



ニトログリセリン(NG), ニトログリコール(EGDN)合成して使用した。

エチレングリコールモノナイトレート(EGMN)は火薬メーカーよりアセトン溶液として提供を受けた。

モノニトロトルエン(o-MNT) 和光純薬特級試薬

〃 (m-MNT)

半井化学薬品特級試薬

〃 (p-MNT) 和光純薬特級試薬

ジニトロトルエン(2,4-DNT) 和光純薬試薬

〃 (2,6-DNT)

半井化学薬品一級試薬

モノニトロトルエン, ジニトロトルエンはすべて再結晶して用いた。トリニトロトルエン(TNT), ペンスリット(PETN), テトリル(tetryl), ヘキソゲン(RDX), オクトゲン(HMX), ジメチルジニトロブタン(DMNB)などについては, 火薬メーカーより入手し, それぞれ再結晶して用いた。化合物名は以後( )内のように略記する。

## 2.2 装置

本実験に用いた分析機器及び測定条件を以下に示す。

### 分析条件 1

#### 装置

有機窒素酸化物検出装置:

Thermo Electron Corp. Model 510

ガスクロマトグラフィー:

Hewlett Packard 5880

#### 測定条件

カラム: J&W社製 DB-5

(0.32mm I.D. × 15 m, 膜厚. 25 μm)

ガードカラム: ヒューズドシリカカラム

(0.32mm I.D. × 1 m)

カラム温度: 50℃ → 200℃

(20℃/min昇温, 2.5 min保持)

注入法: オンカラム注入法

注入口温度: 50℃ → 200℃

(20℃/min昇温, 2.5 min保持)

キャリアーガス: ヘリウム 0.4気圧

インターフェース温度: 270℃

熱分解炉温度: 780℃

酸素流量: 8 ml/min

### 分析条件 2

#### 装置

有機窒素酸化物検出装置:

Thermedics Inc. Model 543

ガスクロマトグラフィー:

島津製作所 GC-17A

## 測定条件

カラム: J&W社製 DB-5

(0.53mm I.D. × 10 m, 膜厚1.5 μm)

カラム温度: 50℃ → 230℃

(20℃/min昇温, 3 min保持)

注入法: オンカラム注入法 オートサンプラー使用

注入口温度: 53℃ → 233℃

(20℃/min昇温, 3 min保持)

キャリアーガス: ヘリウム 18ml/min

インターフェース温度: 225℃

熱分解炉温度: 700℃

酸素濃度: 0.2 Torr

## 2.3 溶液の調製

標準溶液の調製は各火薬類標準品をアセトン(和光純薬製残留農薬試験用アセトン1000)に溶解し, 1 mg/mlの濃度とし, 冷蔵庫で保管した。測定にはアセトンで適当な濃度に希釈して用いた。GC注入量は1 μlである。

なお, EGMNについては, 正確な濃度は特に確認せず, 入手時の濃度値を用いて希釈した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 GC条件の検討

分析時間を約10分以内とし, かつ, できるだけ多くの火薬類を同時に分析することを目的に検討した。分析条件1は, 通常の火薬類である硝酸エステル, ニトロ化合物, ニトラミンについて同時に分析することを目的とした。キャピラリーカラムも内径0.32mmの細いものにし, DB-5カラムの前にガードカラムを使用して, いわゆるリテンションギャップとしてクロマトピークの拡がりを押さえている<sup>13)</sup>。

なお, 内径0.32mmのカラムに直接試料溶液を注入するために, マイクロシリンジはシリカ製キャピラリー針付きを使用し, 1回ごと手で注入した。

これに対して, 分析条件2は, HMXを分析するために, カラム通過時間を短くする目的で, カラムは太く短いものを使用し, キャリヤーガス流量も多くした。カラムを太くしたのは, オンカラム注入法でオートサンプラーを使用するためでもある。

各分析条件における代表的な化合物のクロマトグラムをFig. 1(a, b)に, 各化合物のリテンションタイムをTable 1に示す。

PETN, RDXについては, 注入口温度やカラムの固定相の極性などによっては, 分解や不可逆吸着を起こして感度の低下やリテンションタイムの変動などがみられることが報告されているが<sup>7)</sup>, 今回の分析条件では, 特にGC中での分解等はHMXを除いてみられなかった。HMXは条件2の分析において若干のピー

