

1 研究課題名

高度な元素分析技術を活用した法化学検査法の構築に関する研究

2 研究担当者

主研究担当者 瀬戸 康雄 副所長（当時）
他研究員 10名

3 研究期間

平成27年4月～平成30年3月（3年計画）

4 研究予算

平成27年度	45,050千円
平成28年度	49,490千円
平成29年度	18,896千円

5 研究の目的

科学捜査の先端技術である高度な非X線元素分析機器を活用して、無機元素を指標とした法化学検査法を新たに開発し、その有効性を検証して、公判維持に必須である客観性の高い証拠を提供する。

6 成果

(1) 当初予定していた成果

本研究では、下記の成果が得られた。

1) テーマ(I) 誘導結合プラズマ-タンデム質量分析装置(ICP-MS/MS)を利用した無機元素の高感度・選択的検出法の開発

従来のシングル型ICP-MSでは、分子イオンによる干渉のため、 m/z が50以下の低マス領域を分析に利用することが困難であった。ICP-MS/MSの衝突ガスにヘリウムを使用することで低マス領域における干渉が除去され、この領域にピークが出現する元素（マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム等）を正確に同定・分析することが可能になった。また、ICP-MS/MSの反応ガスに酸素及び水素を用いることで、チタン及び鉄の正確な定量を可能とした。自動車用板ガラスを酸に溶解した後、ガラスに含有されていたチタン及び鉄を本法で分析した。さらに、チタン及び鉄を従来の装置で測定していた微量元素（ルビジウム、ジルコニウム等）と組み合わせた多元素分析法を確立した。

2) テーマ(II) レーザーアブレーション(LA)-ICP-MS/MSを利用したガラス・繊維中不純物元素の固体試料直接分析及び異同識別法の開発

ICP-MS/MSを用いた固体試料の分析では、試料の一部を正確に秤量して試薬で均一な溶液にする必要があるため、数mgレベルの試料の消費と煩雑な前処理を伴う。そこで、ICP-MS/MSにLA装置を接続して、微細ガラス片に含有される微量元素の固体試料直接分析法を確立した。これによってガラス片を溶解する前処理作業が不要となり、消費される試料量も1/10程度の数百 μg レベルまで低減された。さらに、2種類のガラス標準物質を用いて、LA-ICP-MS/MSによる固体試料直接分析用検量線を作成し、メーカーから収集した板ガラス中の微量元素を定量した。その結果、測定値はガラスを溶液化して測定した値とほぼ一致した。国内の製造工場の同一ラインで製造された板ガラスについて、本法で得られた微量元素濃度を比較したところ、異同識別にも有効であることが確認された。

3) テーマ(Ⅲ) レーザー誘起ブレイクダウン分光装置(LIBS)を利用した鉱物及び植物試料の産地識別法の開発

LIBSについて元素による感度の違いを確認し、異同識別に必要な多変量解析による分析結果の解析法を確立した。

4) テーマ(Ⅳ) 液体クロマトグラフ(LC)-ICP-MS/MSを利用した有害元素の化学形態分析法に関する研究

LC-ICP-MS/MSで尿中微量ヒ素の形態別分析を試みた。その結果、尿中にサブppb \sim 50 ppb程度含有されるヒ素及びその代謝物4種類の一斉分析に成功した。

(2) 当初予定していなかったが副次的に（あるいは発展的に）得られた成果

1) テーマ(Ⅰ)

ICP-MSでチタンを分析する場合、存在比が最大である質量数48の同位体を用いると最も高い感度を得られる。しかし、ガラス中に含有されるチタンの分析では、主成分として共存するカルシウムに質量数48の同位体が存在するため、通常の方法で測定してもカルシウムによる妨害で正確な値を得ることができない。本研究では、ICP-MS/MSの反応ガスに酸素を用いてチタンのみを選択的に酸化物に変化させ、カルシウムと分離する方法を採用した。このチタンと酸素の反応は、ICP-MS/MSの1段目のマスで夾雑物 ($m/z = 48$ 以外のイオン) を除去してチタンとカルシウムのみを反応セルに導入すると効率良く進行するのに対し、1段目のマスを使用しないと夾雑物の影響でほとんど進行しないことを見出した。これによって、チタンに対するカルシウムの妨害除去におけるMS/MSの有効性を示すことができた。

2) テーマ(Ⅱ)

