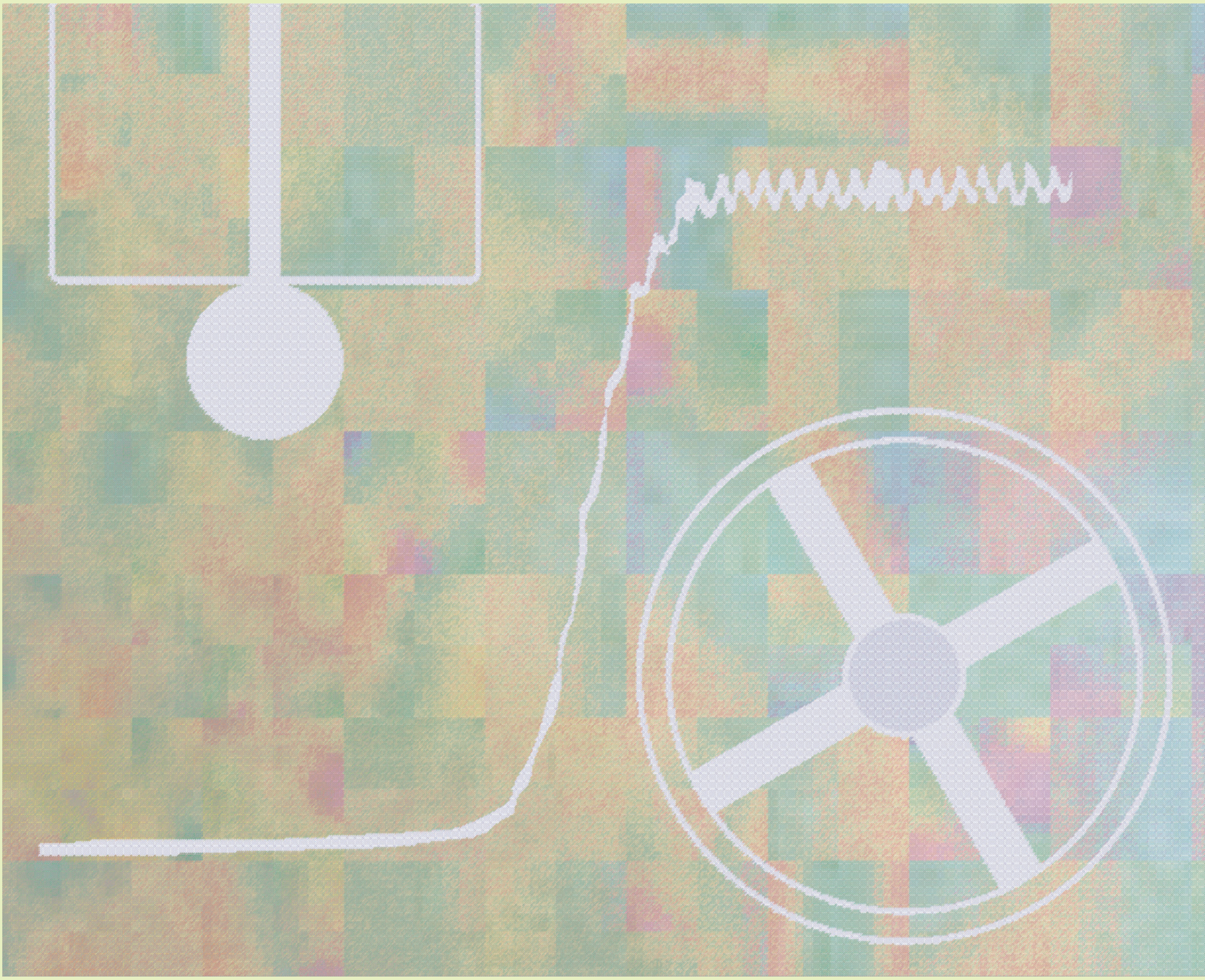
ぶんせき　2023年 第２号(通巻第578号)　　令和５年２月５日発行(毎月１回５日発行)　　ISSN 0386-2178

# ぶんせき②

Bunseki 2023

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

https://www.jsac.jp

M/A、エネルギー関連材料、機能性セラミックス、環境リサイクル、電気電子材料等の開発に不可欠な

# ドイツ フリッチュ社製遊星型ボールミル

## "NANO領域" PREMIUM LINE P-7.


容器がセットされる様子。

## 明日の遊星型ボールミルはこれだ。

**特色**

1. 弊社Classic Line P-7と比べて250%の粉砕パワーUP
   自転：公転比率：1：−2. MAX 1,100/2,200rpm
   粉砕エネルギー：MAX 94G(Classic Line P-7では46G)
2. 容器を本体に内蔵。
   外部に飛び出す危険性は皆無に。
3. 容器のサイズは20, 45, 80ccの3種類。
   雰囲気制御容器も多数用意。
4. 容器のセット、取り出しも極めて容易に。

## CLASSIC LINE 遊星型ボールミル

### P-4, P-5, P-6, P-7

premium lineと並んで従来どおりの遊星型ボールミルトリオも併せてご提供いたします。


各種容器一例

**自転公転比率を意のままに**


**遊星型ボールミルのパイオニア**


**フリッチュ社の技術で容器1個で遊星型に**


**微量の試料を対象に**


●通常の容器、雰囲気制御容器ともボールも含めて次ぎの材質を御使用いただけます。メノー、アルミナ、ジルコニア、チッカ珪素、ステンレス、クローム、タングステンカーバイト、プラスッチクポリアミド ●容器のサイズ。500, 250, 80, 45, 12cc。
●乾式のみならず湿式での粉砕が可能。またISO9001, TUEV, CE等の国際安全基準をクリアー

カタログおよび価格表は弊社にお問い合わせください

**フリッチュ・ジャパン株式会社**
info@fritsch.co.jp http://www.fritsch.co.jp

本　　社 〒231-0023 横浜市中区山下町252 Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-2-7 Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521
福岡営業所 〒819-0022 福岡市西区福重5-4-2 Tel (092)707-6131 Fax (092)707-6131

SHIMADZU
Excellence in Science

赤外ラマン顕微鏡
Infrared / Raman Microscope

# AIRsight

Raman and FTIR microscopy In perfect harmony

## 赤外分光法とラマン分光法

**相補的な分子情報を得る2つの分析手法を融合した赤外ラマン顕微鏡**

観察から解析まで簡単に行えるシンプルなシステムで効率的な分析作業をサポートします。

### Same position

サンプルを移動させることなく、
極微小部の同一箇所における観察、
赤外およびラマン測定が可能

### Smart software

ソフトウェア上で
赤外測定とラマン測定を
簡単に切り替え可能

### Single system

1台分の設置スペースで
赤外測定とラマン測定が可能

株式会社 島津製作所 分析計測事業部

AIRsightの詳しい情報はこちら

*Muromac®*

イオン交換・吸着・濾過

MUROMACHI CHEMICAL

# column

## ムロマック®ミニカラム

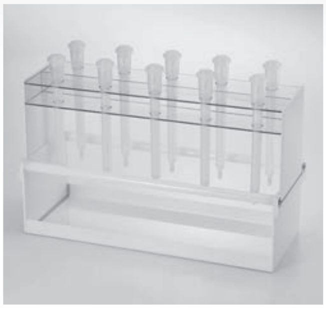
ムロマック®ミニカラムはカラムと液溜槽がポリプロピレンにより一体成型されていて、丈夫で耐薬品性に優れています。小さなカラムながら濾槽が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており、リークやテーリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能です。


| 種 類 | 内径(mm) | 長さ(mm) | 容量(mL) | 液溜槽容量(mL) |
|---|---|---|---|---|
| S | 5.0~5.5 | 50 | 1.0 | 8.0 |
| M | 6.5~8.5 | 58 | 2.5 | 10.0 |
| L | 10.0~11.0 | 118 | 10.0 | 5.0※1 |

