

**PÓLVORAS Y EXPLOSIVOS. MÉTODO GENERAL DE DETERMINACIÓN
DE COMPONENTES POR CROMATOGRAFÍA DE GASES**

N M
P-2393 EMAG (1.ª R)

1 OBJETO

El objeto de la presente Norma es la descripción del procedimiento a seguir en la determinación de componentes de pólvoras y explosivos por medio de la cromatografía de gases.

2 CAMPO DE APLICACIÓN

El campo de aplicación de la presente Norma abarca los componentes orgánicos de las pólvoras y explosivos en general. En el caso de las pólvoras presenta la limitación de no poder distinguir entre la difenilamina y la N-nitroso-difenilamina, mientras que en el caso de los explosivos no será posible el análisis de los componentes que se descompongan antes de alcanzar la temperatura de ebullición.

3 DEFINICIONES

Gas portador.— Es aquel que transporta la muestra a través de la columna hasta el detector. En la mayor parte de las ocasiones se emplean nitrógeno o helio, pudiendo emplearse cualquier otro gas, como hidrógeno, aire, dióxido de carbono, metano, etc. Constituye la fase móvil del sistema cromatográfico.

Fase estacionaria.— Material de la columna con el cual interacciona la muestra transportada por la fase móvil, dando lugar a la separación de los distintos componentes de la muestra. Puede ser un sólido o un líquido químicamente ligado.

Columna.— Recipiente que contiene la fase estacionaria. Puede ser empaquetada (de vidrio o metal) o capilar abierta (de sílice fundida), siendo estas últimas las de mayor utilización en la actualidad.

Tiempo de retención.— Es el tiempo necesario para la elución de un compuesto, o el tiempo necesario para que el máximo de la gaussiana del compuesto llegue al detector. Es el tiempo que tarda un compuesto en atravesar la columna.

Tiempo muerto.— Es el tiempo que tarda el gas portador en atravesar la columna o el tiempo que tarda en atravesar dicha columna una sustancia no retenida.

Tiempo de retención neto o corregido.— Es la diferencia entre el tiempo de retención de una sustancia y el tiempo muerto.

Factor de capacidad.— Es el parámetro característico de una sustancia para ser identificada en cromatografía de gases. Se representa por k' y se define como la relación entre las masas de soluto en equilibrio entre la fase móvil y la fase estacionaria. Se relaciona con los tiempos de retención por la siguiente expresión:

$$k' = (t_r - t_m) / t_m ,$$

donde t_r es el tiempo de retención de la sustancia y t_m el tiempo muerto del sistema cromatográfico en cuestión.

Cromatograma.— Es la representación gráfica de la respuesta del detector a lo largo del tiempo.

Línea de base.— Es el registro obtenido cuando de la columna sale sólo el gas portador.

Pico cromatográfico.— Es la porción de cromatograma que registra el detector cuando se eluye un compuesto de la columna.

Área del pico.— Es la superficie contenida entre el pico y su base, medida en unidades arbitrarias.

Anchura de la base del pico.— Distancia a la que cortan a la línea de base las tangentes a los puntos de inflexión del pico.

Inyector.— Parte del sistema cromatográfico por el cual se vaporiza e introduce la muestra en la columna cromatográfica.

Inyección.— Introducción de la muestra en el sistema cromatográfico. Suele realizarse con una microjeringa.

Horno.— Habitación del sistema cromatográfico donde se aloja la columna y se fija la temperatura de la misma, conveniente en cada momento.

Detector.— Parte del sistema cromatográfico que indica los cambios en la composición de la fase móvil que se eluye de la columna.

4 GENERALIDADES (Condiciones generales)

La cromatografía en fase gaseosa es un método físico de separación de los componentes de una mezcla, generalmente en disolución, en la que éstos se distribuyen entre dos fases: una estacionaria y otra móvil. La primera suele ser un líquido químicamente ligado al material de la columna en el caso de columnas capilares o de un soporte que rellena el interior de la columna en el caso de columnas empaquetadas. La fase móvil es un gas, generalmente no reactivo, que transporta la muestra a analizar previamente vaporizada a través de la fase estacionaria.

El proceso cromatográfico es la consecuencia de repetidos procesos de reparto que se suceden durante el movimiento de los componentes de la muestra a lo largo de la fase estacionaria, y la separación es debida a las diferencias en los coeficientes de reparto de los componentes individuales de la muestra.

A la salida de la columna, los compuestos individuales se eluyen más o menos separados en el tiempo, siendo detectados a continuación.