本研究で使用したLA装置はエキシマレーザーを光源とするため、従来の装置に使用されていたネオジムヤグレーザーと比較して、掘削面が平滑になるという長所を有する。この特徴を利用して陶磁器の深さ方向の分析を行ったところ、表面の釉薬と素地の材質の分析結果をそれぞれ別個に得ることができた。

3) テーマ(III)

植物に代わり、カリウムの分析を必要としない磁性鉱物を分析試料として選び、LIBSにより分析を行った。その結果、磁性鉱物の供給源の地域地質をある程度反映した分類の可能性が示唆された。また、微小な鉄鋼試料のスクリーニングとしての可能性を探索するため、ステンレスの標準試料の全元素に対する定量分析を実施した。その結果、波長分散型蛍光X線分析による結果と概ね同等の定量値が得られ、微小な鉄鋼試料への利用が可能なものとして示唆された。粘土の分析条件を作成し、地質ごとに識別できる可能性が示唆された。

4) テーマ(IV)

これまで報告されていない、LC-ICP-MS/MSでの血中微量ヒ素の形態別分析を試みた。装置メーカーが指定する条件は、血液は対象外のため、10回の分析でカラムが破壊され、多数の試料を連続的に検査することができなかった。そこで本研究では、100回以上の連続分析が可能な条件を確立した。新たな条件下で測定値の妥当性を検証した結果は、検出限界レベルが1 ppb 以下、5 ppb (定量限界レベル)、50 ppb (軽症レベル) での日内・日間変動が3.68% 以下、真度が 97.6 - 104% と極めて良好であった。

(3) 当初想定していたが得られなかった成果

LIBSで単繊維の分析を試みた。レーザーのエネルギーと試料に及ぼす損傷が予想以上に大きく、1回のレーザー照射で繊維が熔融してしまったため、単繊維に含有される元素の位置情報を得ることができなかった。LIBSによる植物の分析では、比較のために実施した荷電粒子励起蛍光X線分析 (PIXE) でカリウムの測定が必要であることが明らかとなった。しかし、本研究計画でLIBSによるカリウムを含む全元素分析が可能になってから研究期間終了まで十分な時間を確保できず、必要な実験ができなかった。

7 成果の発表

(1) 論文・ノート (欧文)

- 1) Forensic discrimination of concrete pieces by elemental analysis of acid-soluble component with inductively coupled plasma-mass spectrometry.

Kasamatsu, M., Igawa, T., Suzuki, S., Suzuki, Y.

Anal. Sci., 34, 729-733 (2018).

- 2) Forensic discrimination of automotive sheet glass manufactured at a same production line by quantitative analysis of iron using an ICP-QMS/QMS with an octapole reaction cell.

Suzuki, Y., Igawa, T., Kasamatsu, M., Kokubu, D., Funatsuki, A.

Jpn. J. Forensic Sci. Tech., (in press).

- 3) Rapid and robust speciation/quantitative analysis of arsenous acid and related metabolites in serum by liquid chromatography–inductively coupled plasma–tandem mass spectrometry.

Kazui, Y., Ohta, H., Watanabe, D., Igawa, T., Kasamatsu, M., Suzuki, Y., Seto, Y.

Forensic Toxicology (under review).

(2) 論文・ノート (和文)

- 1) PIXEによる国産のコメの分析について.
杉田律子, 村尾 智, 後藤祥子, 世良耕一郎
NMCC共同利用研究成果報文集, **21**, 117-121 (2014).
- 2) PIXEによる国産米の識別の可能性の検討.
杉田律子, 後藤祥子, 世良耕一郎
NMCC共同利用研究成果報文集, **22**, 107-110 (2015).
- 3) レーザーアブレーション–誘導結合プラズマ質量分析によるセラミックス製品中の微量元素の分析と法科学的異同識別への応用.
笠松正昭, 鈴木康弘
法科学技術, **21**, 35-45 (2016).
- 4) レーザーアブレーション–誘導結合プラズマ質量分析法による血痕中の微量元素の分析.
笠松正昭, 井川貴雄, 鈴木康弘
法科学技術, **23**, 71-77 (2018).
- 5) 生体試料中アンチモン類のLC-ICP-MSによる化学形態別分析.
数井優子, 渡邊大助, 太田彦人
科警研報告(投稿中).

