

УДК 662.352+543.544.5

**ПОРОХА БАЛЛИСТИТНЫЕ. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ
К ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ**

Г.В. Межевич, инженер;

*М.Ф. Буллер**, д-р техн. наук;

В.А. Роботко, инженер;

В.Г. Закотей, инженер,

Государственный НИИ химических продуктов, г. Шостка;

**Шосткинский институт Сумского государственного университета,
г. Шостка*

У статті описаний розроблений спосіб підготовки проби баліститного пороху до аналізу методом рідинної хроматографії, що включає застосування двокомпонентного екстрагента. Спосіб дозволяє значно скоротити час підготовки і уникнути засмічення хроматографічної колонки.

Ключові слова: порохи баліститні, підготовка до аналізу, хроматографія.

В статье описан разработанный способ подготовки пробы баллиститного пороха к анализу методом жидкостной хроматографии, включающий применение двухкомпонентного экстрагента. Способ позволяет значительно сократить время подготовки и избежать засорения хроматографической колонки.

Ключевые слова: баллиститные пороха, подготовка к анализу, хроматография.

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Одним из важнейших этапов хроматографического определения состава сложных веществ является подготовка пробы к анализу. Если вещество представляет собой жидкость или газ, то, естественно, практически не возникает никаких трудностей при использовании их непосредственно как пробы при последующем анализе.

Когда же анализируемое вещество по агрегатному состоянию есть твердое тело, наполненное рецептурными и технологическими добавками, возникает необходимость предварительного извлечения анализируемых компонентов вещества [1]. Эта же проблема сопровождает и определение компонентов бездымных порохов, когда при подготовке пробы к анализу приходится прибегать к щелочному гидролизу (омылению) для разрушения целостности навески пороха, чтобы в последующем интенсифицировать процесс экстрагирования определяемых компонентов, или к использованию непосредственного экстрагирования [2]. Экстрагирование в основном применяют при подготовке к газохроматографическому анализу баллиститных порохов и топлив, а омыление с одновременным экстрагированием – при подготовке образцов пироксилиновых порохов.

Эффективность экстрагирования во многом зависит от того, как правильно выбран растворитель, в котором должны хорошо растворяться

анализируемые компоненты и не растворяются, но распадаться, основа твердого тела – образца. В случае бездымных порохов такой основой являются пластифицированные нитраты целлюлозы: пироксилин – в пироксилиновых порохах и коллоксилин – в баллиститных порохах. При выборе растворителя следует учитывать и предотвращение возможности перехода в раствор и какой-либо части полимерной основы.

Недостатком этих методов подготовки пробы к анализу, кроме их продолжительности, является необходимость периодической очистки испарителя и (или) замены фильтра в начале хроматографической колонки (иногда даже верхнего слоя наполнителя) от образующихся со временем зашлакованных остатков полимерной основы.

Омыление с экстрагированием может быть использовано при определении стабилизатора химической стойкости пироксилиновых порохов – дифениламина и его нитрозо- и нитропроизводных [3].

К баллиститным порохам такой подход неприменим, так как одновременно с омылением коллоксилиновой основы пороха происходит омыление и других, схожих по природе, составляющих компонентов – нитроглицерина и, если присутствуют, динитротолуолов и дибутилфталата, что затрудняет проведение последующих этапов анализа и сказывается на количественной интерпретации результатов определения отдельных компонентов пороха.

В таком случае прибегают к экстрагированию и чаще всего горячему, что само по себе является очень продолжительным процессом, особенно при экстрагировании неполярными растворителями. Применение же полярных растворителей ведет, как указывалось выше, к очень быстрому образованию вязкой массы. Тогда для приготовления пробы, пригодной для анализа методом жидкостной хроматографии, прибегают к значительному разбавлению пробы и использованию хроматографических колонок больших размеров [4] или к отделению (осаждению) после экстрагирования полимера [5]. При подготовке проб баллиститных порохов к анализу методом жидкостной хроматографии в качестве осадителя применяют воду или водные растворы модификатора подвижной фазы (элюента), например, метанола.

