

爆発物原料の分析法について

山岡 裕貴*, 加藤 詩乃*, 桂 聖子*, 寺内 豊*, 松崎 隆一**, 秋枝 毅*

Analysis for identifying raw materials for explosives

Yuki YAMAOKA*, Shino KATO*, Seiko KATSURA*, Yutaka TERAUCHI*, Ryuichi MATSUZAKI**, Takeshi AKIEDA*

*Tokyo Customs Laboratory 2-56, Aomi, Koto-ku, Tokyo 135-8615 Japan

** Tokyo Overseas Mail Sub-Branch 3-5-14, Shinsuna, Koto-ku, Tokyo 136-0075 Japan

Since the notice was issued to strengthen the control of the raw materials for explosives actually used in terrorist incidents, in this study, we investigated the analytical method which enabled rapid and accurate identification in the customs laboratory of the eight materials (hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, hydrogen peroxide, potassium nitrate, ammonium nitrate, sodium chlorate and potassium chlorate) for explosives which are subject to control. As a result, it became clear that these explosive raw materials were able to be identified by a combination of the following analyses, that is, infra-red spectroscopy, ion chromatography, color tests, sedimentation test, bleaching activity test and catalase activity test.

1. 緒 言

近年、世界各地で発生しているテロのうち、発生件数の半数以上が爆弾等による爆発物テロである¹⁾。そのうち、先進国のテロでは、国内で爆薬の製造や販売が厳しく規制されているため、ドラッグストア等で購入した化学物質から比較的容易に製造可能な爆薬（手製爆薬）を用いて製造した爆発物が使用されている¹⁾。日本においても諸外国と同様に、インターネット等で爆発物の製造方法を容易に入手でき、誰でも爆発物が製造可能な状況になっていることを踏まえ、例えば、警察庁は、爆発物テロに使用される真のある爆発物の原料となり得る化学物質 11 品目を指定し、爆発物の原料となる化学物質を販売する事業者に対する管理強化をはかっている²⁾。

爆発物の原料となりうる化学物質は、それ自体は関税法上の「輸入してはならない貨物」として規制されていないが、用途や品名を偽って輸入した後、国内で爆発物の製造に利用され、テロに使用される爆弾となる虞もあることから、これらの 11 品目について東京税関では慎重な審査・検査を行っているところであり、用途、申告内容等に疑義のあるものについては分析を行って内容を明らかにしていくこととしている。今後、2020 年オリンピック・パラリンピック東京大会の開催が予定されており、爆弾テロに使用する手製爆薬の製造目的で爆発物の原料となりうる化学物質を輸入するリスクは増加すると考えられることから、そのような化学物質の分析方法の事前検討が必要と考える。

本研究では、爆発物の原料となりうる化学物質を迅速かつ正確

に分析する方法の検討を目的として、上記の指定された化学物質 11 品目のうち、薬物分析で一般的に使用している赤外分光法及びガスクロマトグラフィー質量分析法のみでは判別できない塩酸、硫酸、硝酸、過酸化水素、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム及び塩素酸カリウムの 8 品目を対象とし、赤外分光光度計及びイオンクロマトグラフを用いた測定並びに呈色試験、沈殿試験、漂白作用試験及びカタラーゼ活性試験の組み合わせによる分析方法を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試薬

2.1.1 標準試薬

35%塩酸（試薬特級，純正化学）
96%硫酸（精密分析用，純正化学）
60%硝酸（試薬特級，純正化学）
35%過酸化水素（一級，純正化学）
硝酸カリウム（試薬特級，和光純薬）
硝酸アンモニウム（試薬特級，和光純薬）
塩素酸ナトリウム（一級，和光純薬）
塩素酸カリウム（一級，純正化学）

