

的な分析法となっており多目を要しないと考える。また、火薬分析への応用についても、各方面で利用されており、1962年 Hanson¹¹⁾は、D.P.A およびその誘導体についての分離法を報告し、従来の方法に比して T.L.C. が有効であることを立証した。また各種爆薬類¹²⁾、芳香族ニトロ化合物の同定¹³⁾、ニトラミン類の分析¹⁴⁾、などについても種々の報告がされており、Compo¹⁵⁻¹⁶⁾ や、Hidaka, Nomura¹⁷⁾ は火薬類の成分分析法への応用について、Ripper¹⁸⁾ は D.P.A. 誘導体の紫外スペクトルの利用による定量を行なっている。

その他、Evendijk¹⁹⁾ 等の2方向展開クロマト法の利用などもある。無煙火薬の安定剤の分離や、安定剤の変化機構を D.P.A., E.C.L. 等について、カラムトマトグラフィによる分析を Schröder²⁰⁻²¹⁻²²⁾ が、また、老化ダブルベース推薬中の安定剤の変化機構については Macke²³⁾ の報告がある。このように幅広く応用される理由として、次のごとき利点が挙げられる。

- 1) 簡易性、迅速性 (40min 前後で展開終了)
- 2) 分離性、鋭敏性 (1 mg→10⁻³mg 程度)
- 3) 融通性、物質の単離可能 (外の分析法との組合せ可能)
- 4) 呈色試薬の多様性 (クトマトプレート強酸処理加熱処理)

欠点としては、次のごときものがあげられるが、さして本質的なものではない。

- 1) 薄層の製作に個人差やむらが生じやすい。
- 2) R_f 値が一定でないこと。
- 3) プレートの保存がやや困難。

3. 試料の調整

表-2 試料火薬の明細

項目	Lot		
	A	B	C
綿 薬	82.74%	81.57%	81.54%
ニトログリセリン	10.90	10.57	11.08
ジフェニールアミン	0.85	0.89	0.95
ジブチルフタレート	5.33	6.49	6.37
塩 類	0.18	0.11	0.06
黒 鉛 (添加)	0.29	0.28	0.31
全 揮 発 分	1.32	1.18	1.32
水 分	0.64	0.67	0.64
残 留 溶 剤	0.68	0.51	0.68
120°C 耐 熱 試 験	90 分	110 分	110 分
発火試験 (5時間発火)	不発火	不発火	不発火
製 造 年 月 日	S39.6	S42.10	S42.11

このような理由から L.T.C. を利用して無煙火薬の変質の程度を知り、それと他の試験結果より腐薬の基準を求めべく 7.62 mm 用球状発射薬を用いて試験を実施した。(表-2)

すなわち、これらのうち試料 C を、(表-3) に示す

表-3 試料発射薬の加熱処理条件と抽出法
Lot C の加熱処理 (2.5g)

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
120°C 加熱 (時間)	0	0*	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	7	20

抽出法…試料各 1g→塩化メチレン 10ml→24時間 常温放置

ごとく 120°C で各時間連続加熱し、変化をみた。ここで 0 分とあるのは 120°C に達するまでの 19 分を差し引いたものである。

デシケーター中で放冷し、試料各 1g を共栓付の小粒三角フラスコにとり、塩化メチレン 10ml をピペットで注ぎ密栓して時間放置し、可溶性物質を溶出した溶液を展開せしめた。

4. クロマトグラムの調整 (表-4)

