

SPring-8 法科学シンポジウム講演要旨集

令和5年3月13～14日
放射光普及棟 大講堂 (SPring-8 キャンパス内)

- O-1 SPring-8/SACLA の現況と将来展望
理化学研究所 物理・化学系ビームライン基盤グループディレクター 矢橋 牧名
- O-2 Forensic Chemistry; from Research to Practice
National Science Foundation, Division of Chemistry, Program Director Jose R. Almirall
- O-3 共焦点型微小部蛍光 X 線分析法による各種材料のキャラクタリゼーション
大阪公立大学大学院工学研究科 教授 辻 幸一
- O-4 SPring-8 における放射光 X 線イメージング技術の紹介
高輝度光科学研究センターイメージンググループリーダー 上杉 健太郎
- O-5 放射光軟 X 線分析～全電子収量法による絶縁性試料の簡便な軟 X 線吸収分析～
兵庫県立大学大学院工学研究科 教授 村松 康司
- O-6 マイクロ分画分析による毛髪及び爪内の薬物分布測定
科学警察研究所 主任研究官 桑山 健次
- O-7 SPring-8 のナノビーム放射光を用いた単繊維鑑定技術の開発
高知大学教育学部 教授 西脇 芳典
- O-8 走査型軟 X 線蛍光顕微鏡とその応用事例の紹介
～ 軟 X 線顕微分光法は法科学の発展や科学捜査にどこまで貢献できるか ～
理化学研究所 軟 X 線分光利用システム開発チームリーダー 大浦 正樹

O-1

SPring-8/SACLA の現況と将来展望

矢橋 牧名

理化学研究所 放射光科学研究センター 物理・化学系ビームライン基盤グループ
yabashi@spring8.or.jp

大型放射光施設 SPring-8 は、1997 年の共用開始以来、我が国の広範な科学技術を支えてきた。共用当初は、主に放射光の専門家によって利用されていたが、最近では、高度で多様な分析を可能にするツールとして、産学を問わず幅広く活用されている。累計ののべ利用者数も 25 万人を超えており、日本の学術論文のうち 1%を超える年間約 1000 報が SPring-8 を利用して生み出されている。

X 線自由電子レーザー(XFEL)施設 SACLA は、世界初のコンパクト XFEL 光源として 2012 年より共用を開始し、国際共同研究を軸にトップサイエンスの成果が続々と生まれている。放射光・XFEL 施設は、諸外国において、研究基盤施設 (リサーチインフラ) の核として、国際競争力の維持・発展に不可欠なものになってきている。SPring-8/SACLA においても、蓄電池開発、水素・燃料電池開発、創薬、グリーン触媒開発等の大型の国家プロジェクトに広く活用されている。さらに最近では、透過力の高い高エネルギー X 線を使って、これまでアクセスできなかった物体内部の状態が、非破壊で鮮明に可視化できるようになってきた。

一方で、SPring-8 は共用開始から 25 年以上が経過し、特に加速器の老朽化が進行している。現在、加速器を最新のものに一新する「SPring-8-II」計画の検討が進められている。電気代を半減しながら明るさを 100 倍向上させることにより、国力の基盤を支える。

本講演では、SPring-8/SACLA を用いた最新の分析の状況とともに、将来展望について紹介を行なう。

O-2

Forensic Chemistry; from Research to Practice

Jose Almirall, PhD

Professor Emeritus, Department of Chemistry and Biochemistry
Founding Director, Center for Advanced Research in Forensic Science
Florida International University, Miami, FL USA
Correspondence: almirall@fiu.edu

The Organization of Scientific Area Committees (OSAC) for Forensic Science was created in 2014 to strengthen the use of forensic science by facilitating the development of technically sound forensic science standards and by promoting the adoption of those standards by the forensic science community. These standards are written documents that define minimum requirements, best practices, standard protocols, and other guidance to help ensure that the results of forensic analysis are reliable and reproducible. OSAC is administered by the U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST), but the great majority of its more than 550 volunteer members are from other government agencies, academic institutions, and the private sector. These members have expertise in twenty-five specific forensic disciplines, as well as general expertise in scientific research, measurement science, statistics, law, and policy. The OSAC registry now contains 133 standards representing several forensic science disciplines including forensic chemistry; 17 standards in trace evidence analysis, 10 in fire debris analysis, 9 in toxicology, 8 in seized drug analysis and 5 standards in gunshot residue analysis [1].