И даже в таком случае, при интенсивной эксплуатации хроматографа, довольно скоро во время анализа поднимается давление в гидравлической системе. Это указывает на «забивку» сетчатых фильтров, установленных в начале хроматографической колонки. У жидкостных хроматографов типа «Милихром» колонки малогабаритные, и происходит это явление уже после нескольких десятков вводов пробы, что является результатом присутствия в подготовленной к анализу пробе еще какого-то количества коллоксилина. Дальнейшее увеличение количества осадителя, ликвидирующее возникающую проблему, приводит к такому разбавлению пробы, что делает проблематичным сам анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исключения указанных недостатков при подготовке к анализу проб баллиститных порохов, а именно: предотвращения возможной «капсуляции» анализируемых компонентов в коллоксилине при высаживании и тем самым искажения количественных результатов анализа, предохранения анализируемой пробы от высадившегося коллоксилина и сокращения продолжительности самой пробоподготовки проведены исследования по разработке «гибридного» метода подготовки пробы к анализу. Метод включал в себя экстрагирование анализируемых компонентов комбинированным экстрагентом и последующее высаживание коллоксилина.

При выборе комбинированного экстрагента были опробованы различные по природе растворители.

Оптимальными экстрагирующими свойствами для баллиститных порохов обладала бы смесь полярного растворителя, вызывающего набухание образца пороха (предпочтительно метанола), и неполярного растворителя, в который предполагался бы переход компонентов пороха (гексан, гептан или низшие хлорированные углеводороды). В наших опытах в качестве осадителя коллоксилина лучше всего показала себя вода.

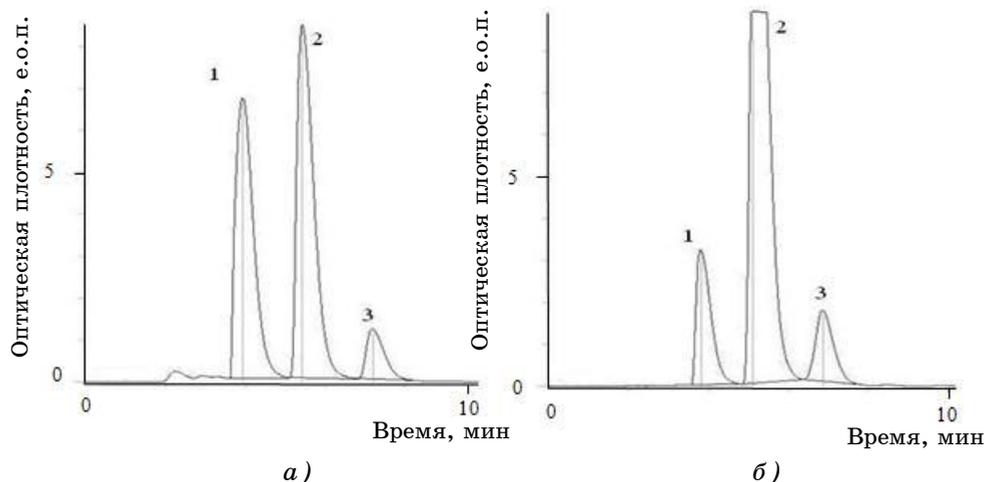


Рисунок 1 - Хроматограммы при $\lambda = 220$ нм образцов слоев:
 а - нижний слой; б - верхний слой;
 1 - нитроглицерин; 2 - внутренний стандарт; 3 - метил централит

Оказалось, что при таком подходе к подготовке пробы баллиститного пороха проэкстрагированные компоненты пороха распределялись в двух образовавшихся слоях – в нижнем водно-метанольном и в верхнем – метанольно-углеводородном (или хлоруглеродном) (рис. 1). Анализ приведенных хроматограмм свидетельствует, что в обоих слоях содержались одни и те же компоненты. Указанное явление приводило к необходимости раздельного анализа обоих слоев и соответственно вызывало лишние сложности при количественной обработке.

