

= 해 설 =

폭약류의 법과학적 분석 (II)

박성우 · 김동환 · 유재훈
국립과학수사연구소 법과학부

Forensic Analysis of Explosives (II)

Sung-Woo Park, Dong-Hwan Kim and Jae-Hoon You

Department of Forensic Science,
The National Institute of Scientific Investigation, Seoul, 158-097, Korea

1. 서 론

폭약류는 외부에서 가해지는 약한 충격이나 마찰, 열 또는 정전기 등에 의해서도 쉽게 폭발하는 성질을 가지며, 폭발사고는 인위적이거나 우발적인 사고를 막론하고 인적, 물적 피해가 클 뿐만 아니라 사회에 미치는 심리적 파급효과도 매우 크다. 따라서 폭약류의 분석은 법과학적 측면에서 대단히 중요한 의미를 갖는다.

사건현장에서 채취한 폭약 시료는 성분 분석과 미량 첨가제 성분의 분석을 통하여 형태 유추, 위력 추정 및 제조국이나 제조회사 판별이 가능하며, 총기 사건의 경우 시료로 채취된 화약 성분의 분석으로 발사자 판별, 발사거리, 발사 총기의 추적이 가능하게 된다. 폭약류의 분석법으로는 현미경 검사 등 물리적 방법¹, color and spot test에 의한 방법², TLC³, GC⁴⁻¹⁴, IC¹⁵ 및 HPLC¹⁶⁻¹⁹ 등 chromatography에 의한 방법, UV/Vis, IR²⁰, NMR²¹ 및 Mass²² 등 spectrometry에 의한 방법, Polarography^{13,23} 및 CE²⁴ 등 전기화학적 방법 등이 다양하게 응용되고 있고, 최근에는 SEM-EDXA, ESCA 및 RBS 등에 의한 표면 분석과 폭파시 열에 의해 분해 생성된 물질에 대한 연구도 진행되고 있다. 일반적으로 폭약류의 분석에는 GC/MS에 의한 방법이 가장 보편적으로 사용되나, 분석시 고온에 의해 시료가 분해되어 분석에 영향을 미치는 경우가 발생하며, GC는 주요 폭약류인 RDX, TNT, Tetralyl 등에 대한 감도가 낮은 단점이 있다. GC 외에 폭약류의 분석에 응용할 수 있는 기기 중 HPLC와 CE는 상온에서 시료를 신속히 분리할 수 있는 장점이 있고,

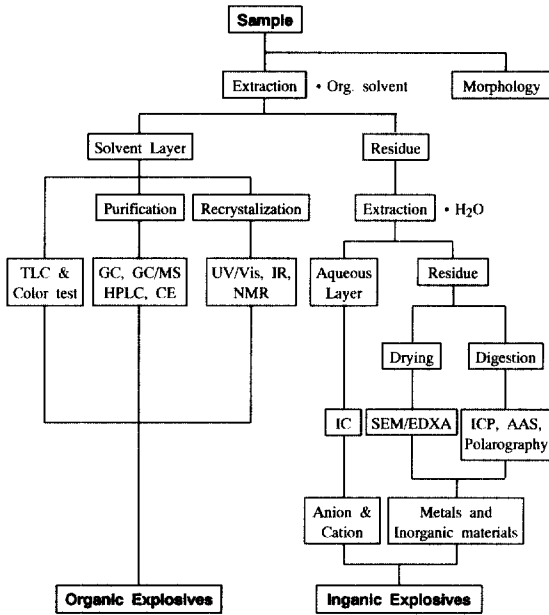
Polarography는 특정물질에 대해 높은 감도를 갖는다. 그러나 이와 같이 폭약류 분석법들은 기기에 따라 시료가 고순도로 정제되어야 하는 등 전처리에 많은 시간이 필요하거나, 특정 시료에 대해 감도가 떨어지는 단점이 있으므로 한가지 실험방법에 의존하기 보다는 2가지 이상의 실험방법을 상호 보완하여 사용하는 것이 바람직하다.

폭약류의 특성, 분류 및 대략적인 분석방법은 전보 ("폭약류의 특성과 분석에 관하여", 분석과학 Vol. 5, No. 2)에 소개한 바 있으며, 본고에서는 GC, GC/MS, HPLC, IC, CE 및 Polarography에 의한 폭약류의 분석방법, SEM-EDXA에 의한 표면 형태 및 무기성분의 분석과 함께, 제조국에 따라 합성원료의 순도, 첨가제의 종류 및 성분의 배합비가 상이하다는데 착안하여 군용폭약 몇 가지에 대한 국적구분을 시도하였던 바 그 결과를 소개하고자 한다.

2. 시료 채취 및 정제

폭발물 시료는 현장에 존재하는 모든 물질이 대상이 될 수 있다.

폭발 직후 현장 주변에는 연소기체와 같은 가스상 물질이 존재할 수 있으므로 가스포집기를 이용하여 비닐팩에 채집한다. 폭심을 중심으로 비산된 폭발물 잔재, 즉 뇌관 파편 및 전선, 포장지, 태엽, 전선지, 회로기판, 액정 문자판 등은 사제폭발물 여부와 같은 폭발물의 종류, 기폭 방법 등을 알 수 있는 중요한 단서가 되며, 주변의 토양, 탄화물 등과 함께 폭발물의 성분을 밝힐 수 있는 시료가 된다. 이들 증거물은 개별



Scheme 1. Experimental procedure of explosives.

적으로 밀봉하여 운반하되, 운반이 불가능할 경우 ether, acetone, 따뜻한 증류수를 묻힌 탈지면으로 덮어 각각 밀봉하고, 같은 탈지면을 공시료로 첨부한다.

채취된 시료는 soxhlet 등 적절한 방법으로 추출하여 TLC, color test 등의 예비시험으로 폭발물의 존재를 확인한 다음 GC, HPLC, CE 등으로 분석하며, 증류수로 추출된 시료는 Ion chromatography를 이용하여 K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- 등 양이온 및 음이온의 존재를 확인한다.