El parámetro característico de cada compuesto en un sistema cromatográfico determinado es el llamado factor de capacidad (k'), el cual se define como la relación entre las masas de soluto en equilibrio entre las dos fases. *Dicho parámetro es el único que se puede utilizar con rigor para la identificación de una sustancia determinada, nunca el tiempo de retención*, error usual en muchos trabajos de cromatografía de gases.

En resumen, esta técnica desde el punto de vista analítico tiene dos posibilidades:

Análisis cualitativo— Permite la identificación de sustancias químicas comparando los factores de capacidad (k') de los componentes de la muestra con compuestos puros en las mismas condiciones experimentales, o bien utilizando como detectores técnicas de elucidación estructural, como el espectrómetro de masas.

La determinación de la concentración de cada componente se lleva a cabo mediante cálculos con el área del pico correspondiente. Dichas áreas son medidas en todos los picos del cromatograma mediante el sistema de integración.

Para el cálculo de concentraciones es recomendable utilizar el método del patrón interno, que permite minimizar los errores debidos a la imperfección de la inyección, sin perjuicio de que en determinadas condiciones se pueda utilizar para dicho cálculo cualquier otro método, como la interpolación en curvas de calibrado, método de adiciones estándar o simple comparación individual de áreas con un patrón de concentración conocida.

La elección de la sustancia que actúe como patrón interno debe contemplar las siguientes instrucciones:

- No formar parte de la muestra.
- Poseer propiedades fisicoquímicas lo más análogas posible a los analitos.
- No reaccionar químicamente con la muestra.
- No interferir en el análisis.
- Ser soluble en el disolvente utilizado y miscible con la muestra.
- Su pico debe salir a la mitad del cromatograma y poseer un área similar a la de los analitos.

Se propone como sustancia para uso como patrón interno el etil-difenil-carbamato (difenil uretano) sin perjuicio de elegir cualquier otro a criterio de usuario o porque dicha sustancia esté presente en la muestra.

Análisis cuantitativo.— Permite la determinación de la concentración de cada uno de los componentes de la muestra analizada a partir de las áreas de sus picos correspondientes.

Aplicando estas posibilidades al análisis de pólvoras y explosivos, la cromatografía de gases permite, en el caso de las pólvoras, la identificación y determinación de los porcentajes de estabilizantes y sus derivados nitrados, plastificantes y disolvente residual que contengan. En los explosivos, la identificación de los mismos y determinación de los porcentajes de cada uno de ellos presentes en las mezclas.

5 DATOS TÉCNICOS, MEDIDAS Y TOLERANCIAS (Requisitos especiales)

Esta norma recomienda los siguientes:

5.1 Columnas

- Material: Sílice fundida.
- Longitud: De 15 a 30 m.
- Diámetro interno: De 0,25 a 0,53 mm.

Espesor de fase estacionaria: De 0,25 a 1,0 μm .

Naturaleza de la fase estacionaria: 95 % dimetilpolisiloxano, 5 % difenilpolisiloxano

En la actualidad no se contempla el uso de columnas empaquetadas por el espectacular avance de la cromatografía de gases en columnas capilares abiertas, que ofrece mayor eficacia en la separación, mayor repetibilidad en las áreas y requieren menor cantidad de muestra mejorando los límites de detección, no descartando por ello el uso de columnas empaquetadas si éstas cumplen las expectativas del usuario.

Temperatura de inyección

- Pólvoras: 250 °C.
- Explosivos: 200 °C.

(Continúa)

5.3 Inyectores.— Se recomienda el uso de cámaras de inyección con/sin división de flujo (split-splitless) o de vaporización con temperatura programable (PTV).

5.4 Programa de temperatura

- Temperatura inicial del horno: 80 °C.
- Velocidad programada de aumento de temperatura: 10 °C/minuto.
- Temperatura final del horno: 280 °C.
- Tiempo de permanencia a la temperatura final: 5 minutos.

5.5 Volumen de inyección.— Dependerá en muchos casos del volumen de la cámara de inyección. Generalmente será suficiente con inyectar 1 µl.

5.6 Detector.— Generalmente se recomienda el uso de alguno de estos dos detectores:

- De ionización en llama (FID.): Mechero con una llama de hidrógeno/aire donde se ioniza el eluato procedente de la columna.
- Detector selectivo espectrómetro de masas.

5.7 Temperatura de la zona de detección

- Detector de ionización en llama: 250 °C.
- Interfase espectrómetro de masas: 280 °C.

5.8 Gas portador

- Detector de ionización en llama: Nitrógeno o helio.
- Espectrómetro de masas: Helio, pureza mínima 5,0.