2.1.2 試薬

0.1 mol/L 硝酸銀水溶液（容量分析用規定液，純正化学）
0.5 mol/L 塩化バリウム水溶液（無水塩化バリウム（化学用，和光純薬）を水で希釈したもの）

* 東京税関業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-56

** 東京外郵出張所 〒136-0075 東京都江東区新砂 3-5-14

2.2 測定装置

2.2.1 フーリエ変換赤外分光光度計（以下「FT-IR」という。）

装置 : Nicolet6700（ニコレ製）

測定方法（透過法）：KBr 錠剤法

測定方法（反射法）：ATR 法

測定波数範囲：4000 - 400 cm^{-1}

分解能 : 4 cm^{-1}

積算回数 : 32 回

2.2.2 イオンクロマトグラフ（以下「IC」という。）

装置 : IC-2010（東ソー製）

検出器 : 電気伝導度検出器（CM）

(1) 陽イオン分析条件

カラム : TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. $\times$ 15.0 cmL)

溶離液 : 3.0 mM メタンスルホン酸 + 0.4 mM 18-クラウン-6-
エーテル + 0.2 mM ヒスチジン

流速 : 0.7 mL/min

注入量 : 10 μL

温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$

(2) 陰イオン分析条件

カラム : TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mm I.D. $\times$ 10.0 cmL)

溶離液 : 6.5 mM NaHCO_3 + 2.5 mM Na_2CO_3 + Acetonitrile (10%)

流速 : 1.0 mL/min

注入量 : 10 μL

温度 : 40 $^{\circ}\text{C}$

2.3 分析方法

2.3.1 強酸の分析

35%塩酸、96%硫酸及び60%硝酸を分析試料とした。

2.3.1 (1) ICによる測定

各試料をそれぞれ濃度 30 mg/L 程度になるように調製した。また、陰イオン混合物として塩酸、硫酸、硝酸及び塩素酸ナトリウムをそれぞれの濃度が 30 mg/L になるよう調製した。

水（ブランク）及び調製した水溶液について、陽イオン及び陰イオンを測定した。

2.3.1 (2) 沈殿試験

各試料濃度をそれぞれ 0.1%程度になるよう調製したものを以下の試験に用いた。

- 硝酸銀水溶液による塩素イオンの確認

水（ブランク）及び調製した水溶液をそれぞれ試験管に 1 mL 程度入れ、0.1 mol/L 硝酸銀水溶液を 1 滴加え、沈殿の有無を確認した。

- 塩化バリウム水溶液による硫酸イオンの確認

水（ブランク）及び調製した水溶液をそれぞれ試験管に 1 mL 程度入れ、0.5 mol/L 塩化バリウム水溶液を 1 滴加え、沈殿の有無を確認した。

2.3.1 (3) 呈色試験

水（ブランク）、濃度 5, 10, 20 及び 30%の硝酸、濃度 30%の塩酸及び濃度 30%の硫酸を調製し、それぞれ試験管に 2 mL ずつ採り、1 cm 程度の銅線を加え、90 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分加熱したものの呈色

を確認した。

2.3.2 無機塩の分析

硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム及び塩素酸カリウムを測定用試料とした。

2.3.2 (1) FT-IRによる測定

各試料について、KBr 錠剤法を用い、IR スペクトルを測定した。

2.3.2 (2) ICによる測定

試料をそれぞれ濃度 30 mg/L 程度になるように調製した。また、陽イオン混合物として、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム及び硝酸アンモニウム、陰イオン混合物として塩酸、硫酸、硝酸及び塩素酸ナトリウムをそれぞれの濃度が 30 mg/L になるよう調製した。

水（ブランク）及び調製した水溶液について、陽イオン及び陰イオンを測定した。

2.3.3 過酸化水素の分析

35%過酸化水素を測定用試料とした。

2.3.3 (1) FT-IRによる測定

試料濃度を 0, 3, 10 及び 30%になるよう調製し、ATR 法にて IR スペクトルを測定した。

2.3.3 (2) 漂白作用試験

漂白作用の判定に用いる紅茶汚染布は、白色の布を沸騰した紅茶に浸し、1 時間加熱した後、水洗し乾燥させ調製した。試料濃度を 0, 3, 6, 10 及び 30%になるよう調製し、それぞれビーカーに 5 mL 採り、1 cm 四方の紅茶汚染布を添加し 70 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間ほど加熱した。加熱後、布を取り出し乾燥したものを比較し、漂白作用を確認した。

