— 原 著 —

温度変化法によるガラス屈折率測定法の検討と自動車フロントガラスの
異同識別への応用

杉田律子, 鈴木康弘, 鈴木真一, 丸茂義輝

科学警察研究所
東京都千代田区三番町6番地Measurement of Glass Refractive Index Using a Hot Stage and Its
Application to Identification of Windshield GlassRitsuko Sugita, Yasuhiro Suzuki, Shin'ichi Suzuki
and Yoshiteru MarumoNational Research Institute of Police Science
6, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan

(Received 10 July, 1997 ; accepted 3 October, 1997)

Glass fragments often give useful information as trace evidence to investigation of crimes such as hit-and-run, murder, burglary and so on. Trace elemental analysis is considered adequate for discrimination of glass evidence but it is destructive and time-consuming. In contrast, refractive index (R.I.) measurement is nondestructive and timesaving. Measuring R.I.s previous to chemical examination as a screening test is regarded as beneficial to rapid and precise discrimination for selecting suspicious samples from many pieces of glass.

In the present paper, R.I. measurement using hotstage and silicone oil is described. The procedure is examined in respects of the following: using an optical filter to obtain monochromatic light, simple treatment to purify silicone oil, easy judgment of match temperatures, calibration with optical standard glass available in Japan, and handling of samples. The proposed method is applied to windshield glass samples of Japanese cars. Intra- and inter-sample variations are examined and 370 out of 406 pairs are discriminated each other by comparing their R.I.s

It is proved that accuracy of this method is satisfactory for the discrimination of glass fragments. This technique is practical for discrimination of small glass fragments and to samples of any size as a screening test prior to trace elemental analysis.

Key words : Glass, Refractive index, Hot stage, Windshield glass

緒 言

ガラスは自動車や容器, 建築物など日常生活において身近に多量に用いられており, ひき逃げ事件をはじめ, 殺人や窃盗など様々な事件においては有効な物的証拠となることが多い。なかでも自動車のガラスは, ひき逃げ事件などで現場に遺留されたり, 被害者の着衣などに付着することが多く, 塗膜片とともに被疑車両の同定に重要な情報を提供する。これまでガラスの鑑定はX線マイクロアナライザーによる検査がしばしば行われてきたが, この方法では主成分元素による大まかな類別が限界であり, 自動車用などの一般的なガラスの異同識別は困難である。

ガラス片の最も有効な法科学的鑑定法として, 屈折率などの物理学的特性の測定によるスクリーニングを行い, 選別されたガラス片について高感度分析による微量不純物の定性・定量を行うことが提唱されている^{1) - 5)}。このうち高感度分析法である蛍光X線分析を利用したガラス中の微量成分元素の分析についてはすでに報告したが⁶⁾, 今回は温度変化法による精密なガラス片の屈折率測定法

について報告する。

温度変化法による屈折率測定は, 温度変化に対して屈折率の変化がガラスよりも著しく大きい液体を用いて, 両者の屈折率が一致する温度を測定し, 屈折率を求める方法である。本法では 10^{-4} の精度で屈折率を得ることが可能であり, 諸外国では法科学的に実用化されている^{7) - 15)}。一方, これまでわが国では浸液法といわれる, あらかじめ数種の屈折率既知の浸液を作成しておき, これにガラス片を浸漬して肉眼的に屈折率が一致または近いものを探し出す方法による異同識別の試みがなされたことがあるが¹⁶⁾, この方法では有効数字3桁しか保証できず, 顕微鏡レベルの微細な破片では実用に適さない。

ガラスの法科学的鑑定に温度変化法による屈折率測定を導入するにあたり, 基本的条件についての詳細な報告が行われていないので次のように検討を行った。すなわち, 1) 光源としてナトリウム単色光源の代わりに入手し易いフィルターによる単色光源, 2) 浸液中の揮発性不純物を除去するための簡便な方法, 3) ガラス片と浸