The scientific foundations of standards development are established by peer-reviewed research studies followed by collaborative studies that lead to community consensus. This presentation will describe the scientific basis for glass comparisons by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and the interpretation of the data, as an example of standards development [2]. More recent work on reporting the *significance* of trace evidence (materials) comparisons within a forensic context are also presented [3-5].

[1]

<https://www.nist.gov/organization-scientific-area-committees-forensic-science/osac-registry>

[2] ASTM E2927-16e1 Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Soda-Lime Glass Samples Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Forensic Comparisons, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

[3] K Lambert, S Montero, A Akmeemana, R Corzo, G Gordon, E Haase, P Jiang, O Ovide, K Prasch, K Redman, T Scholz, T Trejos, J Webb, P Weis, W Wiarda, S Wilczek, H Xie, P Zoon and **JR Almirall**, An Interlaboratory Study to Evaluate the Forensic Analysis and Interpretation of Glass Evidence, 27, **2022**, *For. Chem.*, 100378.

[4] A Akmeemana, R Corzo, and **JR Almirall**, Calculation and Comparison of Likelihood Ratios in Forensic Glass Comparisons Using an R Code and Shiny App Applied to Existing Background Elemental Databases, 27, **2022**, *For. Chem.*, 100390.

[5] K Lambert, A Akmeemana, R Corzo, S Le-Franc, G Gordon, S Gwak, E Haase, P Jiang, S Montero, O Ovide, K Prasch, M Sakayanagi, E Santillana, T Scholz, T Trejos, J Webb, P Weis, H Xie, P Zoon, and **J Almirall**, Global Interlaboratory Study to Evaluate Background Databases for the Calculation of Likelihood Ratios in the Interpretation of Glass Evidence using LA-ICP-MS, **2023**, *Forensic Science International*, in preparation.

共焦点型微小部蛍光 X 線分析法による各種材料のキャラクタリゼーション

辻 幸一

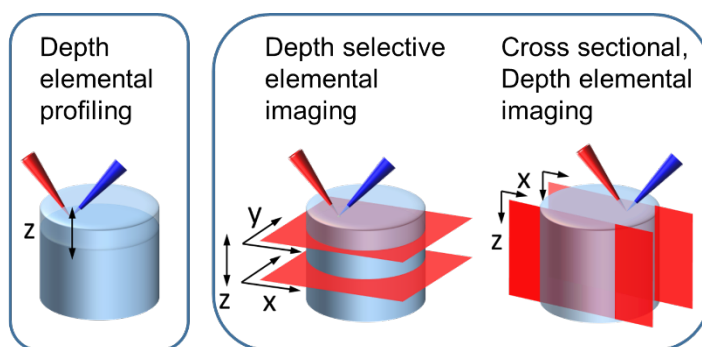
大阪公立大学大学院工学研究科

k-tsuji@omu.ac.jp

物質の様々な特性、例えば、機械的特性、物理・化学的特性、電気的特性は、その物質を構成する元素の種類と量、分布、および構造に依存する。いずれの特性も物質の表面近傍の元素組成や構造に大きく依存するため、表面分析とバルク分析など、分析深さの観点から考えることも重要である。このために、いくつかの分析法が考案されており、様々な観点から分析することで、その材料の特徴づけ(キャラクタリゼーション)がなされている。

蛍光 X 線分析法は大気中で迅速に元素分析ができることから、材料解析や工業製品の製造工程における品質管理、工業製品の不良解析などに利用されている[1]。加えて、非破壊分析が可能であるという特徴を生かして、絵画、文化財、法科学試料などの分析にも利用されている[2]。半導体検出器を用いるエネルギー分散型の蛍光 X 線分析法にも、いくつかの手法が研究されている。例えば、一次 X 線を光学的に平坦な基板に対して斜入射角度で照射し、平坦基板に保持された微量(ng, pg オーダー)の試料を高感度に測定する全反射蛍光 X 線分析法[3]は、法科学試料の分析においても重要な手法である[1,2]。さらに、近年は実験室でも 10 μm 程度のマイクロ X 線ビームが得られるようになり、微小部の蛍光 X 線分析が可能となっている[1]。

