

近赤外光によるペットボトルに入った液体爆発物の検知

Detection of liquid explosives in bottles by NIR

糸崎秀夫, 山内佑二

大阪大学大学院 基礎工学研究科

Hideo ITOZAKI and Yuji YAMAUCHI

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

要旨: テロなどに用いられる可能性のあるペットボトルに入った手製液体爆発物について, その主な原料である過酸化水素水などを簡易に計測可能な技術, 装置が必要とされている. 本研究は, 近赤外 (NIR) 分光法により過酸化水素水の濃度を推定し, 液体爆発物の検知を可能とする技術の開発を目的とした. 従来, 過酸化水素は水と特性が似ているため, ペットボトルに入った飲料と過酸化水素水を区別して検知することが難しかった. しかし, NIR によりペットボトルの外から内容物の吸収スペクトルの測定が可能であることを確認し, 多変量解析により過酸化水素水の濃度推定が行えることを検証した. さらに, スペクトル解析手法を検討し, より実用性の高い濃度推定を可能とした.

Abstract: In a number of recent cases, terrorists have used or attempted to use liquid explosives. As these explosives and their raw materials are readily available and can easily be carried in water bottles, inspection has become increasingly important. In this paper we developed a method to non destructively detect liquids stored in water bottles. We chose hydrogen peroxide, a typical ingredient, as a test sample. Initially we faced difficulties detecting hydrogen peroxide in drink bottles, due to the similarities of its properties to those of water. However, by measuring the near infrared absorption spectrum, and using multivariate statistical analysis we were able to detect hydrogen peroxide and estimate its concentration. This technique can be applied to the inspection of bottles at airport security and so on.

Key Words: liquid explosive, PET bottle, near infrared, NIR, hydrogen peroxide, detection, terrorism, security, drink, inspection.

1. はじめに

2006 年ロンドンで手製液体爆発物による旅客機爆破テロ未遂事件が起こった¹⁾. これはペットボトルに爆発物原料の液体を入れて分割して機内に持ち込み, 使い捨てカメラのフラッシュで起爆するという計画であった. この事件を機に飲料水等の液体類の機内持ち込みが制限された. 手製液体爆発物には過酸化水素, アセトン为原料とする TATP, 過酸化水素, ヘキサミン为原料とする HMTD などの有機過酸化物爆弾がある¹⁾. これらの原料は安価で手軽に入手可能であるため脅威となっている. よって, 原料を航空機内などへ

持ち込ませないこと, つまりセキュリティチェックにおける過酸化水素の検知が必要とされている.

現在, 液体物検査技術としては, 電磁誘導型, 蒸気吸引型, X 線などがある¹⁾. 電磁誘導型は誘電率により安全な液体と危険な液体を識別するもので, すでに製品化されており空港などに設置されている. しかし, これは水とガソリンなどの可燃性物質は識別できるが, 水と過酸化水素水は誘電率が近いので識別できない. 蒸気吸引型は導電性ポリマーをベースとした増幅蛍光ポリマーで爆薬原料の液体を感知するもので, 完全密閉された容器には適用できない.

X線は物質の実効原子番号と質量密度により識別を行うが、類似物質が多く判定基準を決めるのが難しい。

そこで、我々は容器の外から過酸化水素を検知できる技術として赤外分光法に注目した。これまで、赤外分光法では水の吸収が強いために液体物の測定、分析ができないとされていた。また、比較的水の吸収が小さい近赤外線 (NIR) でもスペクトルが複雑で解析が難しいという問題があった。しかし、近年では多変量解析によりこれらの問題が解決され、成分定量が可能となった^{2,3)}。NIRは透過性に優れるため丸ごと、そのまま非破壊でいろいろな分析が可能となる。したがって、農業、食品、化学、医療、医薬など様々な分野で応用、研究がされている。特に青果物のような高水分サンプルの非破壊での精度測定に実用されている⁴⁾。よって、近赤外吸収スペクトルから多変量解析により過酸化水素濃度を測定できれば成分濃度による過酸化水素の検知が可能になる。

