

폭약류의 특성과 분석에 관하여

박성우 · 이정필 · 홍성욱

국립과학수사연구소 화학분석과

I. 서 론

폭약은 각종 범죄에 다양하게 이용되고 있으며, 특히 이를 이용한 범죄는 벼마 아웅산폭발사건, 대구 미국 문화원 폭발사건 등과 같이 국내·외에 미치는 과급효과가 큰 대형사건이기 때문에 폭약을 정확히 이해하고 폭발 후 잔사(residue) 중에서 극미량의 폭약을 분석하는 것은 법화학적으로 대단히 중요하다.

폭약은 결합이 불안정한 상태로 평형을 유지하고 있기 때문에 외부에서 가해지는 약한 충격, 마찰, 열 등에 예민하게 반응하여 수 microsecond 내에 급격히 산화, 재배열 및 분열되고 이 때의 반응열은 아직 분해되지 않은 총으로 급격히 전파되어 부피에 비해 상대적으로 많은 양의 가스와 열을 발생한다. 폭약의 이러한 성질은 파괴, 살상, 채광, 터널공사, 정지작업, 수로변경 및 진화 등에 이용되고 있고, 분자결합내에 산소를 포함하고 있어 공기가 없는 곳에서도 에너지 방출이 가능하므로 로켓트의 연료로도 사용된다.

폭약의 기원은 정확히 알려져 있지 않으나, 최초의 기록은 667년 Kalinikos의 Greek Fire(송진, 황, 질산칼륨의 혼합물)에서 찾아볼 수 있다. 중국에서는 970년에 화전(火箭), 1000년에 화구(火球)를 만들었다는 기록이 있으며, 이들은 흑색화약의 일종이라고 추정된다. 그 후 화약 기술은 유럽에 전해져 연금술사들에 의해 다양하게 제조 및 개량되어 다시 동양으로 전래되었다. 한국에 현대식 화약이 최초로 도입된 것은 1890년 경 일본사람 馬木建次가 채광용으로 사용한 것이었다. 그 후 홍남에(1935) 조선질소화학 주식회사를 설립하여 채광 및 군용으로 사용하였고, 일본유지주식회사가 인

천에 조선유지주식회사 화약부를 설립하여(1938) 뇌관 및 다이너마이트를 생산하였으며 현재 한국화약(주)에 서 운영하고 있다.

2. 폭약류의 특성

2.1. 폭성을 나타내는 작용기

여러 작용기 중 정상 대기압에서는 peroxide나 ozonide 및 ozone에 있는 O=O기, chlorate나 perchlorate에 있는 O-Cl기, nitro, nitric ester 및 그 salt에 있는 N=O기, diazocompound, hydrazoic acid의 염 및 ester에 있는 N=N기, fulminate 및 cyanogen에 있는 N=C기, acetylene 및 acetylidyde에 있는 C=C기 등이 폭성을 나타낸다. 이 때 carbonyl이나 hydroxyl기에 있는 산소는 폭성에 거의 영향을 미치지 않는데, 이는 C-O와 C-O-H 결합의 heat of formation이 높기 때문이다. 반대로 폭성에 큰 영향을 미치는 N-O와 C≡C 결합은 음의 heat of formation을 갖는다. Peroxide와 ozonide는 exothermic bond를 형성하므로 예외적으로 큰 폭성을 갖는다.¹

2.2. 폭약의 구성

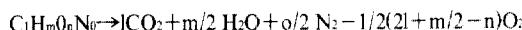
폭약은 대단히 큰 기계적 충격이나 폭발에 의한 충격에 의해서만 폭발하고 폭속이 1,000m/sec 이상인 고성능 폭약(high explosive), 서서히 연소하고 극한적인 조건에서만 폭발하는 저성폭약(low explosive), 기계적 충격에 대단히 민감하여 high explosives를 폭발시키는 데 사용되는 개시제(Initiator)로 구분된다. 이처럼 폭약은 감도나 위력 등이 달라 한 가지 폭약만으로 안전

하고 위력이 큰 폭발물을 제조하는 것은 거의 불가능 하므로 폭발물은 감도 및 위력이 다른 점화약(primer), 기폭약(detonator), 전폭약(booster) 및 작약(bluster)으로 구성하며, 이들을 순차적으로 폭발시킴으로써 폭발 물의 안정성과 위력을 증대시키도록 되어 있다.

약한 충격, 진동, 전기방전 등에 의해 폭발하는 극히 예민한 화약인 점화약은 단독으로는 고성능폭약을 폭발시키지 못하고 기폭약을 폭발시키는 데 사용한다. 산화제, 연료 및 binder로 구성되어 있는데, 산화제로는 KClO_3 나 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 연료로는 lead thiocyanate나 antimony sulfide를 사용한다. 기폭약은 외부충격이나 점화약에 의해 폭발하며 고성능 폭약을 폭발시키는 데 사용된다. 외부 충격에 의해 폭발하는 경우에는 점화약의 기능을 대신한다. 전폭약(RDX, Tetral, PETN 등)은 점화약과 작약의 중간 정도의 감도를 가지며 기폭약에 의해 폭발하여 고성능 폭약을 폭발시킨다. 작약(Composition serise, TNT, Dynamite 등)은 전폭약의 폭발력에 의해 폭발하여 실제 파괴, 살상 등의 역할을 한다.

2.3. 위력 및 감도

폭약의 위력을 나타내는 척도로서는 $\text{C}_1\text{H}_m\text{O}_n\text{N}_l$ 의 조성을 갖는 폭약 100g이 폭발하여 화학양론적으로 탄소는 CO_2 로, 수소는 H_2O 로, 질소는 N_2 로 분해된다고 가정하고, 이때의 산소의 과부족량(過不足量)을 gram으로 표시한 값인 Oxygen Balance(Ω)^{2~4}가 사용된다.



$$\Omega = \frac{100(n - 2l - m/2 \pm P)}{\text{number of atoms in molecule}}$$

이때 P는 화학적 환경이 다른 산소원자($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{N}$, NO_2 등)가 만날 때 발생하는 에너지의 감소 혹은 증가량을 나타낸다. oxygen balance는 nitric esters > nitramines > nitro compound의 순으로 감소하는데, 유의 oxygen balance를 갖는 폭약은 폭발시 유독한 CO gas를 생성하므로 광산 등과 같이 한정된 공간에서는 사용하지 못한다.

위력을 나타내는 또 다른 척도로서 폭속(rate of detonation : D)이 사용되는데, 폭속은 폭약의 밀도 증가에 대해 직선적으로 증가한다.^{5, 6}

압력을 높이면 activation energy가 낮아지기 때문에 비폭발성 물질도 폭발성을 나타낸다.⁸ 또한 aspirine, oxalic acid 등과 같은 비폭발성 물질을 35.000kg/cm²의 압력으로 압축한 후 압력을 낮추면 이들이 폭발하는데⁹, 이러한 현상은 임계압력 이상으로 압축됨에 따라 crystal-net가 붕괴되어 원자간의 거리가 가까워져 반발력이 극대화되기 때문이다.

충격감도는 ground state와 excited state에서의 전자의 분포비로 나타내지는 $\Delta C^{\circ}/l$ 에 의해 결정된다. 이때 ΔC° 는 ground state에 존재하는 전자분포의 불균형을, l은 $\text{C}-\text{NO}_2$, $\text{N}-\text{NO}_2$ 및 $\text{O}-\text{NO}_2$ 결합의 길이로서 충격감도가 증가할수록 $\Delta C^{\circ}/l$ 값은 증가한다. 고성능폭약의 경우 충격감도는 $\text{C}-\text{NO}_2$, $\text{N}-\text{NO}_2$, $\text{O}-\text{NO}_2$ 화합물의 순서로 감소한다. 감도는 온도가 올라갈수록 증가하는데, 이는 온도가 올라갈수록 entropy가 증가하고 따라서 Gibb's free energy가 감소하기 때문이다.

