技術論文

赤外吸収スペクトルの多変量解析法による無煙火薬中の ニトロセルロースの定量

肥田 宗政^{®*}, 三井 利幸^{*}

Determination of nitrocellulose in smokeless powders using a multivariate analysis for infrared spectra

Minemasa HIDA^{*} and Toshiyuki MITSUI^{*}

^{*}Criminal Investigation Laboratory, Aichi Prefecture Police H. Q., 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya
460-8502

(Received 29 May 1998, Accepted 13 July 1998)

In conventional methods, the determination of nitrocellulose in smokeless powders has been very tedious and time consuming because of using a liquid extraction procedure. In this study, a quantitative analysis of nitrocellulose in smokeless powder was investigated using a multivariate analysis for the infrared spectra. The relative standard deviation of this methods was less than 1%. The nitrocellulose in smokeless powder could be determined accurately and quickly by this method.

Keywords : nitrocellulose; smokeless powder; FT-IR; multivariate analysis; principal component analysis.

1 緒 言

銃器の推進薬に使用されている無煙火薬は、一般的にニトロセルロース（以下 NC）とニトログリセリン（以下 NG）からなるダブルベースと呼ばれるものが多い。無煙火薬中の NC と NG の割合は製造メーカーや製品によって異なっているが、通常は NC の含有量が 80% 以上のものが多いと言われている。無煙火薬かどうかを分析する方法として、迅速簡便なフーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）が利用されているが、一般に赤外吸収スペクトルからでは NC と NG の混合比の定量はもちろん、ダブルベースか NC のみから成るシングルベースかどうかの判別さえも困難である。これまで行われてきた NC

の定量分析は、共存成分を溶媒で抽出除去した後に定量している¹⁾²⁾。そのため、比較的多くの試料が必要となるだけでなく、操作が煩雑な上に、長時間かかるなどの問題があった。そこで、分離操作を行わずに FT-IR で測定したデータを多変量解析法で処理し、主成分得点を用いて無煙火薬中の NC の定量する方法を検討した。本法は、混合比既知の標準試料を一度測定した後に数値化データとしているため、2 回目以降の測定では、未知試料のみの測定で定量できる利点がある。従って、多数の試料を扱う場合に特に有効である。更に、分析のために十分な量の試料が得られない場合を考慮して、試料量に影響を受けないで定量する方法を検討したところ、あらかじめクラスター分析を実行して、試料量についての制限を加えることにより、試料中の NC を迅速簡便に定量できることが明らかとなった。

^{*} 愛知県警察本部科学捜査研究所: 460-8502 愛知県名古屋市中区三の丸 2-1-1

Fig. 1 Infrared spectra of nitrocellulose, nitroglycerine and their mixtures
(a), NC; (b), NC : NG = 80 : 20; (c), NC : NG = 60 : 40; (d), NG; NC: nitrocellulose;
NG: nitroglycerine

2 試薬及び装置

実験に使用した NC と NG は、旭化成工業(株)より供与されたもので、NC の窒素量は通常の無煙火薬に使われている 13.4% のものを使用した。その他の試薬は、和光純薬製の特級試薬を使用した。赤外分光光度計は、島津製作所製 FT-IR 8600PC 型フーリエ変換赤外分光光度計を使用した。

3 測定方法及びスペクトルの数値化

100 mg の臭化カリウムに試料のアセトン溶液を添加し混合した。次に、アセトンを蒸発除去後錠剤に成形した。この錠剤試料について 4000 から 400 cm^{-1} まで分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数 10 回で透過率を測定した。NC と NG の混合比の異なる試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。得られたスペクトルの 3998, 2000, 401 cm^{-1} における透過率を 90% としてベースライン補正を行った。NC の定量は、950 から 840 cm^{-1} の間の 10 cm^{-1} ごとの吸光度を、1160 cm^{-1} の吸光度で除した後に 100 倍した数値 (12 カテゴリー) を用いて多変量解析法により定量した。

4 結果と考察

4・1 数値化法の検討

はじめに、NC と NG の混合比が 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50 の試料 1.05 mg を用いて、NC を定量するために使用する波数領域、及び測定データを規格化するために使用する吸収ピークについて検討した。波数領域は、顕微 FT-IR への適用及び吸収ピークが多く観察される領域を考慮して、1250 から 840 cm^{-1} までとし、測定波数間隔はカテゴリー数が極端に多くならないようにするため 10 cm^{-1} とした。又、規格化に用いるピークについては、上記領域内に観察された 1205, 1160, 1120, 1065, 1025, 1005, 840 cm^{-1} の吸収ピークに加えて、吸収強度の大きな 1280 及び 1650 cm^{-1} の吸収ピークを合わせた 9 ピークについて検討した。その結果、数量化理論第 IV 類からはカテゴリー番号 1 から 29 までは NC の濃度との高い相関関係が認められたが、カテゴリー番号 30 以降は相関関係が小さくなった。更に、主成分分析からは第 3 主成分までが固有値 1.000 以上となった。そこで、数量化理論第 IV 類から NC の濃度との高い相関関係が認められたカテゴリー番号 1 から 29 までを用いて、主成分分析を行ったところ、第 2 主成分までが固有値 1.000 以上となった。そこで、主成分負荷量が小さくなったカテゴリー番