※1.連結キャップを使って50mL注射器を接続すると便利です。

## ムロマック®ミニカラムスタンド

カラムSまたはM用のスタンドは、直径15~16.5mm、長さ100~165mmの試験管を20本立てることができます。カラムL用スタンドのトレイには100mLのビーカー又は三角フラスコを10個並べることができます。



| 種 類 | 横(cm) | 縦(cm) | 高さ(cm) | 立数 |
|---|---|---|---|---|
| S・M共用 | 26.5 | 7.0 | 20.5 | 20本 |
| L用 | 36.5 | 14.5 | 22.5 | 10本 |

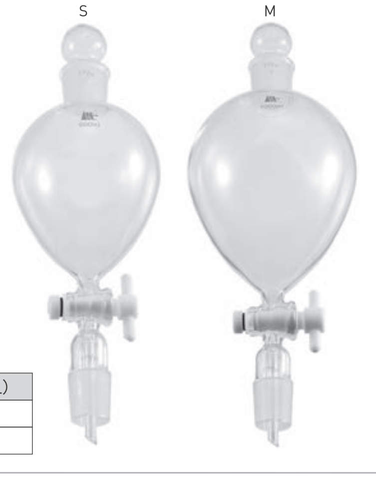
## ムロマック®ガラスカラム

ムロマック®ガラスカラムはガラス製で耐薬品性に優れ、鮮明にイオン交換反応を可視化します。イオン交換樹脂の初期検討後、樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能です。枝管付きタイプはムロマック分液ロートを使用することで液枯れしません。また、ライフ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長カラムを使用することで正確なデータを取得できます。


| 種 類 | 横(cm) | 縦(cm) | 容量(mL) |
|---|---|---|---|
| S | 8 | 28 | 30.0 |
| M | 8.5 | 32.5 | 100.0 |
| ロング | 5 | 43 | 40.0 |

## ムロマック®分液ロート

【各ガラスカラム対応】




| 種 類 | 容量(mL) |
|---|---|
| S | 500 |
| M | 1000 |

お問合せ先

**室町ケミカル株式会社** http://www.muro-chem.co.jp

【東京】TEL.03-3525-4792 【大阪】TEL.06-6393-0007 【本社】TEL.0944-41-2131

MUROMACHI CHEMICALS INC.
室町ケミカル株式会社

TOA DKK

## ポータブル水質計 P40シリーズ

# Mylana
マイラナ


マイラナちゃん

pH | ORP | 電気伝導率 | 光学式溶存酸素

## ポータブルで使えるマルチ水質計

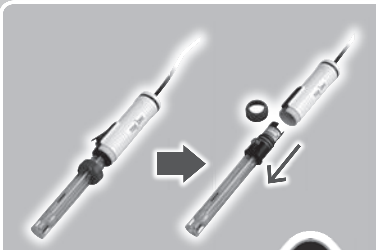
新型
デジタル
プローブ採用

プローブ情報を
自動で識別

MM-42DP
**2chタイプ**

各chにつなぐプローブの
組み合わせは自由

MM-41DP
**1chタイプ**




pH、ORP、
各種イオンの
測定が可能な
普及型も
用意

## ポータブルpH・イオン・ORP計
HM-40P

電池寿命は
最大約2000時間

Mylana(マイラナ)
詳細ページ

東亜ディーケーケー株式会社 https://www.toadkk.co.jp/

本　社／〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0218

●東　京:03(3202)0226 ●大　阪:06(6312)5100 ●札　幌:011(726)9859 ●仙　台:022(353)6591 ●千　葉:0436(23)7531
●名古屋:052(324)6335 ●広　島:082(568)5860 ●四　国:087(831)3450 ●九　州:093(551)2727

JASCO

# リサーチグレードでありながら、ダウンサイジングを追求


FT/IR-4Xは、高い拡張性とS/N 比・分解能を保持したまま、従来比40 %のサイズ ダウンを実現したリサーチグレードの赤外分光光度計です。大型機同等の 20 cm 幅の試料室は、サードパーティ製を含む各種大型付属品を使用 することが可能で、赤外顕微鏡接続、検出器拡張、近中赤外・中遠赤外への波数拡張にも対応可能です。モノコック構造の干渉計は高い密閉性と堅牢性を誇り、NISTトレーサブルフィル ムによる自動バリデーション機構内蔵により、永きに渡る信頼性を担保いたします。

Fourier Transform Infrared Spectrometer
フーリエ変換赤外分光光度計

## FT/IR-4X


## New ラマン測定を、手の中に。

PR-1s/PR-1w は、手のひらに収まる超小型ラマン分光光度計です。測定波数範囲とレーザー出力の異なる２つのモデルをラインアップしています。測定対象の自由度が高く、専用試料室やバイアルホルダーも用意しており、シンプルで手軽なラマン測定を実現します。



Palmtop Raman Spectrometer
パームトップラマン分光光度計

## PR-1s / PR-1w

光と技術で未来を見つめる
日本分光

日本分光株式会社
〒192-8537 東京都八王子市石川町2967-5
TEL 042(646)4111㈹
FAX 042(646)4120

日本分光の最新情報はこちらから
https://www.jasco.co.jp
日本分光HP

JASCO

JASCOは日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および各仕様は、改善のため予告なく変更することがあります。

908devices

# ESIイオン源一体型
# マイクロチップ・キャピラリ電気泳動装置

# ZipChip™

## お使いのMSが高速CE-ESI/MSになります！

ZipChip™プラットフォームは、キャピラリ電気泳動（CE）とエレクトロスプレーイオン化（ESI）を一つのマイクロ流体チップに統合し質量分析計にスプレーするシステムです。

広範囲の生体試料の調整、分離、イオン化を迅速に行い試料を質量分析計へ直接導入可能です。

CE/ESIチップはユニット内にクリップで装着するだけです。
分析時間は通常3分程度で完了し、ほとんどのLCよりも短時間でより良い分離品質を得ることができます。

シンプルなワークフローと複数のキットオプションにより、多数のバイオセラピー、メタボローム、およびプロテオミクスのアプリケーションをサポートします。



### ZipChip™の特徴

- ●迅速な分析時間（ほとんどの分析時間は2〜3分）
- ●高感度・高安定のナノレベルスプレー
- ●少ない試料消費（ピコグラム〜ナノグラム）
- ●オンラインの脱塩により、サンプル調整が最小限


### アプリ別に便利な分析キットが用意されています。

●ペプチド用　●インタクトタンパク質用
●ネイティブタンパク質用
●代謝物（アミノ酸）用　●オリゴ核酸用

### 下記メーカーの質量分析計でご使用いただけます。

●ThermoFisher Scientific社
●Bruker社　●SCIEX社
（対応モデル名・型式につきましては別途ご照会ください。）

S.T.JAPAN INC.

