



Trinitrotolueenin laatuvaatimukset todentava vertailututkimus

Jenna Jonkka

OPINNÄYTETYÖ
Joulukuu 2021

Laboratoriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikka

JONKKA, JENNA:

Trinitrotolueenin laatuvaatimukset todentava vertailututkimus

Opinnäytetyö 72 sivua, joista liitteitä 16 sivua
Joulukuu 2021

Puolustusvoimien tutkimuslaitos tuottaa muun muassa Puolustusvoimien tarvitsemia tutkimus-, kehittämis- sekä testauspalveluita. Räjähde- ja suojelutekniikkaosastolla tutkitaan muun muassa räjähteiden räjähdeturvallisuutta sekä tuetaan räjähteiden suorituskyvyn elinjakson aikaista ylläpitoa. Materiaalien sekä kemian osaamisen avulla tuetaan myös muita yksiköitä Puolustusvoimissa. Tämän opinnäytetyön yksityiskohtaiset tulokset, laatuvaatimukset ja erätiedot valmistajien ohella eivät ole julkisia. Myöskään opinnäytetyön tekemisessä käytetyt viranomaiskäyttöön turvaluokitellut asiakirjat eivät ole julkisia.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tukea Puolustusvoimien Räjähde- ja Suojelutekniikkaosaston Energeettiset teknologiat-tutkimusallalla tehtävää perustutkimusta Lakialassa Ylöjärvellä ja siihen liittyvien menetelmien myöhempää kehitystä. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää kolmen eri valmistajan 2,4,6-trinitrotolueenin eli TNT:n eroavaisuudet vastaanottovaatimusten mukaisilla laadunvarmistuskokeilla sekä mahdollisilla lisätutkimuksilla, joilla saatiin tarkempaa tietoa räjähdysaineen kemiallisista ja termisistä ominaisuuksista. Tutkimuksen pääkysymykset olivat seuraavat: onko eri valmistajien tuottamassa TNT:ssä laatueroavaisuuksia ja kuinka monella rinnakkaismäärityksellä vastaanottovaatimusten mukaiset laadunvarmistuskokeet tulisi suorittaa.

Saadut tulokset olivat yleisesti hyväksyttäviä kaikilla näytteillä. Epäpuhtauksien ja tutkittavien TNT-näytteiden eroavaisuuksien avulla voidaan arvioida TNT:n mahdollisen alkuperän määrittämistä ja yksilöintiä. Tarvittavat rinnakkaismääritysten lukumäärät ovat riippuvaisia suoritettavista laadunvarmistuskokeista ja vaihtelevat tutkimuksen eri analyysien välillä.

Asiasanat: 2,4,6-trinitrotolueeni, TNT, vastaanottovaatimus, epäpuhtaudet, laatuvaatimukset, perustutkimus

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Laboratory Engineering

JONKKA, JENNA:
Comparative Study to Verify the Quality Requirements for Trinitrotoluene

Bachelor's thesis 72 pages, appendices 16 pages
December 2021

The Finnish Defence Research Agency produces for example research, development and testing services needed by the Finnish Defence forces. In the Energetic and CBRNE (Chemical (C), Biological (B), Radiological (R), Nuclear (N) and Explosives (E)) Technology Division the focus of research is for example on the safety of explosives. Other units in the Finnish Defence Forces are supported through material and chemical expertise.

The aim of this thesis was to benefit the basic research and development of related methods carried out in the Energetic and CBRN Technology Division in Lakiala in Ylöjärvi. The purpose of the research was to determine the differences between 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from three different manufacturers by quality assurance tests in accordance with the quality requirements, as well as possible additional research to obtain more detailed information on the chemical and thermal properties of the TNT. The main questions were whether there are quality differences in TNT produced by different manufacturers and how many replicated samples should be performed to ensure reliable results.

Generally, the results were acceptable for all samples. The impurities and the differences between TNT samples can be used in the determination of the origin and individualisation. The number of replicated samples required depends on the quality assurance tests performed and varies between different analyses in this research.

