

自動車窓ガラスに含まれるセリウムの存在状態を指標とする異同識別の可能性に関する検討

Investigation of Forensic Discrimination of Automobile Window Glasses by States of Cerium

船附 淳志^a, 高岡 昌輝^b, 塩田 憲司^b
Atsushi Funatsuki^a, Masaki Takaoka^b, Kenji Shiota^b

^a 三重県警察本部科学捜査研究所, ^b 京都大学工学研究科都市環境工学専攻

^a Forensic Science Laboratory, Mie Prefectural Police H. Q.,

^b Department of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

自動車窓ガラス試料について、XAFS によるセリウムの存在状態分析が異同識別の指標とすることができるか検討した。製造時期が既知の自動車窓ガラスを試料とし、同一ロット内、さらに異なるロット間での存在状態を分析した。試料は透過法及び蛍光法で測定した。XANES 及び EXAFS の結果から、いずれの試料のセリウムもほぼ同様の存在状態であることが示唆され、今回測定したメーカーの試料についてはセリウムの存在状態を用いて異同識別を行うことは困難であると考えられた。

キーワード： 科学捜査、XAFS、自動車窓ガラス、異同識別、セリウム

背景と研究目的：

交通事故時に自動車の破損により生じる微細ガラス片は、ひき逃げ事件等の現場で採取される頻度の高い重要な証拠物件の一つである。現在、微細ガラス片の異同識別は、物性検査、微量元素の検査等、各種検査により行われているが、これら方法を組み合わせた場合でも識別困難となる場合が存在する。ガラスの異同識別に関する研究は、ガラス瓶[1]、建材用のガラス[2]、自動車ヘッドライトガラス[3]などが報告されているが、自動車窓ガラスの異同識別についての研究は報告されていない。現在当所では、自動車窓ガラスについて、主成分組成、微量元素などの点から異同識別の可能性を検討している。

自動車窓ガラスには紫外線カットを目的として、製造時にセリウムが添加される場合がある。自動車窓ガラス中のセリウムの存在状態は、製造時の温度、還元雰囲気等によって変化を受ける可能性があるが、セリウムの存在状態については管理されているものではないため製造時期ごとに異なっている可能性があると考えられる。つまり、異同識別の指標にすることができる可能性がある。本実験では、ガラスに含まれるセリウムの存在状態を指標にした異同識別を検討した。製造時期等がわかっている自動車窓ガラス試料について、XAFS によるセリウムの存在状態分析を行い、異同識別の指標とすることができるか検討した。

実験：

試料は、セリウムが約 1%添加されたメーカー1 社の自動車窓ガラス 19 点である。試料の概要は、(A)異なる製造ロットのもの試料 1～試料 13 の 13 点、(B)一枚の両端及び中央の 3 点をサンプリングした同一ロットのガラス 2 枚、すなわち試料 14a～試料 14c 及び試料 15a～試料 15c の 6 点、合計 19 点である。なお試料 14 及び試料 15 は、両端を a 及び c、中央を b とし、各サンプリング位置を示した。まず(A)を用いて、異なるロット間の存在状態による異同識別を検討し、次に(B)を用いて、同一ロットあるいは一枚のガラス内のセリウムの存在状態による異同識別を検討した。

XAFS 測定は BL14B2 において行った。セリウムの K 端(40.443keV)について、Si(311)結晶モノクロメータを用いて測定した。標準試料(CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$)及び実試料について、イオンチャンバーを用いた透過法で測定した。標準試料については、窒化ほう素粉末と混合し、FT-IR 用錠剤成型器を用いてペレット化したものをポリエチレン袋に封入したものを測定した。実試料については、

適切な吸収になるように試料を切って X 線透過経路長を調整した。また、実試料については 19 素子半導体検出器を用いた蛍光法でも測定した。製造時の影響からガラスの表面には汚染があり、異同識別の対象として不適切であるため、実試料を蛍光法で測定する際は表面部分を取り除いた残りを粉末状にしたものをポリエチレン製のフィルムでシールした。なお、透過法及び蛍光法のいずれの測定についても大気中で行った。