6 ENSAYOS

6.1 Aparatos y reactivos

6.1.1 Aparatos

6.1.1.1 Cromatógrafo de gases.— Se utilizará cualquier cromatógrafo de gases provisto de cámara de introducción de muestra, horno programable en el que se aloje la columna y sistema de detección. Será necesario disponer de un sistema de registro e integración de la señal emitida por el detector, ya sea de manera convencional o con un software bien integrado en el equipo o soportado por un ordenador personal.

6.1.1.2 Sistemas de regulación de la presión de los gases.— Se utilizarán manorreductores que regulen la entrada de gas de la fuente al equipo tanto para el gas portador como para los gases utilizados para generar la llama en el detector de ionización en llama.

6.1.1.3 Alimentadores de los gases.— Pueden estar constituidos por botellas de elevada pureza o bien por generadores de los mismos. Cualquiera de los sistemas irá provisto de manorreductores de doble estadio con indicador de presión.

6.1.2 Reactivos

- Acetona, calidad mínima HPLC.
- Agua desionizada, resistencia mayor o igual a 18 MΩ cm.
- Patrones de las sustancias a analizar con el mayor grado de pureza posible.

6.2. Materiales

- Flujómetro de burbuja con escala de 0 a 60 ml.
- Cronómetro.
- Microjeringa graduada, preferentemente de 1 µl.
- Balanza analítica con precisión 0,1 mg.
- Agitador magnético y varillas de agitación.

(Continúa)

- Matracas Erlenmeyer de 100 ml.
- Matracas aforados de 25, 50 y 100 ml.
- Pesasustancias o vidrios de reloj.
- Probeta de 50 ml.

6.3 Métodos de ensayo.— La técnica cromatográfica está basada en la separación de diferentes sustancias de una disolución al ser arrastradas por un gas (fase móvil) a través de una columna que contiene la fase estacionaria. Se elige la columna idónea en relación a los componentes objeto de análisis y se prepara una disolución patrón de composición parecida a la muestra que se trata de analizar. Al eluirse de la columna los compuestos ya separados se conducen al detector, donde se genera una señal eléctrica proporcional a la cantidad de componente, lo cual permite el análisis cuantitativo del compuesto en cuestión.

Se registra el cromatograma de la disolución patrón con los tiempos de retención de cada uno de sus picos y sus áreas correspondientes. A continuación se registra el cromatograma correspondiente a la muestra, obteniéndose de la misma manera los tiempos de retención de cada pico y sus áreas. Al conocerse el peso de cada uno de los componentes en la disolución patrón, se pueden relacionar con sus áreas y calcular una relación entre áreas y concentraciones, que posteriormente se aplica para el cálculo de la concentración de la muestra, quedando así en principio resuelto el análisis.

6.4 Procedimiento operatorio

6.4.1 Análisis cualitativo.— Se tomará aproximadamente 1,5 gramos de la muestra, bien original, bien molida previamente, transfiriéndose a un matraz Erlenmeyer de 100 ml. Esta cantidad constituye el paso de muestra (P_m) a utilizar posteriormente en los cálculos.

6.4.1.1 Tratamiento de la muestra.— Se procederá al tratamiento de la muestra según la Norma Militar NM P-2778 EMA: "Pólvoras de base nitrocelulósica. Disolución para análisis de componentes. Método de acetona/agua".

6.4.1.2 Introducción de la muestra e identificación de los compuestos.— Se toma 1, μ l de la disolución de muestra obtenida finalmente y se inyecta en la cámara de introducción de muestra del sistema cromatográfico.

Una vez obtenido el cromatograma de la muestra se procede según el detector utilizado:

- *Detector de ionización en llama:* Se calculan los factores de capacidad de los compuestos correspondientes a los picos obtenidos en el cromatograma y se comparan con los obtenidos cuando se inyectan las disoluciones patrón de los compuestos, procediendo a la asignación cuando coincidan los valores del factor de capacidad (k') en muestra y patrón.
- *Espectrómetro de masas:* Una vez registrado el cromatograma se procede a la visualización de los espectros de masas correspondientes a cada uno de los picos. Con ayuda de una librería de espectros de masas comercial, creando una propia con los compuestos de interés o con ayuda de tablas de elucidación estructural de compuestos orgánicos, se procede a la asignación de picos a compuestos por comparación de espectros o por elucidación de la estructura interpretando el modelo de fragmentación molecular.

6.4.2 Análisis cuantitativo

6.4.2.1 Fundamento.— En los análisis por cromatografía de gases es necesario preparar una disolución patrón de análogos características a la disolución de la muestra donde se quieren determinar los componentes.

Con los datos de áreas obtenidos por el sistema de integración y por comparación de las mismas se obtendrá un valor aproximado de las concentraciones de las sustancias presentes en la muestra.

Añadiendo una sustancia como patrón interno tanto a la disolución de la muestra como a la disolución patrón se podrá calcular la concentración del componente deseado.

