

高速液体クロマトグラフによる発射薬成分分析法の検討

秋元光代*

現在、発射薬の成分分析は防衛庁規格（NDS規格）で指定された方法で行っている。しかしながら、この分析法は湿式分析が多いために、人為的誤差を生じやすく、分析精度や分析効率に問題がある。

そこで本報告では、発射薬の成分分析へ高速液体クロマトグラフ（HPLC）を適用することを検討した。

その結果、HPLC法はNDS法と比較して、分析精度が優れていること。またHPLC法を採用することによって、多成分同時分析及び分析作業の効率化が可能であることが実証された。

よって、発射薬の成分分析を従来のNDS法から、HPLC法へ移行することが、技術的に可能であると考えられる。

今後の課題として、成分分析だけでなく反応生成物などの未知物質の解析にも応用が期待できる。

1. 緒言

現在発射薬の成分分析は、防衛庁規格（以下NDS規格と略記）に指定されている試験法に従って抽出し（NDSK4816-101）、抽出成分をNDS規格で定められた方法で分析している（Table 1）。これらの試験法は湿式分析が多いため、分析精度に問題があり、効率も悪い。そこで本研究では、分析の精度向上及び迅速化をはかるため、機器分析法の適用を検討した。

分析機器は、高速液体クロマトグラフ（以下HPLCと略記）を用いて実験を行った。安定剤や可塑剤等はガスクロマトグラフ（GC）でも分析可能であるが、ニトログリセリン（NG）等の火薬成分は、インジェクションで温度負荷がかかるため適用できない。本報告の目的の一つは多成分物質の同時分析であるので、GCではなくHPLCを採用した。また米国軍用規格（MIL規格）では、すでにHPLC法が採用されていることからHPLCが妥当であると判断した^{1)~6)}

2. 実験方法

2.1 試薬

今回実験に用いた試薬は次の通りである。

1994年5月16日受理

*旭化成工業株式会社

〒870-03 大分県大分市大字里2620

TEL 0975-92-2174

FAX 0975-92-9603

ニトログリセリン（NG）

旭化成工業株式会社

ジエチルフタレート（DEP）

和光純薬工業株式会社特級試薬

ジブチルフタレート（DBP）

関東化学工業株式会社特級試薬

ジフェニルアミン（DPA）

林純薬工業株式会社特級試薬

2-ニトロジフェニルアミン（2NDPA）

和光純薬工業株式会社特級試薬

ジエチルジフェニル尿素

（エチルセントラリット・ECL）

BAYER製CENTRALIT-1

メチルジフェニル尿素（アカルダイトII・AKII）

保土谷化学工業株式会社

ジニトロトルエン（DNT）

和光純薬工業株式会社特級試薬

アセトニトリル

関東化学工業株式会社高速液体クロマトグラフ

用特級試薬

2.2 装置

本実験に用いた分析機器及び測定条件を以下に示す。

・高速液体クロマトグラフ（HPLC）

機種

Waters LC-Module 1

カラム

Waters μ BONDASPHERE C18-100A

3.9mm×15cm

Table 1 発射薬成分試験 (NDS法) 一覧表

成 分	試 験 方 法
N G	ニトログリセリン試験方法
	三塩化チタン法 NDS K 4816-104.1
	酢酸抽出法 NDS K 4816-104.2
DNT	ジニトロトルエン試験方法 NDS K 4816-106
DEP	ジエチルフタレイト試験方法
	共沸蒸留法 NDS K 4816-107.1
	クロマトグラフ-吸光光度法 NDS K 4816-107.2
	ジエチルフタレイト又はジブチルフタレイト試験方法
	差 引 法 NDS K 4816-108.1
	酸 化 法 NDS K 4816-108.2
	亜鉛還元-滴定法 NDS K 4816-108.3
	フタル酸エステル試験方法
DBP	吸光光度法 NDS K 4816-109
	ジエチルフタレイト又はジブチルフタレイト試験方法
	差 引 法 NDS K 4816-108.1
	酸 化 法 NDS K 4816-108.2
	亜鉛還元-滴定法 NDS K 4816-108.3
DPA	フタル酸エステル試験方法
	吸光光度法 NDS K 4816-109
	ジフェニルアミン又はエチルセントラリット試験方法
	臭素滴定法 NDS K 4816-110.1
	吸光光度法 NDS K 4816-110.4
	重 量 法 NDS K 4816-110.5
	ジフェニルアミン試験方法
	重 量 法 NDS K 4816-110.2
ECL	重量増加法 NDS K 4816-110.3
	ヘキサニトロジフェニルアミン法 NDS K 4816-110.6
	ジフェニルアミン又はエチルセントラリット試験方法
	臭素滴定法 NDS K 4816-110.1
	吸光光度法 NDS K 4816-110.4
	重 量 法 NDS K 4816-110.5

