

イオンクロマトグラフィーを用いたカーリットの酸化剤成分の分析

藤井 昭彦*

イオンクロマトグラフィーを用いるカーリットの酸化剤成分の分析法について検討した。分析対象としたカーリットは、酸化剤成分として過塩素酸アンモニウムの他に硝酸アンモニウムを含有しているあかつきカーリットを取り上げた。エーテル抽出によりエーテル可溶成分と酸化剤成分に分離した。酸化剤成分中の NO_3^- イオン、 ClO_4^- イオン、 NH_4^+ イオンをイオンクロマトグラフィーを用いて分析した結果、現行のJIS-K 4809による火薬類の分析方法に比較して、短時間でかつ容易に酸化剤成分を定量できた。

1. 諸言

従来実施されていた火薬類のJIS分析方法(JIS K 4809)は、昭和43年に改正されて以来、長らく改正されていなかったため、本学会の分析専門部会では最近の分析法を適用して近代化を図る事を目的として平成4年より検討を重ねてきた。当社もそれに参加した中でカーリットの分析法を担当したので、その結果について報告をする。本来カーリットは、酸化剤として過塩素酸アンモニウム(以後APと略記)を用いた爆薬であるが、現在では硝酸アンモニウム(以後ANと略記)を含有する製品も一般的となっているので、APとANを含有するあかつきカーリットを分析対象とした。あかつきカーリットの配合組成をTable 1に示す。従来法¹⁾(JIS K 4809)では、カーリット中のAPとANを前処理により他成分より分離する。APとANを含む試料溶液を次の方法で定量する。 NH_4^+ イオンは、蒸留によりアンモニアを分離して硫酸に吸収させた後、中和適定法により定量される。

NO_3^- イオンは NH_4^+ イオンの分析時の蒸留残液にデバルダ合金を加えて NO_3^- イオンを還元して、 NH_4^+ イオンとした後、先ほどの方法で定量される。 ClO_4^- イオンは、試料溶液と炭酸ナトリウムを白金皿に取り、強熱して融解し、冷却後、硝酸に溶解し、硝酸銀溶液を加えて塩化銀として沈殿させてグーチャーのろ過、乾燥後、重量を測定する方法で定量される。こ

Table 1 Composition of Akatsuki-Carlit

Materials	Composition (wt%)
AP	22~27
AN	57~65
Nitrocompounds	4~7
Ferro Silicon	2~4
Wood Meal	3~7
Heavy Oil	0~2
Other	0~2

これらの分析法は分析時間が長く、正確な値を求めるためには熟練を必要としていた。本研究では、カーリットの酸化剤成分中のAPとANをイオンクロマトグラフィー(以後ICと略記)を用いて分析する事を検討した。

ICは、1992年にJIS-K 0127に分析通則として制定された比較的新しい分析法で、従来の方法では分析に時間を要していたイオンを容易にかつ高感度で定量できる機器分析法である。Fig. 1に本研究で用いたICの概念図を示す。

2. 分析方法

ICにより目的とするイオンを分離するためには、カラムの選択と溶離液の種類と濃度の選択が重要である。本報告の目的とする NH_4^+ イオン、 NO_3^- イオン、 ClO_4^- イオンの分析のためには標準的に使用されるカラムが使用できた。しかし、 ClO_4^- イオンの保持時間は非常に遅く分析に時間がかかるため、イオン種の分

1996年11月3日

*日本カーリット(株)

〒379-11 群馬県勢多郡赤城村北赤城山

TEL 0279-56-9019

FAX 0279-56-9033

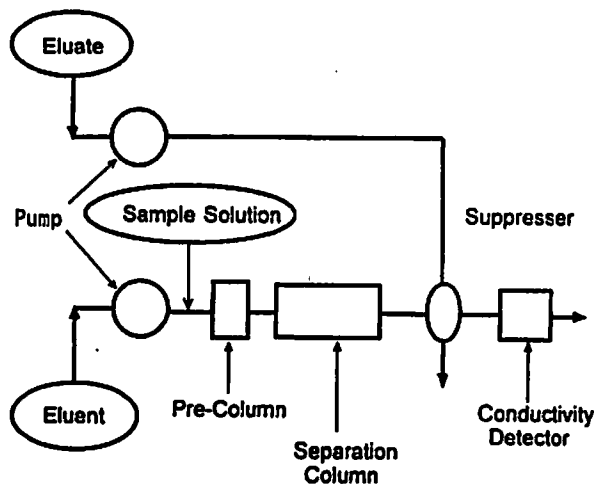


Fig. 1 System of ionchromatography

離性を損なわないように考慮して、 ClO_4^- イオンの保持時間が短い溶離液を予備実験により決定した。

2.1 分析装置と分析条件

使用した分析装置と分析条件を示す。

分析装置 : イオンクロマトアナライザ
IC-7000 S [横河電気(株)製]

使用カラム : <陽イオン分析用>

分離カラム : ICS-C15

プレカラム : ICS-C1G

<陰イオン分析用>

分離カラム : ICS-A23

プレカラム : ICS-A2G

サプレッサー : HPS-SA1

検出器 : 電気伝導度検出器

試料注入量 : $50 \mu\text{l}$

溶離液 : <陽イオン分析用>

5.0 mM- HNO_3 (流量 1.0 ml/分)