輸入総販売元
**株式会社 エス・ティ・ジャパン**
http://www.stjapan.co.jp

東京本社／
〒103-0014 東京都中央区日本橋蛎殻町1-14-10
TEL: 03-3666-2561　FAX: 03-3666-2658

大阪支店／
〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27
TEL: 072-835-1881　FAX: 072-835-1880

# 分析業界のコストカッター
## ディスポチューブでらくらく粉砕!!


立体8の字®原理による　**秒速粉砕機**

# マルチビーズショッカー®

卓上型・省スペース　極静音　**MB3000シリーズ**

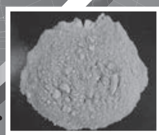
## 豊富な種類の粉砕容器

**2ml ～最大 100ml チューブまでラインナップ!!**

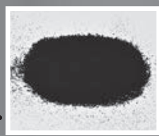
粉砕チューブ一例

**各サンプル量に合わせた最適粉砕を実現！**
**タングステンカーバイド、チタン、メノウ、酸化ジルコニウム、**
**PTFEなど豊富なラインナップ！**

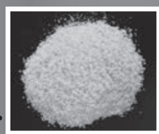
**硬化コンクリート**


粉砕時間 **60秒** 常温


**ゴム**


粉砕時間 **10秒** 液体窒素条件下


**樹脂**


粉砕時間 **10秒** 液体窒素条件下


**植物生葉**


粉砕時間 **10秒** 液体窒素条件下


**年度末特別キャンペーン・更新キャンペーン**
**2023年３月末まで実施中!**
※詳しくは、お問合せ下さい。

CE　ヨーロッパ安全基準適合

## アプリケーションラボ完成！

**テスト粉砕とデモは無料で実施します。**
**遠慮なくお問合せ下さい！**

**SINCE1953：お陰様で創業70周年**

製造発売元　**安井器械株式会社**　本社・工場　〒534-0027 大阪市都島区中野町2-2-8

**TEL.06-4801-4831　FAX.06-6353-0217**

**E-mail：s@yasuikikai.co.jp　http://www.yasuikikai.co.jp**

©2023 Yasui Kikai Corporation, all rights reserved　230116

HITACHI
Inspire the Next

# 持続可能な将来を支える日立ハイテクの先端機器

**HITACHI High-Tech’s advanced instruments support sustainable future.**

自然環境と社会発展が共存するサステナブル社会の構築を目指し、
私たち日立ハイテクは、機器分析で、
“研究開発”、“産業製造”、“環境保全”を支援します。

環境問題

気候変動・地球温暖化　大気汚染　水質汚染　土壌汚染　資源枯渇

## 研究開発ソリューション

環境課題解決のための
テクノロジーや材料の開発支援

- 燃料電池電解質膜の特性評価
- 燃費向上のための軽量素材の特性評価
- 太陽電池材料の元素分析

など


## 産業製造ソリューション

環境配慮製品の
製造支援、品質管理

- リチウムイオン電池電極の品質管理
- リサイクルプラスチックの特性評価
- リサイクル貴金属の元素分析

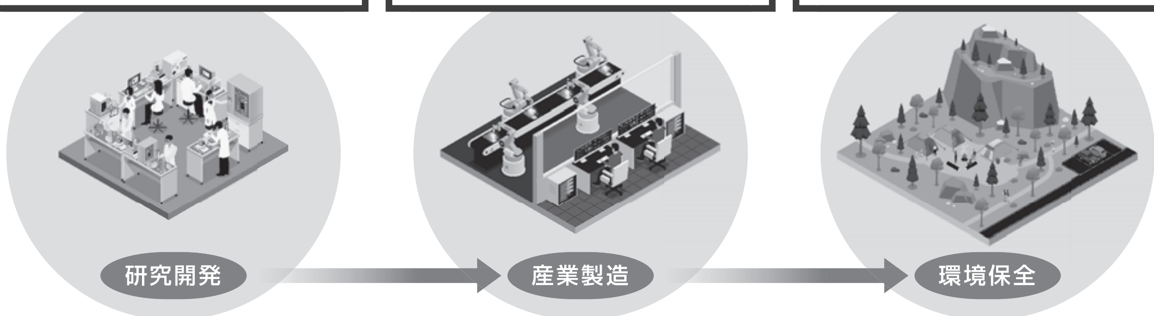
など


## 環境保全ソリューション

自然環境の改善や
保全のための環境分析

- 海洋や河川水の分析
- 土壌分析
- 工場排水の分析

など


株式会社 日立ハイテク　株式会社 日立ハイテクサイエンス

本社 〒105-6409 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門ヒルズ ビジネスタワー　電話03-3504-6111

インターネットでも製品紹介しております。

URL www.hitachi-hightech.com/jp/science/

FRONTIER LAB

## 高分子材料分析の強力な戦力！
# マルチショット・パイロライザー EGA/PY-3030D

### 未知試料へ多面的にアプローチ

- 室温から1050ºCまでの幅広い温度領域を任意設定
- 発生ガス分析や瞬間熱分析などの組み合わせにより未知試料を多面的に分析

### 前処理なしで迅速に分析

- あらゆる形態のポリマー試料を煩雑な前処理なしで簡単・迅速に分析

### 高性能で高信頼

- サーモグラムとパイログラムの高い再現性を保証

## 豊富な周辺装置

**新製品**

**目的に合わせて選べる周辺装置で分析業務をサポート**

✓ メンテナンス性が向上！
より使いやすくなった
**自動分析用オートサンプラー AS-2020E**


✓ ライブラリー登録数が大幅増！
ポリマー・添加剤を瞬時に同定できる
**マススペクトル検索ソフトウェア F-Search**

✓ 簡単操作でパワフル！
各種試料の粉砕・撹拌・分散に最適な
**卓上可搬型 凍結粉砕装置 IQ MILL-2070**

本号の製品ガイドでご紹介！

✓ 微量ポリマーの検出感度が大幅向上！
**スプリットレス熱分解用オプション装置 MFS-2015E**

製品情報

## 最新のアプリケーション

**280報を超える多彩なアプリケーションでユーザーをサポート**

- Py-GC/MS分析における水素キャリヤーガスの影響
- マイクロプラスチックの分析　　ほか

テクニカルノート

**フロンティア・ラボ株式会社**

お気軽にお問い合わせください
www.frontier-lab.com/jp　info@frontier-lab.com

高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

展　望

# 科学捜査における微細サンプルのスクリーニングおよび非破壊分析の重要性

複雑・巧妙化する犯罪に対処するため，科学捜査研究は極めて重要である．犯人が気づかずに現場に残す微細サンプルは，犯罪を解明するための重要な証拠になる．裁判における再鑑定に備えるため，微細サンプルは非破壊での分析が強く求められる．また，多数の微細サンプルが現場に遺留されている場合は，迅速なスクリーニングが重要になる．本稿では微細サンプルのスクリーニングと非破壊分析をキーワードに筆者が今後有望と考える赤外顕微鏡，ラマンイメージング，全反射蛍光X線分析，放射光蛍光X線分析の重要性について述べる．

西　脇　芳　典

## 1　は じ め に

微細サンプルは犯人が気づかずに犯罪現場に残したり，付着したりするため，犯人と犯罪を結びつけ，その犯行を立証するための証拠となる．科学捜査では，犯罪に関連するサンプルについて同定と異同識別を実施する[1)2)]．異同識別とは，サンプルが持つ固有の特徴を見いだし，どこから発生したか，犯罪に関連するものかを明らかにすることである．例えば，殺人事件で被疑者と被害者が揉み合いとなり，互いの着衣が接触し，相互に繊維が付着したとする．繊維には様々な材質種があり，その材質を明らかにする行為が同定にあたる．ポリエステルだとしたら，更に色・艶消し材の割合・染料種などの製造情報を抽出し関連するサンプルであるか否か，被疑者に由来するサンプルかを特定する行為が異同識別である．薬毒物関連事案は成分を同定すること自体が犯罪の証明になりうるが，繊維のような工業製品，指紋などは異同識別が重要な意味を持つ．目立った証拠がない事件の場合，微細サンプルの異同識別の結果が事件解決の可否を左右すると言っても過言ではない．