2.4. 안정성

폭약의 제조 및 보관중 마찰에 의해 축적된 정전기(static electricity)의 방전에 의해 폭약이 폭발하는 경우가 있으며, 이를 방지하기 위해 접지(earth), 높은 습도 유지 및 γ 혹은 X-ray를 대기에 조사하여 이온화시키는 방법 등이 알려져 있으며, 폭약 제조공장 작업자는 conductive rubber(graphite 혹은 Al dust가 포함된 고무)로 만든 신발을 신어야 한다. 또한 정전기 방지제로서 Al powder, graphite, surfactant, conducting polymer(polyacetylene 혹은 poly-p-phenylene arsenic pentafluoride) 등을 폭약에 첨가하여 사용한다.¹⁰

3. 첨가제

폭약에 적당한 첨가제를 혼합하면 사용 목적에 맞게 물리적, 화학적 성질을 변형시키는 것이 가능하다.

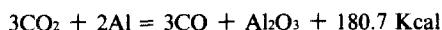
아 중 산소공급제로는 KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , KClO_3 , BaNO_3 등을, 고열을 얻기 위한 발열체로는 Al 분말을, 열 발생량을 줄이기 위한 감열 소염제로는 NaCl , MgSO_4 , MgS , KCl , Agar 등을, 감도를 높이기 위한 예감제로는 Dinitrotoluene(DNT), Dinitronaphthalene, Nitroglycerine(NG), picric acid 등을, 폭성을 완화시키기 위한 폭력완화제로는 KNO_3 및 목분을, 화염증대제로는 SbS 와 KClO_3 를, 연소보조제로는 목탄, 유황 Al, Starch, Sugar 등을 사용한다.

폭약은 포탄에 액체상태로 만들어 충전하는데 대부분의 폭약은 용점이 높아 충전시 가열에 따른 위험이 수반된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 독일에서 처음으로 공용화합물(eutetic mixture)을 사용하였는데, 이들은 picric acid에 5~10%의 TNT를 첨가시킴으로써 폭발위력은 크게 감소시키지 않고 녹는 점을 상당히 낮출 수 있었다. 그 후 eutetic mixture에 대한 많은 연구가 진행되어 오늘날은 거의 모든 폭약이 eutetic mixture로 구성되어 있다. 아래 표는 TNT(mp. 80°C) eutetic mixture의 녹는 점을 보인 것이다.

Table 1. TNT eutetic mixtures and their melting points.

eutetic mixture ratios	melting point
TNT 97.5% + RDX(mp 202°C) 2.5%	78.6°C
TNT 50.5% + 2,4-DNT(mp 71°C) 50.0%	45.6°C
TNT 65.0% + picric acid(mp 122.5°C) 35.0%	59.8°C
TNT 16.0% + o-nitrotoluene(mp -10.5°C) 84%	-15.6°C
TNT 25.0% + ammonium nitrate(mp 169.6°C) 60%	105°C

연소하면서 많은 열을 발생하는 Al, Mg, Zn, Si, ferro-silicon, alumino-silicon, calcium silicon 등을 폭약과 함께 혼합하여 폭발시키면 폭약의 oxygen balance가 균형을 잃음에도 불구하고 많은 양의 열을 방출하며 폭발한다. 이 중 Al이 산화의 우려가 적어 주로 사용되는데, 장기간 저장시 산화 및 다른 첨가제와의 반응을 방지하기 위해 resin, paraffine, mineral oil 등으로 Al을 coating하여 사용한다. Al은 양의 oxygen balance를 갖는 폭발물에서 생성되는 CO₂와 다음과 같이 반응하여 열을 방출한다.



oxygen balance가 음의 값을 갖는 경우 Al을 첨가하면 CO₂의 생성이 억제되어 CO가 발생하기 때문에



의 반응에 의해 오히려 gas 발생량은 감소된다. 그러나 뇌관의 폭발시 발생하는 높은 열에 의해 CO는 CO₂와 O₂로 분해되고 Al은 CO₂ 및 물과 반응하여 열과 gas를

방출한다.



파괴하고자 하는 물체의 형태에 따라 폭약을 성형하여 사용하면 폭발효율이 증대되고, 이러한 목적으로 고성능 폭약에 액체폭약이나 점도가 높은 polymer를 첨가한 가소성폭약(plastic explosive)이 사용된다. 이 중 blasting gelatin은 92~94%의 NG에 8~6%의 collodion cotton을 첨가한 가소성 폭약으로서 상온에서는 탄성이 크지만 40°C 이상으로 가열하면 탄성을 잃고 가소성을 갖는다. 그러나 NG는 화학적으로 불안정하기 때문에 TNT나 DNT류와 같이 음점이 낮은 aromatics에 collodion cotton을 혼합한 폭약이 사용되게 되었다.

4. 산업용 폭약류(mining explosives)

산업용 폭약은 한정된 공간에서 인명에 손상을 입히지 않고 폭발시켜야 하므로 CO, H₂, C 등과 같은 가연성 및 유독 gas를 방출하지 않아야 하고, 특히 탄광용의 경우 열 방생량이 적어 (1,500°C 이하) air-methane gas나 석탄분진에 점화되는 것을 방지하여야 하며 산소가 부족한 쟁내에서도 사용할 수 있어야 한다.

따라서 광산용 폭약에는 주로 ammonium nitrate를 산소공급제(oxygen carrier)로 사용하는데, 이들은 흡습성이 강하므로 silicone resin, carboxymethylcellulose, calcium stearate, barium sulfate, guar gum powder, 2~10%의 fuel oil 등을 첨가하거나, 표면에 피막을 형성하는 trisulphotriaminemethyltriphenylmethane을 가해 주고 소수성 물질인 pitch, asphalt, petroleum tar 등으로 coating된 종이나 polyethylene 용기를 포장재로 사용한다. 또한 장기간 저장시 ammonium ion이 유실되면서 nitric acid가 생성되는 것에 대비하기 위하여 calcium carbonate나 centralite와 같은 insoluble base를 중화제로 첨가시킨다.

Oxygen balance는 발생하는 gas의 CO₂와 CO gas의 발생비를 결정짓기 때문에 반드시 0보다 크거나 같도록 조절하여 주어야 한다. Oxygen balance가 높으면 CO gas 발생량이 현격히 감소하는 반면 지나치게 높으면 nitric oxide를 생성한다. 아래 표는 oxygen bal-

ance 변화에 따른 gas발생량의 변화를 보인 것이다.

Table 2. Composition of Gaseous products of explosion in explosives with a different oxygen balance.

oxygen balance (%)	content of toxic gaseous products (1/kg of explosive)	
	CO	NO
+ 9.0	15.0	25.1
+ 0.6	7.0	7.3
- 1.0	7.5	6.2
- 9.8	95.6	6.5

Paraffin wax paper와 같은 포장재는 폭발시 oxygen balance에 상관없이 CO나 NO gas의 발생량을 증가시킨다. 그러나 이를 polyethylene으로 대체하면 CO 발생량이 감소한다.¹¹ 또한 oxygen balance가 같아도 그 medium에 따라 CO와 NO gas의 발생량이 달라지는데 (Table 3). 이러한 현상은 석탄이 CO₂와 반응하여 CO를 생성하는 반면 Mo나 Cu광은 CO와 결합하고 Fe광은 CO가 CO₂로 산화되는 과정의 촉매로 작용하기 때문이다. 황을 포함하는 광석은 SO₂나 H₂S와 같이 유독한 gas를 발생하므로 폭발물 사용시 주의하여야 한다.