Confidential information has been omitted from this version of the thesis.

Key words: 2,4,6-trinitrotoluene, TNT, acceptance criteria, contaminants, quality requirements, fundamental research

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	7
1.1	Toimeksiantaja	7
1.2	Tutkimuksen tavoite ja tarkoitus	7
1.3	Suoritettavat testit	8
2	RÄJÄHDYSAINE	9
2.1	Räjähdyksaineet	9
2.2	Kemiallinen yhteensopivuus	10
2.3	Sotilaskäyttöön soveltuva räjähdysaine	10
3	TRINITROTOLUEENI	12
3.1	Rakenne	12
3.2	Valmistus	12
3.2.1	Kolmivaiheinen prosessi	12
3.2.2	Jatkuva prosessi	14
3.3	Epäpuhtaudet	15
3.4	Ominaisuudet	17
3.5	Kemikaaliturvallisuus ja toksisuus	19
3.6	Käyttötarkoitus	20
3.7	Trinitrotolueenin laatuluokitus	21
4	TUTKIMUSMENETELMIEN ANALYYSILAITTEIDEN TEORIA	22
4.1	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri	22
4.2	Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia	24
4.3	Lämpövirtakalorimetri	25
4.4	ICP-OES	25
5	TUTKIMUSTEN SUORITUS	27
5.1	Tutkittavat näytteet	27
5.2	Ulkonäön määrittäminen	27
5.3	Kosteuden ja haihtuvien ainesosien määrittäminen	28
5.4	Sulattimen ja jähmettymispisteen määrittäminen	29
5.4.1	Sulatin	29
5.4.2	Jähmettymispiste	30
5.5	Kokonaishappamuuden määrittäminen	32
5.6	Natriumpitoisuuden määrittäminen	33
5.7	Termoanalyysi DSC:llä	35
5.7.1	Laitteisto ja ajo-olosuhteet	35
5.7.2	Näytteiden valmistaminen	36
5.7.3	Lämpötilaohjelmointi	36

5.8	Analyysi NMR:llä	37
5.9	Analyysi lämpövirtakalorimetrillä	39
6	TULOKSET	40
6.1	Ulkonäkö	40
6.2	Kosteus ja haihtuvat aineosat	40
6.3	Sulate ja jähmettymispiste	41
6.4	Kokonaishappamuus ja natriumpitoisuus	42
6.5	DSC	43
6.6	NMR	44
6.7	Lämpövirtakalorimetri	46
7	TULOSTEN TARKASTELU	48
8	POHDINTA	53
	LÄHTEET	55
	LIITTEET	57
	Liite 1. TNT:n valmistuksen prosessikaavio	57
	Liite 2. Kosteuden ja haihtuvien aineosien punnitukset ja tulokset ..	58
	Liite 3. Kokonaishappamuuden välitulokset	60
	Liite 4. Lämpövirtakalorimetri-analyysin TNT-näytteiden massat	61
	Liite 5. TNT-näytteiden mitatut jähmettymispisteet	62
	Liite 6. TNT:n kokonaishappamuudet rikkihapoksi laskettuna	63
	Liite 7. DSC-kuvaajat	64
	Liite 8. NMR-spektrin tulkitseminen	67
	Liite 9. Lämpövirtakalorimetrin tulokset	69
	Liite 10. Lämpövirtakalorimetrin kuvaajat	70

ERITYISSANASTO

DNT	Dinitrotolueeni
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
HFC	Lämpövirtakalorimetri, mikrokalorimetri
HMX	Oktogeeni
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektroskopia
MNT	Mononitrotolueeni
NMR	Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia
RDX	Heksogeeni
TNT	2,4,6-trinitrotolueeni