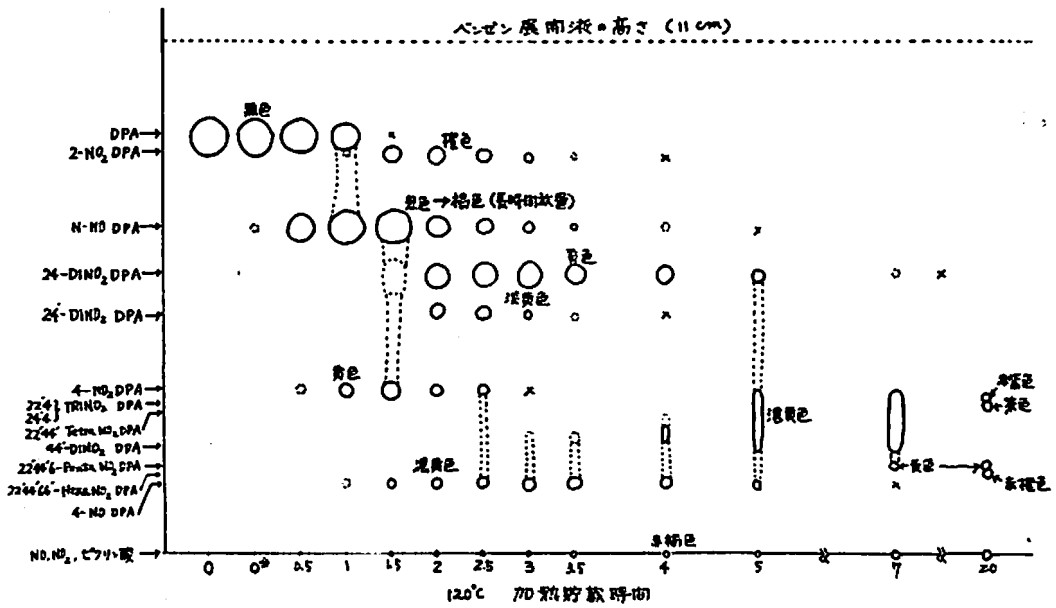
一辺 200 mm の片面スリガラス板を、重クロム酸カリ硫酸溶液で洗滌し、次いで酸分がなくなるまで十分に水洗し、乾燥する。これにワコーゲル B-5 25g に蒸留水 60 ml 加え、ねり上げたペーストを直ちに均一に塗布したものを空気乾燥したのち 110°C で 40 分間活性化して用いた。

表-4 クロマトグラム調整条件

- 1) クロマトプレート 200×200 片面スリガラス
- 2) 吸着剤調整, ワコーゲル (B-5) 25g + 蒸留水 60 ml
- 3) 活性化, 風乾後 100°C で 40 分間加熱し活性化
- 4) 展開法, ベンゼン, 展開長 110 mm 40 分間展開, 風乾 (1~2 hr)
- 5) 発色剤, Muraour 試薬噴霧 (K₂Cr₂O₇ 5g, H₂O 100 ml 氷醋酸 100 ml, Conc H₂SO₄ 50 ml)

5. クロマトグラムの展開

このようにして得られた加熱処理発射薬からの抽出液を 10 μl ずつとり、ベンゼンにより展開せしめミューラ試薬の発色と R_f の値から同定し、一覧にまとめたのが図-1 である。これにより 120°C 加熱貯蔵時間により D.P.A. はどのように変化してゆかかを知ることができる。N-NO-D.P.A. は製造時から存在するといわれているが微量であるため、これを検出するには試料を多量 (20~30 ml) に塗布し、展開すれば



注) スポットに付記した色名は加熱による変色を示す。×印は消失を示す。

図-1 ジフェニルアミンおよびその誘導体の変化クロマトグラム

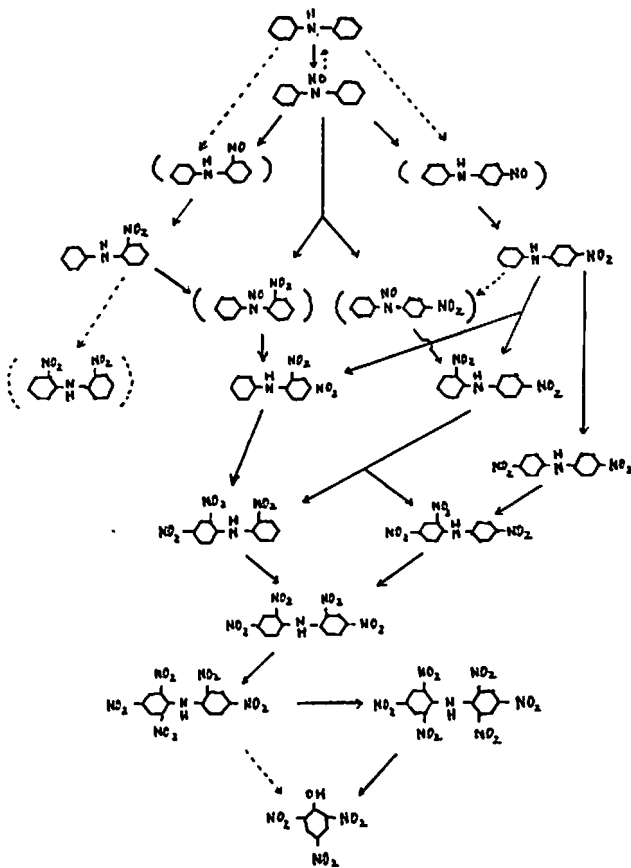


図-2 無煙火薬の加熱 (120°C) によるジフェニルアミンの変化 (推定)