Table 3. Quantity of toxic oxides forming in the products of explosions occurring in various seams.

explosive	in coal mine		in iron ore mine	
	CO(1/kg)	NO(1/kg)	CO(1/kg)	NO(1/kg)
2 ammonit	40.7	29.8	4.7	7.9
dynamite	54.3	4.8	3.3	8.0

Sodium chloride나 potassium chloride는 methane¹⁰이나 석탄분진에 의한 2차폭발의 위험성을 감소시키기 위해 경험적으로 첨가하며 특히 potassium ion¹¹ 2차 폭발 억제효과가 크다.

5. 고성능 폭약류(High explosives)

5.1. nitro 화합물

Benzene, toluene, xylene, naphthalene, phenol 등의

nitro 유도체는 화학적 안정성이 커서 충격이나 마찰에 비교적 둔감하고 thermal decomposition의 activation energy(E)가 커서 열에 안정하여¹² 장기간 보관하여도 변형이 없는 장점이 있다. 이 중 toluene과 phenol의 nitro 유도체인 TNT^{13, 14}와 picric acid¹⁵가 군용 폭약으로 가장 널리 사용되고 있다.

Picric acid는 dinitronaphthalene(DNN), TNT, trinitroxylene(TNX) 등과 혼합하여 fusible explosives 제조에 사용되고 있으며 충격감도는 다른 폭약류 충격감도 측정의 기준으로 사용되고 있다. Lead염은 picric acid보다 충격, 마찰, 열 등에 더 예민하며 picric acid의 acidity에 의한 단점을 보완할 수 있어 기폭제로 사용된다.

국내에서 제조되는 사제 폭발물의 주성분인 nitromethane은 C에 비해 NO₂ 수가 상대적으로 많아 폭발위력이 강하고 특히 산소 함량이 많아 rocket 연료로 사용되고 있다. 그러나 휘발성이 강해 기타 폭약으로서의 용도는 제한되어 있다.¹⁶

5.2. Nitric ester

Nitric acid의 alkyl ester는 nitro기가 탄소원자에 직접 결합된 폭약에 비해 oxygen balance가 상대적으로 높고 대부분의 경우 aromatic ring에 nitro기가 결합하는 것보다 많은 nitro기가 결합할 수 있어 강력한 폭발력을 나타낸다. Carbon chain의 길이가 늘어나고 x-methyl기가 치환될수록 안정도가 증가한다.¹⁷ 충격, 마찰, 열 등에 대단히 예민하나 hydrolytic decomposition의 단점이 있다.

이들 중 nitroglycerine(NG)는 dynamite 2기제(double base) 무연화약의 주성분으로 사용되고 있으며, nitric ester계 폭약 중에서 가장 안정한 pentaerythritoltetranitrate(PETN)는 마찰에는 둔감하나 충격에 예민하고 전기방전(2,000~12,000V)에 의해서도 폭발이 가능하며 폭발위력도 강하여 booster로 많이 사용되고 있다. 모든 형태의 무연화약 및 dynamite의 성분으로 사용되고 있는 NC(nitrocellulose)는 C₆H_{10-x}O_{5-x}(ONO₂)_x의 조성을 갖는데, x의 수에 의해 NC의 성질이 결정되므로 용도에 알맞게 NO₂의 함량을 조절하여 제조한다. 질소량이 13% 이상이면 強綿藥, 13% 미만이면 弱綿藥이라고 부른다. 가연성이 대단히 높으며 자연분해에 의해 발화하기도 하고 건조한 곳에서는 정전기에 의해 발화하기도 하는데, 그 연소속도는 nitration 비율에 의

해 결정된다.

5.3. nitramines

Nitramine(N-NO₂)은 N의 영향으로 C-NO₂보다 oxygen balance가 높은 반면 nitric ester보다는 oxygen balance가 낮다. 따라서 폭발위력, 안정성, 충격 및 마찰감도 등은 nitro 화합물과 nitric ester의 중간 정도이다.¹⁸

Nitroguanidine(Ng)은 폭발시키기 어려운 폭약으로서 폭발시 섬광이 없고 부식성이 없는 장점이 있어 NG, NC와 함께 탄환의 3기제(triple base) 추진제로 많이 사용된다. 225~250°C에서 NH₃ fume을 발생하며 폭발한다.

Aromatic nitramine계의 대표적인 폭약인 Tetryl(2,4,6-trinitrophenylmethylnitramine)은 높은 온도에서도 안정한 특성을 갖고 있다.¹⁹ 충격이나 마찰감도는 TNT보다 약간 높으며 화학적으로 안정하다.

RDX(1,3,5-trinitrohexahydro-syn-triazine)는 화학적 안정성 및 폭발위력은 aromatic explosive보다 높으나 기계적 충격에 대한 감도가 낮아 대단히 중요한 폭약 중의 하나이다. 단독으로보다는 다른 폭약과 혼합하여 사용하는 경우가 많은데, 혼합재료에 따라 composition A, composition B, composition C의 세 group으로 구분된다.²⁰ 이 중 A group은 RDX에 wax 등을 첨가하여 감도를 낮추거나(composition A3, A4, A5), Al 분말을 첨가하여(aluminized composition A) 감도를 높인 것이다. B group은 RDX에 TNT 및 1~2%의 wax를 혼합하여 주조(casting)가 가능하도록 한 것으로서 그 용도에 따라 배합비를 다르게 하여 사용한다. 폭속은 배합비에 따라 7,840m/sec~8,060m/sec까지 다양하다. C group은 가소성을 갖는 혼합물로서 RDX에 plasticizer로서 DNT(10%), MNT(5%), TNT(4%), Tetryl(3%) 및 NC(1%)를 혼합한 composition C-3나 di-(2-ethyl-hexyl) sebacate(5.3%), polyisobutylene(2.1%), motor oil(1.6%) 등을 혼합한 composition C-4 등이 있다.

5.4. nitric, chloric 및 perchloric acid의 salts

Nitric acid의 금속염(Na, K 등)은 주로 산소공급제로 사용된다. 반면 ammonium염과 organic nitrate는 대단히 큰 폭성을 가지며 주로 다른 폭약과 혼합하여 사용한다. Ammonium nitrate는 화학적으로 안정하고 충격

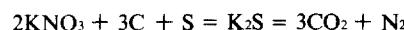
이나 마찰에 둔감하여 high explosive의 산소공급제 및 감도증가를 위한 첨가제로 널리 사용되고 있다. 그러나 흡습성이 큰 단점이 있다.

Chloric acid의 K와 Na염은 순수한 상태에서는 폭성을 갖지 않으나 sugar, starch, 목분 등과 같은 연료와 혼합하면 폭성을 나타내며 특히 마찰에 예민하다. Perchloric acid salt들은 rocket의 고체연료로 사용된다.

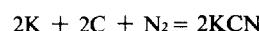
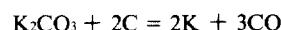
6. 저성폭약(Low explosives)

연소속도가 느리고 점화력이 강하여 화염이나 마찰에 의해 폭발하고 폭속은 400m/sec 이하인 폭약으로서 흑색화약, 추진제, 조명제 등이 있다.

흑색화약(black powder)은 산화제인 KNO₃ 75%와, 연료인 charcoal 15% 및 sulfur 10%의 혼합물로 이루어져 있으며²¹, 시한폭탄의 시한 도화선, 소이탄의 작약, 뇌관 등의 제조에 사용되고 있다. 흑색화약의 세성분은 모두 폭약이 아니라는 것은 대단히 흥미로운 현상이며, Hoffmann은 이러한 현상을 다음과 같이 설명하였다. 즉 흑색화약의 온도가 S의 녹는 온도인 약 150°C에 이르면 S가 H와 반응하여 hydrogen sulfide를 만들고 이 hydrogen sulfide가 KNO₃와 반응하여 K₂SO₄를 만들며, 이때 발생하는 열에 의해 KNO₃가 용융되어 S 및 C와 다음과 같이 반응하여 많은 양의 열과 gas를 방출하며 폭발한다고 설명하였다.