1 JOHDANTO

1.1 Toimeksiantaja

Puolustusvoimien tutkimuslaitos on Pääesikunnan alainen sotilaslaitos. Tutkimuslaitoksen tarkoituksena on muun muassa tuottaa puolustusvoimien tarvitsemia tutkimus-, kehittämis- sekä testauspalveluita. Räjähde- ja suojelutekniikkaosastolla räjähteiden tutkimisen painopiste on räjähdeturvallisuudessa sekä räjähteiden suorituskyvyn elinjakson aikaisen ylläpidon tuessa. Materiaalien sekä kemian osaamisen avulla tuetaan myös muita yksiköitä Puolustusvoimissa. Räjähde- ja suojelutekniikkaosasto vastaa monipuolisesti muun muassa energeettisten teknologioiden ja siihen liittyvien kemian teknologioiden tutkimuksesta Puolustusvoimissa.

1.2 Tutkimuksen tavoite ja tarkoitus

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on hyödyttää Puolustusvoimien tutkimuslaitoksen Räjähde- ja suojelutekniikkaosaston Energeettiset teknologiat -tutkimusalalla tehtävää perustutkimusta ja siihen liittyvien menetelmien myöhempää kehitystä Lakialassa Ylöjärvellä. Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää kolmen eri valmistajan 2,4,6-trinitrotolueenin eli TNT:n eroavaisuudet vastaanottovaatimusten mukaisilla laadunvarmistuskokeilla sekä lisätutkimuksilla mikrokolorimetrillä (HFC), differentiaalinen pyyhkäisykalorimetrillä (DSC) ja ydinmagneettisella resonansispektroskopiolla (NMR), joilla saadaan tarkempaa tietoa räjähdysaineen kemiallisista ja termisistä ominaisuuksista ja myös määrittää TNT:n laatuluokka.

Työn kokeellinen osa tehtiin Puolustusvoimien tutkimuslaitoksen Räjähde- ja suojelutekniikkaosaston laboratorioissa. Tutkimuksen pääkysymykset ovat seuraavat: onko eri valmistajien tuottamassa TNT:ssa laatueroavaisuuksia ja kuinka monella rinnakkaismäärityksellä vastaanottovaatimusten mukaiset laadunvarmistuskokeet tulisi suorittaa. Yksityiskohtaiset tulokset ja erätiedot valmistajien ohella eivät ole julkisia.

1.3 Suoritettavat testit

Tutkittaville TNT-näytteille tehdään vastaanottovaatimusten mukaiset testit. TNT-näytteille on kemiallisia sekä fysikaalisia vaatimuksia. Näitä menetelmiä hyödynnetään tässä opinnäytetyössä TNT:n ominaisuuksien tutkimisessa. Laatuvaatimuksilla tarkoitetaan niitä vaatimuksia TNT:n ominaisuuksille, jotka Puolustusvoimat on määritelleet viranomaiskäyttöön turvaluokitellun asiakirjan mukaisesti, jonka johdosta tarkat tiedot vaatimuksista eivät ole julkisia.

Vaatimusten mukaisesti tutkittavia ominaisuuksia ovat TNT:n ulkonäkö, sulate, jähmettymispiste, kosteus ja haihtuvat ainesosat, tolueeniin liukenematon osa, hehkutusjäännös, kokonaishappamuus, alkaliniteetti sekä natriumpitoisuus. Hehkutusjäännöstä ja tolueeniin liukenematonta osaa ei määritetä jähmettymispisteen tutkimisen yhteydessä tarkasteltavan TNT-sulatteen ollessa kirkasta ja läpinäkyvää. Alkaliniteettia (emäksisyyttä) ei määritetä, jos kappaleessa 5.5 esitetyn kokonaishappamuuden määrittäessä käytettävä vesiliuos ei anna alkalisia reaktiota käytettäessä indikaattorina bromitymolisinistä. Näiden laatuvaatimustestien perusteella määritetään TNT:n laatuluokka.