현장에서 채취된 시료나 추출된 시료는 오염된 경우가 대부분이므로 미량 존재하는 폭약성분, 분해생성물 및 첨가제 성분의 분석을 위해서는 적당한 방법의 정제가 요구된다.^{25,26} 폭약류의 정제에는 TLC, Sep-Pak, amberlite XAD resin 또는 Norit-A를 충전한 소형 column 등이 흔히 사용되며, Polapak RDX resin이 충전된 고체상 추출컬럼을 이용할 경우 nitroaromatic 및 nitramine 화합물에 대해 90% 이상의 높은 선택성을 보인다는 보고도 있었다.²⁷⁻²⁹ Amberlite XAD resin의 경우는 폭약류의 특성기인 N=O기와 상호 작용을 할 수 있는 C=O기가 포함된 XAD-7이 XAD-2에 비해 정제 효율이 우수하며, 활성탄의 일종인 Norit-A는 RDX와 PETN에 대해 선택적으로 우수한 정제 효과를 나타낸다.

3. 폭약류의 분석

3.1. Gas Chromatography

GC를 이용한 폭약류의 분석은 가장 보편적으로 사용되어지는 분석법으로, 10% W 98 silicon gum rubber를 사용한 TNT 이성질체 분석⁴, 10% ethyleneglycol succinate를 사용한 nitric acid ester 분석⁵, 10% Dow-Corning 550을 사용한 nitramine 및 aromatics의 분석⁶, 2.5% OV-17 silicon과 2.5% QF-1을 이용한 추진체 성분 분석^{7,8}, OV-101, OV-210, OV-225 column을 이용한 nitrate ester, plasticizer, stabilizers 및 propellants 성분 분석⁹ 등 이미 많은 보고가 있었다.

폭약류는 화학적, 물리적 성질이 상이하여 column의 극성에 따라 적응성이 다르다. DNT(2,4-, 2,6-, 3,4-), TNT, RDX, Tetryl 및 PETN 등 폭약 7종을 Table 1의 분석조건에서 polar, medium 및 nonpolar 물질로 coating된 FFAP, HP-17 및 HP-1 column을 각각 사용하여 분리한 결과는 Table 2와 같이 중간 정도의 극성을 갖는 column에서는 7종의 표준품 모두 분리가 가능하나 일부 폭약류에 대해 감도가 좋지 않

Table 1. Gas Chromatography conditions of explosives

	FFAP	HP-17	HP-1
Column	(0.53 cm × 10 m)	(0.53 cm × 10 m)	(0.53 cm × 5 m)
Oven temp.	FFAP: 110°C(1 min) → 14°C/min → 220°C(1 min) HP-17: 110°C(1 min) → 15°C/min → 220°C(1 min)		
Injection temp.	220°C	220°C	220°C
Detector temp.	240°C	240°C	240°C
Flow rate	30 ml/min	55 ml/min	18 ml/min

Table 2. Retention time of explosives (unit: min)

Explosives	FFAP	HP-17	HP-1
2,6-DNT	3.32	4.17	1.67
2,4-DNT	4.17	4.68	2.45
3,4-DNT	4.97	5.28	3.02
TNT	6.15	6.25	4.66
RDX	-	7.95	6.37
Tetryl	9.49	9.12	10.96
PETN	-	1.48	-

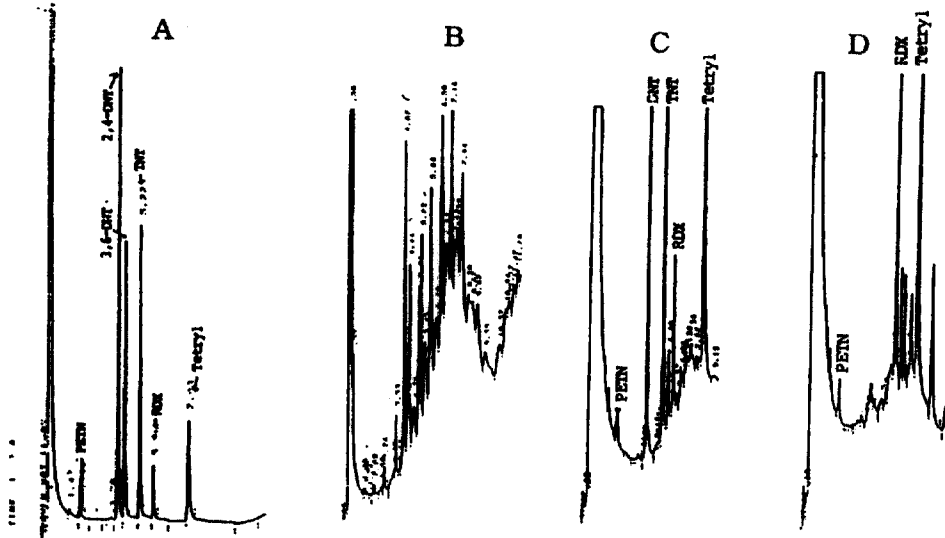


Fig. 1. Gas chromatograms of standard explosives (A), contaminated explosives extracted from heave oil (B), after purification with amberlite XAD-7 (C) and Norit-A (D).

은 단점이 있고, 극성 column에서는 RDX와 PETN이, 비극성 column에서는 PETN이 분리되지 않았다. Fig. 1의 A는 HP-17 column에 의한 PETN, DNT, TNT, RDX 및 Teteryl의 chromatogram이며, B는 oil에 오염된 폭약을 추출하여 얻은 chromatogram, C와 D는 amberlite XAD-7과 Norit-A로 각각 정제한 후 얻은 chromatogram이다.

폭약류 주성분 외에 첨가제나 합성과정에서 포함된 불순물 또는 연소시 열분해에 의해 생성되는 성분들에 대해 고찰하면 생산국의 구별이 가능하다. 제조국마다 다른 TNT, RDX 및 Composition B를 acetonitrile에 일정량 용해하여 Table 1의 분석조건에서 GC로 분석하고, 이때 나타나는 미지성분의 peak를 주성분 peak에 대한 상대 면적비로 표시하면 Table 3과 같으며, 동일한 시료 일정량을 정속가열 시험기 내에서 연소시켜 발생한 gas를 포집하여 분석한 결과는 Table 4와 같이 연소시 발생하는 열에 의해 생성된 주성분 및 첨가성분의 분해물에 의해 연소 전의 chromatogram과 차이를 보인다.