이 때 S가 없으면



의 반응에 의해 유독한 CO와 KCN이 생성되므로 광산용 흑색화약인 경우 S 함량은 최소 10% 이상이어야 한다.

초기에 각종 탄환의 추진제로 사용되던 흑색화약은 폭발시 고열(2,300~3,800°C)을 내고, 연기 발생량이

많아 총포의 연속발사가 어렵고 총강 내부가 쉽게 오염되는 단점이 있어, 연기 발생량이 많지 않은 NC를 충진시킨 단기제(single base) 무연화약으로 대체되게 되었다. 그 후 NC가 NG에 녹는 성질을 이용하여 NC와 NG를 혼합한 무연화약(smokeless powder)이 개발되었고, NG보다 diethyleneglycoldinitrate(DGDN)이 NC를 더 잘 녹이는 것으로 알려져 NG는 DGDN으로 대체되게 되었으며 NC에 NG 혹은 DGDN을 혼합한 것을 2기제(double base) 무연화약이라 부르게 되었다. 그 후 섭광이 없는 무연화약 제조를 위해 2기제 무연화약에 K₂SO₄나 Ng를 첨가하게 되었고, NC, NG 혹은 DGDN 및 Ng 혼합체를 3기제(triple base) 무연화약이라 한다.

7. 뇌관화약류(primary explosives : initiators)¹⁷⁾

고성능폭약의 폭발을 유도하기 위해 충격, 마찰, 전기방전 등에 예민한 뇌관화약을 사용하는데, 이들은 소량으로도 기폭이 가능하고, 제조공정 및 취급이 안전하고, 충진이 용이하며, 부식성이 없고, 보관 중 CO₂와 반응하지 않고, 온도상승(150°C까지)에 둔감하여야 한다.

Mercuric fulminate(雷汞)는 열에 불안정하여 50°C 이상에서 서서히 분해되고, 빛에 의해 분해되어 N₂와 CO₂를 발생한다. 건조한 상태에서는 금속과 반응하지 않으나 습기가 있으면 금속과 반응하여 amalgam을 형성하여 감도가 급격히 떨어지므로 varnish 등으로 습기와 차단하여 보관하여야 한다.

Lead azide는 가장 널리 사용되는 뇌관화약으로서 충격감도는 mercuric fulminate보다 떨어지지만 마찰에는 더 예민하다. 열에 대한 안정성은 대단히 높으며 수분이 30% 이상 함유되어 있어도 충격감도가 변하지 않을 정도로 수분의 영향에 둔감하다. 그러나 화염과 전기방전에는 둔감한 단점이 있어 보통 lead styphnate와 혼합하여 사용한다.

Dinitrobenzenediazooxide(dinitrodiazophenol:DDNP)는 충격과 마찰에 대단히 예민하고 gas 발생량이 많으며 중금속이 함유되어 있지 않은 장점이 있으나 폭발威力이 약하고 연소과정에서 폭발과정에 이르는 step이 많은 단점이 있어 lead azide와 혼합하여 사용한다.

Lead styphnate는 75°C 이내에서는 대단히 안정하고 흡습성이 없으며 화염과 전기방전에 대단히 예민하다.

그러나 lead 함량이 44.5%에 이르므로 폭속은 5,200m/sec에 불과하다. 따라서 단독으로 사용되지 않고 non-corrosive ignition cap의 장약, lead azide에 첨가하여 발화를 돋거나 lead azide 표면을 도포하여 lead azide가 CO₂의 영향을 받지 않도록 하는데 사용된다.

8. Chemical gas²²⁾

화학 가스는 시위진압이나 인마살상을 위하여 사용하는 독성과 자극성을 갖는 화합물을 지칭하며 그 작용에 따라 수포(blister) 가스, 질식(choking) 가스, 신경(nerves) 가스 및 최루(tear) 가스로 구분된다.

코, 인후, 눈, 폐 및 노출된 피부조직에 수포를 발생시키는 수포가스 중 대표적인 물질은 겨자향을 갖는 mustard(ethylisothiocyanate)이며 통상 "H"로 표시한다. 흡입시 질식작용을 일으키며 손상된 피부는 수시간 이내에 복원된다.

접촉시 눈물과 재채기를 야기시키는 최루가스는 여러 종류가 알려져 있으며, 그 중 α -bromophenylacetonitrile(CB), ω -chloroacetophenone(CN), o-chlorobenzylidenemalononitrile(CS) 등이 주로 사용되고 있다.

CS는 피부접촉시 심한 자극을 주고 안구침막을 자극하여 눈물이 나게 하며 호흡을 일시적으로 곤란하게 하는 작용을 하는 것으로 알려져 있으며 물과 접촉시 malononitrile과 o-chlorobenzaldehyde로 가수분해된다. 쥐에 대한 LD₅₀은 정맥주사시 28mg / Kg, 복강내 주사시 48mg / Kgm³이고 인체에 대한 치사량은 1분간 체류시 63,000mg / Kgm³으로 알려져 있다. CN에 비해 자극성은 강하나 피사자를 무능력하게 하는 힘은 약한 것으로 알려져 있다.

CN은 물에 거의 녹지 않으며 피부접촉시 자극을 준다. 농도가 높으면 최루작용만 하나 농도가 진할 경우에는 피부를 부식시키고 화상을 입힌다. 쥐에 대한 LD₅₀은 정맥주사시 41mg / Kg, 복강내 주사시 36mg / Kg, 경구투여시 127mg / Kg으로 알려져 있다.

CB는 물에 약간 녹고 CS나 CN에 비해 심하게 눈물이 나게 하지만 자극성은 적다. 그러나 치사농도가 0.90mg / Kg인 대단히 독성이 강한 물질이기 때문에 전쟁시 살상목적 이외에는 사용하지 않는다.

질식가스는 코, 목, 폐 등에 작용하여 산소공급을 차단하여 질식시키는 물질로서 그 대표적인 물질인

phosgen은 "CG"로 표기되며 친한 농도일 경우에는 1~2회 흡입만으로도 수시간 이내에 사망에 이른다. 어는 점이 -155°F이므로 매우 낮은 온도에서도 사용할 수 있는 장점이 있다.

신경가스는 신경계를 자극하여 마비를 일으키고 심하면 사망에 이르게 하는 물질로서 HCN(일명 "AC")과 CCIN(일명 "CK")이 주로 사용된다.

9. 폭약류의 분석

9.1. 시료채취 및 절제

폭약성분은 폭발시 대부분 연소되지만 일부는 미연소 상태로 주변의 나무, 섬유, 고무, 알루미늄, 석조건축물 등과 같이 관통되기 쉬운 물질에 남아 있으며, 입체현미경(stereomicroscope)으로 30~70배 확대하여 보면 미연소 폭발물이 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다.²³ 그러나 이러한 검사는 폭약이 특이한 형태나 색상을 가질 경우에 한하여 사용할 수 있다.

화학적 검사를 위하여는 시료를 적당량 절취하여 추출하거나, 적당한 용매에 적신 탈지면으로 추출하는데, 시료채취 부위의 선정은 폭약류 검출시험의 성공여부에 결정적 영향을 미치므로 조심스럽게 폭심 주변의 물질과 그을은 부분을 광범위하게 채취하고, 비교시험을 위해 폭발의 영향을 받지 않은 부위의 시료를 같이 채취한다. 이렇게 채취한 시료는 대부분 matrix에 심하게 오염되어 있는 반면 폭약류는 극미량 존재하기 때문에 분석에 앞서 효율적으로 정제하는 것은 대단히 중요한 과정이다.²⁴ 이 중 Waters사에서 시판하는 소형 cartridge(Sep-Pak), Amberlite-XAD7 수지를 채운 소형 수지관^{25, 26}, silica gel column 등²⁷을 이용하면 성공적으로 정제를 수행할 수 있으며²⁸, 이렇게 정제된 시료는 현재 국립과학수사연구소에서 다음과 같은 방법으로 분석하고 있다.