Table 1 Compositions and amounts of 24 known samples

Group	Amount	No. NC : NG					
		1	2	3	4	5	6
A	0.21	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50
B	0.53	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50
C	0.84	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50
D	1.06	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50

号13以降を削除し, 12 カテゴリーとしたところ第1主成分のみとなった。そこで, NCの定量は, 1250 ~ 840 cm^{-1} の全領域を数値化した42 カテゴリーを使用するのではなく, 950 から 840 cm^{-1} までの12 カテゴリーを使用することにした。これは, 約 900 cm^{-1} に NGにのみ観察される吸収ピークが存在するために, この吸収ピークの前後の波数領域の変化が, NCとNGの混合比をより強く反映しているためであると考えられた。

又, 規格化するピークについては, 1650, 1280, 1205, 1160, 1120, 1065, 1025, 1005, 840 cm^{-1} の吸収ピークのうち 1160 及び 1120 cm^{-1} のピークを使用した場合に良好な結果が得られた。しかし, NCの含有量が70%以上の試料については, 1160 cm^{-1} のピークがより良い結果を示したので, 今回は 1160 cm^{-1} のピークで規格化した。

以上のことから, NCとNGの混合比の判明している試料 1.05 mgを用いて, 上記手法により数値化したデータを用いてクラスター分析及び主成分分析を行った。得られた主成分得点から NCを定量したところ, NC:NGが90:10から60:40までの試料については, 調製濃度に対する測定値の比が99.2から101.2%の範囲で定量でき, 十分満足できる結果が得られた。

4.2 混合比及び試料量が異なる場合の定量

Table 1に示した試料量が0.21, 0.53, 0.84, 1.06 mgで, NC:NGの混合比が100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50の24個の既知試料について, 試料量が1.05 mgの場合と同様に測定し数値化データを得た。既知試料はその量に応じて四つのグループに分けた。すなわち, 試料量が0.21 mgで混合比が異なる6個の既知試料をAグループ, 試料量が0.53 mgの場合をBグループ, 以下同様にC及びDグループとした。

まずはじめに, AからDグループまでの全24個の既知試料についてクラスター分析及び主成分分析を行った。その結果, クラスター分析においては, Aグループの一部(No. 9, 13, 17)がクラスターを形成したが, 他の既知試料については試料量によるクラスター形成よ

Fig. 2 Relationship between amounts and 1st principal component score

■, NC:NG = 100 : 0; □, NC:NG = 90 : 10; ●, NC:NG = 80 : 20; ○, NC:NG = 70 : 30; ▲, NC:NG = 60 : 40; △, NC:NG = 50 : 50

りも, 混合比によるクラスター形成が認められた。

又, 主成分分析においては, AからDの各グループ内の既知試料(例えばAグループであればNo. 1, 5, 9, 13, 17, 21)の第1主成分得点を比較すると, NCの割合が減少するのに伴って主成分得点が増加していることから, 第1主成分はNGの割合を示しているものと考えられた。更に, 第2主成分は, 同じ混合比の既知試料(例えばNo. 1, 2, 3, 4)における比較から, 試料量に対応しているものと考えられた。Fig. 2に試料量に対する第1主成分得点の対数値をプロットした結果を示した。この結果から, 試料量が少ない場合には第1主成分得点の広がりが狭いために, 定量精度が悪くなることが予想された。更に, 混合比が異なっても試料量によっては, 第1主成分得点に近い値を示す場合(例えば, 0.21 mg 100:0 (40.21)と0.84 mg 90:10 (40.90))があることから, 24個の既知試料と1個の未

知試料を一度に用いて NC を定量することは困難であることも判明した。

そこで、未知試料中の NC を定量する際には、まずクラスター分析により、未知試料がどの既知試料と最も類似しているかを求めた後、その既知試料が A から D のどのグループに属しているかを調べた。次に、その既知試料が属しているグループの 6 個の既知試料と未知試料を用いて主成分分析を行い、主成分得点から NC の定量を行った。