(3) 学会発表

- 1) マイクロ溶解/ICP-AESによる貴金属の分析.
鈴木康弘, 笠松正昭
第75回分析化学討論会 (2015).
- 2) 微細証拠物件鑑定における分析化学の応用.
鈴木康弘
第11回千葉県分析化学交流会 (2015).
- 3) LA-ICP-MSによる生体試料中の微量元素の分析と法科学的検査への応用.
笠松正昭, 鈴木康弘
日本分析化学会第64年会 (2015).

- 4) Application of ICP-MS to forensic discrimination of trace physical evidence.
Kasamatsu, M., Suzuki, Y., Suzuki, S., Seto, Y.
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015).
- 5) 国産のコメの分析について.
杉田律子, 村尾 智, 後藤祥子, 世良耕一郎
第21回NMCC共同利用研究成果発表会 (2015).
- 6) ICP-MS/MSによる干渉除去を利用した自動車用板ガラスの分析 (1) 反応ガスに水素を用いたFeの定量.
鈴木康弘, 井川貴雄, 笠松正昭, 國分大輔, 船附淳志
日本分析化学会第65年会 (2016).
- 7) ICP-MS/MSによる干渉除去を利用した自動車用板ガラスの分析 (2) 反応ガスに酸素を用いたTiの定量.
井川貴雄, 鈴木康弘, 笠松正昭, 國分大輔, 船附淳志
日本分析化学会第65年会 (2016).
- 8) 国産のコメの分析について (第2報).
杉田律子, 後藤祥子, 世良耕一郎
第22回NMCC共同利用研究成果発表会 (2016).
- 9) Speciation of antimony in biological samples by liquid chromatography - inductively coupled-mass spectrometry.
Kazui, Y., Seto, Y., Suzuki, S., Suzuki, Y., Ohta, H., Kasamatsu, M Miyaguchi, H., Igawa, T.
65th ASMS Conference 2017 (2017).
- 10) Forensic discrimination of glass fragments by elemental analysis of Ti and Fe using reaction cell ICP-MS/MS.
Igawa, T., Suzuki, Y., Kasamatsu, M., Kokubu, D., Funatsuki, A., Kazui, Y., Sugita, R., Suzuki, S., Seto, Y.
PITTCO2017 (2017).
- 11) R&D of chemical technologies for discriminative quantification of elements in evidence samples.
Seto, Y., Suzuki, S., Suzuki, Y., Sugita, R., Kasamatsu, M., Kazui, Y., Igawa, T., Miyaguchi, H., Kikkawa, H., Itamiya, H., Kumisaka, K.
IAFS 2017 (2017).
- 12) ICP-MS/MSによる自動車用板ガラスの多元素分析と法科学的異同識別への応用.
井川貴雄, 鈴木康弘, 笠松正昭, 國分大輔, 船附淳志
日本分析化学会第66年会 (2017).
- 13) Preliminary study on analysis of minerals by laser-induced breakdown

spectroscopy (LIBS) for application to forensic geology.

Sugita, R.

JpGU-AGU Joint Meeting 2017 (2017).

- 14) レーザー誘起分解分光分析を用いた土砂中の磁性粒子の分析.
杉田律子, 組坂健人
日本法科学技術学会第23回学術集会 (2017).
- 15) レーザー誘起分解分光分析(LIBS)による砂中の磁性粒子の法地質学的利用の検討.
杉田律子, 組坂健人
日本地質学会第124年学術集会 (2017).
- 16) LA-ICP-MS/MSによるガラス中Ti, Feの分析と法科学的異同識別への応用.
井川貴雄, 鈴木康弘, 笠松正昭, 國分大輔, 船附淳志
日本法科学技術学会第24回学術集会 (2018).
- 17) レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた表層土中の粘土の分析.
組坂健人, 杉田律子
日本地球惑星科学連合大会2018年大会 (2018).
- 18) レーザー誘起ブレイクダウン分光法を用いた粘土の分析.
組坂健人, 杉田律子
日本法科学技術学会第24回学術集会 (2018).

(4) 招待講演

- 1) 法科学分野におけるICP-MS/MS及びLIBSの応用.
鈴木康弘, 杉田律子
日本分析化学会第65年会 (2017).

(5) 表彰受賞

- 1) 2018年度日本分析化学会 技術功績賞.
微量不純物分析による物的証拠の異同識別
鈴木康弘