その他の分光法としてラマン分光法があるが、外乱光や物質の蛍光の影響などの問題によりボトルそのままの測定は難しかった。

ここでは、近赤外吸収による液体爆発物検知技術の開発を目的とし、ペットボトル中過酸化水素濃度の推定を行った。さらに、検査装置としての実用性を上げるため、様々な要因によるスペクトル変動因子を調査し、多変量解析手法を検討した。

2. 実験

2.1 近赤外分光法^{2,3)}

近赤外線は800 nm ~ 2500 nmの波長をもつ光である。物質に光が照射されると、その物質を構成する分子により特定波長の光が吸収される。近赤外吸収は主に、中赤外領域での基準音の倍音や結合音による吸収があらわれる。また、NIR領域では水素を多く含む官能基 (O-H, C-H, N-H) に帰属するバンドに吸収が見られる。

ここでは、NIR領域の中でも一部可視光を含む短波長側の Short wavelength-NIR (600 nm ~ 1100nm) と呼ばれる波長帯を用いた。この波長帯は、特に水の吸収が小さく、光が透過しやすい特徴がある。よって、比較的大量のサンプルの測定が可能になる。ただし、吸収が微弱であることから、測定には高い S/N をもつ高精度の分光光度計を必要とする。

2.2 多変量解析^{2,3,5,6)}

光の吸収度合い (吸光度) は吸収物質の濃度と光の透過距離に比例し (Beer-Lambert 則)、光の吸収される波長は吸収物質に特有なものとなる。よって、特定波長における吸光度と濃度との関係を求めることにより吸光度スペクトルから測定対象物の定量定性分析が行える。

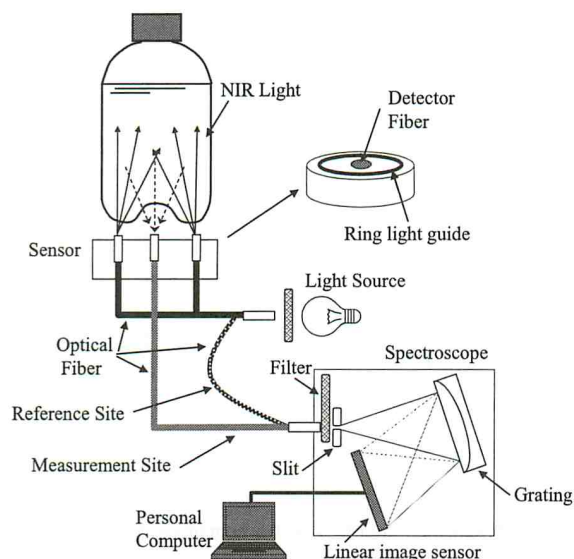


Fig. 1 Schematic diagram of bottle inspection

NIR スペクトルはバンド強度が弱く、多数の倍音や結合音が重なり合って存在するため情報量は豊かであるが必要な情報を得ることが難しい。しかし、多変量解析法 (重回帰分析、PLS 回帰分析など) によりデータを分析、処理することで情報をうまく引き出すことができるようになる。

ここでは、重回帰分析と PLS 回帰分析を用いて検量線 (濃度推定式) を作成し、スペクトルの前処理として 2 次微分処理を行った。これにより重なり合った吸収バンドの分離、バックグラウンド効果の除去などが期待できる。

2.3 装置

Fig. 1 に装置の概要を示す。装置は実用化をふまえて現場で使える、計測時間が短い、安価である、高精度であるということを目指した。

センサ部は、同心円上に配置したリングライトガイドと中心部の受光用ファイバから構成される。市販の飲料水などの多くはボトルの側面部分がラベルで覆われている。よって、光源と受光部との配置が問題となる。ここでは、ボトルの底部から光を照射し、底部で受光する方式をとった。これにより様々な大きさ、形状のボトルに対応できるようになる。リングライトから照射した光は、サンプル内部を反射透過した後、受光用ファイバを介して分光器に導入される。