2.3.3 (3) カタラーゼ活性試験

試料濃度を 0, 3, 6, 10 及び 30%になるよう調製し、試験管にそれぞれ 2 mL 採り、未加熱の豚肉を添加し、気泡の発生の有無を確認した。

3. 結果及び考察

3.1 強酸の分析結果

IC による陽イオンの測定結果を Fig. 1 に示す。塩酸、硫酸及び硝酸の各クロマトグラムは、水（ブランク）と同様のクロマトグラムを示した。

IC による陰イオンの測定結果を Fig. 2 に示す。塩酸、硫酸及び硝酸の各クロマトグラムでは、それぞれ 1 本のメインピークの他、水（ブランク）と同様の小さなピーク群が検出された。それぞれのメインピークは、陰イオン混合物中においても良好に分離し、陰イオンごとにそれぞれ同一の保持時間に検出されたことから、同条件でこれら強酸の陰イオンの判別が可能であった。

塩酸、硫酸及び硝酸の沈殿試験の結果を Photo 1 及び Photo 2、呈色試験の結果を Photo 3 に示す。硝酸銀水溶液を加えた溶液は、塩酸のみ白色沈殿が確認できた。塩化バリウム水溶液を加えた溶液は、硫酸のみ白色沈殿が確認できた。呈色試験では、濃度 10% 以上の硝酸及び塩酸において、それぞれ薄い青色及び薄い黄色の呈色が確認できた。硫酸及び水は呈色を示さなかった。

以上の結果から、各試験において酸の挙動が異なるため、水、

塩酸、硫酸及び濃度 10%以上の硝酸の判別が可能であった。なお、濃度 5%の硝酸は酸化力が弱いため、銅を溶解せずに呈色を示さなかったものと推定される。

FT-IR 及びガスクロマトグラフィー質量分析法による測定が困難であるこれら強酸の分析において、塩酸、硫酸及び濃度 10%以上の硝酸は IC、沈殿試験及び呈色試験を実施することで判別が可能と考えられる。濃度 5%以下の硝酸は IC により硝酸イオンは確認できるが、呈色は確認できないため、2 つ以上の手法で物質の確認を行う場合、これら以外の手法を検討する必要がある。

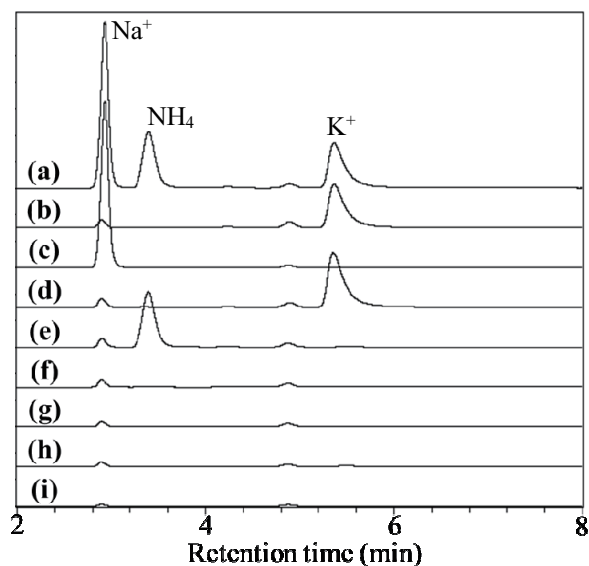


Fig. 1 Cation chromatograms of strong acids, inorganic salts and water in this study.

(a) mixture of sodium chlorate, potassium chlorate and ammonium nitrate; (b) potassium chlorate; (c) sodium chlorate; (d) potassium nitrate; (e) ammonium nitrate; (f) nitric acid; (g) sulfuric acid; (h) hydrochloric acid; (i) water

