— 速 報 —

無煙火薬射撃残さの異同識別^{*1}

新井 裕之, 中村 順

科学警察研究所
〒102 東京都千代田区三番町6

Identification of Smokeless Powder Gunshot Residues

Hiroyuki Arai and Jun Nakamura

National Research Institute of Police Science
6, Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102, Japan

(Received 2 September 1996 ; accepted 20 November 1996)

Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was applied to quantitative analysis of organic gunshot residues. A small particle of the residue was collected from an adhesive sheet laid on the floor in front of a barrel. Smokeless powder and its residues were dissolved in acetone and submitted to GC/MS. The ingredients of smokeless powder were quantified by mass chromatography. The peak area ratio of stabilizers to nitroglycerin (NG) in the residue showed almost same value in the original smokeless powder. These results will suggest that the residue analysis is useful for characterizing the original powder.

Key words : Smokeless powder, GC/MS, Organic gunshot residue

緒 言

けん銃が使用された場合、その射撃残さから各種の無機成分及び有機成分を検出することにより、けん銃の使用を明らかにしたり、銃種の推定などが行われている。特に、発射した位置近辺から、発射薬残さとして、無煙火薬の一部が微小な粒の状態で採取された場合、この無煙火薬残さと、使用されたと疑われる実包内の無煙火薬との異同識別は、犯罪を立証する上で極めて有力な情報を提供する。

無煙火薬の異同識別としては、未燃焼の物については、その形状や直径、厚み及び重量などの分布を測定する方法¹⁾、成分分析¹⁻³⁾、熱分解ガスクロマトグラフィーのクロマトグラムパターンによる方法⁴⁾などが報告されているが、発射薬残さとしては、成分の同定のみが報告されており⁵⁻¹⁰⁾、成分間の定量的な比較検討を行った報告はあまりみられない。しかしながら、発射薬として使用される無煙火薬は、メーカーや実包の種類により、同じ成分であってもその組成比が異なることが多く、化学分析からより細かく識別を行うためには、定量的な検討を行うことが必要である。

そこで今回、これらの発射薬残さを採取し、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) により各成分を分析したところ、いくつかの成分では、未燃焼のものと同様の成分比を示すことがわかり、異同識別が可能となったので報告する。

試料及び実験方法

無煙火薬

けん銃実包から、抜弾により内部の発射薬を取り出し、試料とした。試料 a と i は Federal Cartridges Co. 製、試料 b と c は Omark Industries 製、試料 d, g, j は Remington Arms Co. 製、試料 e は 旭精機工業製、試料 k は Gustav Genschow & Co. 製の実包を使用した。試料 f, h, n の実包製造業者は判別できなかった。また、市販の無煙火薬も試料とした。試料 l は日本油脂製の、試料 m は旭化成製のダブルベース無煙火薬を使用した。

試料は、1 粒ずつ適当量のアセトンに溶解し、GC/MS の試料溶液とした。

発射薬残さ

けん銃の前方床面に粘着シートを広げ、射撃を行い、そのシート表面から発射薬残さを採取した。採取した残さ 1 粒をテーパー型底付きのバイアルにとり、アセトンを 10 μ l 加えて全量溶解し、GC/MS の試料溶液とした。

無煙火薬の GC による分析では、ニトロセルロースを分離するために、塩化メチレンなどでその可溶成分のみを抽出して行う場合が多い。しかし、今回採取した無煙火薬片は 1mm 以下の微細な残さであり、それに含まれる成分は極微量であるため、抽出時における損失を防ぎ、かつ定量的に分析するために、一定量のアセトンによる全量溶解とし、それをそのまま試料溶液とした。無煙火薬の成分にはグラファイト等の不溶成分もあるが、今回の分析では特に問題となることはなかった。