分光器は、リニアイメージセンサとフラットフィールドタイプ凹面回折格子から構成される。リニアイメージセンサは 500 nm ~ 1010 nm の間の 256 波長を同時に測定できる。

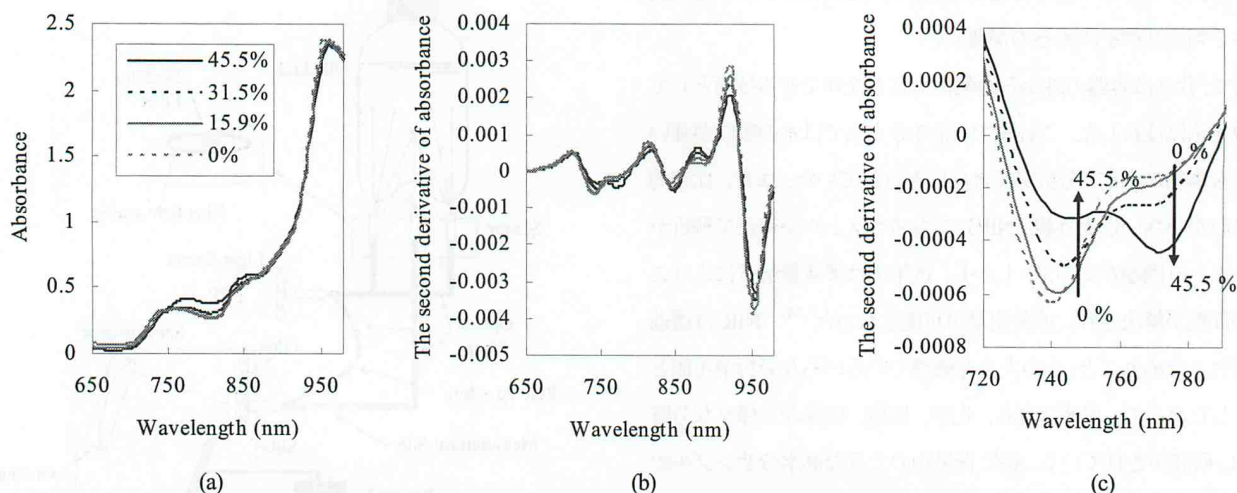


Fig. 2 NIR spectra of four PET bottles containing 400 ml of hydrogen peroxide solution with different concentration (0 %, 15.9 %, 31.5 %, 45.5 %) : (a) absorbance spectra, (b) The second derivative of absorbance spectra and (c) close-up of (b) 720 nm – 790 nm.

2.4 実験内容

液体爆発物の主原料である過酸化水素の濃度を 0 %, 15.9 %, 31.5 %, 45.5 % と変えて過酸化水素水 400 ml の NIR スペクトルを測定した。さらに、これらの NIR スペクトルに重回帰分析を用いて検量線を作成し、濃度推定が可能であることを検証した。

NIR スペクトルは様々な要因で変化する。ここでは、スペクトル変動が大きくあらわれる総量とペットボトル容器の違いの 2 つの因子に絞った。総量 100 ml ~ 500 ml で濃度 0 % ~ 45.5 % で任意に変化させ、容器は形状の異なる 2 種類のペットボトルを用いて計 167 サンプルの PET ボトル中過酸化水素水の NIR スペクトルの測定を行った。そして、これらの因子を検量線作成用サンプルに組み込むことで検量線を作成し、濃度推定を行った。検量線は重回帰分析と PLS 回帰分析により作成し、結果を予測の標準誤差 (SEP) により比較し、検討した。

3. 結果・考察

3.1 ペットボトル中過酸化水素水の NIR スペクトル

濃度を 0 %, 15.9 %, 31.5 %, 45.5 % と変えた過酸化水素水の総量を 400 ml に統一し、ペットボトルに入れて NIR スペクトルを測定した。Fig. 2 に (a) 吸光度スペクトル、(b) 吸光度 2 次微分スペクトル、(c) 吸光度 2 次微分スペクトルの 720 nm ~ 790 nm を拡大したものを示す。2 次微分スペクトルにおける下向きのピークは、もとのスペクトルの上向きのピークに対応する。吸光度スペクトルではひとつの大きな吸収バンドは見られたが、全体的にブロードに