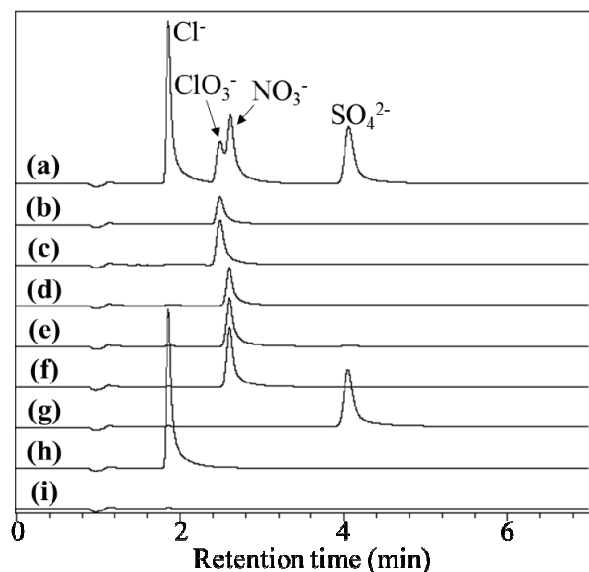


Fig. 2 Anion chromatograms of inorganic salts, strong acids and water in this study.

(a) mixture of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid and sodium chlorate; (b) potassium chlorate; (c) sodium chlorate; (d) potassium nitrate; (e) ammonium nitrate; (f) nitric acid; (g) sulfuric acid; (h) hydrochloric acid; (i) water

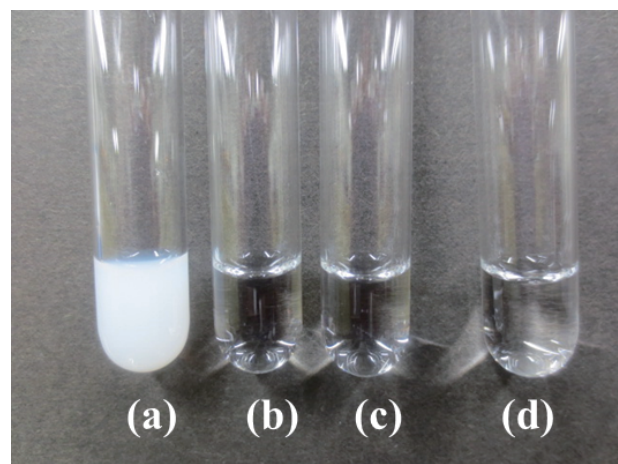


Photo 1 Sedimentation test by using silver nitrate solution.
(a) hydrochloric acid; (b) sulfuric acid; (c) nitric acid; (d) water

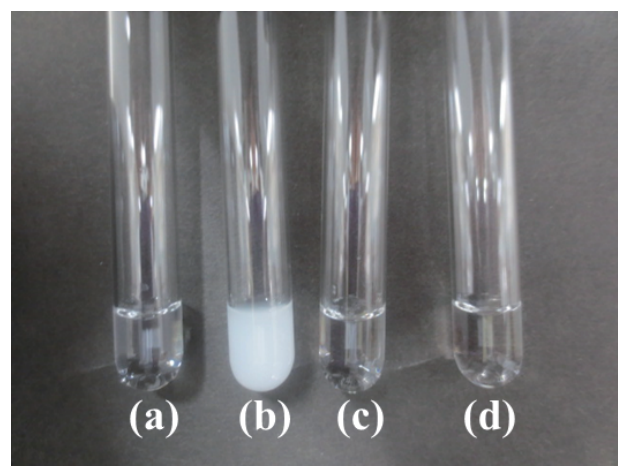


Photo 2 Sedimentation test by using barium chloride solution.
(a) hydrochloric acid; (b) sulfuric acid; (c) nitric acid; (d) water

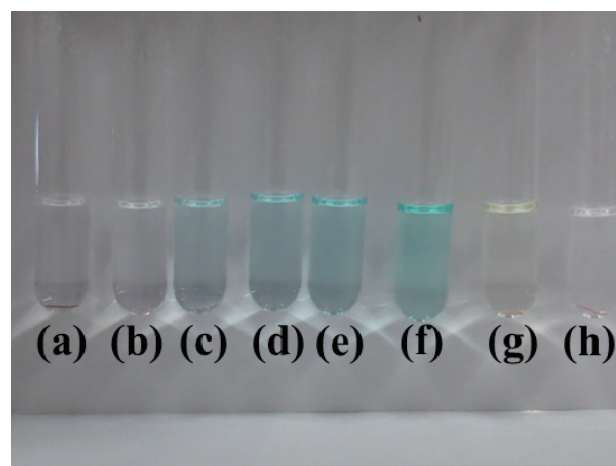


Photo 3 Color identification test by using copper wire.
(a) water; (b) 5% nitric acid; (c) 10% nitric acid; (d) 20% nitric acid; (e) 30% nitric acid; (f) 60% nitric acid; (g) 30% hydrochloric acid; (h) 30% sulfuric acid