<陰イオン分析用>

5.0 mM- Na_2CO_3 (流量 1.0 ml/分)

除去液 : <陰イオン分析用>

15.0 mM- H_2SO_4 (流量 1.0 ml/分)

標準試薬 : 塩化アンモニウム (試薬特級)

硝酸ナトリウム (")

過塩素酸リチウム (")

2.2 分析方法

従来法 (JIS K 4809) の前処理法に従って試料 (あかつきカーリット) を前処理し、酸化剤成分を分離した。すなわち、試料約 5 g を精秤し、ソックスレー抽出によりエーテルにてエーテル可溶成分を抽出した。エーテル量は 100 ml とし、循環回数は約 40 回行った。エーテル抽出残分に 100 ml の純水を加えて攪拌しながら 40 °C に 1 時間保持し、ろ過により水可溶性成分と水不溶性成分を分離した。ろ液 (エーテル抽出残分中の水可溶性成分) を 250 ml メスフラスコに全量入れ、標準まで水を入れ、分析試料とした。この分析試料を 250 倍に希釈して、分析装置に注入した。水は製造直後のイオン交換水を使用した。

標準溶液は、上記の標準試薬を適当な濃度に調整し、混合して使用した。

3. 分析結果

標準溶液の陽イオンと陰イオンのクロマトグラムを Fig. 2 と Fig. 3 に示す。Fig. 2, Fig. 3 より各イオンのピークが十分に分離されているのが確認された。Fig. 2 の陽イオンの中で保持時間が 1 ~ 2 分にあるピークは水によるピークである。 NH_4^+ , NO_3^- イオンについてはピーク高さ、 ClO_4^- イオンについてはピーク

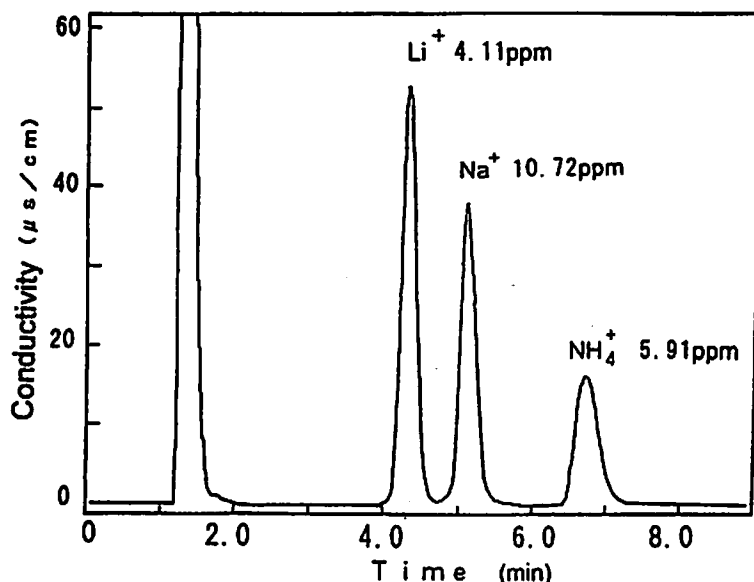


Fig. 2 Ionchromatogram of standard solution (Cation)

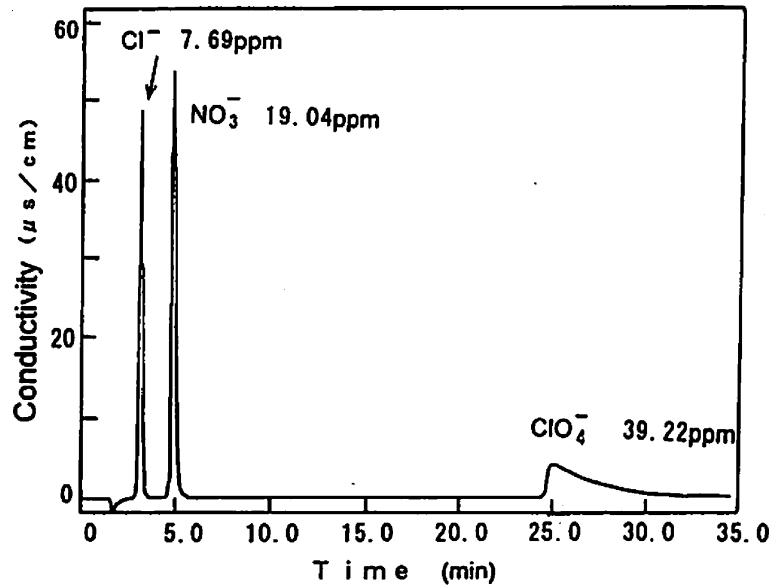


Fig. 3 Ionchromatogram of standard solution (Anion)