なっており、過酸化水素濃度に対応したスペクトル変化を見ることは難しかった。2 次微分処理をすることにより 740 nm, 775 nm, 850 nm, 950 nm 付近に吸収バンドを確認することができ、それぞれのバンドで過酸化水素濃度に応じたスペクトル変化を見ることができた。775 nm, 850 nm 付近のバンド強度は過酸化水素濃度に応じて大きくなっている。よって、これは過酸化水素の吸収によるバンドと考えられる。740 nm, 950 nm 付近のバンド強度は過酸化水素濃度に応じて小さくなっている。よって、これは水の吸収によるバンドと考えられる。また、1 回の計測時間は数秒程度であった。

Fig. 3 は Fig. 2 の 2 次微分スペクトルを用いて重回帰分析により検量線を作成したものである。選択波長は 748 nm, 850 nm, 958 nm とした。決定係数 $R^2 = 0.99$ となっており精度よく濃度推定が可能であることがわかった。

以上より、提案した装置はペットボトル中過酸化水素水の濃度推定に対して十分な性能であるといえる。

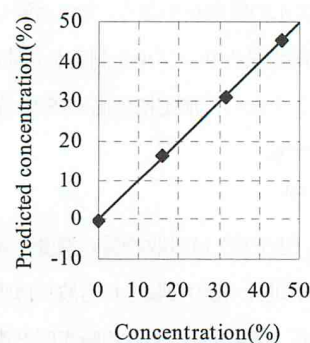


Fig. 3 Calibration curve of concentration of 400ml hydrogen peroxide solution using MLR.

3.2 過酸化水素水の濃度推定

過酸化水素水を総量 100 ml, 200 ml, 300 ml, 400 ml, 500 ml にしたものを濃度 0 % ~ 45.5 % で変化させ、容器は形状の異なる 2 種類のペットボトルを用いた。これらのペットボトルは容量が同じであるが、NIR スペクトルの違いが大きかった。各 2 回以上の測定を実施し、計 167 のデータを得た。

総量、容器の濃度以外の因子の影響により変動したスペクトルに対しては、それらの因子を検量線作成用データに組み込むことで対応した。検量線作成用データはできるだけ少ないデータで十分な推定が行えるように 53 データを選定した。

Fig. 4 に重回帰分析, Fig. 5 に PLS 回帰分析での濃度推定結果を示す。計 167 のデータのうち 53 のデータを用いて検量線を作成し、それを 167 すべてのデータへ適用し、それを濃度推定結果とした。重回帰モデルの波長選択は 748 nm, 850 nm, 958 nm では $R^2 = 0.78$ と小さくなったため、728 nm, 772 nm, 852 nm, 880 nm,

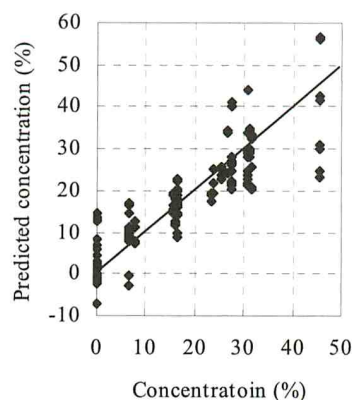


Fig. 4 Predicted concentration of test samples which were not included in the calibration model. (MLR, SEP = 5.7 %)

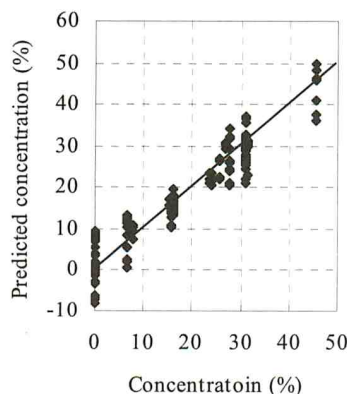


Fig. 5 Predicted concentration of test samples which were not included in the calibration model. (PLSR, SEP = 3.8 %)