TNT의 연소 전 chromatogram은 7.93분 이후에서 SK와 NK의 pattern이 상이하여 구분이 가능하고, RDX는 SK, NK, USA 세 제품에서 4.60분에 동일한 peak이 관찰되는 등 전체적인 peak pattern이 유사하여 구분이 불가능하나 연소 후의 chromatogram은

Table 3. Retention time (min) and relative area ratio of non detonated explosives analyzed with HP-17 column

	RT	Relative area ratio		
		SK	NK	USA
TNT	0.87	7.26E-4	-	
	4.69	1.29E-3	1.76E-3	
	6.26	1.00E 0	1.00E 0	
	6.55	2.15E-3	3.10E-4	
	7.24	2.02E-3	1.73E-3	
	7.93	-	7.41E-3	
	8.41	-	1.21E-3	
	8.94	-	1.10E-3	
	9.45	-	9.29E-4	
	10.15	5.78E-4	-	
RDX	1.91	-	1.84E-3	-
	3.28	2.94E-3	4.36E-3	-
	3.88	1.14E-3	-	-
	4.60	5.18E-2	3.58E-2	5.47E-2
	6.23	-	3.96E-3	4.77E-3
	7.95	1.00E 0	1.00E 0	1.00E0
	9.09	-	6.85E-3	-
Composition B	3.28	1.45E-3	1.30E-3	1.46E-3
	4.59	2.91E-2	2.58E-2	2.67E-3
	5.04	-	1.29E-3	-
	6.24	1.00E 0	1.00E 0	1.00E 0
	6.52	3.21E-3	3.20E-3	3.87E-3
	7.94	0.50E0	0.40E 0	0.48E 0
	9.09	-	6.85E-3	-

*SK: South Korea, NK: North Korea

Table 4. Retention time (min) and relative area ratio of detonated explosives analyzed with HP-17 column

	RT	Relative area ratio		
		SK	NK	USA
	4.11	0.31E-3	-	
	4.62	1.42E-3	1.50E-3	
	6.21	1.00E 0	1.00E 0	
	7.16	2.07E-3	1.00.0	
	7.23	-	2.54E-3	
TNT	7.80	0.72E-3	2.71E-3	
(300°C)	8.31	2.33E-3	6.47E-3	
	8.90	-	3.32E-3	
	9.41	-	2.02E-3	
	9.90	-	2.61E-3	
	2.28	-	1.74E-1	
	2.59	-	8.74E-2	
	3.02	-	4.59E-1	
	3.79	-	2.38E-1	
	4.56	2.40E-2	-	
RDX	4.92	7.50E-3	-	
(230°C)	5.44	-	4.88E-1	
	6.11	1.73E-1	1.78E-1	
	7.03	7.47E-1	6.91E-1	
	7.89	1.00E 0	1.00E 0	
	10.06	-	8.66E-2	
Composition B	1.33	5.23E-1	-	
(300°C)	2.76	1.17E 0	-	
	3.23	5.89E-1	-	
	3.81	3.76E-1	-	
	4.16	-	1.13E-3	
	4.50	2.00E 0	3.89E-3	
	5.16	1.00E 0	-	
	6.23	1.00E 0	1.00E 0	
	6.51	-	3.50E-3	
	7.22	-	1.55E-3	
	7.85	-	1.76E-3	
	7.94	-	-	

SK와 NK의 구분이 가능하다. Composition B는 연소 전 chromatogram에서 TNT를 주성분으로 하였을 때 9.74분에서 RDX가 확인되며, NK에서만 5.04분과 9.09분에서 특이한 peak이 관찰되어 SK 및 USA와 구분이 되나 SK와 USA는 구분이 불가능하고, 연소 후 chromatogram은 SK와 NK의 pattern이 상이하여 구분이 가능하다.

3.2. HPLC

GC가 열에 불안정한 물질의 분석에 취약한 반면 HPLC는 상온에서 시료를 분리하므로 열분해에 의한 생성물의 간섭을 배제할 수 있고, 분취 column을 이용하여 얻어진 고순도의 정제된 시료는 IR, UV/Vis

및 NMR 등의 분석시료로 사용할 수 있다.

RDX(Cyclotrimethylene-Trinitramine), DNB(Dinitrobenzene), TNB(Trinitrobenzene), DNT isomers(2,4-, 2,6-, 3,4-Dinitrotoluene), TNT(Trinitrotoluene), Tetryl(2,4,6-Trinitro phenyl-methyl-nitramine) 및 DNN mixture(Dinitronaphthalene) 등 폭약 표준품 9종과 DBP(Dibutylphthalate), DEP(Diethylphthalate), 2-NDPA(2-Nitrodiphenylamine) 및 DPA(Diphenylamine) 등 첨가제 4종을 UV/Vis photodiode array detector를 사용하여 reversed phase와 normal phase 방식에서의 분리를 비교한 chromatogram은 Fig. 2 및 3과 같으며, 이때의 분석조건은 Table 5와 같다.

Reversed phase에서 분리된 폭약류 및 첨가제류의 chromatogram은 DEP와 DNB, 2,4-DNT와 2,6-DNT가 겹친 모양을 나타냈으나 전체적으로는 양호하게 분리되고, normal phase에서는 RDX와 Tetryl이 나타나지 않고 머무름 시간이 길다.

Internal standard에 대한 각 시료의 상대 머무름 시간은 Table 6과 같으며, 시료의 농도를 5, 10, 15, 20 ppm으로 하여 작성한 검량선은 correlation coefficient가 0.989~1.000으로 좋은 직선성을 보여주고 있다.

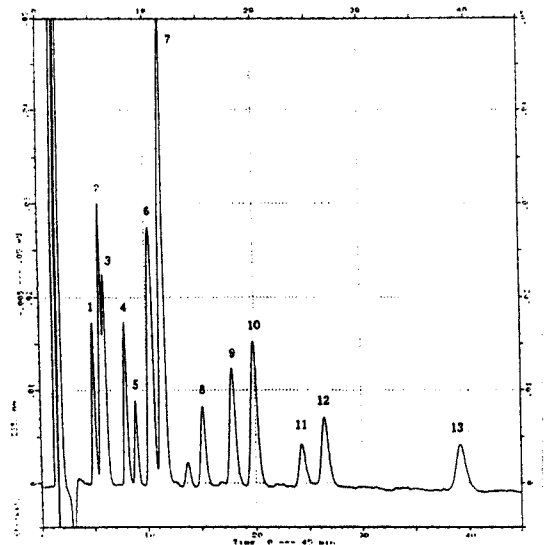


Fig. 2. HPLC chromatogram of explosives and additives on reversed phase. 1. RDX, 2. DEP, DNB, 3. DNN-mix, 4. 3,4-DNT, 5. anthrone, 6. 2,4-DNT, 2,6-DNT, 7. TNB, 8. DNN-mix, 9. Tetryl, 10. TNT, 11. DPA, 12. 2-NDPA, 13. DBP.