2 RÄJÄHDYSAINE

2.1 Räjähdyksaineet

Aineella tai aineseoksella, joiden molekyylit sisältävät räjähtäviä ominaisuuksia antavia ryhmiä, kuten nitroryhmiä, atsideja, kloori- tai perkloorihappojen johdannaisia, tarkoitetaan räjähdysainetta. Kemiallisesti reagoidessaan räjähdysaineen muodostaman kaasun lämpötila, paine sekä muodostumisnopeus ollessaan sopivia aiheuttavat vahinkoa aineen ympärillä. (Urbański 1964a, 1; Räjähdekirja 2005, 20.)

Räjähdyksaineista suurin osa on hiilirunkoisia orgaanisia yhdisteitä (Räjähdekirja 2005, 14). Vaikka räjähdysaineita esiintyy eri muodoissa, hapettimen sekä polttoaineen sisältäminen eli hapetin-polttoainesysteemin muodostaminen on yhteinen ominaisuus räjähdysaineille. Puhtaassa yhdisteessä hapettimen sekä polttoaineen ollessa samassa molekyylissä, kuten 2,4,6-trinitrotolueenissa (TNT), on kyseessä yksikomponenttisyysteemi. (Räjähdekirja 2005, 13.)

Räjähdyksaineen valinta tapahtuu sen käyttötarkoituksen sekä käyttöolosuhteiden mukaan (Räjähdekirja 2005, 31). Koska räjähdysaineet ovat yleensä stabiileita eli pysyviä, ei tavanomaisten räjähdysaineiden stabiliteettia seurata varastoitessa. Kuitenkin räjähdysaineeseen valmistuksen yhteydessä jääneet epäpuhtaudet voivat vaikuttaa merkittävässä määrin kyseisen räjähdysaineen stabiliteettiin. Edellä mainitusta syystä johtuen, vastaanottokokeilla määritetään räjähdysaineiden puhtausaste. (Räjähdekirja 2005, 239–240).

Räjähdyksellä tarkoitetaan äkillisesti tapahtuvaa kemiallista reaktiota, missä iskuaalto seuraavien räjähdysaineseoksen tai räjähdysaineen hajoamis- sekä hapettumisreaktioiden tuotteena syntyy hiilimonoksidia ja -dioksidia, vesihöyryä, typpeä sekä muita palamistuotteita vaihtelevia määriä (Räjähdekirja 2005, 22).

2.2 Kemiallinen yhteensopivuus

Ampumatarvikkeiden turvallisuuden sekä toimintavarmuuden varmistamiseksi on räjähdysainetta sisältävän räjähteen ja sen kanssa kontaktissa olevan materiaalin kemiallisen yhteensopivuuden oltava tunnettu, sillä kontaktimateriaali saattaa vahingoittaa räjähdysainetta. Materiaalien yhteensopivuus ohjaa merkittävästi ampumatarvikkeiden materiaalivalintoja. Materiaalit ovat kemiallisesti yhteensopivia, mikäli räjähdde sekä kontaktimateriaali eivät reagoi kemiallisesti toistensa kanssa vaikuttaen räjähteen stabiliteettiin, saati toimintakykyyn. (Räjähdekirja, 2005, 240–242.)

Räjähdysaineiden kemiallisesta yhteensopivuudesta eri materiaalien kanssa saadaan tietoa muun muassa tutkimalla lämpövirtakalorimetrillä näytteessä tapahtuvaa lämmönmuutosta, vakuumistabiliteetilaitteistolla näytteestä mahdollisesti vapautuvien kaasumaisten tuotteiden määrää hajoamisen tai höyrystymisen seurauksena ja differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä korotetussa lämpötilassa vapautuvan (eksoterminen reaktio, sulaminen) tai sitoutuvan energian määrää (endoterminen reaktio, jähmettyminen). (Räjähdekirja, 2005, 240–242.)

