課題番号：1304025R	ＢＬ番号：BL11

（様式第５号）

塩の異同識別のための XANES 分析

Discrimination of salt using X-ray absorption near edge structure spectroscopy analysis

森田　敦，大槻　光彦
Atsushi Morita, Mitsuhiko Ohtsuki

佐賀県警察本部科学捜査研究所
Forensic Science Laboratory, Saga Prefectural Police H. Q

１．概要

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、X 線吸収端構造(XANES)分析により、市販の塩中の微量元素の配合状態を分析した。Br の K 殻吸収端エネルギー近傍の XANES スペクトルを測定したところ、得られたスペクトルに差異が見られたため、Br K 吸収端の XANES 分析は塩の異同識別に有効であることが分かった。また、$CaCO_3$ 等の添加物を含有する塩に対して Ca K 吸収端の XANES スペクトルを測定したところ、添加物に由来するスペクトルが得られ、Ca K 吸収端の XANES 分析も塩の異同識別に有効であることが分かった。

（**English**）

In order to clarify the relationship between evidence such as salt used for a crime and a suspect, coordination environment about the trace elementals of commercial salt were analyzed by X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES) analysis. As a result of XANES analysis of salt at Br K-edge, differences were observed, and it was found that XANES analysis of salt at Br K-edge was effective for the discrimination of salt. As a result of XANES analysis of salt that contained additives such as $CaCO_3$ at Ca K-edge, spectra that reflected additives was acquired, and it was found that XANES analysis of salt at Ca K-edge was also effective for the discrimination of salt.

２．背景と目的

いわゆる"塩"は、NaCl 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。

昨年、SAGA-LS において放射光蛍光 X 線分析(SR-XRF)を行ったところ、 NaCl 粒子の表面に存在する苦汁由来の Ca、Br 等が微量元素として検出され、試料間でその種類及び量に差異が見られたことから、十分に異同識別に有効な手法と思われたが、試料によっては識別できないものも一部認められた。

一方、X 線吸収端構造分析(XANES)は、吸収元素の配合状態によりそのスペクトルの形状に差異が見られることから、指紋的解析を目的として既に多方面で使用されている。昨年、SR-XRF では識別できなかった試料の Br K 吸収端の XANES を測定したところ、得られたスペクトルに若干の差異が見られたことから、塩の異同識別に有効な手法と思われたが、一部の試料は水分を含有していることが明らかであり、得られたスペクトルが水分中の臭化物イオンの影響を受けている可能性が高いこ

とから、一律した評価を行うためには、試料を十分に乾燥させた後に、再度測定を行う必要があった。

また、市販の塩には、 $CaCl_2・2H_2O$ 、 $CaSO_4・0.5H_2O$ を含有するものや、$CaCO_3$ 等が添加されたものもあり、これらの含有比率も識別の指標となると考えられるため、Br K 吸収端の場合と同様に、Ca K 吸収端の XANES も行い、異同識別の可能性について検討した。

３．実験内容

試料

佐賀県内のスーパーマーケットで購入した塩 12 点を用いており、試料 1~12 とした。試料 1~7 については実験室レベルの蛍光 X 線装置で Br を微量含有することが判明しているため、Br K 吸収端の XANES 測定を行った。試料 8~12 については、いずれも商品パッケージ上に Ca を含む無機塩を含有する旨の記載があったため、Ca K 吸収端の XANES 測定を行った。表 1 に各試料のパッケージに記されている製法及び添加物を示す。なお、いずれの試料も、一昼夜乾燥機中(70℃)に放置することで十分に乾燥させ、乾燥後は測定を行うまで吸湿剤を入れたポリ袋中に保存した。

得られたスペクトルから、試料に含有する成分を同定するために、Br または Ca を含有する標準試薬も XANES の測定を行った。測定を行った試薬は合計 10 種類であり、Br K 吸収端では NaBr、$MgBr_2・6H_2O$、KBr、$CaBr_2・2H_2O$ とし、Ca K 吸収端では $CaCl_2・2H_2O$、CaO、$Ca(OH)_2$、CaSO4・$0.5H_2O$、$CaCO_3$、$Ca_3(PO_4)_2$ とした。

表1　研究に用いた試料の詳細

試料番号	製法	添加物
1	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
2	海水を平釜で結晶化	—
3	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
4	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
5	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
6	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
7	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	—
8	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	炭酸カルシウム
9	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	炭酸カルシウム, グルタミン酸ナトリウム, 炭酸マグネシウム
10	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	炭酸カルシウム, グルタミン酸ナトリウム, クエン酸三ナトリウム
11	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	炭酸カルシウム, 炭酸マグネシウム
12	海水をイオン交換膜で精製→立釜で結晶化	リン酸三カルシウム

XANES

SAGA-LS の BL11 にて Br K または Ca K 吸収端の XANES 測定を大気雰囲気下で行った。塩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、蛍光収量法(検出器は SDD 検出器を使用)で XANES の測定を行った。一方、標準試薬については窒化ホウ素粉末と混合し、錠剤成形行った後に、ポリプロピレンフィルムに封入し、これをアクリル製試料ホルダーに固定し、透過法で XANES の測定を行った。

４．実験結果と考察

図 1 に試料 1~7 の分析結果を示す。XANES スペクトルの形状から、試料 1~7 は試料 1~4 のグループと試料 5~7 のグループに大別され、Br K 吸収端の XANES 分析が塩の異同識別に有効であることが分かった。なお、これらの分類分けと表 1 に記されている各試料の製法を参照したところ、Br K 吸収端の XANES スペクトルと塩の製法との関係性は認められなかった。