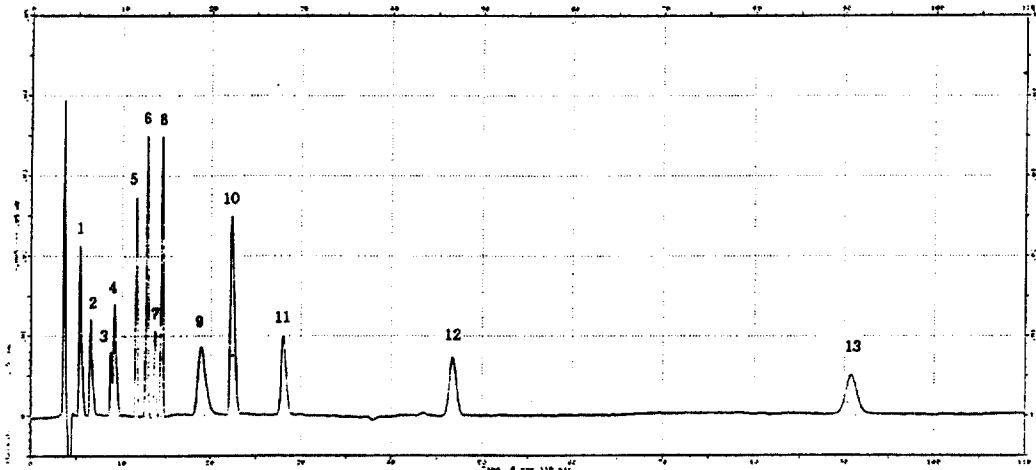


Fig. 3. HPLC chromatogram of explosives and additives on normal phase. 1. 2-NDPA, 2. DPA, 3. DBP, 4. DNN-mix, 5. TNT, 6. 2,6-DNT, 7. DEP, 8. 2,4-DNT, 9. *p*-nitrobenzaldehyde, 10. TNB, 11. 3,4-DNT, 12. DNB, 13. DNN-mix.

Table 5. HPLC conditions of explosives and additives

	Reverse phase	Normal phase
Column	NovaPak C18 3.9 mm × 15 cm, steel	Spheri-5 Silica 4.6 mm × 25 cm, steel
Mobile phase	acetonitrile : THF : water 5 : 29 : 66	hexane : methy- lenechloride 95 : 5.0
Flow rate	0.8 ml/min	1.0 ml/min
Pressure	900 psi	100 psi
Detection	235 nm	235 nm
Injection vol.	10 μl	10 μl

Table 6. Relative retention time of explosives and additives

Compounds	Relative retention time	
	Reverse phase	Normal phase
RDX	0.56	-
DEP	0.64	0.72
DNB	0.64	2.52
DNN-mix	0.68, 1.69	4.79, 0.48
3,4-DNT	0.89	1.48
2,4-DNT	1.16	0.76
2,6-DNT	1.16	0.67
TNB	1.28	1.18
Tetryl	2.00	-
TNT	2.22	0.61
DPA	2.71	0.34
2-NDPA	2.95	0.28
DBP	4.37	0.46

* Retention time of internal standard

- Anthrone (reverse phase): 8.96 min
- *p*-Nitrobenzaldehyde (normal phase): 18.41 min

제조국이 다른 RDX, TNT 및 Composition B 폭약을 HPLC로 분석한 결과 미국산 Composition B와 북한산 RDX에서 다른제품에는 나타나지 않는 peak이 관찰되었으며, 이의 chromatogram과 UV/Vis spectrum을 Fig. 4에 나타내었다.

3.3. Capillary electrophoresis

Capillary Electrophoresis는 최근 주목받는 분석기기로서, 1988년부터 HPCE(high performance capillary electrophoresis)가 생산된 후 활발한 응용연구가 진행되고 있다.

CE에 의한 분석방법으로는 MECE, CZE, CEIF, CEITP, CGE 등의 방법이 있으며, 이중 MECE(Micellar Electrokinetic Capillary Electrophoresis)은 계면활성제를 critical micellar concentration 이상

의 농도로 사용하여 생성되는 micellar와 물층 사이에서 시료의 분배비 차에 의해 분리가 이뤄지는 방법이며, 시료의 이동은 electroosmotic velocity와 electrophoretic velocity의 합에 의해 이뤄지게 된다.

Acetonitrile에 용해한 폭약류 11종과 첨가제 4종 및 내부표준물질인 10 ppm benzoic acid를 MECE 방법으로 분석한 결과는 Fig. 5와 같다.

폭약류 및 첨가제류 표준품을 250 nm, 220 nm,

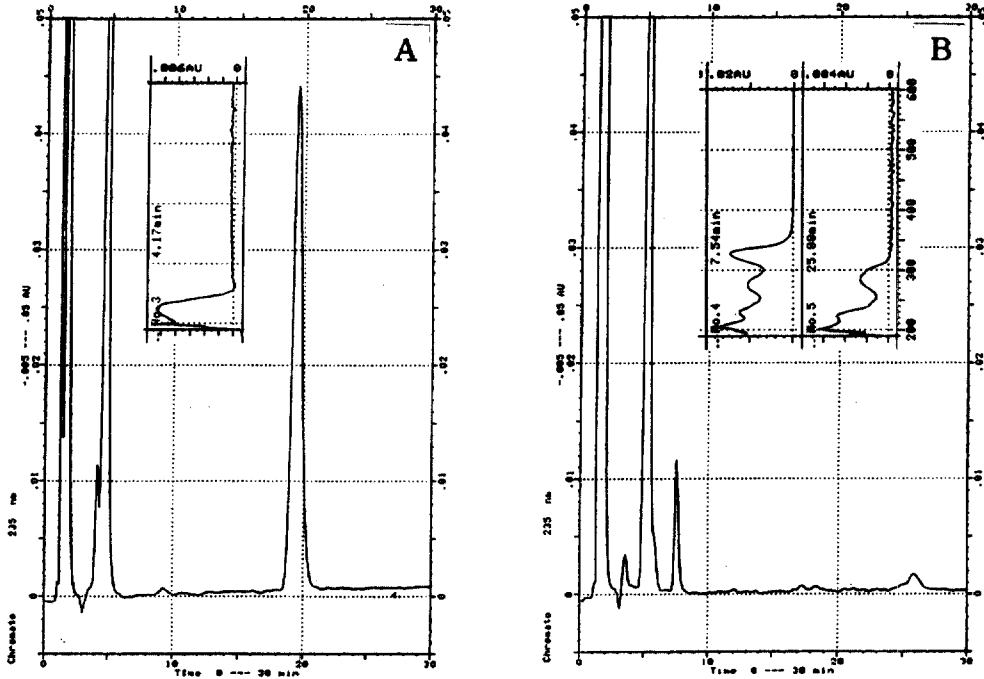


Fig. 4. HPLC chromatograms of commercial explosives. A. Composition B (USA), B. RDX (NK).