しかしながら、試料内部の元素分布を非破壊的に可視化する方法は非常に限られている。本講演で注目する共焦点型微小部蛍光 X 線分析法(CMXRF)は X 線検出器の先端に分析視野を制限する X 線素子を取り付けることで、試料内部の微小空間の蛍光 X 線分析を可能とし、試料を走査することで、Fig.1 に示すように、(a)深さ方向の元素プロファイリング、(b)深さ選択的要素イメージング、(c)深さ方向元素イメージングが可能となり[3]、最終的には3次元分布像を構築できる。本講演で CMXRF 法の原理、装置構成、おいくつかの試料への適用例を示すことで、各種材料のキャラクタリゼーションに有効であることを説明する。



ジ
次
は、
よび、
こと
ヨ
ン

[1] 辻 幸一、村松 康司 編著、分 Fig.1 Analytical modes of confocal micro-XRF method [3].

[2] “X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances”, edited by K. Tsuji, J. Hujak, R. E. Van Grieken, John Wiley & Sons, Ltd (2004).

[3] K. Tsuji, et al., New developments of X-ray fluorescence imaging techniques in laboratory, Spectrochim. Acta Part B, **113** (2015) 43-53.

O-4

SPring-8 における放射光 X 線イメージング技術の紹介

上杉 健太朗
JASRI / SPring-8
ueken@spring8.or.jp

放射光 X 線は、その輝度の高さにより高解像度撮影や高速度撮影に適したものとなっている。実際に、実効分解能 100nm の計測や 20kHz 以上での高速度撮影(図 1)、位相計測用の光学系を用いることで mg/cm³ 以上の濃度分解能を持つ位相計測も可能となっている。最近では 100keV 以上の X 線の利用技術が進み、従来は難しかった、電子デバイスそのままの撮影も可能となってきた (図 2)。

SPring-8 においては、複数のビームラインの特徴を生かし、これらの X 線イメージング技術をユーザーに提供している。測定対象も生体試料・岩石鉱物・金属材料など様々である。最近では、外力を加えた時の金属材料の破壊過程や、充放電時における電池の構造変化のような動的観察も多く実施されている。

本講演では、これら計測技術および、いくつかの計測事例を紹介する。

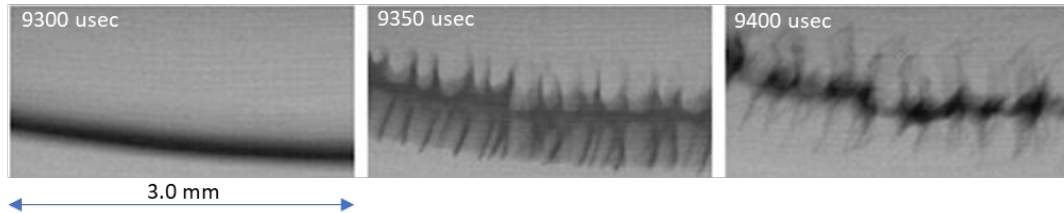


図 1. 高速度撮影の例：過電流によりヒューズが溶断する様子を撮影した。BL20B2 実験ハッチ 1 を使用。多層膜分光器を使用し 40keV の X 線を使用。画素サイズは 3.0um/pixel でフレームレートは 20kHz。

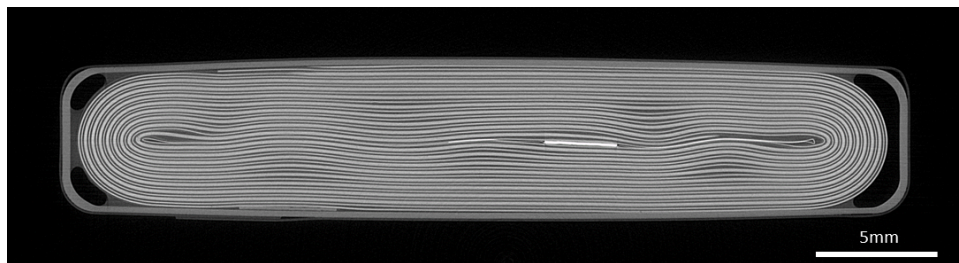


図 2. 高エネルギー X 線使用の例：デジタルカメラ用のリチウムイオン電池の CT 像。BL28B2 にて 200keV の X 線を用いて撮影。電極だけでなく、電解液も明瞭に観察できている。