未知試料 No. 26 を例として示す。24 個の既知試料及び未知試料 No. 26 についてクラスター分析を行ったところ、既知試料 No. 12 と最も類似していることが示された。更に、主成分分析からも同様の結果が得られた。既知試料 No. 12 が、試料量 1.06 mg で NC : NG = 80 : 20 であることから、D グループの既知試料 6 個と未知試料 No. 26 を使用して、主成分分析を行った。その結果得られた主成分得点の対数値を NC 含有量に対してプロットした図を Fig. 3 に示した。未知試料 No. 26 の主成分得点 (46.07) が既知試料 No. 8 (42.47) と 12 (46.25) の主成分得点の間となったことから、この 2 点間に直線関係が成り立つものとして未知試料の定量を行った。その結果、NC 含有量は 80.25 になった。これは、実際の仕込み量から計算した 82.03 と良く一致した。そ

他の未知試料について定量した結果を、試料量及び定量に使用したグループ名とともに Table 2 に示した。No. 27 を除いた未知試料についての定量誤差は 3% 以内となり、NC の含有量だけでなく測定に用いる試料量

Fig. 3 Relationship between NC contents and log principal component score

Table 2 Quantitative results of nitrocellulose

No.	Prepared values(A)	Measurement values(B)	B/A, %	Sample/mg	Group ¹⁾
1	91.02	89.47	98.30	0.58	C
2	82.03	80.25	97.83	0.93	D
3	73.77	70.67	95.80	0.53	B
4	63.05	61.54	97.61	0.59	C
5	54.70	53.27	97.39	0.46	B

1): refer to Table 1.

Table 3 Quantitative results of nitrocellulose in real bullets

No.	Manufacturers	Countries	NC, wt%	Group ¹⁾
1	Remington	USA	73.11	B
2	Federal	USA	86.68	C
3	Unknown ²⁾	Unknown	91.66	C
4	PMC	Korea	82.07	C
5	SquiresBingham	Philippines	78.67	D
6	Unknown ³⁾	Japan	101.58	D
7	Asahi Seiki	Japan	87.93	C
8	Asahi Seiki	Japan	85.79	D

1): refer to Table 1, 2): NATO Army, 3): Old Japanese Army, 1.00 mg was used.

が異なる場合でも十分満足できる結果が得られた。未知試料 No. 27 についての定量誤差が他の未知試料よりも大きくなった原因は、Fig. 2 に示したように未知試料 No. 27 の第 1 主成分得点が試料量に関係なくほぼ一定となる NC 含有量であったためであると考えられた。

本法の再現性を、NC 含有量が 86.7% で試料量が 0.30 と 1.05 mg の場合について検討したところ、5 回の測定での相対標準偏差はそれぞれ、0.69% 及び 0.35% であった。1.05 mg の場合の主成分得点の変動幅を Fig. 3 に示した。このことは、Fig. 2 から予想された試料量が多いほど良好な結果が得られることと良く一致した。

4.3 実試料中の NC の定量

4.2 から測定に使用する試料量は多いことが望ましい結果となったことから、実際の無煙火薬 1.00 mg を使用して、試料中に含まれる NC の定量を行った。その結果、Table 3 に示す定量値が得られた。この結果から、試料番号 6 は NG を含まないシングルベース火薬であるこ

とが明らかとなった。その他の試料についても、試料番号 1 及び 5 を除いて一般的に言われている NC が 80% 以上の値となり、本法の有用性が示された。

無煙火薬を FT-IR で測定し、得られたスペクトルを多変量解析法で処理することにより分離操作を行わずに迅速簡便に NC を定量できることが明らかとなった。NC を 87% 含有する試料 1.05 mg を用いて本法の再現性を検討したところ、5 回の測定における相対標準偏差は 0.4% であった。

NC と NG の提供並びに有益な御助言をいただいた旭化成工業(株)大分工場の榑崎寿幸氏、吉岡玉義両氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 日本分析化学会編: “改訂二版 分析化学便覧”, p. 1100 (1971), (丸善).
- 2) 工業火薬協会編: “工業火薬ハンドブック”, p. 418 (1966), (共立出版).

要 旨

従来から行われている無煙火薬中のニトロセルロースを定量する方法は、溶媒を使用して共存成分を分離した後に行っているために、操作が煩雑で分析に長時間を必要とする。そこで、本研究では分離操作を行わずに、試料を赤外分光分析法で測定し、得られたスペクトルを多変量解析法で処理することによりニトロセルロースを短時間で定量する方法を検討した。その結果、再現性 ($n=5$) は相対標準偏差 1% 以下で精度良く定量することができた。