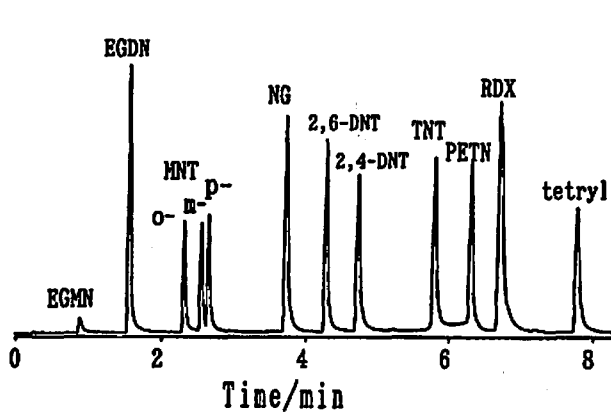


Fig. 1(a) Typical capillary GC/TEA chromatogram of standard organic explosives (condition 1)

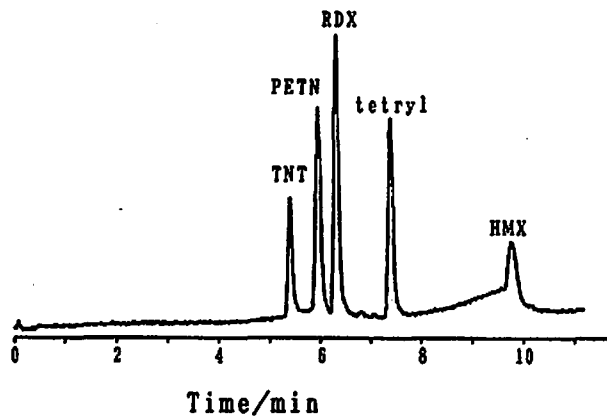


Fig. 1(b) Typical capillary GC/TEA chromatogram of standard organic explosives (condition 2)

Table 1 Retention time by standard materials

Explosive	Rt(min) condition 1	Rt(min) condition 2
nitromethane (NM)		0.14
ethylene glycol mononitrate (EGMN)	0.87	
ethylene glycol dinitrate (EGDN)	1.53	1.26
nitrobenzene (NB)		1.55
o-nitrotoluene (o-MNT)	2.30	1.93
2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB)	2.47	2.18
m-nitrotoluene (m-MNT)	2.54	
p-nitrotoluene (p-MNT)	2.65	2.26
nitroglycerine (NG)	3.71	3.44
2,6-dinitrotoluene (2,6-DNT)	4.28	3.98
2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT)	4.72	4.42
trinitrotoluene (TNT)	5.75	5.39
pentaerythritol tetranitrate (PETN)	6.24	5.94
hexogen (RDX)	6.64	6.29
tetryl	7.69	7.38
octogen (HMX)		9.76

クのリーディングがみられた。HMXは蒸気圧も低く、GCによる分析は従来は不可能とされ、HPLC/TEAで報告されているのみであるが<sup>6)</sup>、クロマトグラムからみてリーディングはみられるものの、ピークの再現性もよく、GCで検量線も直線となり定量可能であった。GC分析は、試料の取り扱いの面からは、操作性がよく、特にGC/TEAは、GC/ECDのような他の化合物の汚染による出力の低下や妨害も少なく、GC/TEAでHMXを分析できる利点は大きいものといえる。

なお、実際の試料の分析においてオンカラム法では、Kolla<sup>7)</sup>も指摘しているように、注入口の不純物による汚染は直接試料がカラムに入るため、分析結果に及

ぼす影響が大きい。しかしながら本研究の目的である広範囲な化合物の同時分析においては、他のスプリット/スプリットレス注入法と比較検討して、オンカラム法は定量性や成分の注入口における加熱分解を防ぐ点で優れている。実際に本法を応用するにあたっては、注入口の汚染などをみるために、常に標準試薬によりクロマトグラムをチェックすることが必要である。

### 3.2 熱分解温度の検討

GC/TEAではキャピラリーカラムで分離された各成分が、熱分解炉で熱分解反応を起こし、酸化窒素を生じるが、酸化窒素の生成量は熱分解温度などにより異なり、その結果として感度も異なってくる。ニトロ化合物については、800℃～900℃の高温側が感度が

Table 2(a) Least squares fit constants of TEA response factors for different explosives (condition 1)