3.2 無機塩の分析結果

KBr 錠剤法による FT-IR の測定結果を Fig. 3 に示す。硝酸カリウム及び硝酸アンモニウムは、共に 830 及び 1387 cm^{-1} 付近に硝酸塩に由来する強い吸収を確認した。塩素酸ナトリウム及び塩素酸カリウムは、 486 , 626 及び 976 cm^{-1} 付近に塩素酸塩に由来する強い吸収を確認した³⁾。

これらの結果から、FT-IR では、硝酸塩又は塩素酸塩の判別は可能であるが、 1500 cm^{-1} から 400 cm^{-1} の吸収が少ないため、陽イオンの特定までは困難と考えられる。

Fig. 1 及び Fig. 2 に示した IC の測定結果では、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム及び塩素酸カリウムは、陽イオン又は陰イオン何れにおいても 1 本のメインピークの外、水（ブランク）と同様の小さなピーク群が検出された。

陽イオン混合物においては、3 種類の陽イオンは良好に分離できたが、陰イオン混合物中においては、4 種類のイオンのうち、塩素酸イオンと硝酸イオンは、保持時間が近似することから標準品との正確な対照確認を行う必要があるが、塩酸イオンと硫酸イオンは良好に分離することが分かった。

以上の結果から、これらの無機塩の分析を行う場合、FT-IR は陽イオンの特定は困難であるが、硝酸塩及び塩素酸塩に由来する強い吸収が見られ、塩の種類を推定でき、IC に比べ前処理等が少なく迅速に測定結果が分かることから、化学物質の候補を絞るための有効な手法と考えられる。さらに、IC は強酸と異なり、陽イオン及び陰イオン共に検出可能であるため、これら無機塩の同定が容易に行えると考えられる。