O-5

放射光軟 X 線分析 ～全電子収量法による絶縁性試料の簡便な軟 X 線吸収分析～

村松康司

兵庫県立大学工学研究科応用化学専攻

murama@eng.u-hyogo.ac.jp

放射光を用いた軟 X 線吸収分光法 (XAS: X-ray absorption spectroscopy) は炭素, 窒素, 酸素など軽元素の状態分析に有効である。一般に, 軟 X 線吸収信号の検出法は電子収量 (EY: electron yield) 法と蛍光収量 (FY: fluorescence yield) 法に大別されるが, 実験の簡便性から, 軟 X 線照射によって試料に流れる試料電流を計測する全電子収量 (TEY: total electron yield) 法が多用される。TEY 法を用いる場合, 測定試料が導電性のときは容易に試料電流を測定できるが, 絶縁性バルク試料の場合は試料電流が流れにくい工夫を要する。一般に, バルク絶縁体に軟 X 線を照射するとチャージアップして TEY を測定できないと思われているが, 厚さが数十～百 μm の膜状試料の場合, これを導電性基板に密着させることにより基板経由で十分な強度の試料電流を検出でき, 容易に TEY が測定できることを見出した[1]。様々な導電性基板を用いた TEY 測定, 試料電流と電圧の I-V 測定, 試料電流の膜厚依存性測定などを行い, この現象は軟 X 線照射によって膜厚方向に導電パスが形成され, このパスを通して膜の試料電流が基板に流れるものであることを実証した[2]。この TEY 測定方法を”導電性基板密着法”とよぶことにする。

導電性基板密着法を用いると, 様々なバルク絶縁性試料に対する TEY-XAS の分析応用が期待できる。これまでに, 膜厚が数十 μm の紙, 布, テープなどの TEY-XAS が測定できることを確認した[3]。このときの測定試料を図 1 (a) に示す。試料は日常的に使う薬包紙, コピー用紙, ろ紙, ワイブ布, 各種テープであり,

これらの小片を導電性カーボンテープに密着させた。TEY-XAS 測定は Advanced Light Source (ALS) の BL-6.3.2 で実施した。各試料に放射光を照射した際に流れる試料電流はカーボンテープを介して電流計で測定した。200 ～800 eV 領域におけるこれら試料の TEY-XAS を図 1(b) に示す。各試料の組成である炭素, 窒素, 酸素, フッ素の吸収ピークが明瞭に観測される。

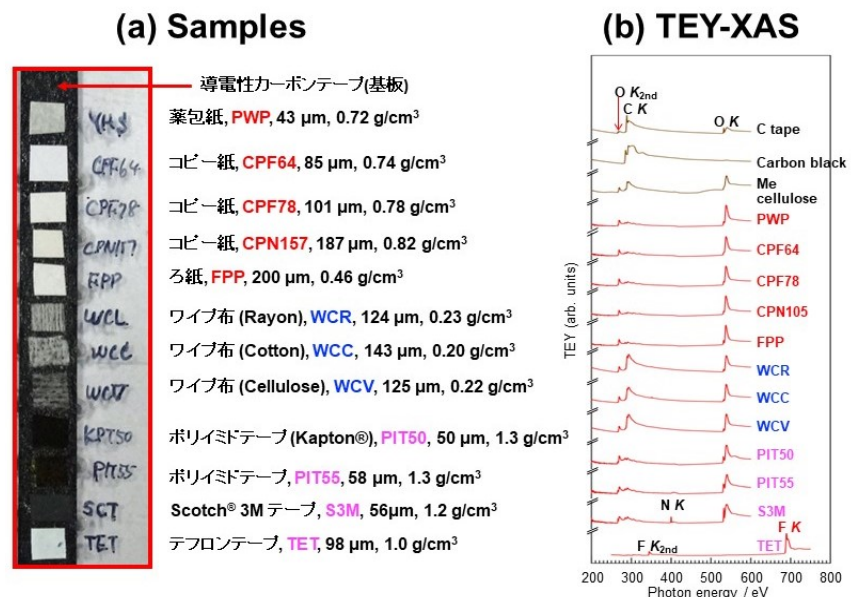


図 1 導電性カーボンテープに密着させて保持した各種絶縁性試料 (a) と, これらの TEY-XAS (b)。

これまでに、絶縁性ワイプ布に吸着した市販飲料内容物やオイルなど液体有機化合物を検出できることを明らかにした[4, 5]。現在、ボールペンなどの各種筆記具で紙に書かれたインク成分の非破壊分析への展開に取り組んでいる。

