

PÓLVORAS. DETERMINACIÓN DE ESTABILIZANTES Y OTROS COMPONENTES DE LAS PÓLVORAS POR CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS

N M
P-2425 EMAG (1.ª R)

1 OBJETO

Esta Norma tiene por objeto describir un método para determinar cuantitativamente los estabilizantes y otros componentes orgánicos de las pólvoras.

2 CAMPO DE APLICACIÓN

Pólvoras de base nitrocelulósica, en las que se podrán determinar, entre otros, los siguientes componentes más habituales:

2.1 Estabilizantes de base difenilamínica

- Difenilamina (DFA).
- N-nitrosodifenilamina (N-NO-DFA).
- 2-nitrodifenilamina (2-NO₂-DFA).
- 4-nitrodifenilamina (4-NO₂-DFA) (producto de degradación de la DFA y la N-NO-DFA).

2.2 Estabilizantes basados en la urea

- Dietil-difenilurea simétrica (Centralita I).

2.3 Estabilizantes basados en el uretano

- Etilfeniluretano (EFU).
- Difeniluretano (DFU).

2.4 Plastificantes basados en ésteres del ácido ftálico

- Ftalato de dibutilo (DBF).

2.5 Componentes energéticos

- 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT).
- 2,6-dinitrotolueno (2,6-DNT).

Así como otros compuestos encuadrados en estos tipos citados y que son menos frecuentes en la composición de las pólvoras.

3 FUNDAMENTO DEL ENSAYO

Este método se basa en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases: una fase estacionaria y una fase móvil líquida que percola a través de ella. La separación de los componentes se produce cuando difieren sus parámetros de solubilidad en las dos fases, aunque no se descarta que también puedan existir fenómenos de adsorción-desorción.

En este tipo de cromatografía se pueden distinguir dos subtipos: "en fase normal" y "en fase inversa". En la cromatografía en fase normal, la fase estacionaria es polar (sílice, alúmina, etc.) y la fase móvil es apolar (diclorometano, acetato de etilo, tetrahidrofurano, etc.), quedando los componentes tanto más retenidos cuanto mayor es su polaridad. En la cromatografía en fase inversa, la fase estacionaria es apolar (grupos fenilo, octilo, octadecilo, etc., unidos a sílice) y la fase móvil es polar (metanol, acetonitrilo, agua, etc.), quedando los componentes tanto más retenidos cuanto menor es su polaridad.

En el método de ensayo que describe la presente Norma se aplica únicamente la cromatografía en fase inversa.

4 ENSAYO

4.1 Aparatos y materiales



- Cromatógrafo de líquidos de alta eficacia.
- Balanza analítica.
- Centrifugadora de al menos 15.000 x G.
- Matraces de 100 ml.
- Probetas de 50 ml.
- Filtros, de teflón o nailon, de 0,5 µm de luz, como máximo.
- Viales de 2 ml.

4.2 Reactivos

- Acetona, calidad HPLC.
- Agua desionizada.
- Difenilamina.
- N-nitrosodifenilamina.
- Centralita I.

Y, en general, cualquier otro componente de los citados en el capítulo 2 de la presente Norma.

4.3 Análisis cualitativo previo.— En el análisis cualitativo previo se asignarán los picos cromatográficos a compuestos concretos, siguiéndose habitualmente dos criterios:

- a) Comparación de los tiempos de retención de los distintos componentes con los tiempos de retención de patrones, habiéndose adquirido éstos, previamente, en las mismas condiciones cromatográficas.
- b) Comparación de los espectros ultravioleta de los componentes con los espectros ultravioleta de los patrones, habiéndose adquirido éstos, previamente, en el mismo sistema cromatográfico.

Este último criterio viene condicionado por la existencia de un detector de red de diodos en el sistema cromatográfico, detector que permite la adquisición instantánea del espectro ultravioleta completo de los componentes que atraviesan, en un momento dado, la célula de detección.