液の屈折率の一致する温度の最適な判定方法, 4) 我が国で入手可能なガラス標準試料による検量線の作成, 5) 試料の取り扱いについて検討を行った。また, ガラスは製造国により製造条件が異なるので国産のガラスの異同識別に対する本法の有効性を判断するために, 国産自動車の前面窓に用いられているガラス (以下, フロントガラスという) を収集し本法を応用した。

実験材料および方法

装置および試料

測定は Fig.1 で概要を示したように接続したメトラー社製 FP82HT ホットステージを装着した位相差顕微鏡を用いた。ホットステージは FP90 コントロールユニットにより温度調整を行い, 光源はハロゲンランプを 589nm (半値幅 10nm) のフィルターで単色化し, 対物レンズは長焦点の 10 倍を用いた。また, 顕微鏡には CCD カメラを取り付け, モニターと接続した。

標準ガラスとして 10^{-5} まで屈折率が明らかにされている (株) オハラ製の光学ガラス (Table 1) を使用し, 浸液には東レ・ダウコーニング社 (株) 製のシリコンオイル SH710 を使用した。

測定は接眼レンズまたはモニターを通して肉眼による観察で行った。

Fig.1 Outline of a refractive indices measurement system

Table 1 Refractive indices of standard glass

Glass	R.I.(n_d)
K1	1.50995
K7	1.51104
BK7	1.51630
K5	1.52263
PK3	1.52545

結 果

測定条件の検討

試料の作成とシリコンオイルの前処理

浸液のシリコンオイルの中には製造時の副生成物など, 不純物が含まれており, 測定精度に影響を及ぼすことが考えられる。Locke⁵⁾ はシリコンオイル中に含まれる不純物のガスクロマトグラフィーによる分析を行い, そのほとんどがシリコンオイルの副生成物であるヘキサメチルジシロキサン (沸点 100℃) であり, また,

実験室内の水分や溶媒のオイルへの吸着も考えられるが, いずれもあらかじめ加熱することによりその影響を除去できると述べている。特にヘキサメチルジシロキサンについてはシリコンオイルを購入後, あらかじめオイル中の不純物を揮発させ, オイルの純粋化を

Fig.2 Measuring sample of refractive indices

Fig.3 Stability of silicone oil SH710

行うか, 試料を入れた後カバーガラスをかけないで 120~150℃で短時間加熱し除去することを, また, 水分や溶媒については測定直前に 80~100℃で 10 分間の加熱によって除去することを提案している。しかし, 純粋化をあらかじめ行ったオイルを使用し, かつ, 実験室内の溶媒などによる影響を除去するため加熱処理することは二重の手間であり, Locke が提案するカバーガラスをかけない状態での処理は試料の保存性や汚れ防止などの点から望ましくない。

そこで, 簡便で汚れ防止のできる処理法について検討を行った。Fig.2 に示すようにメノウ乳鉢で粉砕した試料をシリコンオイルを浸液としてスライドガラスにのせ, カバー・ガラスをかけたものを用いた。加熱温度を 110℃とし, 同一のガラス片から作製した試料を時間を追って測定することにより, 一致温度の変化を記録し, 予備加熱の時間を検討した。その結果, Fig.3 に示したように 30 分以上, 加熱すれば一致温度が安定し, しかもその後 6 日間変化しないことが明らかとなった。

測 定 法

測定の際のオイルの温度変化速度は文献によって異なっている^{1), 4)} が, 本実験では試料と浸液が常に十分に同じ温度であり, 一致温度を読みとるのに影響のない 1℃/分で測定を行い, 0.1℃単位で読みとった。

一致温度は試料片 (ガラス) と浸液 (シリコンオイル) の屈折率が一致する温度であるが, これまでは温度上昇時に試料片の輪郭が見えなくなったときの温度 (T_H) と見え始めるときの温度 ($T_{H'}$),

Table 2 Mean temperature of four and two match points

Glass	Average of T_{H_1} , T_{H_2} , T_{C_1} and T_{C_2}	Average of T_{H_1} and T_{C_1}	Average of T_{H_2} and T_{C_2}
PK3	53.3	53.3	53.3
K6	60.9	60.9	60.9
K3	73.4	73.5	73.4
K7	92.0	92.0	92.1
K1	95.3	95.3	95.3