移動相 アセトニトリル：水 = 6 : 4
 検出器 UV
 流量 0.8ml/min
 カラム温度 40℃
 サンプル注入量 5 μ l (オートサンプラー)
 ・3次元高速液体クロマトグラフ (3次元HPLC)
 機種 Waters LC-Module 1
 カラム Waters μ BONDASPHERE C18-100A
 3.9mm $\times$ 15cm

移動相 アセトニトリル：水 = 6 : 4
 検出器 フォトダイオードアレイ
 流量 0.8ml/min

カラム温度 40℃
 サンプル注入量 5 μ l (オートサンプラー)
 ・フーリエ変換核磁気共鳴装置 (FT-NMR)
 機種 日本電子工業株式会社GX-400型
 基準周波数 400MHz
 感 度 S/N > 90
 溶 媒 CDCl₃
 標 準 TMS
 積 算 20回

2.3 HPLCの分析波長の選定

標準サンプルをそれぞれ分光光度計 (UVスペクトル) で測定し分析波長の設定をおこなった。標準サン

Table 2 HPLCで分析可能な発射薬成分物質の組み合わせ

	組 み 合 わ せ			
1	ECL			
2	AKII			
3	DPA			
4	NG	ECL		
5	DNT	DPA		
6	NG	ECL	DEP	
7	NG	ECL	DPA	
8	NG	DPA	DBP	
9	NG	DEP	2NDPA	
10	NG	2NDPA	DBP	
11	DNT	DPA	DBP	

ブルとしてNG, DBP, DEP, DNT, DPA, ECL, 2NDPAを用いた。

2.4 クロマトピークの分離の検討

今回の実験では次に示す様な成分物質の組み合わせ (Table 2) で、クロマトピークが分離状態を確認した。

あわせてパラメーター計算及び3次元HPLC測定結果によって、クロマトピーク分離の評価を行った。

2.5 HPLCの機械的分析精度の検討

ECLを規定量溶解したアセトニトリル溶液を調整し、HPLCを用いて $n=20$ で分析し、(但し、インジェクションはオートサンプラーを用いた。)。この分析値の標準偏差を求めることで検定を行った。

2.6 定量法の検討

HPLCで同一のサンプルをそれぞれ $n=6$ で分析し絶対検量線法と内部標準法で検定を行った。

2.7 従来分析法と機器分析法との比較

従来法 (NGは三塩化チタン法) と機器分析法 (HPLC法) で同一サンプルを $n=6$ で分析し分析精度の検討を行った。また任意の発射薬の抽出成分すべてを分析したときに、かかる所要時間を比較した。

3. 実験結果

3.1 HPLCの分析条件の検討

移動相は多成分物質の分析ピークを完全に分離できるように設定した。一般にHPLC用の移動相として使用する溶媒にはメタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等がある。しかしメタノールはキャパシティー比が低いため、分離度が低い。またメタノール、テトラヒドロフランは水との混合比率が、ピーク分離に大きな影響を及ぼすため、今回は比較的影響の少ないアセトニトリルを選択した。