2.3 Sotilaskäyttöön soveltuva räjähdysaine

Sotilaskäyttöön soveltuville räjähdysaineille on erilaisia vaatimuksia niiden ominaisuuksista, sillä kyseiset räjähdysaineet ovat yhdisteitä, jotka esimerkiksi omaavat korkean räjähdysnopeuden tehokkuuden ja stabiilisuuden (käyttölämpötilassa) ohella. Käytettävien räjähdysaineiden on oltava energiasisällöltään suuria, detonaatiopaineen sekä detonaationopeuden tulee olla korkeita ja tiheyden suuri. (Räjähdekirja 2005, 145.)

Detonaatiolla tarkoitetaan kemiallista reaktiota, missä tunnetussa aikayksikössä vapautuu suuri määrä energiaa. Tässä reaktiossa muodostuvat kokoon puristuneet kaasut (reaktiotuotteet) tekevät suuren työmäärän, jolloin detonaatio muodostuu seuraavasti: räjähdysaineen lävitse kulkee yli äänen nopeudella iskuaalto, jota seuraa välittömästi kyseisen räjähdysaineen hajoamis- sekä hapettumisreaktiot. Prosessin aktivoitumisenergia on korkea ja siksi räjähdysaineen tai -

aineseoksen hajoamiseen tarvitaan korkea paine iskuaallossa. Siihen saakka, kunnes koko räjähdysaineessa tai -aineseoksessa oleva räjähdysainemäärä on reagoinut, ylläpitää räjähdysaineen tai -aineseoksen hajotessa vapautuva energia etenevän iskuaallon painetta. (Räjähdekirja 2005, 29.)

Lisäämällä räjähdysaineeseen hapetinta ja metallista polttoainetta sen kokonaisenergian määrää saadaan kasvatettua, jonka johdosta reaktiot tapahtuvat hitaammin. Näin ollen räjähdysaineen ominaisuudet soveltuvat vedenalaisiin olosuhteisiin paremmin, mutta detonaatiopaine ja -nopeus ammuksen kuoren lähtönopeuden ohella laskevat. Alumiini on esimerkki metallisesta räjähdysaineeseen lisättävästä polttoaineesta. Räjähdysilmiossa syntyvien kaasujen ja alumiinin välinen reaktio on hyvin eksoterminen, jolloin reaktiotuotteena muodostuu alumiinioksidia ja samalla räjähdyslämpötila nousee. (Räjähdekirja 2005, 31, 145.)

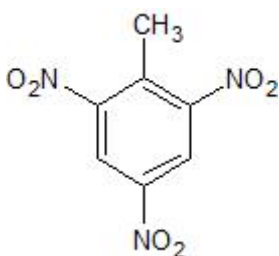
Käytettävien räjähdysaineiden sekä syntyvien reaktiotuotteiden tulee siis olla fysiologisesti vaarattomia käyttäjälleen, millä voidaan tarkoittaa myös alhaista herkkyytystasoa, jolloin räjähdysainetta on varmaa ja turvallista käsitellä. Käytettävillä räjähdysaineilla tulee olla hyvä varastointikestävyys, millä tarkoitetaan kemiallista sekä termistä stabiliteettia pitkällä aikavälillä. (Räjähdekirja 2005, 145).

Sotilaskäyttöön soveltuvan räjähdysaineen tulee olla valukelpoista tai puristettavaa, mutta myös huollettavuus sekä hävittämistapa ovat ratkaisevia ominaisuuksia. Kriisin aikana vaikuttavat ominaisuudet ovat hinta sekä saatavuus. (Räjähdekirja 2005, 145).

3 TRINITROTOLUEENI

3.1 Rakenne

Kemialliselta rakenteeltaan 2,4,6-trinitrotolueeni (TNT) on aromaattinen nitroyhdiste eli sen rakenne perustuu bentseenirenkaan tapaiseen rakenteeseen. Kolme nitroryhää (-NO₂) on liittynyt tolueeniin vain orto- ja para-asemiin symmetrisesti muodostaen puhtaan 2,4,6-trinitrotolueenin rakenteen (kuvio 1). (Räjähdekirja, 2005,14.)



