



# Nondestructive Material Identification by Spectroscopic Methods and Application to Forensic Discrimination

Hashimoto, Takashi

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2010-09-25

(Date of Publication)

2012-05-07

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5072

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005072>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名 橋本 敬  
博士の専攻分野の名称 博士（工学）  
学 位 記 番 号 博い第 5072 号  
学位授与の 要 件 学位規則第 5 条第 1 項該当  
学位授与の 日 付 2010 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

塩害劣化コンクリート橋の合理的な健全性評価手法の構築に関する研究

審 査 委 員

主 査 准教授 水畑 穰  
教 授 西野 孝  
教 授 藤井 稔

氏名	橋本 敬		
論文 題目	Nondestructive Material Identification by Spectroscopic Methods and Application to Forensic Discrimination (分光学的手法による非破壊物質同定と法科学的識別法への適用)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	准教授	水 畑 穰
	副 査	教 授	西 野 孝
	副 査	教 授	藤 井 稔
	副 査		
			印
要 旨			
<p>橋本 敬氏は法科学的根拠に基づいた物質同定手法に関する非破壊試料分析、採取方法について検討を行い、犯罪捜査における異同識別法を中心に様々な知見を得てきた。</p> <p>第1章は序論として法科学的な立場から分光法を用いた非破壊検査の有効性について、これまでの研究経緯と技術開発動向について解説し、法科学における分析の目的が物質の同定と識別にあることとその意味合いについて述べるとともに、同氏の学位論文の対象となった研究との関連について説明している。</p> <p>第2章から第4章については、主にセラミックス、ポリマーなどの工業製品の鑑定検査手法に関する研究から構成されている。</p> <p>第2章では透明なポリエチレンフィルムの分析について、従来技術であるX線回折、赤外分光分析、光学顕微鏡（微分干渉顕微鏡と位相差顕微鏡）以外の手法での検討を重ね、透明なポリエチレンフィルムに含まれる無機系のブロック防止剤に着目し、これを非破壊的な分析方法で分析することで異同識別を行う方法について研究を行っている。分析は、光学顕微鏡を使用することで、透明なフィルム中のブロック防止剤粒子の形態と分散状態を確認し、確認された粒子の成分についてSEM-EDXにより元素分析を行い、顕微ラマン分光による分子振動スペクトル測定を行った。EDX分析の結果とラマンスペクトルの結果を総合することで、ポリエチレンフィルムに含まれる無機系のブロック防止剤の成分を非破壊で特定することができた。その結果、ブロック防止剤の成分、粒子の大きさとフィルム中の分散状態の観察結果を総合することでフィルム同士の異同識別の精度がより高くなることを明らかにしている。</p> <p>第3章では薬物、武器弾薬等のパッケージングに用いられるプラスチックバッグ、プラスチックフィルムの分析法について検討している。プラスチックバッグについては、最も汎用性が高いが、識別の特徴に乏しい透明なポリエチレンフィルムを対象として研究を行ってきた。プラスチックバッグ用のポリエチレンフィルム試料は国内メーカーから、プラスチックバッグ用樹脂からのブロー成形したフィルムを収集した。試料は低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)そして高密度ポリエチレン(HDPE)を全て含んでいる。これらのスペックの異なるフィルムをX線回折、赤外分光分析そして光学顕微鏡（微分干渉顕微鏡と位相差顕微鏡）により分析した。X線回折によりそのフィルムの材質がLDPE、LLDPE、HDPEのどれかを分類できることを示した。ZnAs結晶を用いたATR法による赤外分光分析のスペクトルについて、クラスター分析ソフトで分類したところ、全てのサンプルを個々のグループに分類でき、もっとも識別力のある分析法であることを示した。光学顕微鏡観察については、微分干渉顕微鏡は表面凹凸パターンを反映し、位相差顕微鏡はフィルム内部の密度変化を強調する観察法であるが、それぞれの観察像は特徴的であり識別力が大きいことを示した。</p>			

