

**PÓLVORAS DE BASE NITROCELULÓSICA Y EXPLOSIVOS.
ANÁLISIS CUALITATIVO DE SUS COMPONENTES
POR CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (C.C.F.)**

N M
P-2392 EMAG (1.ª R)

1 OBJETO

Describir el material, reactivos y método operativo necesarios para la aplicación de la técnica de cromatografía de capa fina (C.C.F.) a las pólvoras y explosivos. Esta técnica está fundada en la diferente capacidad de ser absorbidos los ingredientes de una mezcla cuando se les pone en contacto con una sustancia absorbente y porosa, y en el coeficiente de reparto de las sustancias en cada disolvente.

2 CAMPO DE APLICACIÓN

Esta Norma se aplicará al análisis cualitativo de los componentes orgánicos de las pólvoras de base nitrocelulosa y explosivos, con las siguientes exclusiones: alcanfor, nitrocelulosa, nitroguanidina, vaselina y ceras.

3 DEFINICIONES

3.1 Adsorbente.— Sustancia que posee la capacidad de retener a otras sustancias en su superficie,

3.2 Adsorción.— Retención de una sustancia en disolución por la superficie de un sólido

3.3 Capa fina.— Fase estacionaria constituida por un material finamente pulverizado, distribuido de manera uniforme sobre un soporte adecuado, y de espesor comprendido entre 0,1 y 0,5 mm.

3.4 Cromatografía.— Método físico-químico empleado para separar y caracterizar mezclas de sustancias, en el que los componentes se distribuyen entre dos fases, una estacionaria y otra móvil, que se infiltra a través de aquella.

3.5 Cromatografía de capa fina.— Separación cromatográfica que se lleva a cabo sobre una delgada capa de adsorbente finamente pulverizado (espesor de la capa: de 0,1 a 0,5 mm; diámetro de las partículas, 50 µm).

3.6 Cromatograma.— Resultado visualizable del proceso cromatográfico.

3.7 Cromatoplaça.— Soporte mecánico sobre el que se va a realizar el proceso cromatográfico; es plano, de vidrio, aluminio o plástico, recubierto en una de sus caras por una fina capa uniforme de adsorbente.

3.8 Fase estacionaria.— Capa de material poroso, con gran actividad capilar, a través de la cual se desplaza la fase móvil con la que interacciona.

3.9 Fase móvil.— Medio fluido, constituido por uno o varios componentes, que se desplaza sobre la fase estacionaria, con la cual interacciona, y que actúa como disolvente y medio de transporte.

3.10 Frente.— Línea de avance de la fase móvil, visible durante el desarrollo cromatográfico; límite entre la parte seca y la parte mojada del cromatograma.

3.11 Eluyente.— Fase fluida constituida por uno o varios componentes, que forma la base de la fase móvil, empleada para la migración de la muestra.

3.12 Placas preparadas.— Cromatoplaças, disponibles en el mercado, sobre las que ya está extendido el adsorbente.

3.13 Reactivo revelador.— Sustancia que, pulverizada sobre la cromatoplaça, una vez finalizado el desarrollo cromatográfico, produce la visualización de las sustancias mediante reacciones coloreadas.

(Continua)

3.14 Valor de R_f .— Relación entre la distancia recorrida, desde el origen, por una determinada sustancia y la recorrida por la fase móvil.

$$R_f = \frac{\text{Distancia del centro de la mancha al origen}}{\text{Distancia del frente al origen}}$$

Los valores de R_f no son aditivos.

4 ENSAYO

4.1 Materiales y aparatos:

- Placas preparadas de 20 x 20 cm.
- Tubos de ensayo provistos de tapón de corcho, nuevos.
- Micropipetas de 10 μ l (graduadas en estas unidades).
- Punzón de vidrio.
- Desecador (de gel de sílice).
- Cámara de vidrio neutro, provista de tapa.
- Pulverizadores inatacables por los reactivos reveladores.
- Vitrina con extractor.
- Lámpara de luz ultravioleta (U.V.).
- Guía o plantilla de grabar.
- Estufa de secado.

4.1.1 Placas preparadas.— Se recomienda el uso de placas preparadas comerciales de "Silicagel G tipo 60", con indicador de fluorescencia UV, F_{254} , con el fin de evitar los problemas inherentes a una preparación personal. Estas placas se conservarán en desecador hasta su utilización.

4.1.2 Cámara de vidrio neutro.— La cámara cromatográfica está constituida por una cubeta estrecha, de cristal transparente, de fondo plano y que puede ser tapada hermeticamente. La cámara debe poder acomodar placas de 20 x 20 cm.