* 1 この報告は平成 7 年 12 月 12 日日本鑑識科学技術学会第 1 回学術集会上において発表した。

標準試薬

ニトログリセリンは、日本化薬製ニトログリセリン錠からジエチルエーテルで抽出して使用した。ジフェニルアミン、フタル酸ジブチルは和光純薬工業製の特級試薬を、エチルセントラリットは東京化成工業製のものをそのまま使用した。

装置及び分析条件

次の装置及び測定条件でGC/MSにより分析を行った。

装置

島津製QP-5000

測定条件

カラム：J & W 社製DB-5 (0.53mm I.D. × 9m, 膜厚 1.5 μ m)

カラム温度：50℃ (2min 保持) → 250℃ (15℃/min 昇温)

注入法：オンカラム法

注入口温度：53℃ (2min 保持) → 253℃ (15℃/min 昇温)

キャリアーガス：ヘリウム, 全流量 50ml/min

イオン化法：電子衝撃イオン化

結果及び考察

無煙火薬の識別

14種類のけん銃実包の発射薬として使用されているダブルベース無煙火薬のアセトン溶液についてGC/MSによる分析を行った。一般に無煙火薬は、ニトロセルロース、ニトログリセリンなどの主成分と、ジフェニルアミン及びエチルセントラリットなどの安定剤、フタル酸エステルなどの可塑剤、表面処理剤などの成分からなる。今回、分析の対象とした各成分について、その標準品のクロマトグラムにおけるリテンションタイム、マススペクトルにおける主なフラグメントイオンの質量数をTable 1に示す。無煙火薬の成分分析結果をTable 2に示す。

Table 1 Characteristic ions of ingredients in smokeless powder

Compounds	Molecular weight	Retention time (min)	Base peak (m/z)	Other ions (m/z)
Base : Nitroglycerin	227	6.41	46	76, 43, 44
Stabilizers :				
Diphenylamine	169	8.66	169	168, 167, 51, 77, 170, 66
Ethyl centralite (Diethyldiphenyl urea)	268	10.33	120	148, 77, 43, 268, 51
Plasticizers and burning modifiers :				
Dibutylphthalate	278	10.21	149	41, 150, 57, 223, 104, 205

Table 2 Analytical results of smokeless powders

Sample	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
NG	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
EC	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
DA	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
DBP	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+

NG = Nitroglycerin, EC = Ethylcentralite, DA = Diphenylamine, DBP = Dibutylphthalate

無煙火薬の詳細な識別を行うためにベースピークのマスクロマトグラムによる各成分ピークの定量的な取り扱いを検討した。各ベースピークの質量数におけるマスクロマトグラムの例をFig. 1に示す。

Fig. 1 Mass chromatograms of a smokeless powder (Sample).

同一種類の未燃焼の無煙火薬について、各粒子間での成分の差異を検討した。ニトログリセリンのピーク面積とその他の各成分のピーク面積との比（以下、面積比とする）を、2種類の試料について5回繰り返して測定した結果をFig. 2に示す。

Fig. 2 Comparison of the peak area ratio of ingredients in smokeless powders.

この結果、安定剤であるジフェニルアミン及びエチルセントラリットとニトログリセリンとの面積比については、試料内変動は変動係数がそれぞれ1.6%, 5.1%と低い値を示し、ニトログリセリンと安定剤の成分比を比較することにより、無煙火薬の識別が可能であることが判明した。表面処理剤としても使用されるフタル酸ジブチルは、ニトログリセリンとの面積比が粒子間でばらついており、成分比による識別には不適であった。

未燃焼の無煙火薬のニトログリセリンと安定剤の面積比をFig. 3に示す。

Fig. 3 Comparison of the peak area ratio between the NG and stabilizers.