En el caso de que la asignación no fuera satisfactoria tras seguirse estos criterios se procedería a los siguientes:

- Método de adiciones.
- Método de desplazamiento.

4.4 Preparación de la muestra.— Se dispondrá de una cantidad de pólvora (entre 500 mg y 2 g, pesada con una precisión de 0,1 mg, dependiendo de la concentración prevista del componente o componentes a analizar), y se la somete a una disolución según el procedimiento descrito en la norma NM-P-2778 EMA.

4.5 Preparación de la composición patrón.— La composición patrón se prepara disolviendo los correspondientes componentes identificados en el análisis cualitativo, junto con el patrón interno en una mezcla de acetona/agua, 50/15.

4.6 Patrón interno.— El patrón interno se añade tanto a la muestra como a la composición patrón con objeto de referir los valores de área de cada componente al valor de área del patrón interno y evitar así el error inherente a la falta de uniformidad en las inyecciones. Como patrón interno se elegirá una sustancia que cumpla los siguientes requisitos:

- a) No formar parte de la muestra que se va a analizar.
- b) No interaccionar ni química ni físicamente con los componentes de la muestra que se va a analizar.
- c) Proporcionar un pico bien resuelto en las condiciones cromatográficas empleadas, siendo el valor de la resolución de al menos 1,5, y que tenga un tiempo de retención tal que sea intermedio respecto a los tiempos de retención de los componentes de la muestra.
- d) Tener una concentración tal que su área esté comprendida entre la del componente más diluido y la del más concentrado que se vayan a cuantificar.

Después de la adición del patrón interno a la muestra se realiza un análisis semicuantitativo para comprobar la adecuación del patrón interno elegido y de su concentración.

4.7 Condiciones cromatográficas

Columna:	Sílice con fase "fenilo" u "octadecilo" (C.8) químicamente ligada.
Fase móvil:	Composición uniforme o variable (gradiente) de agua/metanol, agua/acetonitrilo o agua/metanol/acetonitrilo. En muestras muy degradadas es preferible esta última fase móvil.
Temperatura:	Variable (generalmente entre 28-35 °C).
λ de detección:	Variable en función de la concentración de cada componente y de sus concentraciones relativas. A modo orientativo, entre 210 y 230 nm.

(Continúa)

4.8 Determinación de la concentración de cada componente.— La concentración de cada componente (x), expresada en porcentaje, es el resultado de los cálculos siguientes:

$$C_x = \frac{A_{piP}}{A_{xP}} \cdot \frac{A_{xM}}{A_{piM}} \cdot K$$

siendo

$$K = \frac{W_{xP} \cdot W_{piM}}{W_{piP} \cdot M} \cdot 100$$

fórmulas en las que:

- A_{piP} = Área del patrón interno en la disolución patrón
- A_{xP} = Área del componente x en la disolución patrón
- A_{xM} = Área del componente x en la muestra
- A_{piM} = Área del patrón interno en la muestra
- W_{xP} = Peso del componente x en la disolución patrón, en mg
- W_{piP} = Peso del patrón interno en la disolución patrón, en mg
- W_{piM} = Peso del patrón interno en la muestra, en mg
- M = Peso de la muestra, en mg

5 DESIGNACIÓN DEL MATERIAL

Pólvoras. Determinación de estabilizantes y otros componentes de las pólvoras por cromatografía de líquidos. NM-P-2425 EMAG (1.ª R).

6 NORMAS PARA CONSULTA

NM-P-334 EM (1.ª R) “Pólvoras. Preparación de las muestras para análisis.”

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

7 CORRESPONDENCIA CON OTRAS NORMAS

La presente Norma se corresponde:

STANAG 4117 (Draf Ed. 3) “Explosives, stability test procedures and requirements for propellants stabilized with diphenylamine, ethyl centralite or mixtures of both.”

8 OFICINA ENCARGADA DE LA ELABORACIÓN DE LA PRESENTE NORMA

La número 15 del Servicio de Normalización del Ejército.