4.1.3 Guía o plantilla de grabar.— Tabla de plástico transparente, que colocada a modo de puente sobre la cromatoplaque, facilita el grabado de los puntos de origen para aplicación de las muestras; permite determinar con exactitud la posición para el trazado de la línea de máxima migración de la fase móvil, y una vez finalizado el desarrollo del cromatograma se emplea para la determinación del R_f .

4.2 Reactivos.— Los reactivos eluyentes y reactivos reveladores serán de pureza para análisis. En el caso de tratarse de eluyentes, estos no deberán haber sido empleados anteriormente en otras pruebas.

4.2.1 Disolventes:

- Acetona

4.2.2 Eluyentes:

- Tolueno.
- Acetato de etilo/éter de petróleo (1:3).
- Tolueno/metanol/ácido acético/acetona (90:16:8:1).

4.2.3 Reveladores:

- *Sulfato* de Cerio: Un gramo disuelto en 15 ml de agua destilada. Añadir 85 ml de ácido sulfúrico ($d = 1,84$), enfriando.
- *Reactivo* de Muraour: Cinco gramos de dicromato de potasio disuelto en 100 ml de ácido acético glacial y 150 ml de ácido sulfúrico ($d = 1,84$), diluido en agua en la proporción 1:2.
- *1,3-bencenodiol*; (Resorcina): Solución al 10 por 100 en ácido sulfúrico ($d = 1,84$).
- Clorhidrato de Hidroxilamina: Solución al 5 por 100 en una solución de hidróxido de potasio al 10 por 100 en agua destilada.
- Cloruro de hierro (III): Solución al 2 por 100 en una solución clorhídrica 2N.

(Continúa)

- *Sulfato de hierro (II) y amonio*: En solución acuosa al 5 por 100.
- *Fuchina*: En solución acuosa al 0,005 por 100.
- *Tiocianato de sodio (Sulfocianuro sódico)*: En solución acuosa al 0,1 por 100.
- *Hexacianoferrato (II) de potasio trihidratado (Ferrocianuro potásico)*: En solución acuosa al 5 por 100.
- *Difenilamina*: Solución alcohólica al 15 por 100.

4.3 Toma de muestra.— Se utilizan 0,5 g de muestra, disueltos en 10 ml de acetona. De esta solución se toman 5 µl para cada una de las aplicaciones.

4.4 Método de ensayo.— La cromatografía en capa fina es un procedimiento fisicoquímico de separación. La capa sobre la cual se lleva a cabo la separación (fase estacionaria) está constituida por una delgada capa de material finamente pulverizado.

La mezcla a separar se deposita sobre la capa fina en forma de un pequeño círculo (origen). La cromatoplaqueta, así preparada, se introduce en una cámara cerrada que contiene un medio líquido adecuado (fase móvil) en su fondo. El disolvente fluye por capilaridad y arrastra las diversas sustancias con diferente velocidad (desarrollo).

Acabado el desarrollo, los compuestos que dan señales incoloras se transforman en manchas visibles mediante el proceso de revelado.

4.5 Procedimiento operatorio

4.5.1 Preparación de los tubos de ensayo.— Se lavan los tubos de ensayo, antes de su empleo, con un detergente energético, acompañado de un fuerte frotamiento. A continuación, y después de un enjuagado con abundante agua corriente, se aclaran con agua destilada o desmineralizada, terminando con un ligero enjuague con alcohol de 96°. Una vez limpios, se introducen en estufa a 100 °C, donde permanecerán hasta su perfecto secado.

Antes de su empleo inmediato, se someten a un ligero enjuague con el disolvente empleado para disolver la muestra.

4.5.2 Preparación de la cámara cromatográfica de elución.— Para la limpieza de la cámara se seguirá un procedimiento semejante al descrito para los tubos (véase apartado 4.5.1).

Puesto que una misma cámara puede utilizarse para distintos eluyentes, antes de verter uno nuevo o de distinta naturaleza, el operador deberá cerciorarse de que no quedan indicios del anterior, así como de que no existe humedad alguna que proceda de los lavados previos.

El eluyente o medio de desarrollo se coloca en el fondo de la cámara, de tal manera que constituya una capa de líquido de unos 10 mm de espesor, que será la profundidad necesaria para la inmersión de la cromatoplaqueta en el medio de desarrollo. Los eluyentes se cambiarán todos los días.