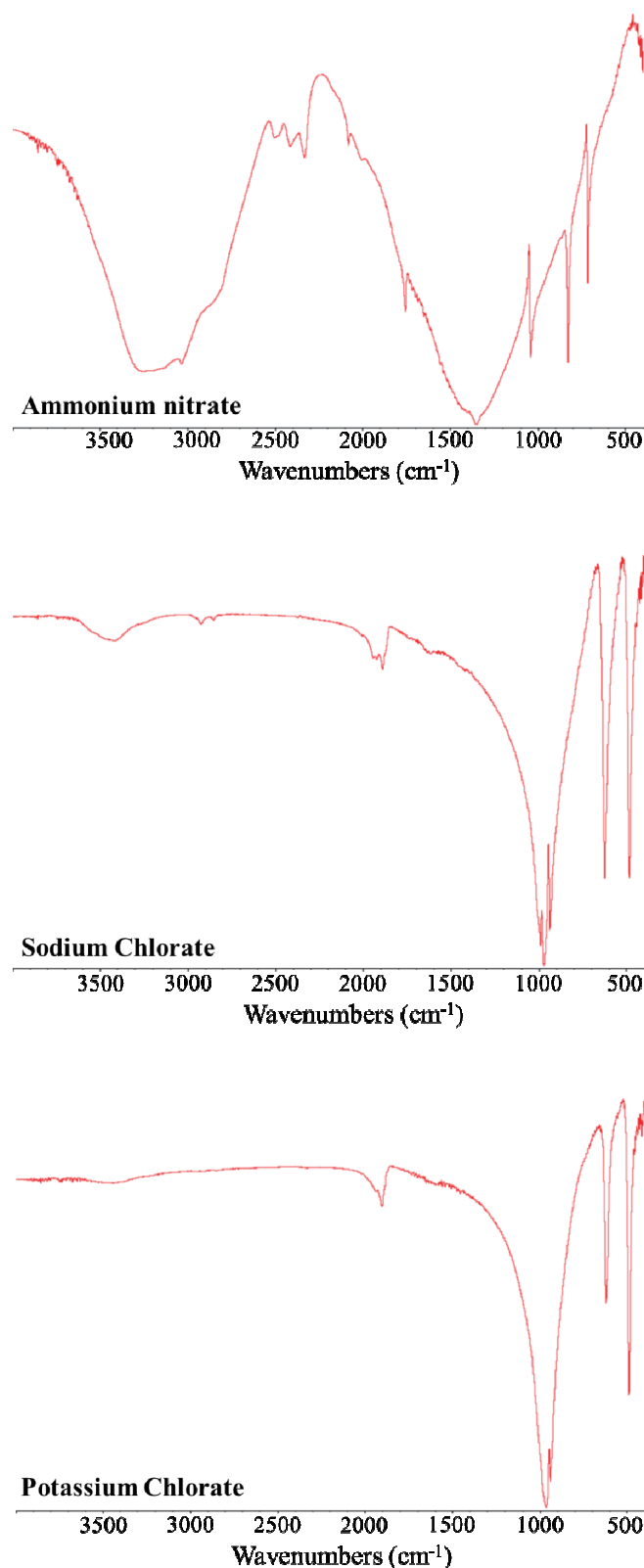


Fig. 3 Infra-red spectra of potassium nitrate, ammonium nitrate, sodium chlorate and potassium chlorate by KBr pellet method.

3.3 過酸化水素の分析結果

ATR 法による FT-IR の測定結果を Fig. 4 に示す。過酸化水素は濃度が濃くなるに従い、1367 - 1390 及び 2830 cm^{-1} 付近の吸光度が強くなった。1367- 1390 cm^{-1} の吸収帯は 2830 cm^{-1} に比べ水の吸収の影響が少なく、ベースラインが水平に近いことから、同吸収帯の検証を行った。各濃度における、ベースラインに対する同吸収帯のピークトップの高さを Table 1 及び Fig. 5 に示す。Fig. 5 の回帰分析の結果は、 $y = 0.0021x - 0.0007$ ($R^2 = 0.9983$) となり、濃度と吸光度に比例関係があると考えられる。このことから、過酸化水素の濃度推定に適用できる可能性が示唆される。

漂白作用試験及びカタラーゼ活性試験の結果をそれぞれ、Photo 4 及び Photo 5 に示す。各試験結果は、調製した全ての水溶液で漂白作用及びカタラーゼ活性が確認できた。

なお、試験を行う際には、水を用いたブランク試験と比較対照することが重要である。

FT-IR、漂白作用試験及びカタラーゼ活性試験はいずれも、過酸化水素の確認ができることから、過酸化水素の同定に有効な手法と考えられる。

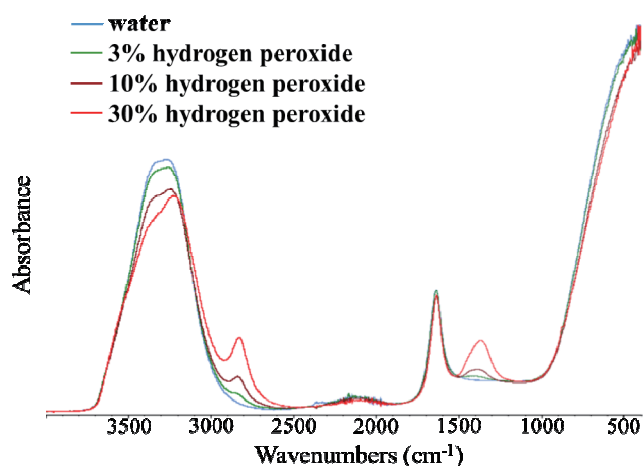


Fig. 4 Infra-red spectra of water and hydrogen peroxide solutions by ATR.