異同識別には，物質を構成する主成分元素とともに微量成分元素による比較・検出が不可欠である．微細サンプルとして鑑定依頼される代表的なものは工業製品であるガラス・自動車塗膜・繊維であるが，これらは品質管理が行き届いているため，主成分に大きな違いが認められることはほとんどない．品質管理の対象外である微量成分がサンプル固有の特徴として重要な指標となる．しかし，犯罪現場で発見される微細サンプルは肉眼で確認が困難な1 mm以下の大きさであることが多い．絶対量が少ないサンプル中の微量成分検出が求められるため，高感度・高空間分解能な手法が必要になる．また，科学捜査における微細サンプルの微量成分分析において注意すべき点は，非破壊で分析することが求められることである．サンプル量が微量であるため，分析によって消費したり，変質させたりすると再鑑定が実施できなくなり，証拠価値が著しく低下する．また，事件によっては微細サンプルが多量に採取される場合がある．その際は，鑑定を迅速に行うため，非破壊・高感度スクリーニング法が重要な役割を果たす．社会的反響の大きい犯罪であればあるほど，微細サンプルの非破壊分析は公判維持の観点から重要になる．

## 2　代表的な微細サンプル

### 2･1　ガラス

ガラスは，スマートフォン，自動車，建造物，食器等日常的に使用されているため，鑑定に供されることが多いサンプルである．ひき逃げ・傷害・殺人等の多くの犯罪サンプルとして重要な役割を果たす．日常的に用いられるガラスの多くはソーダ石灰ガラスで，その主たる成分は$SiO_2$が約70 %，$Na_2O$と$CaO$が約8〜15 %，$MgO$, $Al_2O_3$, $K_2$が数%であり，この他に微量成分を含有する．微量成分の元素種や量は，原料産地や製造工程等による．そのため，ガラスの異同識別を行うには微量元素分析が有効である．微細ガラス片の鑑定は，光学顕微鏡で写真撮影をした後，屈折率測定を行う．屈折率0.0002の差で識別可能とされているが，近年のガラス製造技術の向上により，識別が困難なサンプルが多数存在する[3)]．屈折率によって識別困難と判断されたサンプルについて，微量元素分析を実施する．しかし，非常に微細なサンプルを非破壊で精度良く分析することは困難である．ガラス分析に最も頻繁に使用される手法は，蛍光X線

Importance of Screening and Nondestructive Analysis of Small Samples in Forensic Science.

分析（XRF）[4)5)]，走査型電子顕微鏡法–エネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）[6)]，誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）[7)~9)]，レーザーアブレーション–誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）[10)11)]，レーザー誘起ブレークダウン分光法（LIBS）[12)]である．いずれも優れた方法であるが，微細サンプルを高感度・非破壊で鑑定することは難しい．

### 2·2　単繊維

繊維は，天然繊維，再生繊維，合成繊維に大別される．繊維は多くの特性をもち，その特徴を利用して鑑定を行う．サンプルが単繊維（直径 20 μm 以下，長さ 1 cm 以下）の場合，絶対的なサンプル量が少ないため，鑑定は難しいことが多い．被疑者や容疑者等の事件関係者の衣服，痴漢容疑の場合は容疑者の手や指から採取された繊維は，まず光学顕微鏡によってスクリーニングされる．天然繊維は光学顕微鏡によってその特徴的な形状から綿，絹，ウールなどの種類の分別が可能である．再生繊維，合成繊維は，形状からの分類は難しいことが多い．単繊維側面を顕微鏡観察した結果，異形断面を持っていることが考えられた場合は，薄片を作成して断面観察を行う[13)]．その後，UV-vis 顕微分光法による色調検査[14)15)]，顕微フーリエ変換赤外分光法（顕微 FT-IR 分析）による材質検査[16)17)]を非破壊的に行うのが一般的である．顕微鏡検査により天然繊維，顕微 FT-IR 分析により合成繊維の種類を明らかにできるが，同種繊維間での差を見いだすことが困難なことが多い．洗濯や汚れに起因する色ムラがある場合，再現性の良い UV-vis スペクトルを得ることが難しい．このように非破壊的な手法によって，単繊維を異同識別することは困難である．破壊的手法になるが，薄層クロマトグラフィー（TLC）による染料比較，液体クロマトグラフ–質量分析による有機染料分析は高い異同識別能力を有する[18)19)]．

### 2·3　指紋

犯罪捜査において，指紋は DNA と同様に個人識別を実施するための重要な証拠サンプルである[20)21)]．一般的に，指紋は現場に明瞭に残ることは少なく潜在的に存在し，個人特定が可能な状態で検出できるか否かは，現場環境に大きく依存する[22)]．潜在的な指紋を可視化するため，様々な物理的および化学的方法が開発されてきた[23)24)]．現場鑑識において行われる指紋検出法は，指紋が残された対象物によって選択され，その手法は多岐にわたる．一般に，ガラス・金属製品・陶磁器・塗装物品は，アルミや石松子の微粉末を刷毛で塗すことにより顕在化する．ビニール製品には瞬間接着剤であるシアノアクリレートの白化現象を利用した気化法であるシアノアクリレート法を，紙製品にはヨウ素の昇華を利用した気化法であるヨードパット法を用いることが多い．指紋は，皮膚に存在する腺からの分泌物と表面汚染物質からなる混合物である．自然分泌物は，エクリン腺と皮脂腺に由来する成分の組み合わせで構成されている[25)]．皮脂分泌物は，主にグリセリド，脂肪酸，ワックスエステルなどの親油性物質である．汗であるエクリン分泌物は，主にアミノ酸，タンパク質，イオン（$Cl^-$, $K^+$, $Na^+$, $Mg^{2+}$），微量金属（Fe, Cu, Zn）などの親水性物質である．また，指紋には外的要因として日常的に使用している軟膏，薬物，化粧品等が付着し，犯罪を解明するための重要な手掛かりになることがある．これらは個人のライフスタイルに関する情報を反映している．このように指紋は豊富な化学情報を含むことから，科学捜査における分析化学を用いた重要な研究対象となっている[26)]．

## 3　鑑定に用いる非破壊分析方法

### 3·1　ATR-FTIR イメージング

赤外分光法は，物質に赤外線を照射し，サンプルの構造解析を行う手法であり，科学捜査では覚せい剤などの薬物（有機物），塗膜や繊維などのポリマーの分析に広く利用されている．赤外光は 2.5〜25 μm 程度の波長であり，分子の振動や回転に必要な波長と一致するため，物質に吸収された赤外光を測定すれば，化学構造に関する情報を得ることができる．近年ではアレイ検出器を赤外顕微鏡に組み込んだ二次元の化学情報を取得する IR イメージングが科学捜査における異物や微小部の定性分析に利用されている．特に Ge クリスタルを用いた ATR（Attenuated Total Reflection）イメージングは，IR の波長限界を超えた数 μm オーダーの空間分解能での測定が可能である．放射光 ATR-FTIR 分光法を適用して，指紋内の個々の液滴におけるエクリンおよび皮脂物質の分布を画像化された[25)]代表的な例を図 1 に示す．図 1a