さらに、試料 1~4 のグループ内において、得られたスペクトル上において 13500(eV)付近の谷の深さと 13510(eV)付近の谷の深さの比率が試料により若干異なることから、今後は同様の分析を行うことで再現性を確認し、この比率が有意なものであるかを確認する必要がある。

図 2 に Br を含有する試薬の分析結果を示すが、試料 1～7 に各試薬の XANES スペクトルと一致または類似するものは認められなかった。このことから、試料中に含有される Br はこれらの化合物の形態では存在しないものと考えられた。

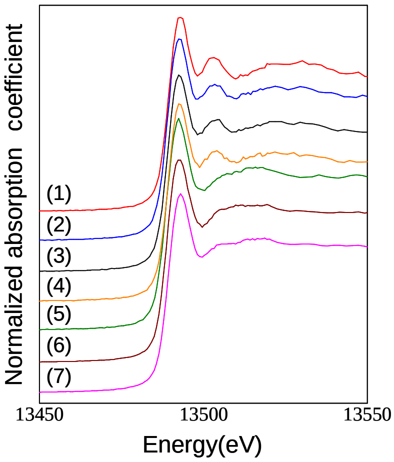

図1 Br K吸収端のXANESスペクトル
(1)~(7):試料1~7に順に該当

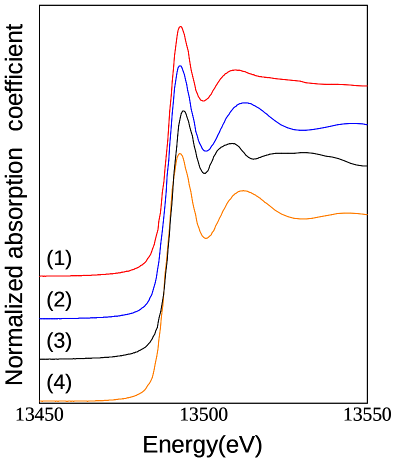

図2 Br K吸収端のXANESスペクトル
(1):NaBr, (2):$MgBr_2$･$6H_2O$
(3):KBr, (4):$CaBr_2$ ･$2H_2O$

Ca K 吸収端

図 3 に試料 8~12 の分析結果、図 4 に Ca を含有する試薬の分析結果を示す。XANES スペクトルの形状から、試料 8~12 は試料 8~11 と試料 12 の 2 グループに大別された。さらに、それらのスペクトルを図 4 に示す各スペクトルと比較したところ、試料 8～11 のスペクトルは $CaCO_3$ のものと、試料 12 のスペクトルは $Ca_3(PO_4)_2$ のものと一致したことから、パッケージに記されているとおり、試料 8～11 は $CaCO_3$ を、試料 12 は $Ca_3(PO_4)_2$ を含有する可能性が高いことが分かった。これより、XANES 分析が Ca 系の添加物を含有する塩の異同識別に非常に有効であり、さらに添加物の推定も可能になることが分かった。なお、いずれの試料においても良好な再現性が得られており、代表して試料 8 の分析結果(n=3)を図 5 に示す。

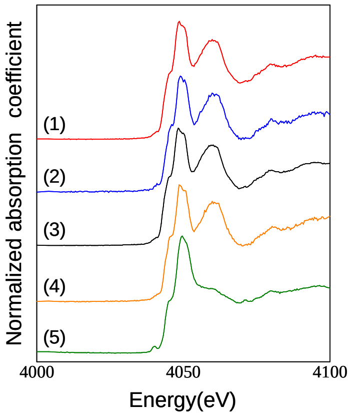

図3 Ca K吸収端のXANESスペクトル
(1)~(5):試料8~12に順に該当

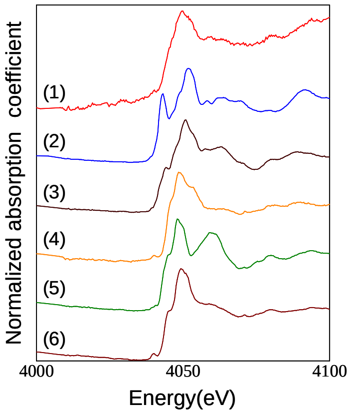

図4 Ca K吸収端のXANESスペクトル
(1):$CaCl_2$･$2H_2O$, (2):CaO
(3):$Ca(OH)_2$, (4):$CaSO_4$･$0.5H_2O$
(5):$CaCO_3$, (6):$Ca_3(PO_4)_2$

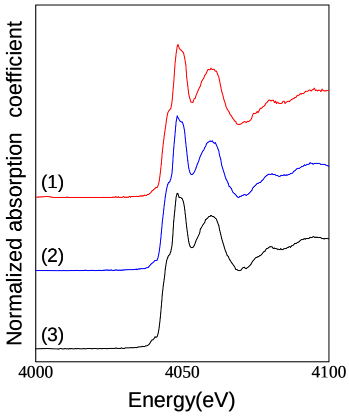

図5 試料8のCa K吸収端のXANESスペクトル
(1):1回目, (2):2回目, (3):3回目

５．今後の課題

Br K 吸収端における XANES スペクトルの測定試料数を増やすとともに、再現性の確認を行い、塩の異同識別における XANES 分析の有効性を向上させたい。

６．参考文献

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）

無し

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）

・塩
・X 線吸収端構造分析

９．研究成果公開について
研究成果公報の原稿提出（提出時期：2015 年 12 月）