またNGのUV吸収波長領域はかなり低波長側に偏

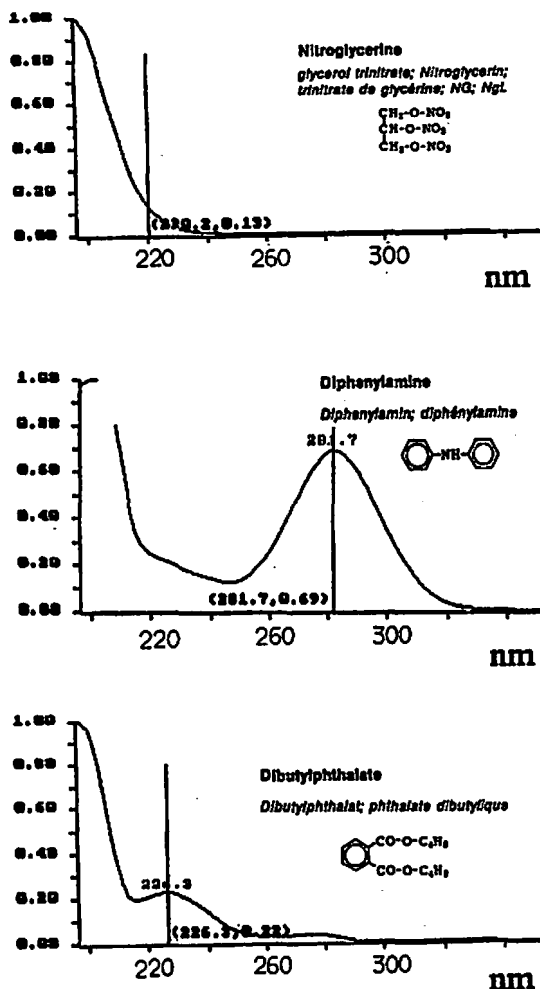


Fig. 1 UV spectrum of standard.

っていることが判明した (Fig. 1)。そこで、実験を行ったすべての標準試薬に共通するUV吸収波長として220 nmを採用した。

3.2 クロマトピークの分離の検討

上記分析条件で2.4項の組み合わせで成分物質を分析したところ、今回実験に用いた成分物質が完全に分離することが証明された (Fig. 2)。

計算によってピーク分離を評価したところ、Table 2に示される組み合わせのRs値はすべて >1.50 となり、ピークが完全に分離していることが証明された (Table 3)。