結果および考察：

透過法によって得られた XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数をそれぞれ、図 1、図 2、図 3 に示す。図 1 から、いずれの試料の XANES スペクトルについても、40463 - 40464 eV 付近に第 1 ピークが確認され、同様のスペクトル形状を示した。標準試料と比較すると、吸収端の立ち上がり位置から、試料中のセリウムは 3 価に近いと考えられた。図 2 の EXAFS スペクトルから、いずれの試料についても 12 Å⁻¹ まで明瞭に振動を確認することができ、周期及び振幅が同様であった。また、図 3 の動径構造関数から、いずれの試料についても、1.8 Å 付近、3.3 Å 付近にそれぞれ第 1、第 2 近接由来のピークが確認され、第 1 近接のピークトップは 1.75~1.85 Å のバラつきを有していたが、試料 14 及び試料 15 についても同程度バラつきを有していた。

以上から、今回測定した試料、すなわちメーカー 1 社の試料については、含まれるセリウムはほぼ同様の存在状態であると考えられた。そのため、少なくとも同一メーカーの試料についてはセリウムの存在状態を用いて異同識別を行うことは困難であると考えられた。

今後の課題：

今回の実験では、メーカー 1 社の試料に含まれるセリウムの存在状態がほぼ同様であることが確認された。よって、他メーカーについても同様であれば、セリウムの存在状態によって、メーカーを推定できる可能性があると考えられる。そのため、他社の自動車窓ガラスについても XAFS 測定する予定である。

参考文献：

- [1] Y. Suzuki et al., *Anal. Sci.*, **16**, 1195 (2000).
- [2] Y. Suzuki et al., *Anal. Sci.*, **21**, 855 (2005).
- [3] 鈴木康弘 他、法科学技術、**11** (2)、149 (2006).