4.5.3 Preparación de la cromatoplaqueta (origen o punto de partida).— A una distancia de 2 cm del borde inferior de la cromatoplaqueta se marcarán, con un punzón de vidrio, tantos puntos (origen) como muestras se quieran analizar. La separación mínima entre puntos, señalados en el párrafo anterior, serán de 2 cm, debiendo quedar asimismo 2 cm, como mínimo, entre la última marca y el borde lateral. Estos puntos deberán marcarse de forma tal que no se deteriore la superficie del lecho de la fase estacionaria. A diez o quince centímetros, según los casos, de los puntos antes mencionados, y paralelamente a los mismos, se trazará una línea, que servirá para controlar la máxima migración de la fase móvil cuando se proceda a realizar el ensayo cromatográfico.

4.5.4 Muestras problema

4.5.4.1 Preparación

4.5.4.1.1 Pólvoras.— Las muestras de pólvoras a analizar se pueden presentar en forma de laminillas o en cualquier otra forma de grano. Cuando la longitud máxima del mismo sea del orden de 2 mm, se tratarán para su extracción tal como se presentan. Cuando, por el contrario, sea superior, se someterán a una molienda para lograr una dimensión igual o inferior a la antes señalada. Como disolvente y tamaño de muestra se emplearán los señalados en los apartados 4.2.1 y 4.3.

El tiempo que una pólvora ha de permanecer en digestión con el disolvente no será inferior a veinticuatro horas. Las muestras, una vez tratadas, se conservarán y utilizarán durante un período no mayor de treinta días.

4.5.4.1.2 Explosivos.— Los explosivos, para su ensayo por cromatografía de capa fina, no tienen que estar necesariamente pulverizados previamente; bastará con que tengan el tamaño de grano adecuado para poder introducirlos en un tubo de ensayo.

Como disolvente y tamaño de muestra, véase lo señalado en los apartados 4.2.1 y 4.3.

(Continua)

4.5.4.2 Colocación de las muestras problema en la cromatoplaca.— Se tomarán 5 µl de la muestra problema y se depositaran en cualquiera de los puntos marcados en la cromatoplaca, como se dijo en 4.5.3.

Esta operación se repetira tantas veces como se desee mientras lo permita la placa, teniendo la precaución de reservar algunos puntos para las muestras testigo.

4.5.5 Muestras testigo

4.5.5.1. Preparación.— Con uno de los disolventes señalados en 4.2.1, se preparan muestras testigo de cada una de las sustancias puras que se sospecha componen la muestra problema, y que sirvan de control a la hora de identificar los componentes de dicha muestra.

Las muestras testigo preparadas contendran 4 mg, aproximadamente, de la sustancia pura en cuestión en 10 ml de disolvente.

4.5.5.2 Colocación de la muestra testigo.— Se toman 5 µl de la misma y se depositan sobre la cromatoplaca, en alguno de los puntos señalados en 4.5.3 y distintos de los utilizados para la colocacion de la muestra problema.

4.5.6 Introducción de la cromatoplaca en la camara cromatográfica.— Una vez colocada la muestra en la cromatoplaca, se precede a abrir ligeramente la tapa de la cámara cromatografica, se deposita vertical y suavemente la cromatoplaca, debiendo quedar las muestras en la parte inferior de la camara, y se cierra inmediatamente. Se cuidará que el nivel de eluyente quede por debajo de la línea de aplicacion de las muestras, aproximadamente 1 cm.

4.5.7 Desarrollo.— El desarrollo se verifica dejando que el líquido se desplace, por capilaridad, a traves de la capa, hasta una distancia de 100 ó 150 mm desde el origen.

El desarrollo se da por terminado una vez que el frente alcance la linea horizontal de maxima migración marcada en la cromatoplaca, y que es paralela a la de aplicacion de las muestras.

Todo el proceso se efectúa a temperatura ambiente.

4.5.8 Revelado del cromatograma.— Terminado el desarrollo cromatografico, se precede al revelado del cromatograma para la visualización de las sustancias, pulverizandolo uniformemente en toda su superficie con un reactivo adecuado y desde una distancia de 40-50 cm aproximadamente. Esta operación se debe realizar en una vitrina con muy buena aireacion. En ciertos casos (nitroglicerina, nitroglicol, ftalatos), despues del revelado se precisa el concurso de la luz ultravioleta para preceder al reconocimiento de las manchas. En los casos expuestos se señalara en los resultados la longitud de onda de la luz ultravioleta utilizada.

5 ANÁLISIS DE PÓLVORAS

Las tablas que se exponen a continuacion seiialan el sistema cromatografico de determinación de los compuestos organicos aptos para poder ser determinados por cromatografia de capa fina. Entre ellos se seiialan:

5.1 Estabilizantes depdlvoras y sus derivados nitrados.

5.2 Plastificantes depdlvoras

5.3 Modificadores de velocidad de combustion depdlvoras

5.4 Explosivos integrantes de la composicdn de pólvoras.

NOTA 1: La altura de elución utilizada en las tablas que se exponen a continuación será de 100 mm, a excepción de los constituyentes comprendidos en el apartado 5.3, cuya altura de elución empleada en este caso sera de 150 mm.