また3次元HPLCによる分析によって、ダブルベース発射薬の成分物質であるNG, DPA, DBPのクロマトピークが得られた。

それぞれのピークとライブラリーサーチで呼び出した標準試薬のUVスペクトルは極めてよく一致した。

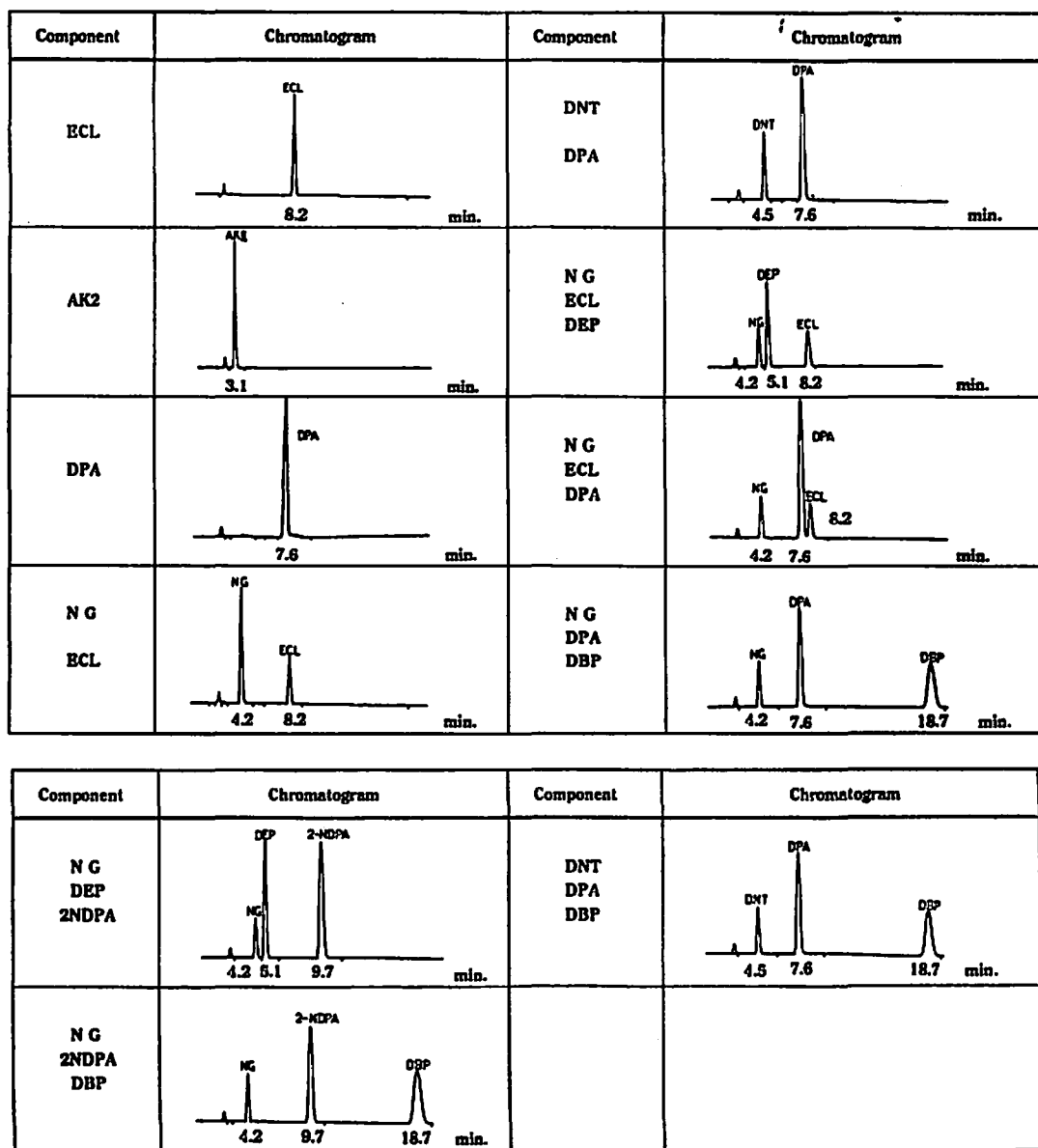


Fig. 2 A typical HPLC output from propellant analysis, HPLC absorbance.

これによって、サンプル由来のピークが各々完全に分離し、単一の物質であることが証明された (Fig. 3)。

3.3 HPLCの機械的分析精度の検討

実験データの標準偏差からHPLCの機械的分析誤差は約0.1%程度であることが判明した。

3.4 定量法の検討

HPLCで分析したデータを解析する手段として内部標準法の検討を行った。内部標準物質として、発射薬の安定剤であるECLとAK IIを使用した。ただし、ECLを成分物質として含有するものは、内部標準物

質としてAK IIを、AK IIを成分物質として含有するものは、内部標準物質としてECLを添加した。

本実験で各成分物質は、少なくとも下記に示す領域で直線性を示したので、この範囲内で評価を行った。

NG	0.5~1.5mg/ml
DNT	0.5~1.5mg/ml
DPA	0.3~1.0mg/ml
2 NDPA	0.1~0.6mg/ml
AK II	0.1~0.6mg/ml
ECL	0.1~0.6mg/ml