□:EC/NG, ■:EC/NG (including DBP) △:DA/NG, ▲:DA/NG (including DBP)

この面積比により、今回分析の対象とした14種類の無煙火薬が、8グループに識別できた。さらに、フタル酸ジブチルの含有の有無によって、12グループに識別可能であった。試料aとb、gとhは成分による識別は出来なかった。

発射薬残さの識別

6種類の無煙火薬について、燃焼前の発射薬及び採取した発射薬残さの、ニトログリセリンと安定剤の面積比をTable 3に示す。

Table 3 Comparison of Ingredients ratio between the GSR and their corresponding unfired smokeless powders

Sample		EC/NG × 1000	DA/NG × 1000
a	GSR	1.0	—
	unfired	0.9	—
b	GSR	1.0	—
	unfired	1.1	—
c	GSR	4.7	—
	unfired	4.3	—
d	GSR	9.0	—
	unfired	8.2	—
g	GSR	—	0.9
	unfired	—	1.2
i	GSR	—	19.8
	unfired	—	18.9

その結果、ニトログリセリンと安定剤との面積比は、同じ製品については、燃焼前と発射後ではほぼ同様の数値を示した。発射薬残さの場合は燃焼や被熱による成分比の変化が予想され、エチルセントラリットについては、変化すると報告¹¹⁾もあるが、今回実験した限りにおいてはその影響は認められなかった。

従って、ニトログリセリンと安定剤の面積比及び他の成分の含有の有無を比較することによって、発射薬として使われる無煙火薬の異同識別を、従来より細かく行うことが出来ることが判明した。

さらに、爆発物の成分として無煙火薬が使用された場合にも、爆発残さとして採取することが出来れば、その異同識別にも応用できるものと考えられる。

結 語

燃焼前の発射薬及び採取した発射薬残さの、ニトログリセリンと、ジフェニルアミン及びエチルセントラリットとのGC/MS上のピーク面積比は類似していた。一方、それらの面積比は、発射

薬間において異なった値を示した。従って、これらの成分を比較することによって、発射薬として使われた無煙火薬の異同識別を行うことが出来ることが判明した。

文 献

- Wallace, C.L. and Midkiff Jr. C.R. : Smokeless powder characterization an investigative tool in pipe bombings. *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Ed. In Yinon, J), pp. 29 – 39, Kluwer Academic Pub, Dordrecht (1993).
- Yinon, J. : *Forensic Applications of Mass Spectrometry*, pp. 228 – 231, CRC Press, Boca Raton (1995).
- Espinoza, E. O. and Thornton, J. I. : Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives. *Anal. Chim. Acta*, **288**, 57 – 69 (1994).
- Keto, R.O. : Comparison of smokeless powders by pyrolysis capillary gas chromatography and pattern recognition. *J. Forensic Sci.*, **34**, 74 – 82 (1989).
- Yinon, J. : *Forensic Applications of Mass Spectrometry*, pp. 232 – 233, CRC Press, Boca Raton (1995).
- King, R.M. : The work of the explosives & gunshot residues unit of the forensic Science Service (UK). *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Ed. Yinon, J), pp. 91 – 100, Kluwer Academic Pub, Dordrecht (1993).
- Corless, C.E. : Analysis of organic gunshot residues. *Advances in Analysis and Detection of Explosives* (Ed. Yinon, J), pp. 101 – 108, Kluwer Academic Pub, Dordrecht (1993).
- Steinberg, M., Leist Y., Goldschmidt P. and Tassa M. : Spectrophotometric determination of nitrites in gunpowder residue on shooters' hands. *J. Forensic Sci.*, **29**, 464 – 470 (1984).
- Meng, H. and Caddy, B. : Fluorescence detection of ethylcentralite in gunshot residues. *J. Forensic Sci.*, **39**, 1215 – 1226 (1994).
- Andresko, J. : Characterization of smokeless powder flakes from fires cartridge cases and from discharge patterns on clothing. *J. Forensic Sci.*, **37**, 1030 – 1047 (1992).
- Kee, T.G., Holmes, D.M., Doolan, K., Hamill, J.A. and Griffin, R.M.E. : The identification of individual propellant particles. *J. Forensic Sci. Soc.*, **30**, 285 – 292 (1990).