928 nm と新しく選び直し、 $R^2 = 0.90$ とした。SEP = 5.7 % となった。PLS 回帰モデル (ファクター: 6, 波長範囲: 650 nm ~ 980 nm) では SEP = 3.8 % となり、総量やペットボトル形状によって変動したスペクトルでも、十分な精度で濃度推定を行うことができた。PLS 回帰分析のほうが重回帰分析よりも SEP が小さく、スペクトル変動に強い、実用的な検量線が作成できることがわかった。

4. まとめ

近年、民間社会でのテロ行為で最も脅威となっている手製液体爆発物の主原料である過酸化水素について、ペットボトルなどに入った過酸化水素水をそのままの状態で検知する技術として、近赤外分光法の適用を検討した。

NIR による過酸化水素検知技術は計測時間が短く、簡易に測定が可能であり、NIR スペクトルを 2 次微分処理することで過酸化水素濃度に対応したスペクトル変化を確認することができた。また、ペットボトルに入った過酸化水素水でも精度よく濃度推定が行えることがわかった。

ペットボトル形状や総液量といった濃度以外の因子の影響で変動したスペクトルに対し、それらの因子を検量線作成用サンプルに組み込んで検量線を作成することで濃度推定が行えることがわかった。また、重回帰分析に比べ、PLS 回帰分析ではこういったスペクトル変動に強い検量線を作成できた。

検知装置としての実用化のためには容器の材料、形状、また、過酸化水素以外の液体危険物などさまざまな測定対象物に対応しなければならない。さらに、外乱光、温度といった環境による影響も考える必要がある。しかし、近赤外分光法による検知技術は検量線を測定対象物に応じて作成するなどの汎用性が高く、さらにスペクトル解析手法や測定系の検討により、ボトル検査装置が実用化すれば、テロからの脅威の回避と、航空機へのペットボトル持込禁止処置の解除などへ貢献できると期待している。

5. 謝辞

本研究は文部科学省の平成 20 年度「安全・安心科学技術プロジェクト」の課題として実施したものである。

参考文献

- 1) Hiltmar Schubert and Andrey Kuznetsov 編 : Detection of Liquid Explosives and Flammable Agents in Connection with Terrorism, Springer (2007).
- 2) H. W. Siesler, Y. Ozaki *et al.* : Near-Infrared Spectroscopy,

WILEY-VCH (2002).

- 3) 尾崎幸弘, 河田聡: 近赤外分光法 (学会出版センター, 1996).
- 4) 森本進: 携帯型近赤外装置フルーツセクターK-BA100 の開発 (第 19 回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 2003)p31-39.
- 5) 長谷川健: スペクトル定量分析 (講談社, 2005).
- 6) 尾崎幸弘, 宇田明史, 赤井俊雄: 化学者のための多変量解析-ケモメトリックス入門- (講談社, 2002).

(論文受付 2009 年 6 月 13 日, 論文受理 2009 年 7 月 2 日)

■著者紹介■

氏名 糸崎 秀夫

所属 大阪大学大学院 基礎工学研究科

(〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

1974 年, 大阪大学大学院工学研究科博士課程前期修了. 1976 年, 住友電気工業入社. 1982 年, Northwestern University PhD 取得. 2001 年, 物質・材料研究機構 超伝導材料研究センター ディレクター. 2004 年, 大阪大学大学院基礎工学研究科教授, 現在に至る.

所属学会: IEEE, SPIE, 日本物理学会, 応用物理学会, 日本応用磁気学会, 低温工学会

E-mail: itozaki@ee.es.osaka-u.ac.jp



氏名 山内 佑二

所属 大阪大学大学院 基礎工学研究科

(〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3)

2008 年, 大阪大学基礎工学部電子物理科学科卒業. 2009 年, 大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程入学, 現在に至る.

E-mail: yamauchi@sup.ee.es.osaka-u.ac.jp