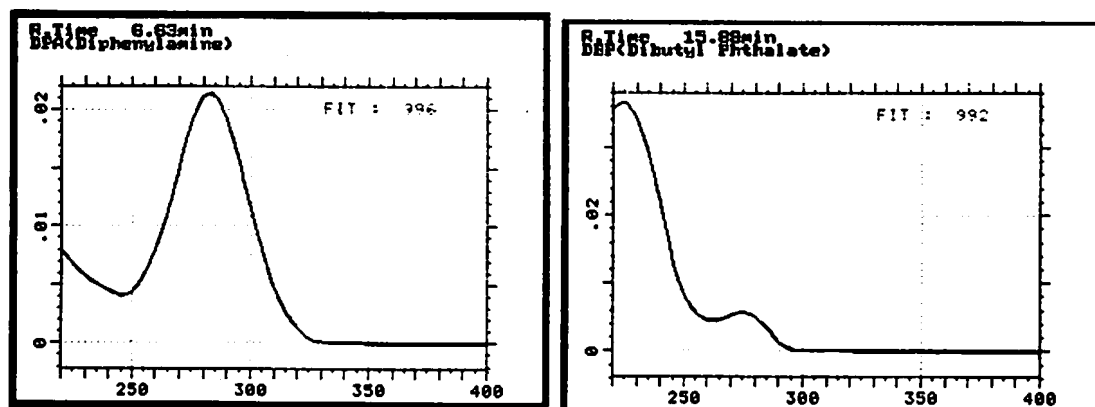
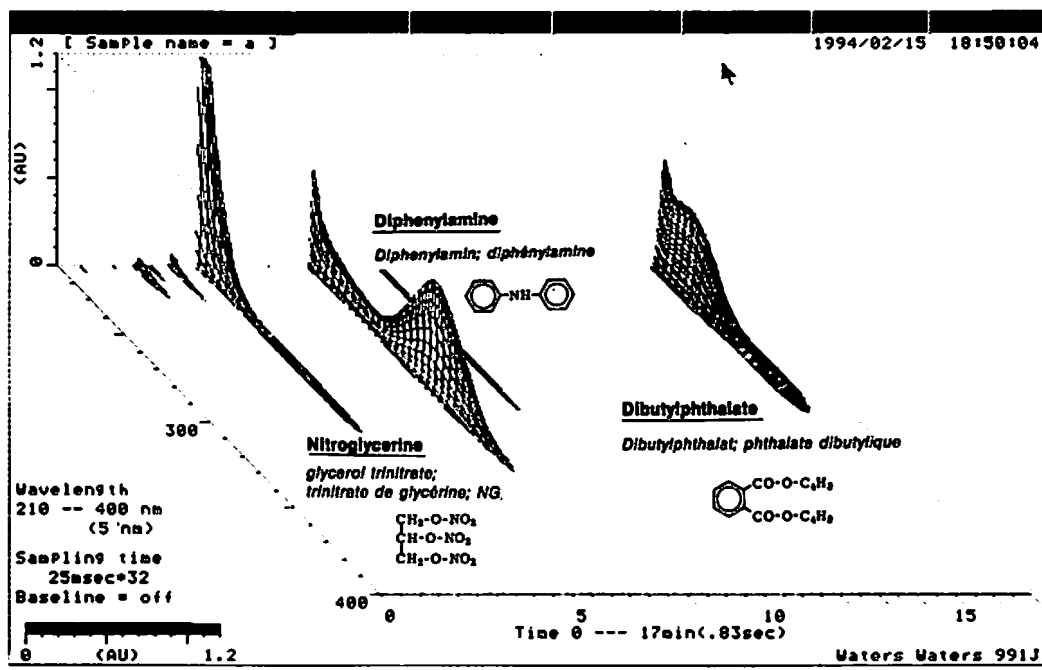


Fig. 3 A typical 3D-HPLC output of propellant extract.

DEP 0.3~1.0mg/ml

DBP 0.7~1.5mg/ml

NGとDBPを絶対検量線法と内部標準法でそれぞれ $n = 6$ で定量し t 検定を行った。ただし、内部標準は ECLを用いた。(Table 4, Table 5)

t 検定の結果、NGは $t_0 = 1.33$, DBPは $t_0 = 0.94$ であった。両者とも $t_0 < t$ ($10, 0.05$) = 2.28であり、絶対検量線法と内部標準法間には有意差がないことが証明された。