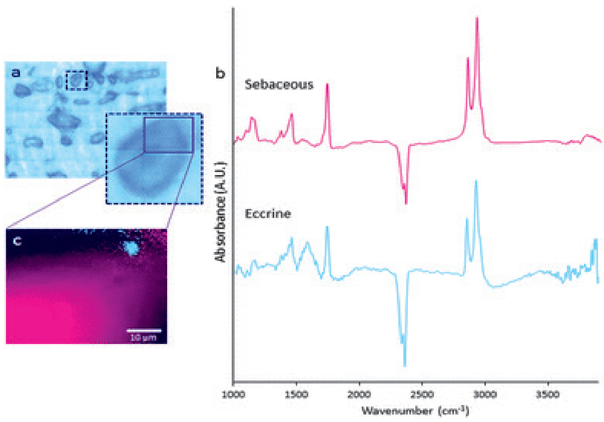



図 1　(a) 放射光 ATR-FTIR でイメージングした領域の光学顕微鏡写真，(b) エクリン（緑）および脂腺（赤）分泌物の FTIR スペクトル，(c) エクリン（1500〜1700 $cm^{-1}$）の O–H 屈曲バンドと皮脂（1713〜1773 $cm^{-1}$）分泌物の CO バンドを統合することによって生成された複合分布図
参考文献 25 より許可を得て引用．

は測定領域の光学顕微鏡画像，図1bはエクリン腺および皮脂腺の代表的なFT-IRスペクトル，図1cはエクリン（1500～1700 $cm^{-1}$）と皮脂（1713～1773 $cm^{-1}$）分泌物から得られた放射光ATR-FTIRイメージング像である．液滴の大部分には皮脂物質が含まれるが，高空間分解能な測定のため，微量のエクリン物質の存在を明らかにしている．

IRイメージングは，潜在指紋内に沈着した微小粒子を正確に同定する効果的な方法であることが示された[27]．様々な種類の粉体，クリーム，薬剤，および爆発物質（3-ニトロオキシ-2,2-ビス(ニトロキシメチル)プロピルナイトレート(PETN)，1,3,5-トリニトロ-1,3,5-トリアジナン(RDX)，2-メチル-1,3,5-トリニトロベンゼン(TNT)）を指紋から，前処理なしに検出できることが示された．アスピリンと砂糖の混合物を図2aに示す．図2bは，砂糖とアスピリンで汚染された指紋，純粋なアスピリンと砂糖のスペクトルを示す．図2c，dは，指紋内のアスピリン（c）と砂糖（d）の分布を示す．砂糖やアスピリンに特徴的な吸収を用いて，2次元マップとして表示することで，それらの局所的な分布を測定することが可能となっている．混合物の分析において，スペクトルの特徴を考慮した適切な識別が可能であることが証明された．

### 3･2　顕微ラマンイメージング

物質にレーザー光を照射すると入射光と異なった波長のラマン散乱光が発せられる．ラマン分光法は，ラマン散乱の性質から，物質の分子構造や結晶構造を明らかにする手法である．レーザー光を使用するため，非破壊かつ非接触で測定できる．ラマン分光法は，FT-IRと同様に分子振動を検出する振動分光法だが，振動モードの感度の点で互いに相補的な関係にある．顕微鏡を組み合わせた顕微ラマンイメージングではレーザーを入射光とすることで1 μm程度の空間分解能で測定でき，様々な科学捜査サンプルの微細構造解析に応用されている．

指紋の液滴内の皮脂およびエクリン物質のサブミクロン分布を調査するため，共焦点ラマン顕微鏡を使用したラマンイメージングが実施された[25]．画像化された指紋の代表的な例を図3に示す．図3aは指紋から五つの成分のスペクトルが得られたことを，図3bはイメージング領域の光学顕微鏡写真を，図3cは五つの成分の複合分布を，図3dは五つの成分のそれぞれの分布を示す．油中水型または水中油型エマルジョンとしての指紋内のエクリンおよび脂腺物質の分布を明らかにした．ラマンイメージングを行えば，指紋内の皮脂およびエクリン物質の分布調査が可能なことに加え，五つの異なる化学成分の存在を明らかにした．

非ステロイド性抗炎症薬の錠剤に触れた指紋につい

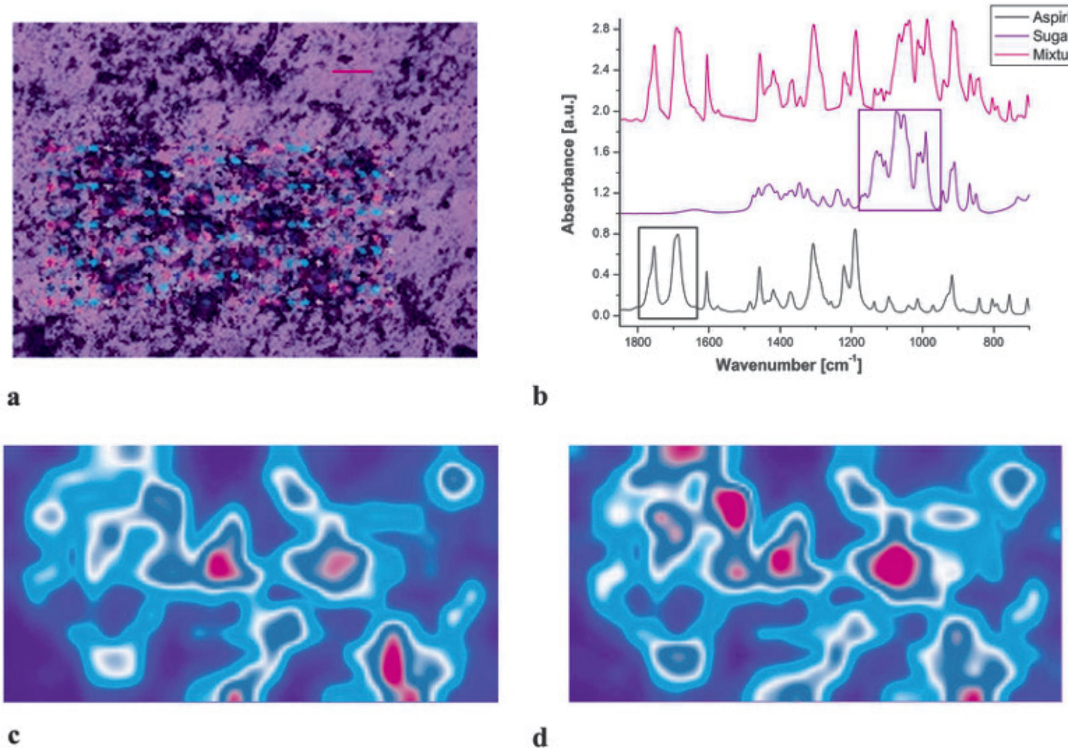



図2　（a）混合物の解析混合物（アスピリンと砂糖）に汚染された指紋の一部の光学顕微鏡写真
スケールバーは100 mmを示す．
（b）砂糖とアスピリンで汚染された指紋から収集された混合物，純粋なアスピリンおよび砂糖のFTIRスペクトル．指紋内のアスピリン（c）と砂糖（d）の分布
それぞれのFTIRスペクトル（b）に記された砂糖またはアスピリンに特徴的な吸収の面積を計算し，2次元マップを作成した．参考文献27より許可を得て引用．