- [1] 村松康司, 大内貴仁, 導電性基板を用いた簡便な絶縁性薄膜の全電子収量軟X線吸収測定法, 第76回分析化学討論会, F1010 (2016).
- [2] Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, Total-electron-yield measurements by soft X-ray irradiation of insulating organic films on conductive substrates, *Anal. Sci.*, 36, 1507-1513 (2020).
- [3] 村松康司, 谷雪奈, 飛田有輝, 濱中颯太, E. M. Gullikson, 膜厚数十 μm の絶縁性膜試料に対する簡便な全電子収量軟 X 線吸収測定, *X線分析の進歩*, 49, 219-230 (2018).
- [4] 村松康司, 丸山瑠菜, E. M. Gullikson, 絶縁性ワイプ布に吸着した市販飲料内容物の全電子収量軟 X 線吸収測定, *X 線分析の進歩*, 51, 179-190 (2020).
- [5] 丸山瑠菜, 村松康司, 絶縁性ワイパーに吸着させた不飽和脂肪酸の全電子収量軟 X 線吸収測定, *X 線分析の進歩*, 53, 243-256 (2022).

マイクロ分画分析による毛髪及び爪内の薬物分布測定

桑山 健次
科学警察研究所

【毛髪及び爪内の薬物分布測定】

摂取した薬物の一部は、血流を介して毛髪や爪に取り込まれ、長期間保持されるため、尿や血液の採取が遅れた場合に、毛髪や爪が薬物摂取証明のための代替試料となり得る。また、毛髪や爪内の薬物の存在位置は摂取時期を反映するため、薬物の分布を詳細に測定できれば、薬物取込み経路や薬物摂取時期に関する情報が得られる。そこで、筆者は毛髪及び爪内の薬物分布を高解像度で測定する方法を検討してきた。

【毛髪のマイクロ分画分析】

毛髪の分画分析は、薬物摂取時期の推定に有効であるが、従来の分析法では十分な検出感度を得るために、複数本の毛髪を数 cm 間隔で分画する必要があるが、数か月単位での摂取時期の推定しかできないという問題点があった。しかしながら、近年の質量分析計の高感度化により、単毛髪、更にはその断片からの薬物検出も可能になってきた。そこで、筆者は1本の毛髪を1日の平均的な成長速度に相当する長さ(0.4 mm 間隔)に分画し、単毛髪内の薬物分布を測定する方法(マイクロ分画分析)を開発した[1]。毛髪のマイクロ分画分析では、1本の毛髪をスライサーのステージ上に貼付し、ステージの0.4 mm 移動、毛髪の切断、綿棒による断片の回収を繰り返す。毛髪断片入りの各マイクロチューブに抽出液を添加し、超音波処理後、24時間静置することで薬物を抽出し、高感度な質量分析計を用いて各断片中の薬物濃度を定量する。分析結果は、横軸に毛根側から毛先側へ毛髪断片を順に並べた断片番号、縦軸に薬物濃度をプロットし、薬物分布曲線として表示できる。薬物を単回摂取した場合、分布曲線上の特定の領域に高濃度部位が存在し、この分布曲線の形状から各薬物の毛髪への取り込み経路に関する知見が得られる。また、毛根側末端から高濃度部位までの距離をもとに薬物摂取時期を推定できる。現在、毛髪のマイクロ分画分析は、睡眠薬悪用犯罪の事件日推定、変死事件の死亡日推定等の犯罪捜査に利用されている。