T_H : Temperature of disappearance of glass edge when heating
 T_H : Temperature of appearance of glass edge when heating
 T_C : Temperature of disappearance of glass edge when cooling
 T_C : Temperature of appearance of glass edge when cooling

Fig.4 Calibration line of silicone oil SH710
 Error bar : ± 3 standard deviations (sigma)

Fig.5 Refractive indices of Surfaces and inner of
 Windshield glass from 24 Cars.
 Error bar : ± 3 standard deviations (sigma)

Table 4 Intra - sample variation of refractive indices due to sampling Points

Sampling Point	R. I.	S. D.
Upper Left	1.5158	4E-05
Upper Right	1.5158	4E-05
Center	1.5158	3E-05
Lower Left	1.5158	4E-05
Lower Right	1.5159	3E-05

Table 3 Glass samples of windshield collected

Sample number	Manufacturer	Name of car	Type of glass
1T	Toyota	Crown	laminated
2T	Toyota	Levin/Trueno	toughened
3T	Toyota	Soarer	toughened
4T	Toyota	Soarer	toughened
5T	Toyota	Coroa	toughened
6T	Toyota	Starlet	toughened
7T	Toyota	Mark II	toughened
8T	Toyota	Corolla II	toughened
9N	Nissan	Pulsar	toughened
10N	Nissan	Skyline	toughened
11N	Nissan	Cedric/Gloria	toughened
12N	Nissan	Cedric/Gloria	laminated
13H	Honda	Prelude	toughened
14H	Honda	Civic	toughened
15H	Honda	Civic	toughened
16M	Mitsubishi	Alto	toughened
17M	Mitsubishi	Lancer Fiore	toughened
18M	Mitsubishi	Minica	laminated
19M	Mitsubishi	Sigma	laminated
20Z	Mazda	RX-7	toughened
21Z	Mazda	Truck	toughened
22Z	Mazda	Luce	laminated
23S	Subaru	Rex	toughened
24D	Daihatsu	Mira Quore	toughened

Table 5. Refractive indices of arbitrary collected fragments from sample 10N

Fragment Number	R. I.	S. D.
1	1.5170	3.9E-05
2	1.5170	3.9E-05
3	1.5169	1.1E-05
4	1.5170	2.9E-05
5	1.5170	1.0E-04

Table 6. Refractive indices of arbitrary collected fragments from sample 6T

Fragment Number	R. I.	S. D.
1	1.5160	4.8E-05
2	1.5161	2.9E-05
3	1.5161	3.8E-05
4	1.5161	3.9E-05
5	1.5161	7.2E-05

そして温度下降時の見えなくなったときの温度 (T_c) と見え始めるときの温度 (T_c') の平均値 $((T_H + T_H' + T_c + T_c') / 4)$ を一致温度としていた¹¹⁾。しかし、1試料につきこれら4回測定することは時間がかかり、数が多いときには測定者の負担となる。

そこで、これまで通りの一致温度と輪郭が見えなくなった温度のみの平均値 $((T_H + T_c) / 2 = M_D)$ 及び見え始める温度のみの平均値 $(T_H' + T_c') / 2$ を比較した。その結果、Table 2に示したようにいずれの方法も大差が認められなかった。測定の迅速化と、測定精度に影響を与える測定者の疲労を考慮すると、確認が比較的容易な試料片の輪郭が見えなくなる温度 (T_H と T_c) のみを測定し、 M_D を一致温度とするのが適当であると考えられる。

なお、本報告では以下の測定にはすべて M_D を一致温度として用いた。

検 量 線

シリコンオイルの温度と屈折率の関係式を求めるため、Table 1に示した光学ガラス5種類を標準ガラスとして測定を行った。一致温度は3回の測定結果を平均して求めた。その結果求められた検量線はFig.4に示すようであり、一致温度1℃あたり屈折率の変化は 3.7×10^{-4} でガラスを異同識別するのに必要とされる 10^{-4} までの測定が精度良く行えることが明らかである。