氏名	橋本 敬
<p>第4章においては、セラミックスに関する異同識別について検討を行っている。ここでは形態学的な観察を主たる手段とし、日本のセラミック製造会社9社で製造された19種類のアルミナセラミックスを収集し、これらのセラミックスの表面を研磨したのち、粒界を際立たせるためにエッチングを行い、その表面形状をPt-Au蒸着しSEMにより観察した。エッチングの方法についても熱処理による方法と酸を用いる湿式方途について検討し、湿式法が形態観察の面から適しており、この観察像から目視的な方法で識別できること、また粒子構造解析用プログラムで画像処理を行った粒子面積分布からより詳細な識別が行えることを示した。さらに、X線回折(XRD)の回折線の半値幅から、焼結体の観察像からは分かりにくい原料粒子の粒径に関する情報が得られ、形態観察とあわせることでより識別力が向上することを明らかにしている。</p> <p>次に、第5章および第6章においては、新規な鑑定試料の非破壊的採取法についても研究を行っており、アルコール含有呼気の採取用機材と火災現場の油試料の採取用機材について提案、報告している。</p> <p>第5章では、人体中のアルコール濃度測定について検討した結果を示している。人体中のアルコール濃度測定は交通取り締まり等の事件捜査上で重要度を増している。これまでは交通事故で重傷を負い意識が無く、呼気採取に応じられない人間やアルコール検査拒否を目的として自発的に呼気を提供しない人間に対しては、令状が必要となる強制採血による血液中アルコール濃度の測定を行うことが必要であった。この課題に対して、アルコールを摂取している人間を法科学上の鑑定試料であると見なすことによって、これに対する非破壊的な（医学的な言葉でいえば非侵襲的な）試料採取手法を開発することが必要であった。橋本氏は運動生理学の研究に用いられる呼気採取マスクとバッグを参考にして、呼吸に対する抵抗のない呼吸の楽なマスクを作成しアルコール含有呼気の採取用器具として使用することを提案、動作に関する検証を行い、体内アルコール濃度測定を非侵襲的に測定することが可能になることを明らかにしている。</p> <p>第6章では火災現場用の油採取フィルムの性能について検討を行った結果を報告している。従来の現場からの資料採取のうち、消火の水を含んだカーペットや布団などの大型試料はその一部を採取する以外に油を抽出分析する破壊検査手段しかなかった。本研究で採用した油の採取用フィルムは、ポリプロピレン樹脂製の多孔質のフィルムである。火災現場の持ち帰りの困難な燃焼残渣資料に含まれる油を現場で採取・確認し、非破壊的に試料を採取する方法としてその有用性を証明した。このフィルムは、水分を吸わず、油のみを吸着する性能を有しているため、水を含んだ大型資料から、非破壊的に効率よく資料を採取することができ、水面に浮いた油膜を採取することも可能である。現場で使用するにあたっては、機器分析で確認するための必要な採取量と採取した資料の時間的な保存限界を把握していることが必要である。そこで、このフィルムにガソリンなど揮発性の油を保持し、揮発性有機物を透過しないポリアミドフィルム製のプラスチックバッグに保存した場合の時間的な検出限界を検討し有効確実な使用法を報告している。</p> <p>本研究は、主に分光学的手法による非破壊物質同定の手法について、その手法の確立に取り組み多くの成果を上げるとともに、これらを法科学的識別法への適用方について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の橋本 敬氏は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。</p>	

法科学においては試料の分析に可能な限り非破壊的な方法を用いることが求められており、試料の採取にも現場の状況を損なわないような非破壊的な方法を用いることが必要である。本論文ではこの前提に照らして、法科学的根拠に基づいた物質同定手法に関する非破壊的な試料分析、採取方法について検討を行ってきた結果をまとめた。

第1章(序論)では、法科学における分析の目的が、物質の同定と識別にあることとその意味合いについて述べた。しかも扱う対象が証拠物件である以上可能な限り、非破壊あるいは半破壊的な分析を行うことが求められていることを説明した。その後、本論文の中心テーマである、プラスチックバッグなどの高分子フィルムの異同識別について、過去に行われてきた法科学上の検査手法について総括を行った。シュリーレンイメージ、複屈折など物理的、光学的な観察で製造時の押し出しマークや配向によるイメージを観察する方法や、添加物について分析する方法など、高分子化学で工業的に行われるものとは異なる分析、観察手法が多く用いられていることを示し、本論文の目的とする異同識別において、非破壊分析や同定が必要であることの根拠を示した。

第2章では、プラスチックバッグ用のポリエチレンフィルムを例として、各種の分析方法を用いた異同識別についての手法を検討した。プラスチックバッグ用のブロー成形が施された国内の市販品フィルムを用いた。試料は低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)そして高密度ポリエチレン(HDPE)をそれぞれ数種用いた。分析には、X線回折、ZnAs結晶を用いたATR法による赤外分光分析、および光学顕微鏡観察(微分干渉顕微鏡と位相差顕微鏡)により行った。X線回折により、結晶構造からそのフィルムの材質についてLDPE、LLDPE、HDPEの種別が明らかとなった。ATR法による赤外分光分析のスペクトルについて、クラスター分析ソフトを使用した結果、全てのサンプルを個々のグループに分類することができ、もっとも識別力のある分析法であることが明らかとなった。光学顕微鏡による微分干渉顕微鏡観察では表面凹凸パターンが反映された。位相差顕微鏡による観察ではフィルム内部の密度変化が強調され、識別に寄与することが明らかとなった。