9.2. Spot test²⁸

Spot test는 미지 폭발물을 분석하고자 할 경우 가장 먼저 시행하는 시험과정이다. 발색시약 및 분무시 색상변화를 아래 표에 나타내었다. 이들 발색 시약 중 alcoholic KOH와 Griess 시약은 현장용 폭약 감지 kit의 시험시약으로도 사용되고 있다.^{29~30}

Table 4. Spray reagents and color changes for each explosives.

	KOH	Griess	EDA/DMSO	DPA/H ₂ SO ₄	UV
DNT	Yellow	-	orange	-	+
TNT	orange	-	reddish orange	-	+
RDX	-	rose	-	-	+
Tetryl	orange	rose	red	-	+
PETN	-	rose	-	blue	+
NG	-	rose	-	blue	+
Ng	-	-	-	-	+
DDNP	-	-	-	-	+
DNB	-	-	yellow	-	+
NC	-	rose	-	blue	+

Griess 시약 : sulfanilic acid 0.5g을 acetic acid 50mL와 중류수 100mL에 염을 가해 녹이고, α -naphthylamine 0.1g을 중류수 120mL에 넣고 끓인 후 식혀 acetic acid 30mL를 가해 조제한 후 사용할 때마다 두 용액을 1:1로 혼합하여 사용.

EDA/DMSO 시약 : ethylenediamine과 dimethylsulfoxide를 1:1로 혼합하여 조제.

DPA/H₂SO₄ 시약 : diphenylamine을 황산 100mL에 녹여 제조.

9.3. Thin Layer Chromatography³²

TLC법은 저렴하고 신속하며 정제의 수단을 겸할 수 있는 장점이 있다. Absorbant로는 silica gel과 alumina가 주로 사용된다. R_f값의 재현성과 spray color는 plate thickness, developer, coating material 등에 따라 다르므로 반드시 표준물과 함께 전개한 후 비교하여야 한다.³³ 일반적인 전개 및 검출과정은 다음과 같다.

먼저 시료 추출액을 약 1mL의 정도로 농축한 후 1~5 μ L를 silica gel coated TLC plate에 점적하고, 대표적 폭약인 2,4-DNT, TNT, RDX, PETN, NG, Tetryl, NC 등의 standard 1~5 μ L를 인접하여 점적한 후 NC를 제외한 모든 폭약의 migration이 일어나는 trichloroethylene:acetone(80:20)으로 10cm 이상 전개한다. 용매를 냄려버린 후 UV chamber에서 이동상황을 관찰하고, alcoholic KOH와 Griess 시약을 분무하여 폭약류의 존

재 여부 및 그 종류를 확인한다. 이처럼 폭약의 조성이 확인되면 그 조성에 따라 다음과 같이 전개용매와 발색제를 바꾸어 실험한다.

Nitroaromatic explosives는 silica gel coated TLC plate와 trichloroethylene-acetone(80:20)을 사용하여 전개 후 EDA-DMSO나 10% ethanolic O-Toluidine 용액을 분무한다. Nitric ester는 silica gel coated TLC plate 와 petroleum ether : 1,2-dichloroethane(80:20)을 사용하여 전개 후 KOH와 Griess 시약을 분무한다. Nitramines는 silica gel coated TLC plate와 1,2-dichloroethane-acetonitrile(90:10)을 사용하여 전개 후 KOH와 Griess 시약을 분무한다. NC는 migration이 일어나지 않는다고 알려져 있으나 최근 acetone-methanol(3:1)에서 migration이 일어나는 것으로 알려졌으며 10% diphenylamine/H₂SO₄ 용액이나 Griess 시약을 분무하여 쉽게 확인할 수 있다.

9.4. GC 및 HPLC^{74, 75}

열에 안정하고 끓는 점이 낮은 폭약류는 대부분 GC 법으로 분석이 가능하다.^{34, 35} 특히 nitroaromatics는 분해온도가 높아(일반적으로 300°C 이상) 쉽게 분석할 수 있다. 그러나 NG, RDX 등과 같이 열에 불안정한 폭약은 injector 및 oven 온도를 150°C 이하로 설정하고 가능한 한 끓은 분리관을 사용하여 열에 의해 분해되는 것을 막아 주어야 한다.^{36, 37} GC법은 폭발물의 자체분석 뿐만이 아니라 resorcinol, sebacate 유도체, diphenylamine 유도체 및 phthalate 유도체와 같은 폭약류 첨가제의 분석에도 유용한 수단이다.^{38, 39} 또한 air sampling device를 tritium ECD가 부착된 GC에 연결하여 폭발현장에서 채취한 공기시료 중에서 NG와 같이 비교적 증기압이 높은 폭약을 검출하는 방법도 알려져 있다.^{40, 41} 사제폭약의 연료로 자주 사용되는 sugar 등은 derivatization에 의해 GC 혹은 GC/Mass 법으로 분석할 수 있다.⁴² HPLC법은^{44, 45} 상온에서 분리가 가능하므로 회발성이 없는 폭발물이나 열에 불안정한 폭발물의 분석에 적합하며 용출액을 분취한 후 GC, GC-Mass 등의 방법으로 분석할 수 있는 장점이 있다.

9.5. Ion chromatography(IC)³¹

IC법은 각종 폭약류에 포함되어 있거나 폭발에 의

해 생성된 NO₂⁻, NO₃⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻ 등과 같은 미량의 각종 무기 음이온들의 검출수단으로 유용하게 사용될 수 있다. Ion exchange resin으로 충진된 시판 guard column을 사용하면 정제 및 농축의 수단을 겸할 수 있는 장점이 있으며, 검출기로는 conductivity detector가 주로 사용되어 왔으나 최근에는 PAD(pulsed amperometric detector)가 개발되어 폭약의 연료로 사용되는 sugar의 분석도 가능하게 되었다.

9.6. UV/Vis spectrophotometry^{45, 51}

Nitro group은 chromophore이므로 conjugated molecule에서 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ transition에 의한 absorption이 일어난다. 또한 nitro group은 강력한 electron withdrawing group이므로 nitro group이 aromatic ring에 직접 결합되어 있을 경우에는 strong bathochromic shift가 일어나고 ($\pi \rightarrow \pi^*$ 에 영향을 미침), solvent의 영향도 크게 받는다. Aliphatic nitro compound는 260~270nm에서 매우 약하게 흡수하고 aromatic nitro compound는 210~280 nm에서 강하고 예리하게 흡수하고⁴⁶, nitric ester의 경우 nitroxy group이 265nm에서 매우 약하게 흡수하며, nitramine류는 225~240nm에서 흡수한다.⁴⁷ 따라서 흡수파장의 차이를 이용하면 조성의 분석이 가능하지만 chromatography법에 비해 많은 시료를 필요로 하기 때문에 법화학에서 많이 사용되지 않고 있다. Nitrate 이온은 aminobenzene sulfonate, naphthyl amine 등으로 발색시킨 후 검출한다.⁴⁸

9.7. Infrared spectrophotometry^{49, 50, 74}

IR법은 미지 성분 정성에 가장 우수한 수단이다. 그러나 chromatography법에 비해 많은 양의 시료를 고순도로 정제하여야 하는 어려움이 있다.

Nitro group은 asymmetric stretching($1,582\text{cm}^{-1}$)과 symmetric stretching($1,384\text{cm}^{-1}$) mode가 대단히 크게 나타나고 bending (600cm^{-1}) mode가 약하게 나타나며 2개 이상의 nitro group이 존재하는 경우 nitro group의 steric effect에 의해 symmetric N=O stretching의 splitting이 일어난다. 또한 nitro group이외의 치환체가 있을 경우에는 asymmetric band width가 넓어진다는 것이 알려져 있다. 약하기는 하지만 nitro group의 bending mode와 C-N stretching mode도 관찰할 수 있다.