Table 7. Capillary electrophoresis conditions of explosives and additives

Analysis mode	Micellar electrokinetic capillary electrophoresis
Column	Polymide coated fused silica capillary tube (I.D. $50\ \mu\text{m} \times 72\ \text{cm}$)
Electrolyte	2.5 mM borate and 25 mM sodium dodecyl sulfate (SDS) (pH 8.5)
Running	20 Kv for 10 min
Injection	Vacuum 5 mmHg for 2 sec

200 nm에서 각각 분리한 결과, RDX와 TNB, DNN isomer와 DEP의 peak이 겹침을 볼 수 있으며, 폭약류는 250 nm, 첨가제류는 200 nm에서 분석하는 것이 유리할 것으로 사료된다. 250 nm에서 작성한 각 시료의 검량선은 correlation coefficient가 0.930~0.991로 직선성이 양호하였다.

MECE mode에서는 분리능 향상을 위해 다양한 첨가제가 사용된다. Fig. 6은 urea를, Fig. 7은 유기용매인 acetonitrile, methanol, ethanol을 첨가제로 10%씩 buffer에 첨가하여 electropherogram의 변화를 관찰한 것이다. MECE mode에서 유기용매류나 urea의 첨가는 electroosmotic velocity를 낮추

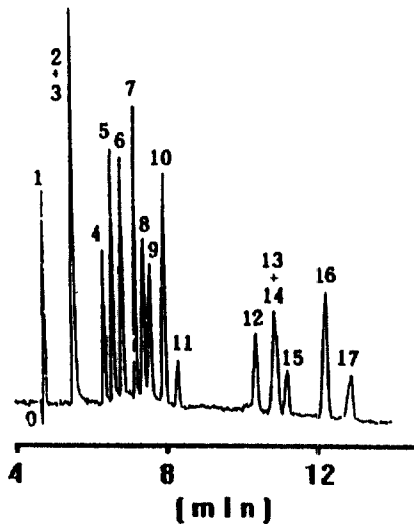


Fig. 5. Separation of explosives constituents at 250 nm. 0. acetonitrile, 1. Ng, 2. RDX, 3. TNB, 4. DNB, 5. TNT, 6. Tetryl, 7. 2,4-DNT, 8. 2,6-DNT, 9. 3,4-DNT, 10. Picric acid, 11. benzoic acid, 12,13. DNN-mix, 14. DEP, 15. DPA, 16. 2-NDPA, 17. DBP.

고 물 층과 micellar 층 사이에서 시료의 분비비를 변화시키는 효과가 있으며, urea는 전체 분석물에 대한 electroosmotic velocity를 감소시키나, 유기용매

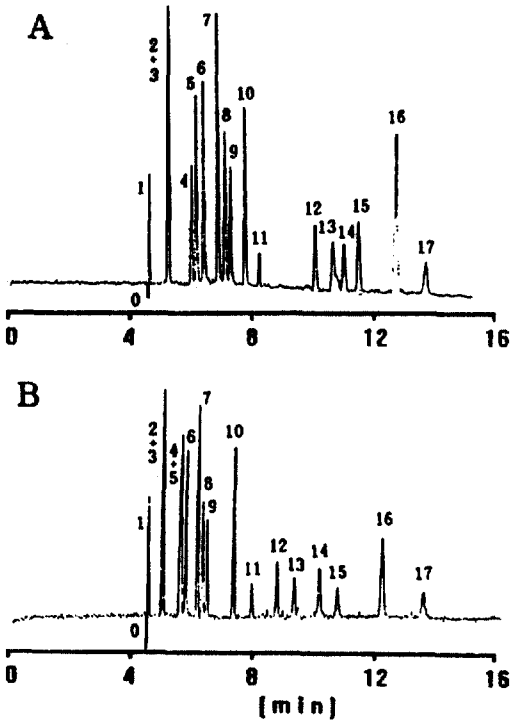


Fig. 6. The compare with migration of explosives and additives chromatograms. A. 1M urea, B. 3M urea.

류는 각 물질에 대해 다양한 분배비 변화를 가져온다.

3.4. Polarography

Polarography는 voltammetry의 한 분야로서, 1920년 폴란드의 Heyrovsky에 의해 개발되었으며, 최근 전기, 전자기술의 발달에 힘입어 자동화된 polarographic analyzer가 개발되면서 짧은 분석시간, 높은 감도, 뛰어난 정확성, 재현성 등의 장점으로 인

Table 8. Polarography conditions of explosives

Analysis mode	Differential pulse
Reference electrode	Ag/AgCl
Counter electrode	Pt
Working electrode	Dropping mercury
Supporting electrolyte	0.1 M Tetraethylammonium perchlorate
Purging	N ₂ gas, for 240 sec

하여 금속류, 음이온은 물론 유기물 분석에 이르기까지 다양한 분야에서 활용되고 있다.

Table 8의 조건에서 실험한 TNB, 2,4-DNT 및 PETN의 DP polarogram은 Fig. 8과 같으며, 같은 조건에서 얻은 11종의 폭약류에 대한 peak potential과 current 값 및 검출한계를 Table 9에 정리하였다. Polarography에 의한 폭약류 및 첨가제류의 검출은 각각의 시료에 대해서는 ppb~ppm까지 가능하다. 혼합 폭약류의 분석은 peak potential의 차가 큰 폭약는 가능하나, peak potential의 차가 작거나 3가지 이상의 성분이 혼합된 폭약의 분석은 어려우며, 이에 대해서는 실험조건을 개선하면 더 나은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 9와 Table 10은 생산국이 다른 composition B, RDX 및 TNT의 환원전위를 측정하여 국적 구분을 시도한 것으로, composition 폭약의 RDX와 TNT는 peak potential의 차가 -1.14 v와 -0.94 v로서 큰 차이가 없으므로 하나의 peak으로만 나타났으나 국적별로 potential과 current가 약간의 차이를 보였고, 기타 2, 3차 환원전류는 유사하였다. RDX에서 관찰된 4개의 peak은 potential과 current 값이 거의 유사하여 차이를 발견할 수 없었으며, TNT는 한국 제품에서만 -0.772 v에서 1차 환원전류 peak