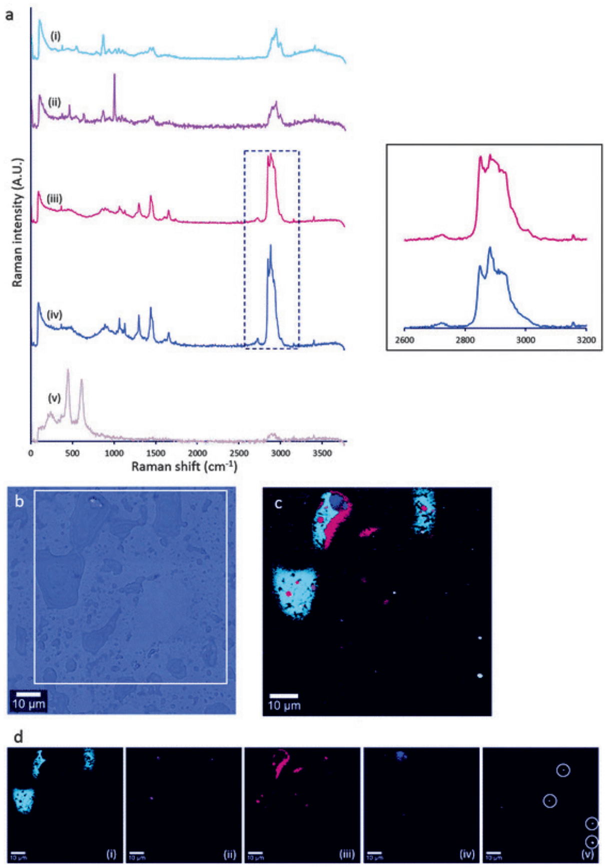



図 3　(**a**) 指紋堆積物から同定された五つの成分の平均ラマンスペクトル，(**b**) ラマンイメージングした領域の光学顕微鏡写真，(**c**) 5 つの成分の複合分布図，(**d**) 各成分の分布図
成分 (iii) と (iv) の高波数領域の違いを示すために別のボックスに展開した．成分 (v) の分布は，読者を支援するために (d) で丸で囲んだ．
参考文献 25 より許可を得て引用．

て，ラマンイメージングが行われた[28]．非ステロイド性抗炎症薬は処方箋なしで入手できる一般薬であるが，急性過剰摂取や慢性的乱用の場合，重度の毒性作用を引き起こすことが知られている．図 4 に示す通り，天然および汚染された指紋のラマンスペクトルは，指紋サンプルの化学組成の違いを反映して，ピーク位置と強度の違いを示した．二級アミドからの C=O 伸縮，脂肪族鎖からの $CH_2$ 変形とねじれ，スクアレンと不飽和脂肪酸からの C=CH 変形など，指紋のエクリン成分と皮脂成分に対応するピークが明確に観察された．ラマンイメージングとケモメトリックスを組み合わせた手法は，潜在指紋内の薬物識別するための非破壊的かつ迅速な方法として，非常に有用であることが示された．

### 3･3　全反射蛍光 X 線分析（TXRF）

光学的に平滑な面上にサンプルをマウントし，臨界角以下の非常に浅い角度で励起 X 線を入射して全反射させ，散乱 X 線量を非常に少なくして蛍光 X 線を高い信号対雑音比（*S/N*）で検出することで，高感度な蛍光 X 線分析を可能にする手法のことを全反射蛍光 X 線分析（Total Reflection X-ray Fluorescence analysis：TXRF）と呼ぶ．

TXRF を用いた微細ガラスの簡便な定量法が提案された[29]．微細ガラスを分析するには酸に溶解させるのが一般的だが，破砕されたガラス粒形を最適化して界面活性剤溶液中で懸濁させ，石英板上にマウントすることで高い再現性を実現させている．提案されたサスペンションサンプリング法を図 5 に示す．非常に簡便でありなが

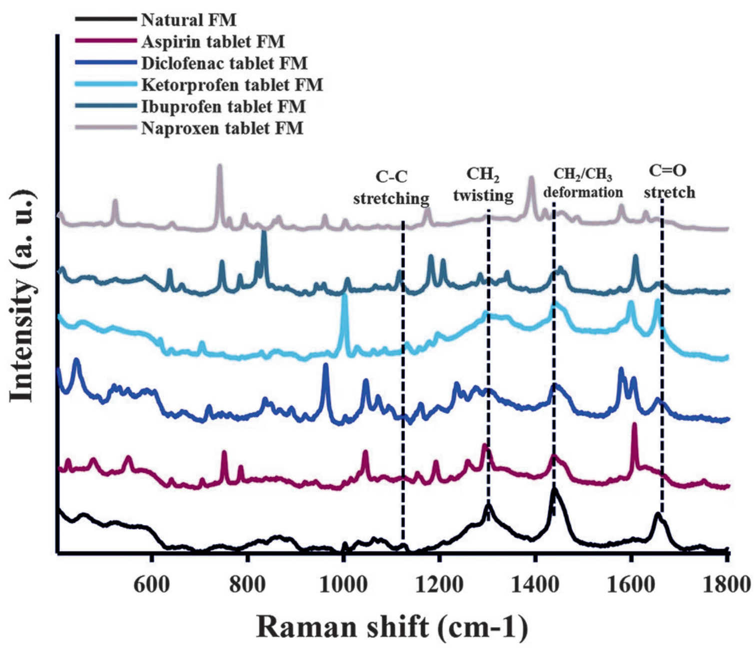



図 4　（黒）自然の指紋および（赤）アスピリン，（青）ジクロフェナク，（水色）ケトプロフェン，（緑）イブプロフェン，（肌色）ナプロキセンの錠剤で汚染された指紋の平均ラマンスペクトル
得られたスペクトルは，ベースライン補正と正規化によって前処理された．
参考文献 28 より許可を得て引用．

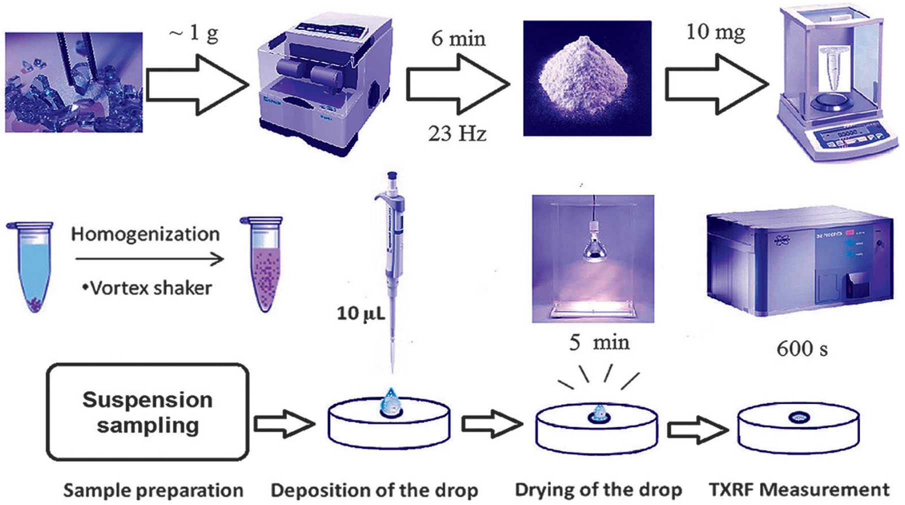



図 5　最適化された微細ガラスの全反射蛍光 X 線分析のためのサスペンションサンプリングを用いた前処理法
参考文献 29 より許可を得て引用.

ら，Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba および Pb について，高感度な定量が可能なので，微細ガラスのスクリーニング法として非常に有用である.

合成繊維の単繊維について，ポータブル TXRF による非破壊スクリーニング分析が可能になった[30]．通常，天然繊維は単繊維の形状によって類別されるが，合成繊維は形状に特徴がないため難しい．FT-IR によってポリマー種が明らかになるが，更なる識別は困難である．図 6 にポリエステルとナイロンの単繊維の蛍光 X 線スペクトルを示す．ポリエステル，アクリル，ナイロン繊維から，艶消し材，合成時に使用した試薬や触媒，金属触媒に由来する S, Cl, Ca, Sb, Ti, Ba, Cr, Br を定性的ではあるが非破壊で検出しており，科学捜査のための迅速な現場スクリーニング法として有望である.