Primary($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{NO}_2$), secondary($-\text{CH}-\text{O}-$

NO_2) 및 tertiary($-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$) ester의 assymetric vibration은 각각 $1,632\sim1,630, 1,626, 621\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나 IR로 구분이 가능하다.⁵¹

9.8. Mass spectrometry^{52, 53, 69}

Mass spectrum은 미지 물질의 분자량과 함유 작용기에 대한 정보 뿐만이 아니라 computer의 보급에 힘입어 수 분 이내에 library searching에 의한 미지 물질의 동정을 시행할 수 있는 장점이 있다. 그러나 폭약류는 열 등에 불안정하고 mass spectrum을 얻는 조건에 따라 fragmentation pattern이 달라질 수 있어 시료의 mass spectrum이 standard mass spectrum과 일치하지 않는 경우가 종종 발생한다. 따라서 이 방법은 다른 분광학적 방법이나 chromatography 방법에 의한 정보를 토대로 추정한 미지 폭약성분의 최종 확인 방법으로 사용하는 것이 바람직하다.

Aliphatic 및 aromatic nitro compound는 nitromethane을 제외하고는 molecular ion peak가 대단히 작거나 존재하지 않는다. Nitroalkane은 NO_2 radical을 잃고 oxygen이 없는 CHN fragment가 생기는 특징을 가지며⁵⁴, polynitro alkane은 NO_2 와 NO fragment가 관찰된다.⁵⁵

Dinitrobenzene isomer과 trinitrobenzene isomer는 m/e 30(NO^+)에서 base peak가 관찰된다.⁵⁶ TNT는 $(\text{M}-\text{OH})^+$ 에 의한 m/e 210이 base peak로 관측된다.⁵⁷ Picric acid는 m/e 229의 molecular ion peak가 base peak로 나타나고 m/e 30(NO^+)가 크게 나타난다.⁵⁸ Tetryl은 m/e 241($\text{M}-\text{NO}_2$)⁺가 base peak이고 m/e 194 ($\text{M}-\text{NO}_2-\text{HNO}_2$)⁺, m/e 30 (NO^+)가 비교적 크게 나타난다.⁵⁹

Nitric ester는 m/e 46 (NO_2)⁺가 base peak로 나타나는 반면 molecular ion peak가 관찰되지 않는다.⁶⁰

9.9. Polarography

폭약류에 포함된 nitro group은 hydroxylamine이나 amine 유도체로 환원되거나 환원성 유기 질산염의 N-O 결합이 질산이온으로 환원될 수 있으므로 polarography법으로 분석이 가능하며, amine류는 nitroso화 한 후 분석이 가능하다.⁶¹ 이 방법을 이용하면 극미량 분석이 가능하다는 장점이 있는데^{62, 63}, 유기 니트로화 합물의 경우 지지전해질로는 quarternary ammonium halide와 pyridine의 혼합용액이 주로 사용된다.

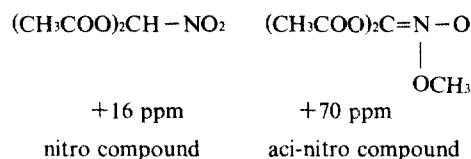
또한 총기사건의 경우, 피해자의 손등이나 사업구를 5% 질산으로 축출한 후 diphenylamine을 분무하면 NG와 NC에 예민하게 반응하여 자·타살 여부를 밝히는데 응용되고 있지만 토양, 비료, 담배, 화장품 등에 있는 산화력이 있는 물질에도 반응하는 단점이 있다. 따라서 polarography법을 이용하여 뇌관 화약이나 추진제의 성분으로 사용되는 Pb와 Sb 성분을 검출하면 자·타살 여부 및 발사거리 판별이 가능하다.^{64, 55, 75}

9.10. NMR⁶⁶

이 방법은 다른 방법에 비해 상대적으로 많은 양의 시료를 필요로 하기 때문에 폭발 후 잔사 중에서의 성분 확인의 목적으로보다는 생산공장에서의 제품 구조 확인에 주로 사용되고 있다.

proton-NMR에서는 nitro group이 전자를 강하게 잡아당기는 성질 때문에 nitroalkane의 경우 alkyl proton의 local electron density의 감소가 일어나 lower magnetic field로의 shift가 일어난다.⁶⁷ 이러한 현상은 aromatic nitro compound에서도 관찰되는데, 그 정도는 ortho>para>meta의 순으로 감소한다.

최근에는 H-NMR에 비해 ^{14}N -NMR이 많이 사용되고 있는데, 이 방법의 가장 큰 장점 중의 하나는 aci-nitrocompound를 구분할 수 있다는 것이다.⁶⁸ Nitrogen chemical shift의 standard로는 nitromethane이 사용된다.



9.11. Scanning Electron Spectroscopy-Energy Dispersive X-Ray Analyser(SEM-EDXA)

이 방법은 극히 작은 양의 시료를 파괴하지 않고 관찰할 수 있는 장점이 있어 법화학에서 각광을 받고 있으며, 폭약의 SEM 사진을 비교하면 제조국의 판별이 가능하다.⁶⁹ 또한 총기사건의 발생시 자·타살의 구분을 위해 피사체나 피의자의 손에서 Pb, Sb, Ba 등을 검출하는 유용한 수단으로 자리잡고 있다.⁷⁰ 통상 접착성 테이프를 사용해 검체에 묻은 금속성분을 분리해 내며, 이때 지방, 세포 등이 금속과 같이 접착되어

금속성분 분석에 오차를 유발하는 물질은 Plasma Ashing법에 의해 제거한다.⁷¹

9.12. Infrared Microspectrophotometry⁷²

이 방법은 IR beam을 시료에 직접 조사하는 방법이기 때문에 시료를 KBr이나 Nujol 등으로 전처리하지 않고 사용할 수 있고, 극미량의 시료로도 분석이 가능하며 현미경 사진을 동시에 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서 폭약류의 검출 뿐만이 아니라 극미량 도막이나 섬유파편 등의 미세 시료를 취급하여야 하는 법화학자들에게는 필수적인 장비로 대두되고 있으며, 법화학적 측면에서 많이 사용되는 시료의 spectrum을 computer에 내장하여 library searching 기능을 갖춘 기기가 시판되고 있다.^{77, 78}

10. 수화물 중 폭약류의 검색

각종 terrorism에 대비하기 위해 공항 등에서는 수화물을 대상으로 폭약류의 검색을 실시하고 있는데, 빠른 시간내에 비파괴검사를 완료하여야 하므로 중성자 조사법을 사용하고 있다. 이 방법은 모든 폭약류는 N 원자를 갖고 있다는 가정에서 사용되는 방법으로서 먼저 수화물에 fast neutron을 조사시켰을 때 수화물내에 ¹⁴N이 있다면 이 ¹⁴N는 fast neutron을 포착하여 2개의 slow electron을 내게 된다. 그 결과 생기는 ¹³N은 안정한 ¹³C로 붕괴되고(half life 10분) 이때 positron β⁺가 방출된다. 이 β⁺ charge의 영향으로 인접 전자와 강하게 충돌하여 전자와 함께 소멸되고 이때 0.511 MeV의 electromagnetic radiation^a 발생한다. 따라서 γ-ray의 검출은 폭약류 존재의 가능성을 시사해 주는 것이다.

11. Tagging

1982~1986년 사이에 미국에서 발생한 302건의 폭발 사건 중 54.6%는 산업용 폭약, 25.5%는 군용 폭약, 11.3%는 사제 폭약, 기타 3.3% 및 5.3%는 그 종류가 밝혀지지 않은 것이 사용되었다.⁷³ 이처럼 빈번히 발생하는 다양한 종류의 사고에 신속히 대응하기 위하여 폭발물 제조과정에 “Taggant”라 불리는 열이나 충격 등에 안정한 물질을 약 0.05% 이내에서 삽입하는데, 폭발물에서 이들을 분석함으로써 폭발물의 분석을 용이하게 할 수 있다. Taggant는 polyethylene wax로 싸여진 laminated melaminelkyl core로 구성되어 있으며, core는 pigment를 사용하여 착색되어 있다(color coded). 또한 내부에는 철을 함유하고 있어 자석에 감응하며, 표면은 형광물질을 함유하고 있어 검출 및 분석을 용이하게 하여 준다.