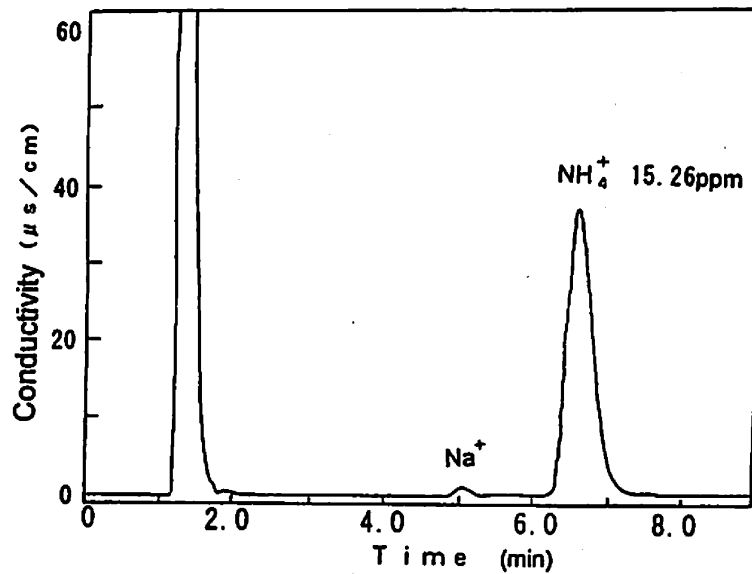


Fig. 4 Ionchromatogram of sample solution (Cation)

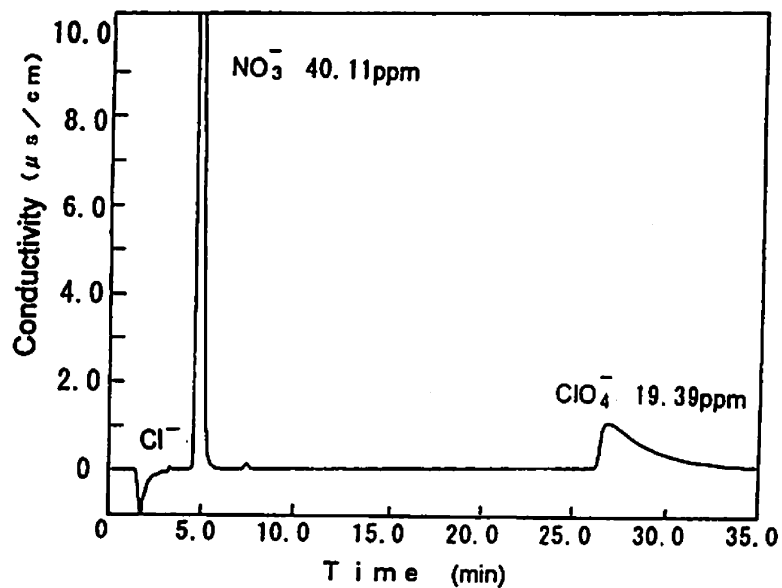


Fig. 5 Ionchromatogram of sample solution (Caion)

Table 2 Result of analysis (wt%)

	Composition of Akatsuki-Carlit (x)	Results of analysis (y)	$\frac{(y-x)}{x} * 100 (\%)$
NH ₄ ⁺	16.9	17.1	+1.2
NO ₃ ⁻	44.9	45.1	+0.5
ClO ₄ ⁻	21.2	21.8	+2.8

Table 3 Oxidizer of Akatsuki-Carlit (wt%)

Oxidizer	Composition of Akatsuki-carlit	Result of analysis
AN	58.0	58.2
AP	25.0	25.8

ク面積を用いて検量線を作成した。ピーク面積を用いたのは、ピークがブロードな為にピーク高さより面積を使用した検量線の方が再現性が良いためである。作成した検量線の直線性は良好であった。Fig. 4, Fig. 5

に試料溶液のイオンクロマトグラムを示す。NH₄⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻イオンのピークが認められ、不純物としてCl⁻, Na⁺イオンが微量認められた。この結果より、Table 2に分析の試料として用いたあかつきカーリットの配合組成と、分析結果を示す。各イオンとも配合組成と分析結果はよく一致した。Table 3に陰イオンの値から計算したAPとANの値を示す。

4. 結 論

1. ICによりNO₃⁻イオンとClO₄⁻イオンを同時に定量できた。
2. ICを用いることにより従来法より短時間でかつ簡単な操作であかつきカーリット中のAPとANの定量ができた。

謝 辞

本研究を実施するにあたり財団法人 日本煙火協会が、具煙火検査所の畑中修二氏よりICに関して有益な助言をいただきました。此処に記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) JIS K 4809 (昭和43年改訂版)

Analysis of Oxidizers in Carlit explosives by ionchromatography

by Akihiko FUJII*

Quantitative analysis of oxidizers in a carlit explosive was studied.

The carlit explosive analyzed was Akatsuki Carlit which contained ammonium nitrate as well as ammonium perchlorate. Oxidizers were determined by ion chromatography (IC).

As a result, the IC is better than the Japanese Industrial Standard (JIS) method in point analytical accuracy and short analyzing time.

(*Japan Carlit Co., Ltd., Kitaakagiyama, Akagi-mura, Seta-gun, Gunma 379-11, Japan)