### 3･4　放射光蛍光 X 線分析（SR-XRF）

シンクロトロン放射光は，電子を加速器で光の速度まで加速し，その電子を電磁石で曲げられる際に発生する電磁波のことである．X 線の光源としての優れた性質が広く認識され，世界各地で広く利用されるようになった．兵庫県西播磨地区の播磨科学公園都市に世界最大規模の大型放射光施設として SPring-8（Super Photon Ring 8 GeV）が完成し，1997 年からその利用研究が始まり様々な分野で活用されている．現在，同様の放射光施設には ESRF（European Synchrotron Radiation Facility, フランス）と APS（Advanced Photon Source，アメリカ）があるが，SPring-8 は蓄積リングの周長が 1436 m で世界最高のエネルギー（8 GeV）を持ち，規模・蓄積エネルギーにおいて世界最大・最高性能を有している.

高エネルギー放射光蛍光X線分析は，分析試料に照射する X 線にシンクロトロン放射光から得られた高エネルギー X 線を用いた蛍光X線分析のことである．微細

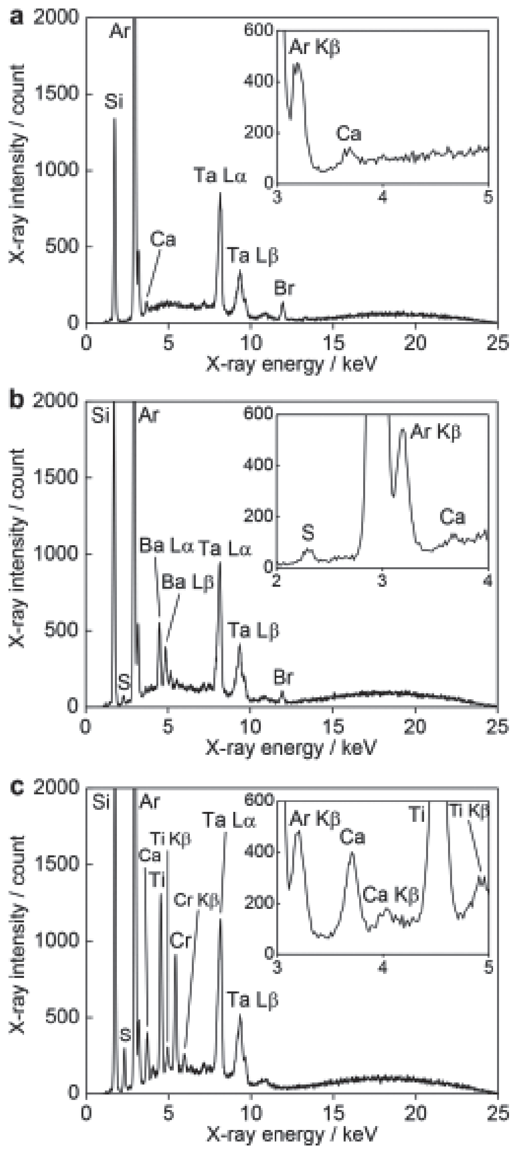



図 6　単繊維の全反射蛍光 X 線スペクトル．（a）および（b）ポリエステル繊維，（c）ナイロン繊維．（a）および（c）は X 線エネルギー 3～5 keV を，（b）は 2～4 keV を拡大して示している
参考文献 30 より許可を得て引用.

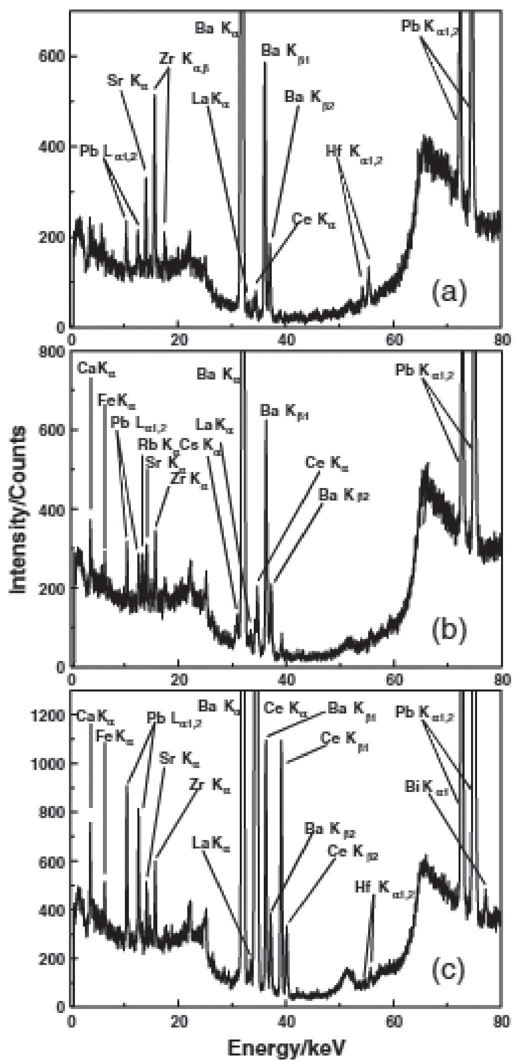



図 7　微細ガラス片の高エネルギー放射光蛍光 X 線スペクトル
(a)～(c) はいずれも屈折率 1.5220 である異なるガラスから得られたものである．
参考文献 31 より許可を得て引用．

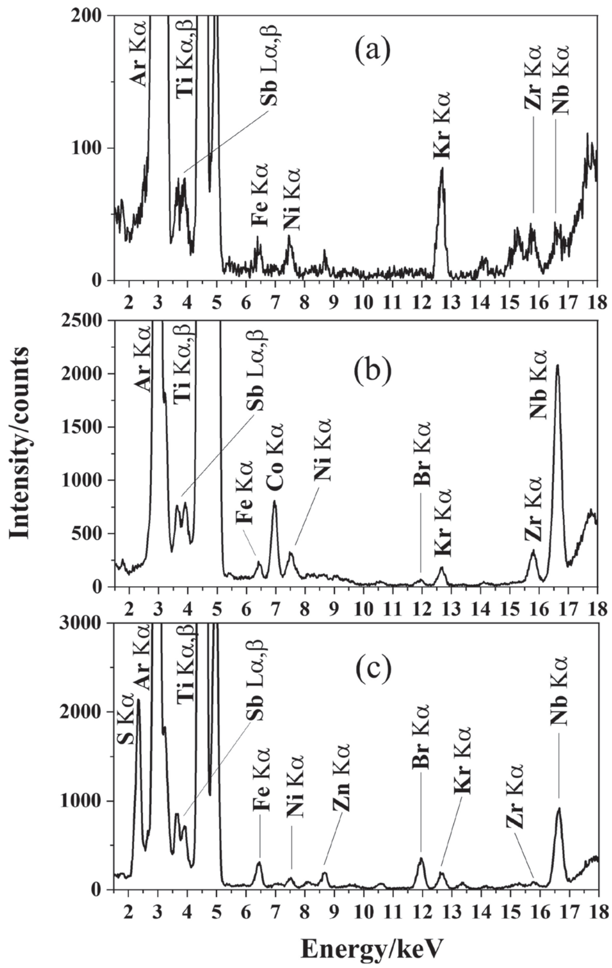



図 8　ポリエステル白色単繊維の縦集光マイクロビーム放射光蛍光 X 線スペクトル
(a)～(c) はいずれも従来法では識別が困難な単繊維から得られたものである．
参考文献 32 より許可を得て引用．