よい。

火薬が 120°C にならないうちにこの N-NO-D.P.A. は出現し、50 分位からが、4-NO₂-D.P.A. が、80 分後に 2 NO₂-D.P.A. が現われる。

5 時間以上になると、これらはいずれも姿を消す。

D.P.A. は 110 分後にはすでに消失している。7 時間位で NO₂ の淡い発煙がみられるが、この後においても、4, 4'-ジニトロジフェニルアミン以上の高ニトロ化合物は存在している。

これらのことより無煙火薬の安定剤として有効であるのはモノニトロ化合物までであり、その Key を握っているのが、N-NO-D.P.A. であり、これが消失したときはすでに火薬の寿命がつかっていると思わせる。

これらのクロマトグラムで面白いことは、新しい誘導体が生成する前には、その上下の物質から薄い色の帯がのびてくる。帯の色が濃くなり、両端が切れて丸くまとまると新誘導体が生成したことになる。したがってこの新物質はクロマトグラム上で上下に近接する物質と関係が深いものと考えられる。

たとえば D.P.A. は NO をとり、N-NO-D.P.A. となり、次にニトロ基は転位酸化されて 4-NO₂-D.P.A. 少しくれて 2-NO₂-D.P.A. を生成する。2-NO₂-D.P.A. が生成する前にクロマトグラム上に D.P.A. と N-NO-D.P.A. の間に淡黄の帯がのび、次に 2-NO₂-D.P.A. となり生成後この帯はきえる。したがってこの帯は N-NO-D.P.A. の NO- が転位しかかった状態、つまり極性の強い N-NO-D.P.A. と考えられ、しかも相当多量が一度に 2-NO₂-D.P.A. に変化するらしい。

4-NO₂-D.P.A. の生成の際には、この帯が見られないのは、その生成量が微量のためで、しかも生成速

度もごく遅いものと考えられる。こうして反応生成物と Schröder²⁰⁻²¹⁻²²⁾ 等の実績とを較べてみると、図-2 のとき D.P.A. の変化機構が推定される。

6. クロマトグラムの定量

Purdy, Truter²⁴⁻²⁵⁾ 等のスポット面積の平方根と、物質の量の対数とが直線関係にあるということおよび Compo¹⁶⁾ の標準物質の既知濃度のプロットを数点とり、未知濃を内挿により求める方法を参考にして D.P.A., N-NO-D.P.A., 2-NO₂-D.P.A., 4-NO-D.P.A. の各時間における定量をおこなった。これを示したのが(表-5)である。

また、これを D.P.A. 当量に換算したり、ジニト

表-5 加熱処理時間と安定価

製造 Lo. No.	試料 No.	加熱 時間 (120 °C) Hr	火薬 1kg 中の重量 (mg)				D.P.A. 当量 (mg)				NO ₂ 吸収能力 (mg)				安 定 価	残 存 P A (mg) 安定 換 算
			D.P.A.	N-NO D.P.A.	2-NO ₂ D.P.A.	4-NO ₂ D.P.A.	D.P.A.	N-NO D.P.A.	2-NO ₂ D.P.A.	4-NO ₂ D.P.A.	D.P.A.	N-NO D.P.A.	2-NO ₂ D.P.A.	4-NO ₂ D.P.A.		
			C	1	0	8.55	0.62	—	—	8.55	0.53	—	—	4.65		
"	2	0*	7.90	1.26	—	—	7.90	1.07	—	—	4.30	0.29	—	—	4.59	8.97
"	3	0.5	5.63	4.40	—	0.56	5.63	3.74	—	0.44	3.12	1.02	—	0.12	4.26	9.81
"	4	1	2.00	7.55	0.53	0.49	2.00	6.42	0.42	0.38	1.09	1.75	0.11	0.10	3.05	9.22
"	5	1.5	—	9.10	1.32	0.97	—	7.74	0.98	0.77	—	2.11	0.28	0.22	2.61	9.49
"	6	2	—	5.30	0.71	0.27	—	4.51	0.56	0.21	—	1.23	0.15	0.06	1.44	5.28
"	7	2.5	—	2.92	0.58	0.29	—	2.48	0.46	0.23	—	0.68	0.12	0.06	0.86	3.18
"	8	3	—	1.26	0.29	—	—	1.07	0.23	—	—	0.29	0.06	—	0.35	1.30
"	9	3.5	—	0.35	0.12	—	—	0.30	0.09	—	—	0.08	0.03	—	0.10	0.39
"	10	4	—	0.32	—	—	—	0.27	—	—	—	0.07	—	—	0.07	0.27
"	11	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
"	12	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
"	13	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
A	14	0	8.25	1.25	—	—	8.25	4.94	—	—	4.49	0.29	—	—	4.78	9.19
B	15	0	8.40	0.56	—	—	8.40	0.48	—	—	4.57	0.13	—	—	4.80	8.88