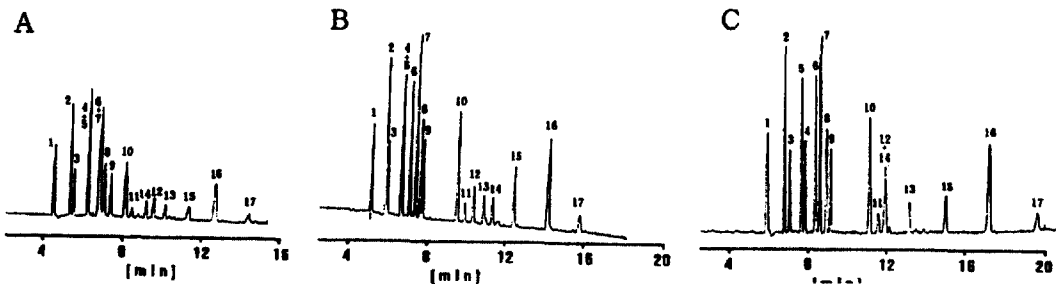


Fig. 7. The effect of organic solvents addition to the SDS solution. A. 10% acetonitrile, B. 10% methanol, C. 10% ethanol.

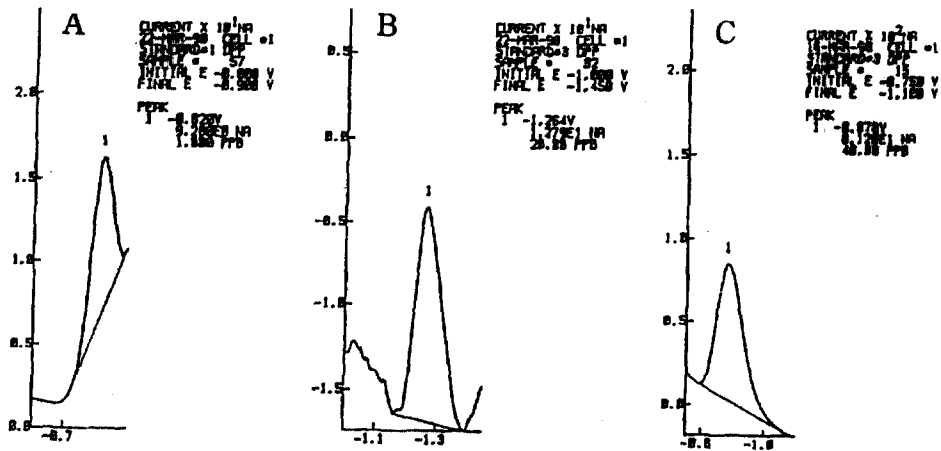


Fig. 8. Typical DP polarograms of standard explosives. A. TNB(1 ppb), B. 2,4-DNT(20 ppb), C. PETN(40 ppb).

Table 9. Peak potential and detection limits of explosive materials (Potential unit: Volt)

Explosives	Initial potential	Final potential	Conc. (ppb)	Peak potential	Current (nA)
3,4-DNT	-0.70	-1.10	1.0	-0.936	1.828E1
			2.0	-0.920	2.775E1
			4.0	-0.920	2.969E1
TNB	-0.60	-0.90	1.0	-0.820	9.280E0
			2.0	-0.812	1.431E1
			4.0	-0.808	1.829E1
1,8-DNN	-1.20	-1.50	1.0	-1.356	1.425E0
			2.0	-1.364	1.510E0
			4.0	-1.332	2.000E0
Nitromethane	-1.45	-1.80	1.0	-1.590	1.150E0
			2.0	-1.546	2.320E0
			4.0	-1.598	3.740E0
2,4-DNT	-1.00	-1.45	10.0	-1.292	4.910E0
			20.0	-1.272	7.300E0
			40.0	-1.264	1.279E1
PETN	-0.70	-1.10	10.0	-0.900	4.830E1
			20.0	-0.866	6.460E1
			40.0	-0.878	8.120E1
Tetryl	-1.10	-1.35	100.0	-1.252	4.330E0
			200.0	-1.212	8.620E0
			400.0	-1.212	1.760E1
DNB	-0.70	-1.10	170.0	-0.940	4.380E1
			340.0	-0.924	6.050E1
			680.0	-0.908	8.820E1
TNT	-0.80	-1.10	454.0	-0.924	3.046E1
			605.0	-0.944	5.540E1
			814.0	-0.944	9.660E1
Ng	-1.00	-1.40	1,040.0	-1.284	9.120E1
			2,080.0	-1.29	1.322E1
			4,160.0	-1.292	2.715E1
RDX	-1.00	-1.35	2,200.0	-1.148	3.050E0
			4,400.0	-1.144	7.350E0
			8,800.0	-1.144	1.581E1

을 보였다.

3.5. Ion Chromatography

Ion Chromatography는 1972년 발명된 이래 지속적인 발전이 이뤄져 왔으며, 1985년 micromembrane suppressor와 1986년 비금속 재질의 고압펌프를 사용한 gradient IC가 소개되면서 IC에 의해 분석할 수 있는 영역이 크게 확장되었다.

IC에 의한 폭약류의 분석은 NH₄⁺, K⁺, NO₃⁻, ClO₃⁻ 등의 무기음이온 및 양이온의 분석으로 이뤄진다. 미폭발 상태의 시료와 폭발잔사를 탈이온수로 추출하여 IC에 의해 분석되는 이온종을 확인함으로써 폭발물의 종류를 추정하게 된다.