Explosive	a*	b*	Coefficient of correlation r*	Relative molar response**
EGMN	0.0057	0.0062	0.9715	0.0310
EGDN	-0.0901	0.1118	0.9989	0.5620
NG	-0.0152	0.1745	0.9999	0.8770
PETN	-0.0357	0.2107	0.9988	1.0600
DMNB	-0.1133	0.1070	0.9983	0.5380
o-MNT	0.0155	0.0298	0.9988	0.1500
m-MNT	-0.0102	0.0298	0.9968	0.1500
p-MNT	0.0055	0.0614	0.9944	0.3090
2,4-DNT	0.0070	0.1090	0.9994	0.5480
2,6-DNT	0.0196	0.1098	0.9999	0.5520
TNT	-0.0730	0.1989	0.9994	1
tetryl	0.0647	0.1565	0.9991	0.7870
RDX	0.0602	0.2398	0.9996	1.2060

\*response = a + b \* moles injected

\*\*relative molar response = b / (TNT molar response)

Table 2(b) Least squares fit constants of TEA response factors for different explosives (condition 2)

Explosive	a*	b*	Coefficient of correlation r*	Relative molar response**
PETN	-1.42	0.45	0.9996	0.59
NM	-12.25	53.86	0.9998	70.45
NB	-2.65	10.61	0.9885	13.88
TNT	-6.76	0.76	0.9967	1
tetryl	-2.41	0.82	0.9995	1.07
RDX	-1.71	0.52	0.9994	0.68
HMX	-1.10	0.16	0.9843	0.21

\*response = a + b \* moles injected

\*\*relative molar response = b / (TNT molar response)

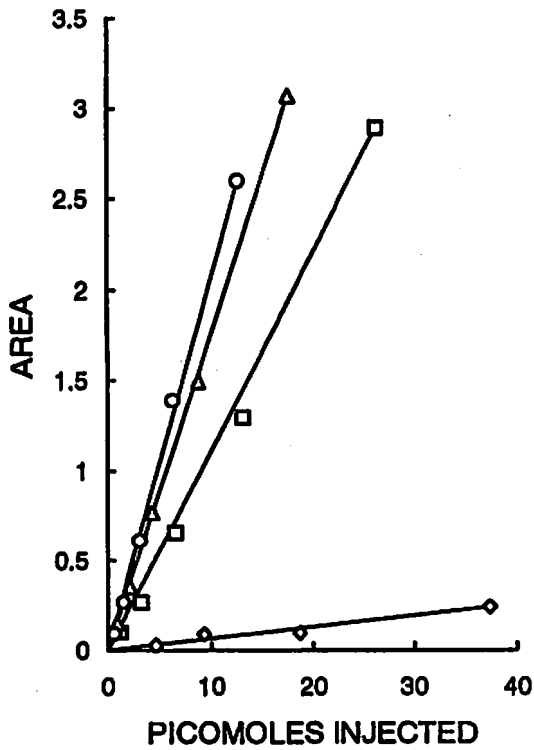
高いのに対し<sup>2)</sup>, 硝酸エステルについては, 分解温度が350℃で酸化窒素が生成することが知られている<sup>3)</sup>. Douse<sup>10)</sup>は, 625℃と750℃の2種の炉温で行っている。今回の実験結果でも, NGでは熱分解炉温度が400℃で最高感度を示し, それ以上の温度では感度の低下を示した。それに対して2,4-DNTでは, 500℃以下では感度が著しく低下し, 700℃以上で感度が最大値に達した。しかしながら, 同一のGC条件で分離したものを, 目的化合物ごとに熱分解炉温度を変化させることは, 煩雑であり, 装置の安定性からも望ましくないため, それぞれの化合物が共に測定できる780

℃及び700℃とした。

そのためにそれぞれの化合物についてみれば, 最適条件(最高感度)で分析したとはいえないが, 次項に示すように定量性に問題はなく, 実用的にも十分な感度を得ることができたと考えている。

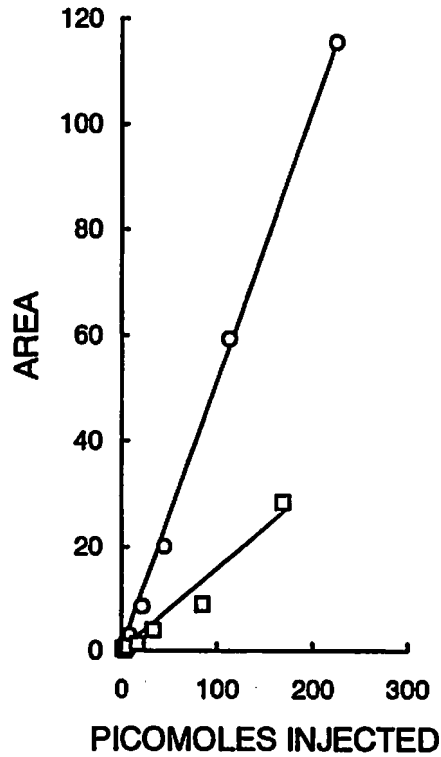
### 3.3 検量線

絶対検量線法で2.1に示す化合物について200 pg~50 ngの範囲で注入量とピーク面積の関係を調べたところ, 原点付近を通る良好な直線関係を得ることができた。最小二乗法で求めた近似式, 相関係数及び相対モル感度をTable 2(a, b)に示す。代表的な化合物