12. 폭약류의 분석사례

그동안 본 연구소에 의뢰된 감정건수는 88년 448건, 89년 156건, 90년 84건이며 이 중 사제폭약류는 대부분 구입이 용이한 질산염(nitrates), 염소산염(chlorates), nitromethane, 황(S) 등을 원료로 하여 제조되어 왔고 뇌관은 시위현장에서 수거한 불발 최루탄의 뇌관이 주로 사용되어져 왔다. 그러나 최근에는 각종 정보가 공개되고, 원료의 구입이 점차 용이해짐에 따라 피의자가 폭약을 직접 합성하여 제조한 예도 있으며, 이러한 추세는 더욱 가속화할 전망이다.

폭발물을 기폭시키는 방법은 주어진 시간 후에 폭발하도록 하는 시한장치에 의한 방법, 피해자의 어떠한 행위에 의해 폭발하게 하는 방법(“booby trap” bomb), 원격조정장치 등 가해자의 명령에 의해 폭발하게 하는 방법의 3가지가 있으며, 1982~1986년 사이에 미국에서 302건의 범죄에 사용된 폭약 중 28%가 원격 전자장치를 이용하여 기폭시킨 것으로 밝혀졌으며 국내에서도 가까운 시일내에 이러한 유형의 범죄가 자주 발생할 것으로 전망되므로 이에 대한 대처가 요구되고 있는 실정이다.

12.1. Nitrocellulose 검출

영업용택시가 운행중 조수석 밑에서 원인미상의 폭발이 일어나 조수석이 완파된 사고가 발생하였고, 경찰은 택시 연료로 사용되는 LPG gas가 누출되어 화기로 의해 인화된 것으로 추정하고 당소에 정확한 폭발원인조사를 의뢰하였다.

의뢰된 택시는 조수석 밑부분의 철판이 직경 약 50cm로 심하게 파열되었고, 뒷좌석 오른쪽 창문유리를 제외한 모든 유리가 파열되어 있었다. 자동차 내부에는 전전지 외피 1점, 철단된 탄소봉 1점(battery-용), 금속태엽 1점, Al 파편 4점, 백색과 적색으로 페복된 전선파편 수 점 및 황색 지류파편 수 점이 산재해 있었

다. 전선의 백색 및 적색 피복의 IR spectrum은 ○○회사에서 제조한 전기뇌관 각선(脚線)과 유사하였으며, 황색 지류파편에 도포된 paraffine을 ether로 추출하여 GC로 분석, 비교한 결과 ○○회사에서 생산하는 다이나마이트나 초안폭약의 외포장지에서 추출한 paraffine과 거의 동일한 chromatogram을 보여 이들 외포장지의 파편이라고 추정할 수 있었다.

좌석 시트 및 폭심부위의 철판을 acetone으로 추출한 후 silica gel로 coating된 TLC plate에서 acetone:methanol=3:2의 용매로 전개한 후 griess 시약과 diphenylamine/H₂SO₄ 시약을 분무한 결과 모두 NC 양성의 반응을 보였으며 IR spectrum에서도 NC의 특성 기를 확인할 수 있었다.

또한 시료를 중류수로 추출한 후 ion chromatography로 무기 음이온을 분석한 결과 조수석 밀에서 NO₃⁻와 NH₄⁺가 대조부위에 비해 약 10배 더 검출되었다.

12.2. Nitronaphthalene 검출

재수생 김모군이 문현에 의거하여 하숙방에서 폭약을 합성 후 도화선 점화식으로 구성하여 폭발실험을 하던 중 근처에 있던 전경에게 발각되어 현장에서 폭약 완제품 및 제조기구와 원료 등을 압수당한 사건이 발생하여 경찰은 폭약 완제품 1점, 도화선 및 뇌관을 감정의뢰하였다.

의뢰된 폭약은 길이 20cm, 직경 2cm의 황색 종이봉에 싸여 Cosmite 31이라고 명명되어 있었고 한쪽 끝에는 도화선이 연결되어 있었으며 분해결과 종이봉 내부에서 사제뇌관 및 황색 장약 약 100g이 발견되었다.

장약 일정량을 ether로 추출한 후 농축하여 얻은 황색 결정의 녹는 점은 55°C~57°C 였고 IR, GC 등으로 확인한 결과 mononitronaphthalene임을 알 수 있었다.

TV antena를 절단하여 제작한 뇌관관체를 ethyl ether 10ml로 추출하였으나 폭약 성분이 검출되지 않았다. 관체를 다시 acetone 10ml로 추출하여 얻은 황색 성분은 IR, UV, GC법으로 picric acid 임을 확인할 수 있었다. Acetone으로 picric acid를 추출해낸 뇌관을 다시 중류수 10ml로 닦아내어 분석한 결과 Pb 이온과 azide 성분을 확인할 수 있었는데, 이 결과로 미루어 이 뇌관성분은 lead azide라는 것을 알 수 있었다.

12.2. Nitroglycerine의 검출

범인 2명이 피해자를 야산으로 유인한 후 마상의 폭

약류 2개를 터뜨려 보이며 위험한 사건이 발생하여, 경찰에서는 현장의 토양을 채취하여 당소에 폭약류 검출 여부에 대한 시험을 의뢰하였다.

감정의뢰된 수분이 많이 함유된 토양 약 100g을 soxhlet 추출장치에서 ether로 추출한 후 농축하여 silica gel coated TLC plate에 점적한 후 benzene으로 전개하여 DPA/H₂SO₄ 용액을 분무한 결과 NG와 R값이 비슷한 점에서 청색으로 변색되는 것을 관찰할 수 있었고, 변색부위의 plate를 ethanol로 추출한 후 농축하여 GC로 확인한 결과 Dynamite의 주성분인 NG를 확인할 수 있었다.

12.3. DDNP의 검출

시위학생들이 경찰을 향해 풍선을 띄워 보낸 후 공중에서 폭발시킨 사건이 있어 당소에 파열된 풍선 잔류물이 감정의뢰되었다.

의뢰된 풍선 파편 일부를 acetonitrile로 추출한 후 농축하여 TLC로 전개한 결과 acetone:methanol(3:2) 용매에서 뇌관화약으로 사용되는 DDNP와 동일한 R값을 보였으며 GC로 분석한 결과 DDNP를 확인할 수 있었다.

13. 결 론

폭약류는 산업의 발달로 인하여 국내에서 광범위하게 이용되고, 따라서 이와 관련된 안전사고의 발생빈도가 증가하고, 선진국의 형태를 모방하여 각종 범죄에도 사용빈도가 증가하는 추세이므로 폭발 후 잔사 중에서 폭약류를 검출할 수 있는 초미량 분석기법의 확립과 사건현장에서 사용할 수 있는 검출장치(sensor)나 taggant의 개발이 시급히 요구되고 있다. 저자는 이 글이 이러한 필요성을 부각시키고 폭약류 비관련 단체 종사자들이 폭약류를 이해하고 관심을 갖는 계기가 되기를 바라며 이 글을 맺는다.