ロジフェニルアミンになるまでに吸着しうる NO₂ ガスのモル比を求め、NO₂ 吸収能力 (mg) で表示した。

また火薬 1g 中の、残存有効安定剤が、ジニトロ化合物に変化するまでに何 mg の NO₂ ガスを吸収できるかを安定価なる数値であらわした。

これらの有効安定剤を D.P.A. 当量で現わしたのが図-3であり、加熱処理との関係をプロットした。このグラフで興味あるのは残存有効安定剤が D.P.A. の量と同程度の当量を維持出来るのは 110 分位であり、1N のメチルバイオレットの試験成績と一致する。この 110 分をすぎると有効安定剤は激減してゆき、110分×3=330分、すなわち 5.5hr 後には全く消失する。この時から発煙が盛んになるものと考えられ

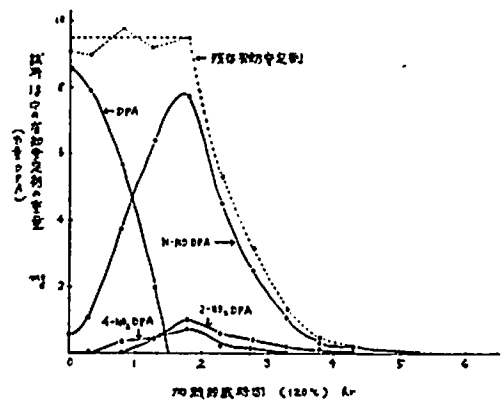


図-3 120°C 加熱時間と有効安定剤の関係

る。

しかし、実際目視できるのはもう少しあとである。

7. 120°C 加熱時間と安定価の変化

(表-4) に記した 120°C 加熱処理時間と安定価の変化の関係をプロットすると、図-4 のごとくなり、安定

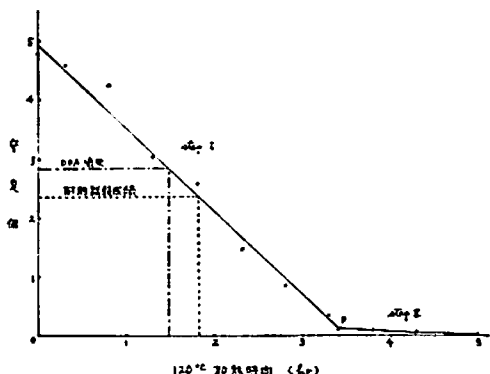


図-4 120°C 加熱時間による安定価の変化

価の変化すなわち残存安定剤の NO₂ ガス吸収能力は時間に反比例して規則正しく変化する。第1段階の範囲では順調に安定化作用が行なわれており、この段階では火薬は自然をもたらすことはないであろう。

第2段階では残存安定剤の安定化作用は飽和状態に達し、火薬の分解による NO₂ ガスの一部は、ジニトロ D.P.A. 以上の高ニトロ化合物に消費されるが、これらの化合物のみでは消費しきれず空气中に激しく拡散されるようになる。

ここで加熱処理に用いた Lot. C の発射薬の Methyl Violet 試験成績は 110 分であるが、これを第4図に示すと、安定価は初期の値の 1/2 となっている。