6.4.2.2 Preparación de la disolución de la muestra.— Con la misma muestra que se ha utilizado para el apartado 6.4.1 se procede de la siguiente manera:

- En el caso de utilizar un *detector de ionización en llama*, se obtiene el área de cada uno de los picos anteriormente identificados, con objeto de compararlas con las de una disolución que contiene cantidades conocidas de los compuestos identificados, para así conocer la concentración aproximada de dichos compuestos en la muestra. Una vez realizado esto, se coloca otra porción de muestra de igual características, a la que se le añade una cantidad perfectamente pesada y conocida del patrón interno (P_{pm}), efectuando el tratamiento según la Norma Militar NM P-2778 EMA: "Pólvoras de base nitrocelulósica. Disolución para análisis de componentes. Método de acetona/agua" y llevando a cabo su análisis cromatográfico.
- Si se utiliza como detector un *espectrómetro de masas*, se obtendrán las áreas de cada pico utilizando el modo de detección monitorización de iones simples (SIM.) utilizando para cada compuesto los dos fragmentos de relación masa/carga (m/z) del espectro más característico (como regla general, los de mayor abundancia relativa). Una vez registrado el cromatograma de este modo, se procede de manera análoga al párrafo anterior.

(Continúa)

6.4.2.3 Preparación de la disolución patrón.— En un recipiente (puede ser un pesasustancias, un vidrio de reloj, etc.) se pesarán con exactitud de 0.1 mg cantidades de cada uno de los componentes de la muestra, lo más próximas posibles a las obtenidas en el apartado 6.4.2.1. Estas pesadas constituyen los pesos de los componentes en la disolución patrón (*Pip*) a utilizar en los cálculos de las concentraciones.

Además, se introducirá en el recipiente una cantidad exactamente pesada del patrón interno elegido lo más próxima posible a la añadida a la disolución de la muestra.

A continuación se pasa el contenido del recipiente a un matraz añadiendo acetona para arrastrar la totalidad de su contenido hasta completar 50 ml de la misma. Tras esto se añaden 15 ml de agua desionizada con objeto de igualar la cantidad y composición del disolvente tanto en la muestra como en el patrón, quedando preparada la disolución patrón.

6.4.2.4 Análisis cromatográfico cuantitativo.— Se inyectan en el cromatógrafo las disoluciones patrón y de muestra, obteniendo los cromatogramas correspondientes de la forma que se indica:

- Se analiza, en primer lugar, la disolución patrón y, en segundo lugar, la disolución de la muestra.
- El conjunto de datos recogidos en el apartado anterior constituye un ciclo de análisis.
- Se repetirá al menos tres veces el ciclo mencionado anteriormente.

6.5 Expresión de los resultados.— Las áreas de los picos obtenidos son proporcionales a la cantidad de sustancia detectada.

Para expresar en porcentaje (%) el contenido de cada uno de los compuestos que se han analizado en la muestra, se aplicará la siguiente expresión:

$$(\%) i = \frac{App}{Aip} \cdot \frac{Pip}{Ppp} \cdot \frac{Ppm}{Pm} \cdot \frac{Aim}{Apm} \cdot 100, \quad \text{[Ecuación 1]}$$

donde:

(%) *i*: Porcentaje del componente *i* en la muestra.

App: Área del patrón interno en el cromatograma de la disolución patrón.

Aip: Área del pico del componente *i* en el cromatograma de la disolución patrón.

Pip: Peso del componente *i* en la disolución patrón.

Ppp: Peso del patrón interno en la disolución patrón.

Ppm: Peso del patrón interno en la disolución de la muestra.

Pm: Peso de la muestra.

Aim: Área del pico del componente *i* en el cromatograma de la disolución de la muestra.

Apm: Área del pico del patrón interno en el cromatograma de la disolución de la muestra.

En la Ecuación 1 se aplicará a cada uno de los componentes a analizar, utilizando el conjunto de datos procedentes de un mismo ciclo de análisis para cada compuesto.

El resultado final para cada compuesto será la media aritmética de los resultados parciales obtenidos para cada ciclo.

7 DESIGNACIÓN DEL MATERIAL

Pólvoras y explosivos. Método general de determinación de componentes por cromatografía de gases. NM-P-2393 EMAG (1.ª R).

8 NORMAS PARA CONSULTA

NM-P-2778 EMA “Pólvoras de base nitrocelulósica. Disolución para análisis de componentes. Método de acetona/agua”.

9 OFICINA ENCARGADA DE LA ELABORACIÓN DE LA PRESENTE NORMA

La número 15 del Servicio de Normalización del Ejército.