フロントガラスの屈折率

フロントガラスの試料内の屈折率の変動を明らかにするため、以下に示すような実験を行った。また、その結果を踏まえて異なる24台の自動車に由来するフロントガラス29試料 (Table 3) の屈折率を測定し、その結果の比較した。

試料採取部位による屈折率の試料内変動

屈折率は電子の密度および原子の分極の大きさによって変化するが、ガラスは光学的に等方体であり、単位面積当たりの電子数は密度と共に変化する。密度は化学組成および熱履歴によって変化することが知られている¹⁷⁾。フロントガラスなど平滑な表面を持つガラスは、現在ではその大部分がフロート法と言われる方法で生産されている。Davisら¹⁴⁾ やUnderhill¹⁰⁾ は表面付近で屈折率が異なることを示し、Zoroら¹²⁾ はフロートガラスの断面に沿って屈折率の測定を行い、スズに接していたフロート面およびその反対の非フロート面ともに全体とは異なる屈折率を有することを明らかにしている。また、Sieger¹⁸⁾ はEPMA及び蛍光X線分析によりガラス表面のケイ素、ナトリウム、カルシウム、イオウ、鉄およびスズの含有量がガラス全体と比較して表面から10~30 μm の深さで増減しスズは最大で2%近く含有されていることを明らかにし、Colombinら¹⁹⁾ はESCAによりきわめて表面に近い10nm程度の部分に多量のスズの混入が認められると述べている。

これらを踏まえ、深さ方向および水平方向の屈折率分布を検討した。

深さ方向での変動

一枚のフロントガラスの表面と内部から採取した試料の屈折率を比較した。その結果、Fig.5に示すように表面部分は10回測定したうち5回は内部の部分と同じ値を示し、5回は大きくはずれた値を示している。これはガラス表面の限られた部分で元素組成が異なり、試料片の中でもその影響を受けている部分とそうでない部分があることを示唆している。また、同一視野内に屈折率の異なるものが存在することによって輪郭の観察がやや困難となる。以上の実験

から、表面から採取した試料は一般に異同識別には適さないことが確認された。

屈折率の2次元分布

フロントガラスは平面的なフロートガラスに再度熱をかけ、曲面を持つ強化ガラスあるいは合わせガラスとして製品化されたものである。したがって、一枚のガラス内で熱履歴が異なり部位により屈折率の異なる可能性が考えられたので、次のような実験を行った。測定は1試料につき3回ずつ行い、一致温度の平均値から屈折率を求めた。

一枚のフロントガラスの5カ所、すなわち表面を除外した四隅に近い部分と中央部付近から採取した試料について測定を行った。その結果、Table 4に示すようにいずれの試料もほぼ同じ屈折率であり、試料内の差はきわめて小さいことが明らかとなった。

また、同一車両から採取された任意のガラス試料片について検討を行った。2車両からそれぞれ5個の試料片を任意に採取し、その屈折率を求めたところ、Table 5および6のようであった。いずれもほぼ同一の値を示し、その分散も最大で 1×10^{-4} である。

以上の実験の結果、フロントガラス一試料中の屈折率変動は 4×10^{-4} 以下と見積もられる。

フロントガラスの異同識別

本法をフロントガラスの異同識別に応用した。Table 3に示した24台のうち5台のフロントガラスは合わせガラスで、残り19台は強化ガラスが使用されている。試料はいずれもガラス内部から採取し、1試料につき3回測定を行った。

Fig.6は測定結果を屈折率の低い順に並べて図示したものである。測定値の標準偏差の3倍 ($\pm 3\sigma$) をエラーバーとして示す。測定した29試料は屈折率1.510~1.522の範囲にあり一種類のシリコンオイルで測定可能である。合わせガラスを使用している車両のうち試料12Nと22Zは両面とも同じまたは0.0001しか屈折率の違わないガラスが使用されているが、他の3点、すなわち試料1T、18M、19Mは内側と外側で 5×10^{-4} 以上の屈折率の差があるガラスが使用されている。また、29試料の組み合わせ406通りのうち36の組み合わせを除く370組は、 4×10^{-4} 以上の差があり識別が可能なことが明らかとなった。