第3図の D.P.A. 当量激減の時間と合わせて考え、この点までの火薬は間違いなく安全であろうと考えられる。

すなわち初期の安定価を S とすると、

S/2 が最少安全安定価 (使用上要注意)

S/5 が危険安定価といえることができる (使用不可)

(臨界点 P の安定価 0.3×3 (の安全係) ≒ 1)

8. 数貯蔵寿命推算法

8-1 火薬の製造時の安定剤含有量と 120°C 安定度試験結果が判明している場合、耐熱試験時間 t と安全安定価 S/2 (≒ 2.5) の交点を a とする。製造時の火薬の安定価 S₀ (≒ 5) とを結ぶ。現在の火薬の安定価 S₂ とグラフの交点を b とし、b から 120°C 加熱時間 t₂ をよみとる。また、危険安定価 S₀/5 (≒ 1) から t₃ を読みとる。(図-5 参照)

火薬が製造後 m 年を経過しているものとすれば、安

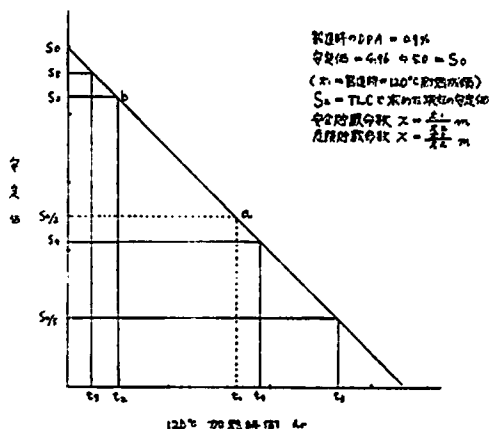


図-5 貯蔵寿命推算法の一例

全貯蔵寿命 x および貯蔵限界年数 y は、低温においても反比例関係が成立するとすれば、

$$x = \frac{t_1}{t_2} m \quad y = \frac{t_3}{t_2} m$$

となる。故に (x-m) 年後までは安全に貯蔵でき、その後も自然の可能性はないが (y-m) 年以上経過すると保証はできない。

Lot. A の火薬を例にとれば S₀ = 4.63m = 3.5 年であるので t₂ = 14', t₃ = 140' となり、

x = 22.5 年であと 19 年まで絶対安全といえ y = 35 年あと 31.5 年以後は保証できずとなる。

8-2 火薬の製造時のデータが不明なとき

120°C で 2 時間以内の 2 点 t₂, t₄ に加熱処理し、そのときの安定価 S₂, S₄ を求め、グラフを描き勾配 a を求める。(図-5)

これより製造後の経過年数 m より 120°C の場合の加熱相当時間 t₂ を、t₂ = m/3.7¹⁰ より求め²⁰⁾、現在の安定価 S₂ と t₂ より勾配 a なる線を引き、S₀/2 に対する t₁, S₀/5 に対する t₃ を求める。

このグラフに現在の試料の安定価 S₂ から、S₂ を求める。他は 8-1 と同様である。

9. 簡易判別法

無煙火薬の安定性を簡易に推定する方法としては、薄層クロマトは最も有効であろう。

すなわち、火薬試料少量 (1g 以下) を塩化メチレン 5 ml に浸し、一昼夜放置後クロマトプレートに少量塗布し、ベンゼンで 40~50 分間展開乾燥後、ミューラ試薬で発色せしめ、次の判定をする。(表-6)

また、簡単にみわけするには、ミューラ試薬で発色した場合、次の判定も可能である。

背いスポット 2 個あれば……………良好

赤いスポットあれば……………早期消耗

表-6 TLC による命数簡易判定法

区分	スポットの状況	判定	摘要
呈使 薬用 試し 薬を 鑑	展開液前縁から約 2 cm に青色スポット (他になし)	最良	D. P. A.
	// 2 cm 及び 4 cm 下に青色スポット	良好	DPA, N-NO-DPA
	上記の外に赤いスポット (3 スポット並存)	やや良好	DPA, N-NO-DPA, ZN-DPA
	展開液前縁下約 4 cm の青いスポット及び赤いスポット	使用可 早期消耗要	DPA なし
// 約 4 cm の青いスポットのみ	要注意	N-NO-DPA	
呈用 色い 試な 薬い を時	展開液前縁から約 2~3 cm に橙色スポット (大きい)	使用可 早期消耗要	ZN-DPA
	上記橙色スポット (小さい) の外黄色スポット数個	要注意	ZN-DPA の他ジニトロ化物
	橙色スポットなし, 黄色スポット数個	廃棄	ジニトロ化物のみ
	原点上約 6 cm 以下に黄色のスポット 3 個以上	//	//
原点上約 3~4 cm に赤橙色スポット	//	//	