NOTA 2: Las composiciones de los reveladores que se citan en adelante, son las seiialadas en el apartado 4.2.3.

5.1 Estabilizantes de polvoras y sus derivados nitrados

5.1.1 Estabilizantes y sus derivados nitrados de las polvoras de simple base y simple base con dinitrotolueno

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración
Difenilamina (DFA)	Tolueno	Sulfato de Cerio	0,70	Azul
2-Nitro-DFA			0,65	Rojo-violeta
N-Nitroso-4-Nitro-DFA			0,48	Azul-violeta
N-Nitroso-DFA			0,47	Azul
2,4-Dinitro-DFA			0,42	Amarillo-ocre
4-Nitro-DFA			0,31	Azul-violeta
2, 2'-4-Tnnitro-DFA			0,29	Amarillo
2, 4, 4'-Trinitro-DFA			0,23	Amarillo
4,4'-Dinitro-DFA			0,09	Gris-amarillo
Centralita			0,02	Rojo

(Continúa)

OBSERVACIONES: Si la pólvora contuviese uretanos, se utilizará como revelador el reactivo de Muraour; en caso contrario, pueden quedar enmascarados los derivados nitrados comprendidos entre 4,4'-dinitro-DFA y el 2,2',4-trinitro-DFA, ambos inclusive. Caso de emplear el reactivo de Muraour, la pulverización ha de ser lo más ligera posible, con objeto de no enmascarar los componentes que presentan coloración amarilla

5.1.2 Estabilizantes y sus derivados nitrados de las pólvoras de doble y triple base

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración	Observaciones
N-Nitroso- N-Etilanilina	Acetato de etilo/éter de petróleo	Sulfato de Cerio	0,64	Amarillo	
Centralita I	"	"	0,35	Rojo	
N-Nitroso-4-Nitro-N-etilanilina	"	"	0,25	Marrón-violeta	
Centralita II	"	"	0,18	Rojo	
4-Nitro-N-etil anilina	"	"	0,12	Amarillo	
4-Nitro-Centralita I	"	"	0,11	Rojo	
2,-4-Dinitro-Centralita I	"	"	0,08	Amarillo	
4,4'-Dinitro-Centralita I	"	"	0,03	Gris-violeta	
Difeniluretano	"	"	0,10	Rojo	La coloración desaparece instantáneamente.
Etilfeniluretano	"	"	0,07	Azul	La coloración desaparece instantáneamente.
Metilfeniluretano	"	"	0,04	Rojo	La coloración desaparece instantáneamente.

Otra forma de reconocer los uretanos consiste en revelar la placa con mezcla sulfonítrica en agua en la proporción 1:1:1. A continuación, se calienta la cromatoplaça a 110 °C, en estufa, durante treinta minutos. Después se deja enfriar y se pulveriza con solución alcohólica de difenilamina, obteniéndose las siguientes coloraciones:

Sustancia	R _f (aprox.)	Coloración
Difeniluretano	0,10	Amarillo
Etilfeniluretano	0,07	Rojizo
Metilfeniluretano	0,04	Verdoso

5.2 Plastificantes

5.2.1 Ftalatos

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración	U.V. 365 nm
Ftalato de dioctilo	Tolueno	Resorcina	0,7	Amarillo-verdoso	Verde
Ftalato de dibutilo	"	"	0,5	Amarillo-verdoso	Verde
Ftalato de dietilo	"	"	0,4	Amarillo-verdoso	Verde
Ftalato de dimetilo	"	"	0,2	Amarillo-verdoso	Verde

OBSERVACIONES: La migración de los ftalatos produce arrastre, por lo que sus manchas no son circulares, sino alargadas, observándose una mayor concentración en la parte superior, lugar que se toma como referencia para la medida del R_f.

5.2.2 Triacetina

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración
Triacetina	Tolueno	Clorhidrato de hidroxilamina y Cloruro de hierro (III)	0,2	Ocre oscuro

OBSERVACIONES: Para el revelado se usa, en primer lugar, clorhidrato de hidroxilamina. Se deja secar esta pulverización y se revela de nuevo, a continuación, con cloruro de hierro (III). Las manchas producidas por la triacetina suelen ser más o menos alargadas, dependiendo de su concentración.