試料17Mは他の試料に比べて測定誤差が大きい。ガラス片の大きさ、エッジの形状、あるいは汚れや粉末状のガラスの付着によるものと考えられる。試料の大きさやエッジの形状については測定者がコントロールできない場合もあるが、汚れなどの付着については除去の方法については今後、検討が必要である。

試料21Zと7Tの間にはおよそ 2×10^{-3} の差異が認められる。測定試料数が29点と少ないので偶然ブランクができたものと推定される。しかし、FBIで測定された1200点の平面ガラス試料の屈折率の頻度分布においても1.521付近で頻度が非常に小さく、2つのピークを持つ分布を示している²⁾。その理由は明らかでないが、今後、製造プラントごとの測定を行い検討したい。

考 察

現在ではほとんどのガラスが製造過程できびしい品質管理がなされており、主成分元素の分析による異同識別は困難となっている。ガラスの屈折率は微量元素も含めた元素組成だけでなく、ガラス製造過程における熱履歴も反映している。そのため、主成分元素

Fig.6 Result of refractive index measurements of windshield glass from 24 cars
Error bar : ± 3 standard deviations (sigma)

組成が非常に類似したガラスであっても、微量成分元素や熱履歴が異なれば、異なる屈折率を示す。従来行われてきた屈折率の測定方法では、量、時間あるいは精度に問題があり、法科学分野では効力を発揮できなかったが、温度変化法による屈折率測定の導入により、微小なガラス片について試料内変動以下の精密な測定が可能となった。

測定に用いるシリコンオイルの前処理については本法をより簡便に行うことができるように考慮した。シリコンオイルの主要副生成物であるヘキサメチルジシロキサン¹⁸⁾の沸点は100℃であり、オイルを汚染する主な原因と考えられる実験室内の揮発性物質の多くは高い沸点のものとは考えられないため、110℃という温度が妥当であると判断した。さらに、ガラスの屈折率も温度によって変化し常温と大きく離れた温度での測定は実際のガラスの屈折率から離れたものになってしまうことや、より高い屈折率を有し、高温でも安定な浸液の入手が容易でないことなどからおよそ100℃以下での測定が望ましい。このような観点からシリコンオイルSH710の使用が適当であると判断される。

測定の迅速化、高精度化については、測定者が目で行うため限界があり、その負担を少なくする方法を検討した。従来、測定に用いられていた一致温度は4つの温度 (T_H , $T_{H'}$, T_C , $T_{C'}$) の平均をとるものであったが、測定数が多くなるほど疲労のため測定時間が長くなり精度が落ちるという欠点がある。しかし、肉眼的に確認のより難しいガラスの輪郭の出現する温度 ($T_{H'}$, $T_{C'}$) の測定を省略することで、測定の精度向上と迅速化をはかることが可能である。また、Wingad⁷⁾ も報告しているように、測定にモニターを使用することにより、接眼レンズをのぞき込むより疲労が軽減され、短い時間で多くの試料の測定することが可能となる。

路上などから採取される多数のガラス片の中には事件や事故とは無関係のガラス片も混入していることが予想され、試料すべてについて微量元素の分析を行うのは非常に非効率的であり、実質的には不可能な場合もある。温度変化法による屈折率の測定は、このような多数の試料中から被疑車両に由来する可能性のあるものを迅速に選別するのにきわめて有効な方法といえる。さらに、本法は化

学的には全く非破壊の検査法であり、シリコンオイルはベンゼン、クロロフォルムなどの溶媒で完全に除去できるので、屈折率測定後に回収して化学的分析に用いることができる。

フロートガラスは液状のガラスを溶融したスズの表面に流すことにより平滑な面が作られるものであり、スズに接触した面は微量のスズを取り込み、また、スズと触れていない面は製造時の還元性大気のため元素組成が変化している^{18),19)}。屈折率は元素組成にも依存するのでガラスの平滑な表面は検査試料として不適当であり、したがって、このような面が顕微鏡下の観察で認められるガラス片については屈折率測定から除外すべきである。ただし、鑑定資料が平滑な表面しか得られない場合、対照資料の同様な部位と比較する方法が考えられるが、その有効性については今後検討が必要である。