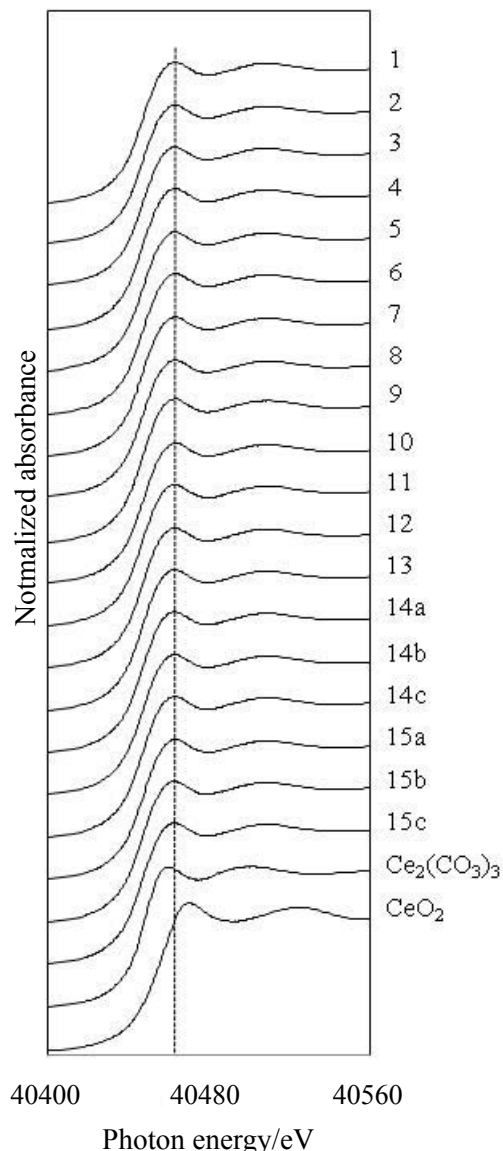


図 1. 試料及び標準試料のセリウム K 端の XANES スペクトル

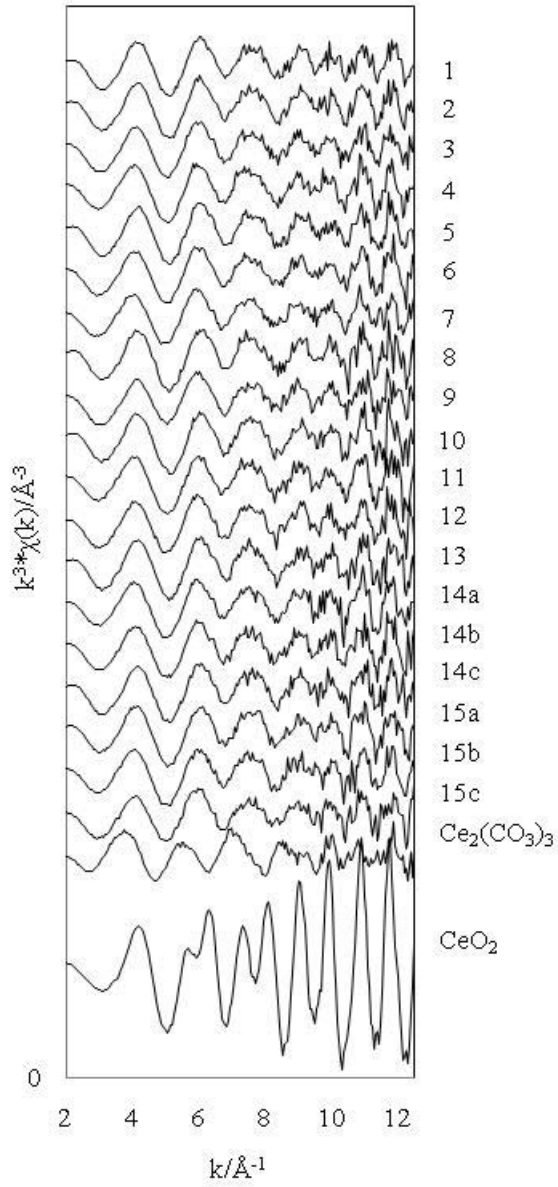


図2. 試料及び標準試料の k^3 重みづけ EXAFS スペクトル

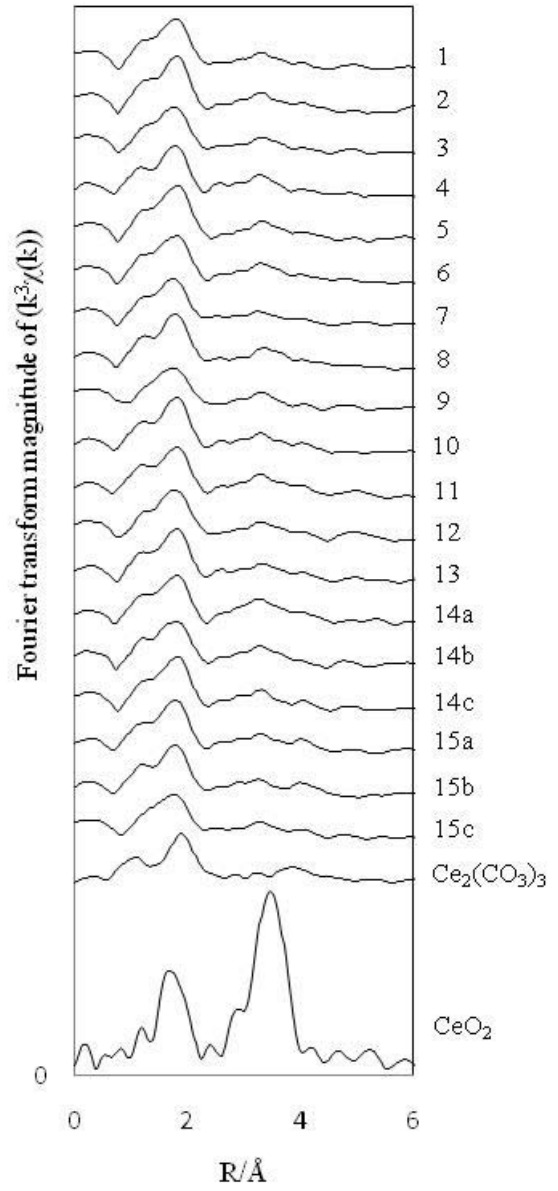


図3. 試料及び標準試料の動径構造関数