IC에 의한 미폭발 폭발물의 분석에는, 1988년 ○○ 대사관에 투입된 사제폭발물 속에 충전된 백색 및 흑색 분말을 수거하여 분석한 결과 NH₄⁺, K⁺ 및 NO₃⁻ 이온이 검출되었으며, 이때 검출된 이온의 함량을 근거로 폭발물의 성분은 백색분말이 82% 질산암모늄, 흑색 분말은 48% 질산칼륨인 것으로 밝혀졌다. 폭발 잔사의 분석에는 1991년 6월경 주행 중인 택시의 조수석 밑에서 원인 미상의 폭발이 발생한 사건으로, 분석 결과 조수석 밑에서 채취한 시료에서 검출된 NO₃⁻의 함량은 섬유 2,500 ppm, 비닐판 9,500 ppm, 시트 930 ppm, NH₄⁺는 섬유 130 ppm, 비닐판 720 ppm, 시트 280 ppm이었다. 이와는 별도로 운전석 밑에서 채취한 대조시료에서는 NO₃⁻의 함량이 시트 및 섬유에서 25 ppm 이하, 비닐판 230 ppm이었고, NH₄⁺의 함량은 10 ppm 이하로서, 사용된 폭약은 질산암모늄

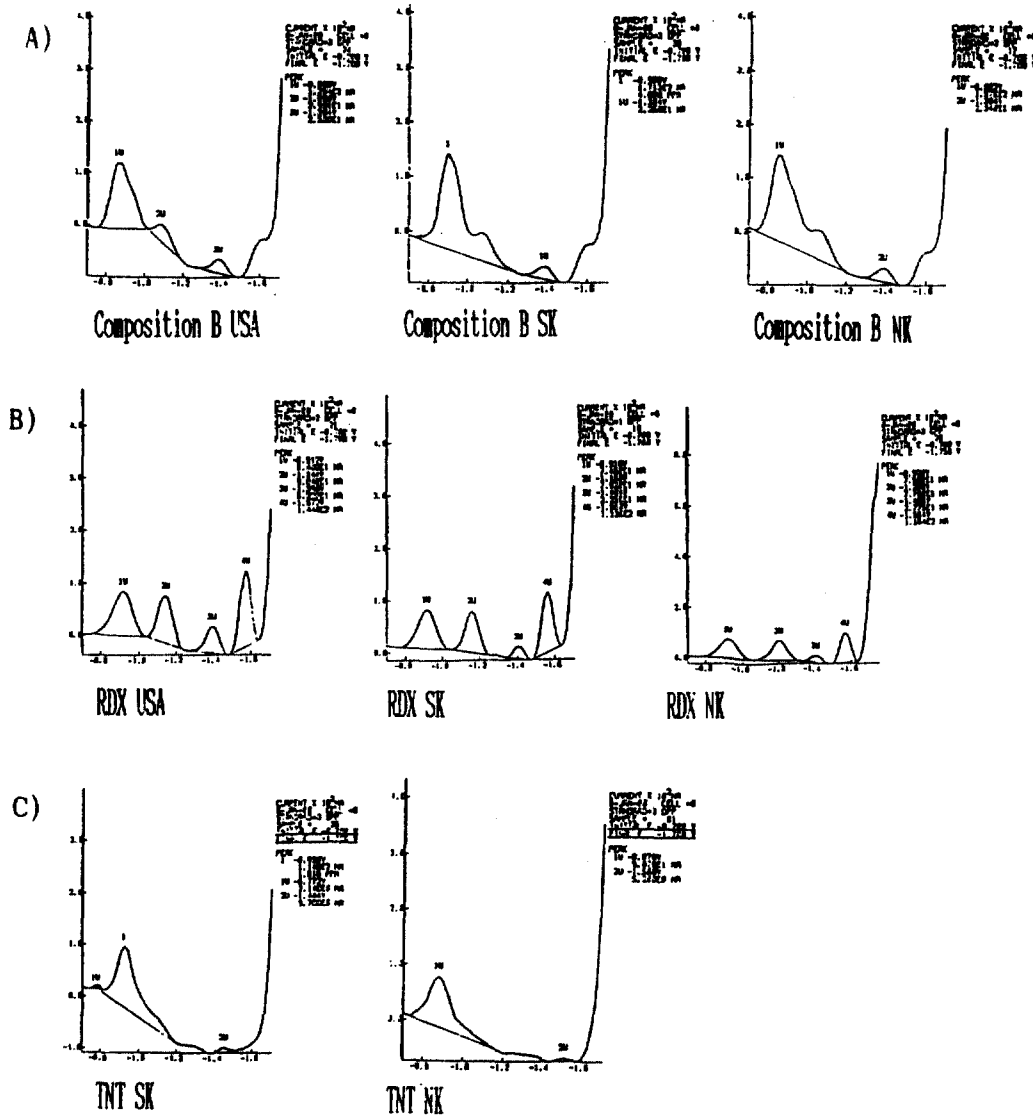


Fig. 9. Typical DP polarograms of commercial explosives. A. Composition B (4.00 ppm), B. RDX (8.89 ppm), C. TNT (1.82 ppm).

Table 10. Peak potential and peak current of commercial explosives

Samples	Peak potential (V)				Peak current (nA)			
	1st	2nd	3rd	4th	1st	2nd	3rd	4th
Comp. B (SK)	-0.900	-	-1.384	-	171.30	-	22.50	-
Comp. B (NK)	-0.852	-	-1.384	-	157.00	-	23.40	-
Comp. B (USA)	-0.860	-0.080	-1.384	-	125.40	29.91	25.30	-
RDX (SK)	-0.916	-1.160	-1.404	-1.560	74.50	79.20	23.60	113.60
RDX (NK)	-0.920	-1.200	-1.408	-1.564	75.60	77.60	27.80	116.40
RDX (USA)	-0.912	-1.144	-1.396	-1.572	84.00	90.40	52.20	144.00
TNT (SK)	-0.772	-0.929	-1.444	-	2.14	114.60	9.70	-
TNT (NK)	-	-0.876	-1.508	-	-	90.70	5.20	-

Table 11. Distribution of inorganic elements in commercial explosives

Samples	Elements					
	Si K α	Nb L α	Cl K α	Fe K α	Rb L α	Cu K α
Composition (SK)	+					
Composition (NK)	+					
Composition (USA)	+					
RDX (SK)	+	+			+	+
RDX (NK)	+	+	+	+		
RDX (USA)	+					
TNT (SK)	+					
TNT (NK)	+	+				

Table 12. The comparison of detection limit with HPLC, GC, CE and Polarography

(unit: ppm)

Compounds	Chromatography					CE (UV/Vis)	Polarography
	HPLC (UV/Vis)		GC (FID)				
	Reverse	Normal	FFAP	HP-17	HP-1		
RDX	0.20	ND	ND	8.00	5.00	0.80	2.20
DEP	0.40	0.30	-	-	-	1.50	-
DNB	0.20	0.60	-	-	-	0.80	0.17
DNN	0.60	0.30	-	-	-	-	0.001
3,4-DNT	0.20	0.50	1.00	2.00	1.00	0.50	0.01
2,4-DNT	0.18	0.15	1.00	2.00	1.00	0.40	0.01
2,6-DNT	0.20	0.20	1.00	2.00	1.00	1.00	-
TNB	0.08	0.15	-	-	-	-	0.001
Tetryl	0.25	ND	6.00	5.00	10.00	0.50	0.10
TNT	0.25	0.15	2.00	3.00	2.00	0.50	0.45
DPA	0.30	0.40	-	-	-	1.80	-
2-NDPA	0.35	0.15	-	-	-	1.00	-
DBP	0.80	0.50	-	-	-	3.00	-
Ng	ND	ND	ND	ND	ND	0.80	1.04
Nitromethane	ND	ND	-	-	-	-	0.001
Picric acid	-	-	-	-	-	0.50	-
PETN	ND	ND	ND	10.00	ND	-	0.01

인 것으로 확인되었다.