また、DPA等の他の成分物質についても検討を行ったところ、同様の結果が得られた。

3.5 NGの純度の確認

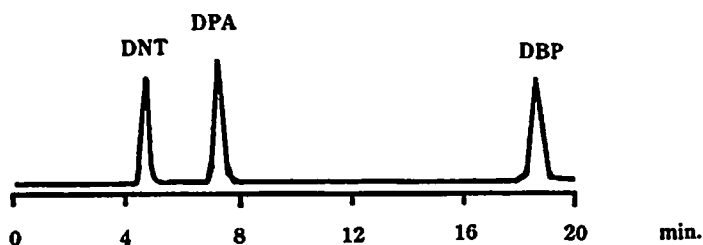
実験で使用するNGは試薬としては入手困難であるため、工業用製品を使用した。工業用NGの純度が明記されていないのでFT-NMRを用いて純度の検討を行った。

化学構造解析の結果、実験に用いたNGは理論式通りの構造をしており、不純物に由来すると思われるピークは極めて小さかった。また、内部標準物質p-キシレンの添加によって99%以上の純度であることが確かめられた。(Fig. 4)

3.6 従来分析法と機器分析法との比較

Table 3 HPLC separation of standard

CHROMATOGRAM



DATA		
Theoretical Plates Number	N=9680	
Capacity Factor	$k'_1=0.69, k'_2=3.16$	$K = (t_r - t_0) / t_0$
Selectivity	$\alpha = 4.58$	$\alpha = k'_2 / k'_1$
Resolution	$R_s = 66.89$	$R = 1/4(\alpha - 1) \cdot \text{SQRT}(N) \cdot k' / (k' + 1)$

Table 4 Comparison of quantitative method. (NG)

Unit: %

	Calibration curve method	Internal standard method
Data	10.39	10.11
	10.45	10.44
	10.10	10.35
	10.35	10.55
	10.25	10.10
	10.30	10.75
Average	10.31	10.38
Standard Deviation	0.11	0.23

Table 5 Comparison of quantitative method. (DBP)

Unit: %

	Calibration curve method	Internal standard method
Data	7.06	7.04
	7.03	7.08
	6.99	6.95
	7.08	7.00
	7.07	7.10
	7.00	6.98
Average	7.04	7.03
Standard Deviation	0.03	0.05

従来のNDS規格で規定されている分析法（三塩化チタン法NDSK4816-104.1）と機器分析法（HPLC）でNGの分析法についての比較を行った。

3.6.1 分析精度の比較

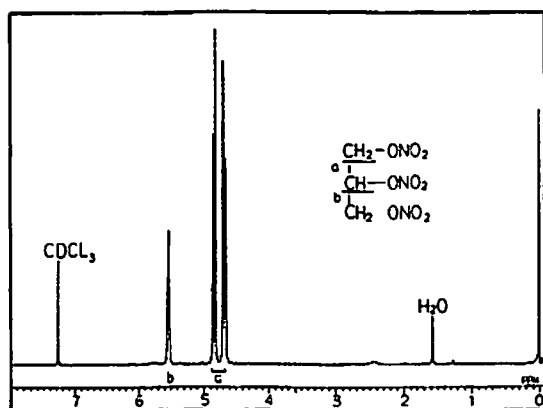


Fig. 4 NMR chart of Nitroglycerine.

NGを従来法とHPLC法で同一サンプルを $n = 6$ で分析を行った。定量法は絶対検量線法を用いた。

HPLC法は従来の三塩化チタン法は熟練者のデータと比較して範囲・標準偏差ともに小さな値を示している (Table 6)。

よってHPLC法は三塩化チタン法よりも分析精度が高いことが証明された。また同じ三塩化チタン法の熟練者と初心者のデータを比較すると初心者のデータは熟練者のデータよりも範囲・標準偏差ともに大きいことから三塩化チタン法は熟練を要する分析法であり人為的誤差を生じやすいことが判明した。

またNG以外の発射薬成分物質についても比較実験を行ったが同様の結果が得られた。

Table 6 Comparison of analytical accuracy.