Table 1 Absorbance of peak top subtracted baseline of hydrogen peroxide solutions and water

Hydrogen peroxide (%)	Absorbance subtracted baseline	Peak top (cm^{-1})
0	0	1390
3	0.004	1390
10	0.021	1384
30	0.061	1367

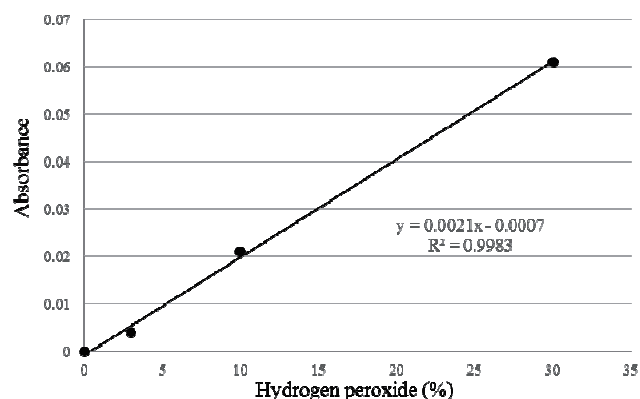


Fig. 5 Calibration curve of standard hydrogen peroxide solution by FT-IR method

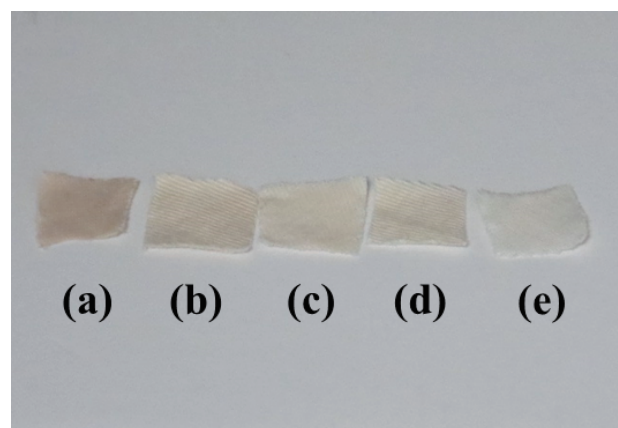


Photo 4 Bleaching activity test. (a) water; (b) 3% hydrogen peroxide; (c) 6% hydrogen peroxide; (d) 10% hydrogen peroxide; (e) 30% hydrogen peroxide

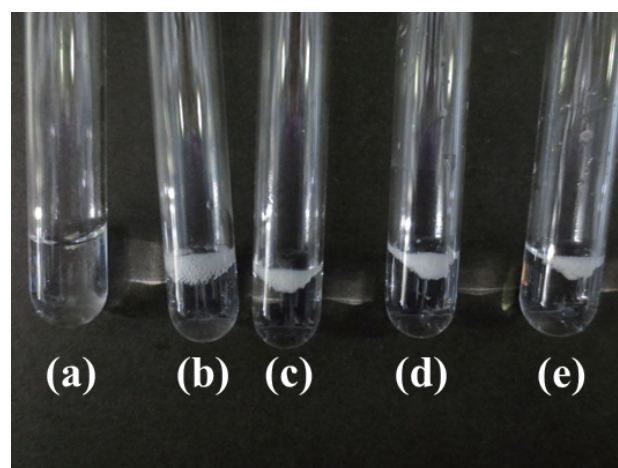


Photo 5 Catalase activity test. (a) water; (b) 3% hydrogen peroxide; (c) 6% hydrogen peroxide; (d) 10% hydrogen peroxide; (e) 30% hydrogen peroxide

4. 要 約

爆発物の原料となり得る化学物質 11 品目のうち 8 品目（塩酸、硫酸、硝酸、過酸化水素、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム及び塩素酸カリウム）を同定するための分析方法の検討を行った。塩酸、硫酸及び硝酸は、IC により無機酸の種類が確認できた。また、塩酸及び硫酸については、それぞれ硝酸銀水溶液及び塩化バリウム水溶液を用いた沈殿試験により確認ができた。一方で、硝酸は 10%以上の濃度でのみ呈色試験で確認ができた。

硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム及び塩素

酸カリウムは、FT-IR により硝酸塩及び塩素酸塩が確認され、IC により各陽イオン及び陰イオンの分離及び確認ができた。

過酸化水素は、FT-IR により水とは異なる過酸化水素の吸収が確認でき、1367 - 1390 cm^{-1} 付近の吸収は濃度に比例して強くなることから、その濃度も確認できると考えられる。また、漂白作用試験及びカタラーゼ活性試験により、過酸化水素の作用確認ができた。