結 論

温度変化法による屈折率の測定方法について検討を行い、フロートガラスへ応用した。その結果、本法はガラスの異同識別を行うのに十分な精度があり、特に多数の微細なガラス片を迅速にスクリーニングする方法として優れていることが明らかとなった。

謝 辞

本研究にあたり、(株)京都フィッシュントラックの壇原徹氏・山下透氏、(株)オハラ及び東レ・ダウコーニング(株)には標準ガラス及びシリコンオイルの提供と貴重なご助言を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) De Forest, P.R., Gaesslen, R.E. and Lee, H.C. : Forensic Science, pp.168 - 180, McGraw-Hill, New York (1983).
- 2) Saferstein, R. : Criminalistics, pp.89 - 119, Prentice-Hall, New Jersey (1995).
- 3) Saferstein, R. : Forensic Science Handbook, pp.140 - 183, Prentice-Hall New Jersey (1982).
- 4) Hickman, D. A. : Linking Criminals to the Scene of

- the Crime with Glass Analysis, *Anal. Chem.*, **56**, 844A – 852A (1984).
- 5) Buscaglia, J. A. : Elemental Analysis of Small Glass Fragments in Forensic Science, *Anal. Chim. Acta*, **288**, 17 – 24 (1994).
- 6) 鈴木康弘, 杉田律子, 鈴木真一, 東川佳靖, 丸茂義輝 : 蛍光X線分析のヘッドライトガラス異同識別への応用, 科学警察研究所報告法科学編, **48**, 7 – 14 (1995).
- 7) Dabbs, M.D.G. and Pearson, E.F. : The variation in refractive index and density across two sheets of window glass. *J. Forensic Sci. Soc.*, **10**, 139 – 148 (1970).
- 8) Ojema, S.M. and De Forest, P.R. : Precise refractive index determination by the immersion method, using phase contrast microscopy and the Mettler Hot Stage. *J. Forensic Sci. Soc.*, **12**, 315 – 329 (1972).
- 9) Smalldon, K.W. and Brown, C. : The discriminating power of density and refractive index for window glass. *J. Forensic Sci. Soc.*, **13**, 307 – 309 (1973).
- 10) Underhill, M. : Multiple refractive index in float glass. *J. Forensic Sci. Soc.*, **20**, 169 – 176 (1980).
- 11) Locke, J. : Improvements in the use of silicone oils for the determination of glass refractive indices. *J. Forensic Sci. Soc.*, **22**, 257 – 262 (1982).
- 12) Zoro, J.A., Locke, J., Day, R.S., Badmus, O. and Perryman, A.C. : An investigation of refractive index anomalies at the surfaces of glass objects and windows. *Forensic Sci. Int.*, **39**, 127 – 141 (1988).
- 13) Wingad, P.J. : Video system for glass refractive index measurement. *J. Forensic Sci. Soc.*, **21**, 363 – 364 (1981).
- 14) Davis, M.M., Dudley, R.J. and Smalldon, K.W. : An investigation of bulk and surface refractive indices for flat window glasses, patterned glasses and windscreen glasses. *Forensic Sci. Int.*, **16**, 125 – 137 (1980).
- 15) Locke, J. and Underhill, M. : Automatic refractive index measurement of glass particles. *Forensic Sci. Int.*, **27**, 247 – 260 (1985).
- 16) 宮地雄三 : 国内産自動車用前照灯レンズの分類及び類別について, 科学警察研究所報告法科学編, **17**, 86 – 95 (1964).
- 17) 作花済夫編 : ガラスの事典, pp.354 – 357, 朝倉書店, 東京 (1985).
- 18) Sieger, J.S. : Chemical characteristics of float glass surfaces. *J. Non – Crystalline Solids*, **19**, 213 – 220 (1975).
- 19) Columbin, L., Jelli, A., Riga, J., Pireaux, J.J. and Verbist, J. : Penetration depth of tin in float glass. *J. Non – Crystalline Solids*, **24**, 253 – 258 (1977).