(Continúa)

53 Sales **organometálicas, modificadoras** de la velocidad de **combustión**

Sustancia	Disolvente muestra	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración
2-Etilhexoato de plomo	Diclorometano	Tolueno/metanol/ Ac. acético/Acetonilacetona (90:16:8:1)	Tiocianato de sodio y Fuchsina	0,65	Amarillo-rosáceo
Estearato de plomo	Ac. acético 96 %		Fuchsina	0,70	Rojo
Salicilato de plomo			Sulfato de hierro (II) y amonio	0,57	Violeta
Resorcilato de plomo			Sulfato de hierro (II) y amonio	0,36	Violeta
Salicilato monobásico de cobre			Sulfato de hierro (II) y amonio	0,57	Violeta
Resorcilato de cobre			Sulfato de hierro (II) y amonio	0,26	Violeta
Cation Pb			Tiocianato de sodio	(*)	Rojo-violeta
Cation Cu	Ferrocianuro potásico	(*)	Violeta		

OBSERVACIONES:

- a) En el caso de **determinación** de sales **organo-metálicas**, la línea de **máximo** recomdo del frente de eluyente se situara a 15 cm de los puntos de **aplicación** de las muestras.
- b) En el caso del **revelado del 2-etilhexoato** de plomo, se pulveriza, en primer lugar, el tiocianato de sodio; a continuación se **somete** la placa a **vapores amoniacaes durante** quince minutos y se pulveriza con fuchsina Debe **cuidarse** que en la cubeta, que en este caso contiene solución amoniacal 15 N, la cromatoplaqa no entre en **contacto** con la **solución amoniacal**.
- c) Puesto que los resorcilatos de plomo y **cobre**, así como los salicilatos, **tienen** la misma coloración y R_f, para **distinguirlos** sera **preciso realizar** un cromatograma para **identificar** la parte anionica y otro para la parte cationica.

54 **Explosivos** integrantes de la **composición** de **pólvoras**

54.1 **Determinación** de componentes de base de **carácter** explosivo no **nitrocelulósico**

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración con luz U.V. 365 nm
Nitroglicerina	Tolueno	Difenilamina	0,43	Verde oliva
Nitroglicol			0,37	Verde oliva
2, 4-Dinitrotolueno			0,40	Amarillo
2, 6-Dinitrotolueno			0,38	Amarillo

OBSERVACIONES:

- a) La N-nitroso-DFA puede aparecer con coloración **azul** verdosa, que puede **confundirse** con la nitroglicerina. Para obviar este problema, en polvoras que contengan N-nitroso-DFA se **utilizará** como revelador una solución acética al 1 por 100 de **α-nafilamina** y ácido sulfanílico; en este caso no aparece la N-nitroso-DFA y sí la nitroglicerina. con un color amarillo verdoso sucio.
- b) La 2-nitro-DFA puede interferir en la **determinación** de los dinitrotoluenos. Para las **pólvoras** que contengan aquel compuesto, se utilizara como revelador una solución **alcohólica** de hidroxido de sodio al 5 por 100, con lo que el 2,4-dinitrotolueno **toma** coloración rojiza, y el 2,6-dinitrotolueno, coloración amarilla oscura.

6 **ANÁLISIS** DE EXPLOSIVOS ROMPEDORES

Sustancia	Eluyente	Revelador	R _f (aprox.)	Coloración	U.V. 365 nm
Trilita	Tolueno	Difenilamina	0,66	Anaranjado-ocre	Anaranjado-ocre
Pentrita			0,58		Gris-verdoso
Tehaleno			0,40	Amarillo-pardo	Amarillo-pardo
Tetralita			0,35		Pardo-rojido
Hexogeno			0,07	Gris-azulado	Gris-azulado
Octógeno			0,05		Gris-azulado
Ac. Pítrico			—	Amarillo	Amarillo

OBSERVACIONES: Puesto que el tetraleno es una **mezcla** de distintos derivados nitrados del naftaleno, no se produce una **única** mancha, sino varias, siendo la de mayor R_f la correspondiente al tetranitronaftaleno. El ácido picrico no tiene **reacción** de coloración con la difenilamina, **pero** su propio color amarillo lo identifica **plena-**mente, ya que, **además**, no tiene **migración** apreciable, utilizando tolueno como eluyente.

(Continúa)

7 DESIGNACIÓN DEL MATERIAL

Pólvoras de base nitrocelulosica y explosivos. Análisis cualitativo de sus componentes por cromatografía de capa fina (C.C.F.). NM-P-2392 EMAG (1.ª R).

8 OFICINA ENCARGADA DE LA ELABORACIÓN DE LA PRESENTE NORMA

La número 15 del Servicio de Normalización del Ejército.