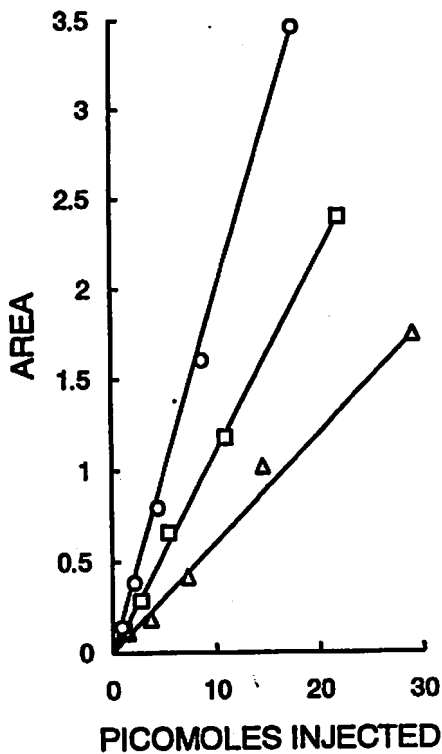
◇ EGDMN □ EGDN △ NG ○ PETN

Fig. 2(a) Typical calibration curves for nitrate esters. arbitrary area units. (condition 1)



○ RDX □ HMX

Fig. 2(c) Typical calibration curves for nitramines. arbitrary area units. (condition 2)



△ 4-MNT □ 2,4-DNT ○ TNT

Fig. 2(b) Typical calibration curves for selected nitro compounds. arbitrary area units. (condition 1)

の検量線を Fig. 2 (a, b, c) に示す。

相対モル感度は、得られた検量線の傾きからそれぞれの化合物の TNT のそれに対する比で求めた。TEA のモル感度は基本的には、熱分解により 1 分子から生成する酸化窒素の数に対応すると考えられるが、実際には熱分解における温度、雰囲気などの影響を受けて変動する。得られた結果からみると、硝酸エステルの EGDMN, EGDN, NG, PETN 及び芳香族ニトロ化合物の MNT, DNT, TNT などの同族系列については、おおよそこの傾向に従っていた。しかしながら他の化合物については、そのような傾向はみられなかった。また、測定条件 1 と 2 とでも異なる結果となっている。酸化窒素とオゾンが化学発光を起こす反応は、他の反応との競争反応になっていることが知られており<sup>3)</sup>、共存する他の熱分解生成物による影響<sup>14)</sup>や、装置の違いなども考えられるが、今回の結果であるこうしたモル感度の違いはよく説明できない。

なお、本報告の目的ではないが、TEA の応答の直線性は非常に広範囲の濃度に渡っていることが知られており<sup>2)</sup>、今回の実験でもかなり高濃度領域まで出力信号が飽和することがなく、この点で GC/ECD のように定量範囲の狭い分析法に比較して、例えば製品中の火薬類化合物のみの選択的な成分分析にも応用でき

Table 3 Precision of GC/TEA on explosives

Explosive	Relative standard deviation (%)
EGMN	20.0
EGDN	38.2
o-MNT	5.1
m-MNT	6.6
p-MNT	14.3
NG	11.0
2,6-DNT	9.9
2,4-DNT	10.6
TNT	13.2
PETN	10.0
RDX	14.2
Tetryl	11.4

(condition 1)

n=5 on each day 4 ng injected

るものと考えられる。

さらに、TEAは、窒素酸化物以外の化合物に対する感度はほとんどなく<sup>3), 6)</sup>、例えばクロマトグラムにもみられるように溶媒であるアセトンについても溶媒ピークは現れない。そのため定量分析をする上での妨害は少なく、通常の分析では、前処理も不要であった。