Unit: %

Method	Titanium trichloride method		HPLC method
	Expert	Beginner	Beginner
Data	11.98	12.85	11.46
	11.56	11.28	11.56
	15.80*	12.36	11.60
	11.04	10.12	11.56
	12.48	9.30	11.63
	11.44	12.24	11.67
Mean value	11.70	11.36	11.58
Range	1.440	3.55	0.210
Standard deviation	0.492	1.277	0.066

*is unusual value, so deleted from calculation.

Table 7 Comparison of analyzing time.

Unit: Hours

Method	NDS method			HPLC method
	NG* ¹	DPA* ²	DBP* ³	NG/DPA/DBP
Preparation	1	1	1	1
Analysis	4	2	14	0.5
Data processing	0.5	0.5	0.5	1
Total	24.5			2.5

*¹) quoted from NDS K 4816 -104.2

*²) quoted from NDS K 4816 -110.4

*³) quoted from NDS K 4816 -108.2

3.6.2 分析作業時間の比較

従来法とHPLC法で任意の発射薬に含まれる3成分

(NG, DPA, DBP)を $n = 3$ で分析した場合の分析作業時間を求めた。この場合、24.5時間の作業が2.5

時間に短縮される (Table 7)。

よって、HPLC法は従来法と比較して、効率性の良い試験法であることが証明された。

4. ま と め

1. HPLC法を用いてNGをはじめとする発射薬抽出成分物質の大部分を分析できる条件を設定できた。
2. HPLCの機械的再現性が高いたことが証明された。
3. HPLC法の定量法として、絶対検量線法と内部標準法間には有意差はなく、両法ともに適用可能であることが証明された。
4. 今回実験に使用した工業用NGは、99%以上の高純度であることが確認された。したがって、工業用NGをHPLC用標準物質として使用することが可能であると考えられる。
5. 従来の分析法 (NDS法) と機器分析法 (HPLC法) を比較すると、機器分析法の方が分析精度・分析時間ともに優れていることがわかった。

5. 結 論

以上のように今回検討を行った機器による分析法は従来の分析法より分析精度が良く、また分析時間も大幅に短縮されることがわかった。また機器分析法に移行することによって、発射薬成分分析の自動化及び同時定量分析が可能となった。

今回は発射薬の抽出成分物質の一部についての検討を行ったが、今後の課題として今回の実験以外の組み合わせの分析法についても検討を進めていく予定である。

謝 辞

本研究にあたり貴重な御指導、御助言をいただいた九州工業大学長田英世名誉教授、防衛庁技術研究本部第一研究所木村潤一博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) A. Alm, O. Dalman, I. Frölen-Lindgren, F. Hultén, T. Karlsson and M. Kowalska "Analysis of Explosives" FOA Report C 202267-D1, National Defence Research Institute S-104 50, Stockholm, Sweden (1978)
- 2) D. H. Freeman, R. M. Angeles and I. C. Poinescu, J. Chromatogr. 118, 157-166 (1976)
- 3) J. O. Doali and A. A. Juhasz, Anal. Chem. 48, 1859-60 (1976)
- 4) R. W. Dalton, C. D. Chandler and W. T. Bolleter, J. Chromatogr. Sci. 13, 40-43 (1975)
- 5) J. O. Doali and A. A. Juhasz, J. Chromatogr. Sci. 12, 51-56 (1974)
- 6) J. M. Poyet, H. Prigent and M. Vignaud, Analysis, 4, 53-57 (1976)

The analysis of propellants by the high performance liquid chromatograph (HPLC)

by Mitsuyo AKIMOTO*

The analysis of propellant is designated by National Defense Standard (NDS). Most of these methods are wet analysis. So, we are apt to make artificial errors. And the analytical accuracy and analyzing time aren't good.

Then I studied to apply the high performance liquid chromatograph (HPLC) to the analysis of propellant.

As a result, it was proved the following. The HPLC method is better than the NDS method in point of the analytical accuracy. Besides, it will be possible to analyze plural components of the propellant at once and to shorten analyzing time.

The above proves it is possible to change NDS method to the HPLC method.

I consider that the HPLC method is applicable to the analysis of unknown matter in future.

(*Oita Plant, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., 2620, Oaza-Sato, Oita-city, Oita 870-03, Japan)