なためICP分析の実施が困難な微細ガラス片について，116 keVの高エネルギー放射光を用いた蛍光X線分析が実施された[31]．同じ屈折率を示した微細ガラスの蛍光X線スペクトルを図7に示す．特徴的な元素の種類を見ただけでも，Rb, CsがガラスIIから，BiがガラスIIIから検出されたが，ガラスIからは，Rb, Cs, Biは検出されていないため，容易に識別が可能であった．また，再現性の評価を行ったところ，マトリックス効果の影響を受けにくい20 kV以上のエネルギー領域に検出される元素は相対標準偏差値が10 %以下であった．非破壊でありながら，良好な再現性を有することが示された．

放射光は発散が少ない平行性の良い光なので，ほとんどX線ビームは広がらない．平行性が良いので平滑面ではX線が全反射するため，KBミラー（Kirkpatrick-Baezミラー）等のミラーによる集光が可能で，1 μm以下のレベルのX線ビームを使った微小領域分析が実用レベルで可能となっている．KBミラーを用いて垂直方向に集束したSR-XRFが，白色ポリエステル衣類繊維に適用された[32]．図8に白色ポリエステル単繊維から得られた蛍光X線スペクトルを示す．空気中のAr, Krのほかに，単繊維に含まれるTi, Sb, Co, Zr, Nbが明瞭に検出された．艶消し材由来であるTi，重合触媒由来であるSb，艶消し材$TiO_2$の不純物由来であるZrおよびNbを用いたTi/SbおよびZr/NbのX線強度比を指標として用いると，これまで識別不可能とされてきた白色ポリエステル単繊維を高精度に識別できることを示した．

## 4　ま と め

犯罪は複雑・巧妙化しており，鑑定の高度化は社会の安全安心のために不可欠である．有機・無機にかかわらず身近な物質が科学捜査における微細サンプルとなるため，最新の分析技術を科学捜査へ適用する研究は極めて重要である．また，身近な物質は，高機能，環境対策，コストダウンのため，成分が絶えず変化している．その

変化が異同識別のための新しい指標になる．分析技術と製造工程の変化を常に注視していくことが重要であろう．本稿では微細サンプルのスクリーニングと非破壊分析をキーワードに ATR-FTIR イメージング，ラマンイメージング，全反射蛍光 X 線分析，放射光蛍光 X 線分析の重要性について述べた．スクリーニングは可能であれば，現場で実施できると効率的であり，ポータブルな選択性の高い機器の導入が必要である．非破壊の面では，非接触で分析できる分光学的な手法が今後も主流となるであろう．人が罪を犯せば，必ず何からの痕跡を残すと言われる．罪を犯せば必ず罰せられるということを定着させ，犯罪を抑止していかなければならない．様々な分析技術を応用し，犯罪抑止・犯罪解明の強力なツールとしての科学捜査のための分析技術を発展させていきたい．

## 文　献


1) 高取健彦編：“捜査のための法科学”，(令文社)，(2005).
2) 瀬田季茂，井上堯子編：“犯罪と科学捜査”，(東京化学同人)，(2000).
3) US Department of Justice, Federal Bureau of Investigation, Scientific Working Group on Materials Analysis (SWGMAT). *Forensic Sci. Commum.*, 2005 ; 7 : 1.
4) RD. Koons, CA. Peters, PS. Robbert : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6**, 451 (1991).
5) SG. Ryland : *J. Forensic Sci.*, **31**, 1314 (1986).
6) KW. Terry, A. van Riessen, BF. Lynch, DJ. Vowles : *Forensic Sci. Int.*, **25**, 19 (1984).
7) A. Zurhaar, L. Mullings : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **5**, 611 (1990).
8) T. Parouchais, IM. Waner, LT. Palmer, H. Kobus : *J. Forensic Sci.*, **41**, 351 (1996).
9) DC. Duckworth, SJ. Morton, CK. Bayne, RD. Koons, S. Montero, JR. Almirall : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **17**, 662 (2002).
10) T. Trejos, S. Montero, JR. Almirall : *Anal. Bioanal. Chem. Acta*, 376, 1255 (2003).
11) T. Trejos, JR. Almirall : *Anal. Chem.*, **76**, 1236 (2004).
12) C. Gerhard, J. Hermann, L. Mercadier, L. Loewenthal, E. Axente, C.R. Luculescu, T. Sarnet, M. Sentis, W. Viöl : *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, **101**, 32 (2014).
13) H. Komatsu, H. Takahara, W. Matsuda, Y. Nishiwaki : *J. Forensic Sci.*, **66**, 1658 (2021).
14) S. Suzuki, Y. Suzuki, H. Ohta, R. Sugita, Y. Marumo : *Sci. Justice*, **41**, 107 (2001).
15) EC. Heider, N. Mujumdar, AD. Campiglia : *Anal. Bioanal. Chem.*, **408**, 7935 (2016).
16) MW. Tungol, EG. Bartick, A. Montaser : *J. Forensic Sci.*, **36**, 1027 (1991).
17) S. Prati, M. Milosevic, G. Sciutto, I. Bonacini, SG. Kazarian, R. Mazzeo : *Anal. Chim. Acta*, **941**, 67 (2016).
18) KG. Wiggins, SR. Crabtree, BM. March : *J. Forensic Sci.*, **50**, 364 (2005).
19) K. Kretschmer, W. Helbig : *J. Forensic Sci.*, **37**, 727 (1992).
20) S. Moret, X. Spindler, C. Lennard, C. Roux : *Forensic Sci. Int.*, **255**, 28 (2015).
21) S. Wiesner, E. Springer, Y. Sasson, J. Almog : *J. Forensic Sci.*, **46**, 1082 (2001).
22) S. Chadwick, S. Moret, N. Jayashanka, C. Lennard, X. Spindler, C. Roux : *Forensic Sci. Int.*, **289**, 381 (2018).
23) M. Pitera, VG. Sears, SM. Bleay, S. Park : *Sci. Justice*, **58**, 372, (2018).
24) JW. Bond : *J. Forensic Sci.*, **53**, 812 (2008).
25) BN. Dorakumbura, RE. Boseley, T. Becker, DE. Martin, A. Richter, MJ. Tobin, W. van Bronswjik, J. Vongsvivut, MJ. Hackett, SW. Lewis : *Analyst*, **143**, 4027 (2018).
26) MO. Amin, E. Al-Hetlani, IK. Lednev : *Trends Anal. Chem.*, **143**, 116341 (2021).
27) A. Banas, K. Banas, M. B. H. Breese, J. Loke, B. Heng Teo, S. K. Lim : *Analyst*, **137**, 3459 (2012).
28) MO. Amin, E. Al-Hetlani, IK. Lednev : *Sci. Rep.*, **7**, 7419 (2017).
29) CLS. Costa, CT. Prais, CC. Nascentes : *Talanta*, **243**, 123354 (2022).
30) Y. Sengoku, Y. Tokuoka, H. Komatsu, Y. Nishiwaki, S. Kunimura : *Anal. Sci.*, **37**, 1829 (2021).
31) Y. Nishiwaki, T. Nakanishi, Y. Terada, T. Ninomiya, I. Nakai : *X-Ray Spectrom.*, **35**,195 (2006).
32) Y. Nishiwaki, S. Honda, T. Yamato, R. Kondo, A. Kaneda, S. Hayakawa : *J. Forensic Sci.*, **65**, 1474 (2020).



西脇　芳典（Yoshinori Nishiwaki）
高知大学教育学部（〒780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1）．東京理科大学大学院理学研究科．博士（理学）．《現在の研究テーマ》高感度 X 線分析を用いた科学捜査のための非破壊異同識別法の開発．《主な著書》“基本分析化学―イオン平衡から機器分析法まで”，(三共出版)．《趣味》スノーボード，旅行．
E-mail : nishiwaki@kochi-u.ac.jp