第3章では、透明なポリエチレンフィルムに含まれる無機系のブロック防止剤を非破壊的な分析方法で分析することで無色透明なポリ袋の異同識別を行う方法について述べた。透明なフィルム中のブロック防止剤粒子の形態と分散状態を確認する目的で、光学顕微鏡を使用した。確認された粒子の成分については、観察された粒子についてSEM-EDAXにより元素分析を行い、顕微ラマン分光による分子振動スペクトル測定を行った。元素分析の結果とラマンスペクトルの結果を総合することで、ポリエチレンフィルムに含まれる無機系のブロック防止剤の成分を非破壊で特定することができた。ブロック防止剤の成分、粒子の大きさとフィルム中の分散状態の観察結果を検討することによりフィルム同士の異同識別の精度がより大きくなることが明らかとなった。

第4章では、形態学的な観察を中心にしてセラミックスの異同識別を行った。試料として国内セラミック製造会社9社から供給された19種類のアルミナセラミックスを用いた。これらの試料はアルミナ含量により低純度(純度:約92%)、中純度(純度:96-98%)、高純度(純度:99%以上)の3つのグループに分類された。これらのセラミックスの表面を研磨した後、粒界を際立たせるためにエッチングを行った。エッチングの後Pt-Au蒸着しSEMにより二次電子像を観察した。エッチングの方法として熱処理による方法と酸を用いる湿式法途について検討した。エッチング法は、粒子成長の可能性のある熱エッチングよりも、硫酸(4.5mol/L)を使用し150~200℃で、処理時間2時間から4時間の湿式法が形態観察の面から適しており、またこの観察像から目視的に識別することは容易であると考えられた。目視観察にとどまらず、日本鉄鋼工業会の微細粒子構造解析プログラムで画像処理を行い、微細粒子構造の面積分布を計算し、表示することができた。X線回折(XRD)測定の半値幅は焼結体の観察像からは分かりにくい、原料粒子の粒径を反映することから、形態観察とあわせることでより識別力が向上することが期待された。

第5章では、アルコール呼吸採取用のマスクの開発について報告した。アルコール含有呼吸の採取用器具については、アルコールを摂取している人間を法科学上の鑑定試料であるとするならば、これに対する非破壊的な(医学的な言葉でいえば非侵襲的な)試料採取手法であるということが出来る。この方法によれば、交通事故で重傷を負い、意識が無く呼吸採取に応じられない人間の体内アルコール濃度を、血液の採取によらず、一部の判例で認

められているように自然な呼気採取により、非侵襲的に測定することが可能である。アルコール検査を拒否し、自発的に呼気を提供しない人間に対しては、法的な令状を持って採血し血液中アルコール濃度を測定しているが、このような作業は多くの時間と労力を必要とし、採血までに数時間を要するので血液中のアルコール濃度は低下する。そこで呼気を採取するためのマスクを考案、作成した。運動生理学の研究に用いられる呼気採取マスクとバッグを参考にして、呼吸に対する抵抗のない、呼吸の楽なマスクを作成した。この方法により、現場で長時間経過することなく呼気を強制的に採取することが可能となる。このマスクは飲酒運転の取り締まりの現場で使うことができるだけでなく、事故にあって入院し、意識のない運転者の呼気を採取する目的でも使用できることを見出した。

第6章では、火災現場用の油採取フィルムの性能試験について報告した。油の採取用フィルムは、ポリプロピレン樹脂製のオイルクリアフィルム（顔面皮脂吸収シート）という名称で市販されているものであり、火災現場の持ち帰りの困難な燃焼残さ資料に含まれる油を現場で確認し採取することができるものである。このフィルムは水分を吸わず、油のみを吸着する性能を有している。この点を利用して、水を含んだ大型資料から、非破壊的に効率よく資料を採取することができるようになった。また水面に浮いた油膜を採取することも簡単にできる。現場で使用するにあたっては、機器分析で確認するための必要な採取量と採取した資料の時間的な保存限界を把握していることが必要である。そこで、このフィルムにガソリンなど揮発性の油を保持し、揮発性有機物を透過しないポリアミドフィルム製のプラスチックバッグに保存した場合の時間的な検出限界を検討した。その結果、灯油は吸着後1時間まで識別が可能である。軽油は吸着後1日経っても識別が可能である。ガソリンは揮発性が大きいので、吸着後約3分以内に揮発防止用の保存袋に入れることが必要である。こうすることで、どのぐらいの量の油を採取し、どのような方法で保存すれば分析が可能であるかを示し現場での使用の指針とすることができた。

以上、本論文では法科学的に非破壊あるいは半破壊的な採取、同定そして異同識別の方法について論じた。微量な試料を簡便な手法で非破壊かつ微量分析を行うという概念は法科学のみならず、一般的な分析化学の分野においても共通の考え方であると考えられる。今後、法科学的な観点から新しい分析手段としての展開が期待される。