これらの結果に基づき作成した分析フロー図を Fig. 6 に示す。同フロー図に従って分析することにより、上記 8 品目の同定が可能と考える。

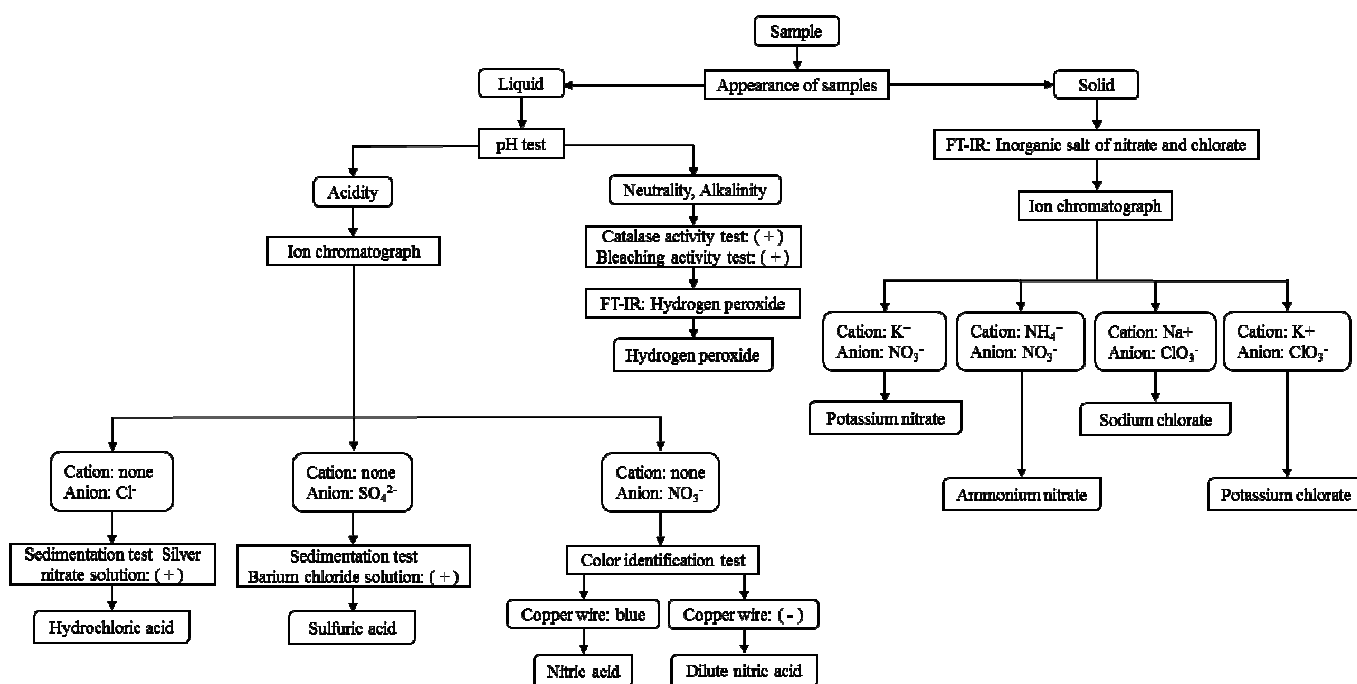


Fig. 6 Flow chart for analysis of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, potassium nitrate, ammonium nitrate, sodium chlorate and potassium chlorate

文 献

- 1) 中村順, 中山良男: 爆発物探知・CBRNE 対策ハンドブック P.3-4, 14, 17, 58 (2016), (丸善出版).
- 2) 警察庁ホームページ「爆発物の原料となり得る化学物質を販売する事業者に係る管理者対策の徹底について (通達)」.
(<https://www.npa.go.jp/pdc/notification/keibi/biki/keibikikaku20140110-1.pdf>)
- 3) 関川義明, 嶋田勝: 関税中央分析所報, 16, 97(1976).