인용문헌

1. A. Steffbacher, *Angew. Chem.*, **30**, 269(1917).
2. A. R. Martin and H. J. Yallop, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 257(1958).
3. D. Price, *Chem. Rev.*, **59**, 801(1959).
4. A. Mustafa and A. H. Zahran, *J. Chem. Eng. Data*, **8**,

- 135(1963).
5. M. J. Kamlet and S. J. Jacobs, *J. Chem. Phys.*, **48**, 23 (1968).
 6. M. L. Bernard, *J. Chim. Phys.*, **77**, 243(1980).
 7. E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **36**, 901(1962).
 8. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **48**, 825(1955).
 9. S. Malmrud and S. Claesson, *Arkiv. F. Kemi.*, **25**, 201 (1966).
 10. Anon, *Chem & Eng. News*, April **19**, 29(1966).
 11. F. Fordham, "High Explosives and Propellants", Pergamon Press, Oxford, 1980.
 12. A. J. Robertson, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 977(1948).
 13. C. A. Fyfe, D. Malkiewich and A. R. Norris, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6983(1973).
 14. D. G. Gehring, *Analyst, Chem.*, **42**, 989(1970).
 15. P. J. Pearce and R. J. J. Simkins, *Can. J. Chem.*, **46**, 241(1968).
 16. G. Gray, A. D. Yoffe and L. Roselaar, *Trans Faraday Soc.*, **51**, 1489(1955).
 17. R. T. M. Fraser, *Chem. & Ind.*, 1117(1968).
 18. A. F. McKay, *Chem. Rev.*, **51**, 301(1952).
 19. C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **119-120**, 721(1921).
 20. B. T. Fedoroff and O. E. Sheffield, "Encyclopedia of Explosives", Vol. 3, p. C474, dover, New Jersey.
 21. K. P. Kirkbride and H. J. Kobus, *Journal of Forensic Sciences*, **363**, 902(1991).
 22. Department of Army and the Air Force, "Ammunition General", Washington DC, 1956.
 23. W. D. Washington and C. R. Midkiff, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **55**, 811(1972).
 24. J. Conner, *J. Chromatogr.*, **15**, 200(1980).
 25. J. B. F. Lloyd, *J. Chromatogr.*, **330**, 121 (1985).
 26. J. M. F. Douse, *J. Chromatogr.*, **328**, 155(1985).
 27. J. D. Twibell, J. M. Horne, K. W. Smalldon and D. G. Higgs, *Journal of Forensic Sciences*, **27**, 783(1982).
 28. S. A. H. Amas and H. J. Yallop, *Analyst*, **94**, 828 (1969).
 29. A. D. Beveride, *Journal of Forensic Sciences*, **20**, 3, 431(1975).
 30. S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, *Annual Report of National Institute of Scientific Investigation*, **23**, 284 (1991).
 31. S. W. Park, J. P. Lee, S. K. Shon and J. H. You, *Annual Report of National Institute of Scientific Investigation*, **21**, 215(1989).
 32. S. A. Peak, *Journal of Forensic Sciences*, **27**, 318(1982).
 33. M. A. Kaplan and S. Zitran, *J. Amer. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 3(1977).
 34. J. M. F. Douse, *J. Chromatogr.*, **208**, 83(1982).
 35. J. Porath, *J. Chromatogr.*, **13**, 159(1978).
 36. M. L. Rowe, *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 531(1967).
 37. J. M Trowell, *Anal. Chem.*, **42**, 1440(1970).
 38. J. M. Trowell and M. C. Philpot, *Anal. Chem.*, **41**, 166(1971).
 39. B. J. Alley and H. W. H. Dykes., *J. Chromatogr.* **71**, 23(1972).
 40. W. D. Washington and C. R. Midkiff Jr., *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **56**, 1239(1973).
 41. J. C. Hoffsommer and J. M. Rosen, "Ultramicro Analysis of Explosives in Sea Water", Report NOLTR 71-151, Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Springs, MD, 1971.
 42. J. Nowicki and S. Pauling, *Journal of Forensic Sciences*, **33**, 5, 1254(1988).
 43. J. B. F. Lloyd and R. M. King, *Journal of Forensic Sciences*, **35**, 4, 956(1990).
 44. J. B. F. Lloyd, *Journal of Energetic Materials*, **4**, 239 (1986).
 45. M. J. Kamlet, J. C. Hoffsommer and H. G. Adolph, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3925(1962).
 46. C. P. Conduit, *J. Chem. Soc.*, **665**, 3273(1959).
 47. R. N. Jones and G. D. Thorn, *Can. J. Res.*, **27B**, 828 (1949).
 48. M. Steninberg, Y. Leist, P. Goldschmidt and M. Tassa, *Journal of Forensic Sciences*, **29**, 2, 464(1984).
 49. S. Pinchas, *Anal. Chem.*, **23**, 204(1951).
 50. M. Leelerg, *Mem. Poudres*, **45**, 207(1963).
 51. T. Urbanski and M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1039(1963).
 52. S. Zitran and J. Yinon, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 383 (1976).
 53. G. M. Message, "Practical Aspects of Gas Chromatography/Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, New York, 1984
 54. R. T. Aplin, M. Fischer, D. Becher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4888(1965).
 55. J. T. Larkins, F. E. Saalfeld and L. Kaplan, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 213(1969).
 56. E. K. Field and . Meyerson, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 273 (1969).
 57. F. Volk and H. Schubert, *Explosivstoffe*, **16**, 2(1968).
 58. J. Deutsch and B. Sklarz, *Isr. J. Chem.* **10**, 51(1972).
 59. F. Volk and H. Schubert, *Explosivstoffe*, **16**, 2(1968).
 60. R. T. M. Fraser and N. C. Paul, *J. Chem. Soc. B*, p. 659(1968).
 61. R. L. English, *Anal. Chem.*, **23**, 344(1951).
 62. B. H. Vassos and G. W. Ewing, "Electrochemical Chemistry", p87, John Wiley & Sons, New York,

- 1983
63. E. W. Bohannan and D. A. V. Galen, *Journal of Forensic Sciences*, **36**, 3, 886(1991).
 64. R. C. Briner, S. Chouchoiy and R. W. Webster, *Anal. Ahim. Acta*, **172**, 31(1985).
 65. N. K. Konanur and G. W. V. Loon, *Talanta*, **24**, 184 (1977).
 66. D. G. Genhring and G. S. Reddy, *Anal. Chem.*, **40**, 792(1970).
 67. W. Hofmann, L. Stefaniak, T. Urbanski and M. Witanowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 554(1964).
 68. M. Witanowski and Stefaniak and G. A. Webb, "Nitrogen NMR Spectroscopy", in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 7, Academic Press, London, 1977.
 69. S. W. Park, J. P. Lee, S. W. Hong, K. W. Cha, I. K. Kim and T. J. Kim, "A Study on the Analysis of Active Components and Thermal Decomposition Products in Various Explosives", 1991.
 70. M. S. Germani, *Journal of Forensic Science*, **36**, 2, 331 (1991).
 71. L. Varetto, *Journal of Forensic Sciences*, **35**, 4, 964 (1990).
 72. T. G. Kee, D. M. Holmes, K. Doolan, J. A. Hamill and R. M. E. Griffin, *J. Forensic Sci. Soc.*, **30**, 285 (1990).
 73. J. L. Geronimi, "Proceeding of the 8th International Conference on Terrorist Device and Method", Federal Bureau of Investigation, 29, 1987.
 74. S. W. Park, J. P. Lee and S. K. Shon, *Annual Report of National Institute of Scientific Investigation*, **19**, 273 (1987).
 75. S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, *Annual Report of National Institute of Scientific Investigation*, in press.
 76. S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, K. W. Cha, I. K. Kim and T. J. Kim, *Analytical Science & Technology*, **4**, 1, 61(1991).
 77. J. P Beauchaine, J. W. Petermsn and R. J. Rosenthal, *Nicolet FT-IR Application note*, NA-8713.
 78. R. Carl, M. Fuller and F. Weesner, *Nicolet FT-IR Technical Note*, TN-9139.



홍 성 우

1984.	인하대학교 화학과 이학사
1986.	인하대학교 화학과 이학석사
1991.	인하대학교 화학과 이학박사
1989~현재	국립과학수사연구소 화학분석과