比較的低い位置に青いスポットのみ……要注意
発色せず ……廃棄

以上

(なお、本報は44年度春期研究発表会で、発表したものである。)

文 献

- 1) U. S. Navy Ordnance Pamphlet; OP-5 Vol. 1 (2nd. Rev.)
- 2) U. S. Navy Bureau of Weapon; WEPTU 871 "BEWEPS Smokeless Powder Surveillance Program" (1963)
- 3) *ibid.*, OP-5 Vol. 1
- 4) 山本祐徳, 火薬学実験法 (未刊行)
- 5) 工業火薬ハンドブック p. 331
- 6) 同上 p. 332
- 7) 同上 p. 333
- 8) U. S. Military Standard MIL-STD-286B. No. 217.3
- 9) 山本祐徳 火薬学実験法 (未刊行)

10) 同上

- 11) J. Hansson & A. Alm; J. Chromatog 9, 385 (1962)
- 12) J. Hanson; Explosivstoffe, 11, 73 (1963)
- 13) O. Bohn; Explosivstoffe, 14, 97 (1966)
- 14) J. Harthorn; Acta Chem. Scand. 15, 1401 (1961)
- 15) P. Compo; Explosivstoffe, 13, 41 (1965)
- 16) P. Compo; Explosivstoffe, 15, 33 (1967)
- 17) 飛高, 野村; 工火協 昭和42年秋季大会発表
- 18) E. Ripper; Explosivstoffe, 15, 57 (1967)
- 19) J. E. Evendijk; Explosivstoffe, 16, 152 (1968)
- 20) W. A. Schröder; I. E. C., 41, 2818 (1949)
- 21) *ibid.*, 42, 539 (1950)
- 22) *ibid.*, 43, 939 (1951)
- 23) G. F. Macke; J. Chromatog. 38, 47 (1968)
- 24) S. J. Purdy *et al*; Analyst, 82, 802 (1962)
- 25) S. J. Purdy *et al*; Chem. Ind. 82, 802 (1962)
- 26) U. S. Army Technical Manual TM-9-1910 p. 241

Estimating Shelf-Life of Smokeless Powder
by Thin Layer Chromatography

by S. Miki, J. Nomura and M. Hidaka

Thin Layer Chromatography (T. L. C) has been applied as a method of estimating shelf-life of smokeless powder.

Continuous heating of ball powder (Double base containing D. P. A as a stabilizer) at high temperature (120°C) gave rise to degradation of D. P. A., and T. L. C. analysis showed successive formation of N-NO-D. P. A, 4-NO₂-D. P. A as degradation

proceeded.

120°C-Methyl Violet Test and 120°C-Fume Test were also carried out with the same samples, and we found the following facts in the course of degradation of the stabilizer in smokeless powder:

1) After the sample was heated at 120°C for 110 minutes, T.L.C-analysis showed most of the D.P.A in the sample had been converted. This heating period corresponded to the fading time of Methyl Violet paper with the same sample at 120°C.

2) The time required to let the sample fume at 120°C coincided with the time to completely convert N-NO-C.P.A in the sample by heating at 120°C.

3) The nitrated derivatives of D.P.A higher than di-NO₂-D.P.A still existed in the sample after fuming.

4) The effective stabilizers which exist in relatively large quantities and are completely converted before N-NO-D.P.A is converted are D.P.A and 2-NO₂-D.P.A.

From these facts we may conclude that the effective stabilizers in D.P.A propellant are D.P.A, N-NO-D.P.A and a small amount of 4-NO₂-D.P.A.

By utilizing the T.L.C-Method, we can estimate the shelf-life of smokeless powder by running a quantitative test of these effective stabilizers and comparing their abilities to absorb NO₂-gas with those of the initial stabilizer contents.

(Sakanoichi-Plant, Asahi Chem. Ind. Co.)