【爪のマイクロ分画分析】

爪への薬物取込みには、爪の成長方向と平行に爪根から取り込まれる経路と、爪床全体から垂直に取り込まれる経路が考えられる。また、爪のうち採取可能な部位は数 mm 長の爪先のみであり、爪根で取り込まれた薬物が爪先に到達するまでに数か月かかる。したがって、爪への薬物取込みの全体像を把握するには、薬物摂取後、爪先を定期的に採取し、各爪先を長さ方向だけでなく、厚さ方向にも断片化して薬物の三次元分布を測定し、各爪先内の分布を採取順に連結させる必要がある。筆者が開発した爪のマイクロ分画分析では、凍結マイクロトームで厚さ 60 μm の連続切片を作製した後、回転ステージ付きトリミングツールを用いて各切片を幅方向に 1.5 mm、長さ方向に 0.2 mm の間隔で切断する。薬物の単回摂取後、約 9 か月間にわたり数週間ごとに成長した爪先を採取し、薬物三次元分布を

測定したところ、爪根と爪床の2方向からの取込みを反映した薬物分布を得ることができた[2]。

【まとめ】

固体試料を規則的に微小断片化する技術と高感度な質量分析計を併用したマイクロ分画分析は、薬物取込みメカニズムの解析や薬物摂取日の推定に有用である。

- 【参考文献】** [1] Kuwayama, et al., *Forensic Toxicol.* (2022) 40:215-233.
[2] Kuwayama, et al., *Anal. Chim. Acta* (2020) 1108:89-97.

SPring-8 のナノビーム放射光を用いた単繊維鑑定技術の開発

西脇 芳典
高知大学

【目的】 犯罪現場で見つかることが多い単繊維は直径が 20 μm 以下と微細であるため、異同識別が難しい試料の 1 つである。一般的に、繊維の鑑定には光学顕微鏡観察・顕微分光分析・顕微 FT-IR 分析・顕微ラマン分光分析が行われる。繊維は、製造過程において様々な金属化合物の使用が知られている。ポリエステルには金属触媒、絹やウールには金属媒染・元金染料などが使用されている。しかし、単繊維試料からの微量元素検出は困難なため、金属化合物情報は単繊維の科学鑑定に利用されていない。一方、SPring-8 ではビーム径 1 μm 以下の高輝度なナノビーム放射光 X 線を利用でき、微細試料について XRF による微量元素イメージング、XAFS による非破壊金属化合物推定が可能である。LA-ICP-MS や LIBS は、科学捜査のための有用な微量元素分析法としてガラスや塗膜に応用されているが、試料形状の観点から単繊維への適用は困難である。そこで本研究では、SPring-8 のナノビームを用いたポリエステルとウールの単繊維鑑定法の開発を目的とした。また、放射光を利用した鑑定実施を念頭に、実験室で実施可能な高感度元素分析法である TXRF (全反射蛍光 X 線分析) を利用した微量元素スクリーニングを検討した。

【実験方法】 分析試料には、Forensic Fiber Reference Collection (Microtrace LLC, USA) の白色系ポリエステル繊維、山田化学工業株式会社より提供の染色前ウール生糸、染料および染色方法が明らかなウール染色繊維、広く流通している衣料、トランクマットを用いた。単繊維断面は、回転式マイクロトーム (RM2255、LEICA) を用いて 3 μm 厚の薄片を作製した。ナノビームによる XRF イメージングおよび XAFS のため、SPring-8 のビームライン BL29XU、BL36XU、BL37XU を利用した。TXRF 装置には、リガク社製ナノハンターII を用いた。

【結果と考察】 ポリエステル単繊維から、S、Cl、Ti、Mn、Fe、Co、Zn、Ge、Br、Sb が検出された。X 線エネルギーが近くマトリックス効果を受けにくい、Ti/Mn、Ti/Co、Ti/Sb、Mn/Co、Mn/Sb、Co/Sb の X 線強度比を評価したところ、Co を含むもの以外は相対標準偏差 (RSD) 10% 以下と高い再現性を示した。単繊維内で Co が大きく分散していると考え、単繊維の側面と断面についてナノビーム XRF イメージングを行った。その結果、非常に細い単繊維中に Co の化合物が分散している様子を可視化できた。XAFS の結果、その Co はエステル交換触媒である酢酸コバルトや硬化促進剤として知られるナフテン酸コバルトとは異なる化学状態を持つ 2 価の化合物であることがわかった。ウール単繊維断面をナノビーム XRF イメージングを行ったところ、S の分布からシスチン濃度が異なる 2 種類のコルテックスを持つバイラテラル構造が可視化された。イメージングから明らかになった金属媒染・元金染料に由来する Cr や Co の分布状態から、染色方法推定の可能性が示された。TXRF は単繊維に含まれる微量元素を非破壊で検出・回収できるため、放射光実験前の優れたスクリーニング能力を有することがわかった。