3.6. SEM-EDXA

SEM-EDXA에 의한 표면 형태나 무기 성분의 분석도 폭약류의 분석에서 중요하다. Commercial sample인 Composition B, RDX 및 TNT 등의 시료에 Au와 Pd의 합금을 200 Å의 두께로 증착하여 분석한 결과 Composition B는 시료 전체가 동일한 Si K α 선만 검출되어 구분이 불가능하나, TNT와 RDX는 검출되는 무기성분이 다르므로 구분이 가능하다. 이를 Table 11에 정리하였다.

SEM에 의한 표면 분석은 5,000배 확대사진에서

TNT의 경우 두 제품의 입자 크기에 차이가 있으며, RDX는 NK와 USA는 구분이 어려우나, SK는 구형구조가 발달해 있음을 볼 수 있고, composition B는 NK는 부정형이나 SK와 USA는 부분적으로 구형구조가 확인되므로 구분이 가능하다.

4. 결 론

폭약류 및 첨가제류에 대한 각 기기의 검출한계는, HPLC의 경우는 0.5 $\mu\text{g/ml}$ 내외였으며, CE는 1~4 $\mu\text{g/ml}$ 내외로서, RDX, Tet 및 TNT에 대해서는 GC에 비해 우수한 감도를 보였고, Polarography는

DNN, 3,4-DNT, TNB, nitromethane 등 일부 폭약류에 대해 1 µng/ml까지 검출이 가능하다. 또한 HPLC는 폭약류 및 첨가제류 11종, CE는 14종의 동시분석이 가능하나, Polarography는 potential의 차이가 작은 물질의 동시분석은 불가능하였다. 한편 폭약류의 제조국 판별은, Polarography 및 SEM-EDXA에 의한 성분 분석 및 SEM에 의한 표면 형태의 분석으로 일부 제품의 국적 구분이 가능하다.

이와 같이 폭약류의 분석은 기기마다 폭약 및 첨가제 성분에 대한 선택성 및 검출한계의 차이가 있으므로 분석기기의 선택이 중요하며, 단일 기기에 의한 분석 보다는 2가지 이상의 기기를 상호 보완하여 사용하므로서 보다 완벽한 결과를 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. C. M. Hoffman and E. B. Byall, *J. Forensic Sci.*, **19**, 54 (1974).
2. R. G. Parker, M. O. Stephenson, J. M. McOwen and J. A. Cherolis, *J. Forensic Sci.*, **20**, 133 (1975).
3. D. J. Glover and J. C. Hoffsommer, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, **10**, 302 (1973).
4. R. W. Dalton, J. A. Kohlbeck and W. T. Bolleter, *J. Chromatogr.*, **50**, 219 (1970).
5. E. Camera and D. Pravisan, *Anal. Chem.*, **36**, 2108 (1964).
6. M. L. Rowe, *Gas Chromatogr.*, **5**, 531 (1967).
7. J. M. Trowell, *Anal. Chem.*, **42**, 1440 (1967).
8. J. M. Trowell and M. C. Philpot, *Anal. Chem.*, **41**, 166 (1969).
9. B. J. Alley and H. W. H. Dykes, *J. Chromatogr.*, **71**, 23 (1972).
10. W. D. Washington and C. R. Midkiff Jr., *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **56**, 1239 (1973).
11. J. C. Hoffsommer and J. M. Rosen, "Ultramicro Analysis of Explosives in Sea Water", Report NOLTR 71-151, Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Ma., (1971).
12. J. C. Hoffsommer and J. M. Rosen, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, **10**, 78 (1973).
13. I. K. Kim, T. J. Kim, S. W. Park, S. W. Hong, etc., *Annual Report of N.I.S.S.*, **23**, 93-119 (1991)
14. S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, *Annual Report of N.I.S.S.*, **23**, 284-293 (1991)
15. 박성우, 김은호, 유재훈, 손성건, 진광호, *분석과학*, **5**, 2, (1992)
16. J. O. Doali and A. A. Juhasz, *Anal. Chem.*, **48**, 1859 (1976).
17. B. R. McCord and F. W. Whitehurst, *Journal of Forensic Science*, **37**(6), 1574-1584 (1992).
18. S. Oehrle and E. S. P. Bouvier, "Analysis of Nitroaromatic and Nitroamine Explosives in Water Using HPLC with Photodiode Array(PDA) Detection", Presented at HPLC '94, Minneapolis, MN. (1994).
19. M. P. Maskarinec, D. L. Manning, R. W. Harvey, W. H. Griest and B. A. Tomkins, *J. Chromatogr.*, **302** (1984).
20. A. S. Tompa, *Anal. Chem.*, **48**, 911 (1976).
21. V. D. Hogan and T. A. E. Richter, "A New Convenient Tool for Identifying Composite Explosives: Proton Magnetic Resonance fingerprinting", Technical Report No. 4790, Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (1975).
22. J. A. Michnowiez, Hewlett-Packard Application Note AN 176-8, Hewlett-Packard, Palo Alto, Calif., (1975).
23. G. C. Whitnack, *Anal. Chem.*, **47**, 618 (1975).
24. S. W. Park, J. P. Lee, S. W. Hong and Y. G. Yang, *Annual Report of N.I.S.S.*, **26**, 223-232 (1994).
25. S. W. Park, J. P. Lee and S. W. Hong, *Annual Report of N.I.S.S.*, **22**, 231-238 (1990).
26. J. B. F. Lloyd, *J. Chromatogr.*, **121** (1985).
27. D. H. Freeman, R. M. Angeles and I. C. Poinescu, *Journal of Chromatography*, **118**, 157 (1976).
28. M. P. Maskarinec, D. L. Manning, R. W. Harvey, W. H. Griest and B. A. Tomkins, *Journal of Chromatography*, **302**, 51 (1984).
29. "U.S. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste", Physical/Chemical Methods. SW-846, 3rd Ed. Update I (1992).