Исследованные нами различные комбинации растворителей при подготовке пробы, связанной с высаживанием коллоксилина, себя не оправдали. Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимального состава двухкомпонентного экстрагента, содержащего полярный растворитель в таком количестве, чтобы последний вызывал только лишь ограниченное набухание пороха и не переводил в раствор какое-либо количество коллоксилина.

Проведенные исследования показали, что оптимальной является смесь метилхлорида с метанолом в соотношении 99:1, при этом в подготовленной к хроматографическому анализу пробе отсутствовала основа пороха – коллоксилин, что было подтверждено контрольными проверками с помощью специфических реакций.

На основании проведенных исследований предлагается следующий ход подготовки к анализу образца баллиститного пороха. Около 1 г предварительно измельченного пороха вносили в пенициллиновую склянку, заливали 10 мл экстрагента (метилхлорид : метанол = 99:1), содержащего 1% по массе внутреннего стандарта (ацетанилид), закрывали пробкой из самозатягивающейся резины, уплотняли зажимом и устанавливали склянку на платформу аппарата для встряхивания пробирок и колб. Продолжительность встряхивания (экстрагирования)

была установлена предварительно и составляла в зависимости от состава пороха 1-4 ч. Дальнейшие этапы анализа совпадали с ранее описанными [2, 3, 5], т.е. включали хроматографическое разделение компонентов экстракта на колонке с обращеннофазным сорбентом.

В работе использовали спектрофотометрический детектор в УФ-области, элюентом служила смесь метанола и воды.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований разработан более совершенный алгоритм подготовки пробы баллистического пороха к анализу методом жидкостной хроматографии, заключающегося в применении двухкомпонентного экстрагента, один из компонентов которого вызывает частичное набухание пороха. Метод позволяет при сохранении точности определения значительно сократить продолжительность всего анализа в зависимости от состава пороха с 6-20 ч [4] до 1-4 ч и избежать зашлакования хроматографической колонки. Способ может быть применен и при определении компонентов баллистических порохов методом газовой хроматографии, а при изучении продуктов превращения стабилизатора химической стойкости баллистических порохов методом тонкослойной хроматографии [5] – сократить время пробоподготовки в несколько раз.

SUMMARY

DOUBLE BASE GUNPOWDER. PREPARATION OF THE SAMPLE TO CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS

G.V.Mezhevich, M.F.Buller, V.A.Robotko, V.G.Zakotey,*

State NII of chemical products, Shostka;

**Shostka Institute of Sumy State University, Shostka*

In the article the authors describe the developed method of preparation of the sample of double base gunpowder to the analysis by liquid chromatography, a method, which includes the application of double component extractant. This method allows considerable time shortening of preparation and avoiding the obstruction of chromatographic column.

Key words: *double base gunpowder, preparation of samples, chromatography.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.Г.м Газовая хроматография в химии полимеров / В.Г. Березкин, В.Р. Алипов, И.Б. Немировская. - М.: Наука, 1972. – 283с.
2. Буллер М.Ф. Методы испытания утилизируемых порохов / М.Ф. Буллер, Г.В. Межевич. – К.: Изд-во ООО «ДИА», 2005. – 94с.
3. Патент на корисну модель № 55590. Україна. МКП кл. С 06 В25/00, G 01 N30/02. Спосіб визначення масової частки дифеніламіну та його нітросо- та нітрозаміщених е піроксилінових порохах методом обернено-фазової рідинної хроматографії / Межевич Г.В., Буллер М.Ф., Щербань В.В., Ярманова С.П., Закотей В.Г., Белова Л.А. – у 2009 10079; Заяв. 05.10.2010; Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24.
4. MIL-STD-286C. w/Change 2. Metod 208.3.1 Nitroglycerin, plasticizers and stabilizers (Liquid chromatography method).
5. Деклараційний патент на корисну модель № 2991. Україна. МКП кл. С 06 В25/00, G 01 N30/02. Спосіб визначення дифеніламіну та його нітрозаміщених е піроксилінових порохах /Межевич Г.В., Маренець М.О., Закотей В.Г., Буллер М.Ф. – у 2004 021404; Заяв. 26.02.2004; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.

Поступила в редакцію 2 марта 2011 г.