### 3.4 分析精度

定量分析の再現性について条件2でTNT, PETN, RDX, tetryl及びHMX(HMXは50 ng, 他は10 ng 注入)について試験したが、5回の測定でいずれもピーク面積の相対標準偏差は3.5%以下と良好であり、本法が精密分析にも適していることがわかった。また、Table 3にそれぞれ日を変えて5回測定した場合の、ピーク面積の相対標準偏差値を示すが、EGMN及びEGDNを除いて15%以下であり、本分析法は火薬類に対して定常的な感度を保っているものと認められた。EGMN及びEGDNはそれぞれ、やや不安定な化合物であることや揮発性があることなどのために、ピーク面積の日間変動が他のものより大きいものと考えられる。

### 3.5 分析法の検討

今回測定した濃度は、極低濃度の範囲であり、溶質の容器の器壁などへの吸着などが問題となることがあるが、溶媒としてアセトンを用いる限り問題は生じなかった。しかしながら筆者らの経験では、溶媒としてヘキサンを用いてRDXの1 µg/ml溶液をガラス容器で調製し、GC/TEAで分析すると同濃度のアセトン溶液の半分程度の応答しか得られなかった。この溶液にアセトンを添加すると本来の応答を示し、RDXの

ガラス器壁への吸着と考えられた。同じ濃度でもEGDN, PETN, DMNBなどのヘキサン溶液では、それらのアセトン溶液と同じ分析結果となり、こうした現象はみられなかった。

## 4. 結 論

硝酸エステル、ニトロ化合物、ニトラミンなどの火薬類及びその他の関連化合物について、GC/TEAを用いてその広範囲の化合物を同時に高感度かつ高選択的な定量分析を可能とした。

従来GCで分析困難であったHMXについてもGC/TEAによる定量分析を可能とした。

本法は、爆発後の使用火薬類の異同識別、爆薬探知剤の探知性の基本的検討などに応用することができる。

## 謝 辞

本実験中の一部は、カナダオタワの連邦警察本部中央法科学研究所において行った。ここに謝意を表する。

## 文 献

- 1) J. Yinon and S. Zitrin, "Modern Methods and Applications in Analysis of Explosives", P. 42 (1993), John Wiley & Sons
- 2) A. L. Lafleur and K. M. Mills, Anal. Chem. 53, 1202, (1981)
- 3) D. P. Rounbehler, S. J. MacDonald, D. P. Lieb and D. H. Fine, Proc. 1st Int. Symp. Explosive Detect. Tech. 703 (1991)
- 4) D. H. Fine, F. Rufeh, D. Lieb and D. P. Rounbehler, Anal. Chem., 47, 1188 (1975)
- 5) A. D. Beveridge, Forensic Sci. Rev., 4, 18 (1992)
- 6) D. H. Fine, W. C. Yu, E. U. Goff, E. C. Bender and D. J. Reutter, J. Forensic Sci., 29, 732 (1984)
- 7) P. Kolla, J. Chromatogr. A, 674, 309 (1994)
- 8) P. Kolla, J. Forensic Sci., 36, 1342 (1991)
- 9) P. Kolla and A. Sprunkel, J. Forensic Sci., 40, 406 (1995)
- 10) J. M. F. Douse, J. Chromatogr., 464, 178 (1989)
- 11) J. Feltes, K. Levsen D. Volmer and M. Spiekermann, J. Chromatogr., 518, 21 (1990)
- 12) E. E. A. Bromberg and W. A. Curby, "Advances in Analysis and Detection of Explosives (Ed. J. Yinon)", p 473, (1993), Kluwer Academic Pub.
- 13) K. J. Hyver, 細川秀治訳「キャピラリガスクロマトグラフィー」, p. 3-36 (1990), 横河電機
- 14) C. Hao, P. B. Shepson, J. W. Drummond and K. Muthuramu, Anal. Chem., 66, 3737 (1994)

**Simultaneous determination of trace amounts of organic explosives and related compounds by GC/TEA**

by Jun NAKAMURA\*, Hiroyuki ARAI\* and Reiko ICHIKI\*

A trace level quantitative analysis of explosives and detection agents by the Gas Chromatography / Thermal Energy Analyzer (GC/TEA) was investigated. Determination of the relative detector sensitivities to nitrates, nitro compounds and nitramins in the nanogram range explosives has been conducted. The short column length and on-column injection were chosen in order to obtain HMX peak. The method gave linear response in the range 0.2 – 50 ng for the analysis of pure standards of organic explosives studied and precision of 3.5 % or better relative standard deviation. GC / TEA has been shown to be more effective for determination of explosives which were involved in the explosion residues or detection agents.

(\*Explosion Investigation Section, National Research Institute of Police Science,  
6 Sanbancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan)

---