O-8

走査型軟X線蛍光顕微鏡とその応用事例の紹介

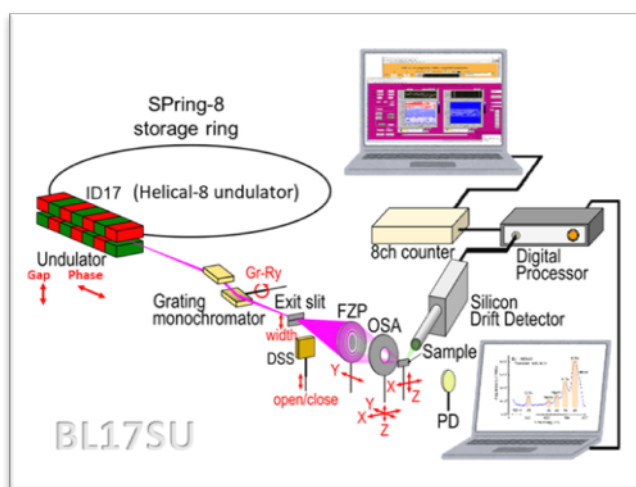
～ 軟X線顕微分光法は法科学の発展や科学捜査にどこまで貢献できるか ～

大浦 正樹

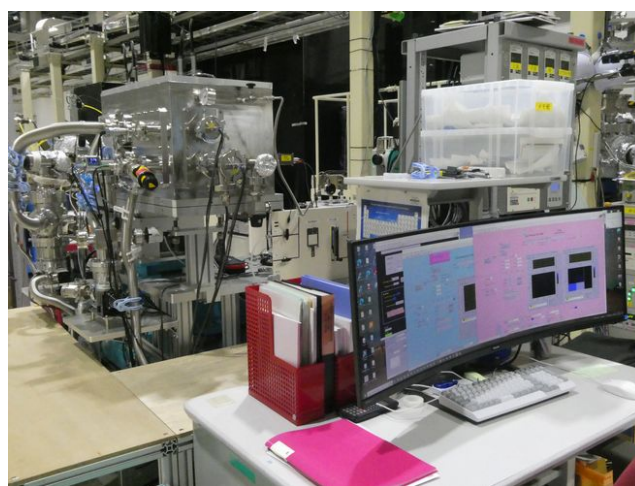
理化学研究所放射光科学研究センター軟X線分光利用システム開発チームチームリーダー
oura@spring8.or.jp

物質表面の局所領域や構造体の接合界面領域等を詳細に調べる目的で、2018年より走査型軟X線蛍光顕微鏡の開発を進めてきた[1,2]。改良に改良を重ね、安定して動作するようになってからは、様々な物質の表面/界面の観察に使われるようになってきており、成果として着実に応用事例を積み上げている[3-5]。2022年度の後期からは、SPring-8共同利用課題実験により、一般ユーザーにも公開され、その用途は更に拡がりを見せている。

本講演では、装置開発に着手した背景を述べた後、走査型軟X線蛍光顕微鏡の詳細およびその応用観察事例を幾つか紹介する。それらの事例を基に、今後軟X線顕微分光法が法科学の発展や科学捜査にどこまで貢献できるのか例を示しながら情報提供したい。



走査型軟X線蛍光顕微分光実験システム概念図



顕微鏡外観の写真（装置下流側より撮影）

参考文献

- [1] M.Oura *et al.*, J. Synchrotron Rad. **27**, 664-674 (2020).
- [2] 大浦正樹、石原知子、SPring-8 / SACLA 利用者情報 **26**, p.29-34 (2021).
- [3] H.Yamane *et al.*, Commun. Mater. **2**, 63 (2021).
- [4] H.Yamane *et al.*, Sci. Rep. **12**, 16332 (2022).
- [5] M.Oura *et al.*, J. Adh. Sci. Tech. (doi: 10.1080/01694243.2022.2093076).