found that the automotive aluminum wheel fragments contain rich elemental information for discrimination and, therefore, the materials can be important evidences for practical forensic examination.

Keywords: trace elemental analysis; aluminum wheel; synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry; forensic science; nondestructive discrimination.