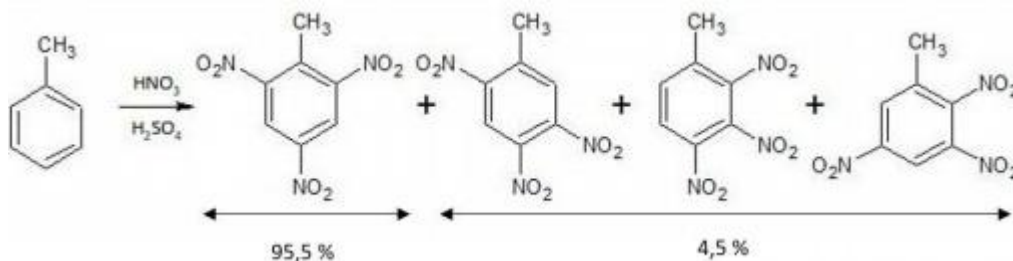
KUVIO 1. 2,4,6-trinitrotolueenin rakennekaava

Kuten suurin osa räjähdysaineista, on TNT orgaaninen (hiilirunkoinen) yhdiste. (Räjähdekirja, 2005,14.) TNT on kiteinen aine, joka on väritykseltään vaaleankeltaista, mutta tummuu auringonvalossa (Akhavan 1998, 35–36).

3.2 Valmistus

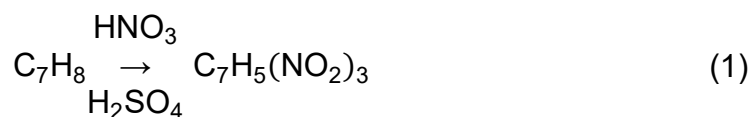
3.2.1 Kolmivaiheinen prosessi

TNT:a voidaan valmistaa kolmivaiheisella prosessilla tai jatkuvalla prosessilla. TNT:n valmistusmenetelmät saattavat poiketa toisistaan eri maiden valmistajien välillä. TNT:a valmistetaan teollisessa mittakaavassa (kuvio 2) tolueenista peräkkäisillä mono-, di- ja trinitraatioilla käyttämällä typpihapon (HNO₃) sekä rikkihapon (H₂SO₄) vesipitoista sekoitusta kahdessa ensimmäisessä nitrauksessa. (Urbański 1964a, 345–393; Albright & Hanson 1975, 253–271; Yinon 1990,3.)



KUVIO 2. 2,4,6-trinitrotolueenin valmistaminen tolueenista saaden reaktiotuotteina 2,4,6-trinitrotolueenia ja sen epäsymmetrisiä isomeerejä (Yinon 1990, 3, muokattu)

Kolmivaiheisen TNT:n valmistusprosessin (yhtälö 1) ensimmäisessä vaiheessa tolueeni (C₇H₈) nitraataan mononitrotolueeniksi (MNT), josta eroteltu MNT uudelleen nitraataan dinitrotolueeniksi (DNT). Viimeisessä vaiheessa DNT nitraataan trinitrotolueeniksi (C₇H₅(NO₂)₃) käyttämällä kidevedetöntä typpihapon ja oleumin sekoitusta – vahvasti hapan ja syövyttävä oleum on rikkiatrioksidia (SO₃) sisältävää väkevää rikkihappoa. (Urbański, 1964a, 389–91; Albright & Hanson, 1975, 253–271.)



TNT:n valmistuksen aikana tapahtuu merkittävästi sivureaktioita sekä syntyy muita reaktiotuotteita. Kukin prosessin vaihe suoritetaan kohotetuissa lämpötiloissa. Tapahtuvat sivureaktiot koko prosessissa tuottavat merkittäviä määriä typpien oksideja, rikkihappoaerosoleja ja haihtuvia nitro-orgaanisia tuotteita, kuten nitroaromaatteja. Syntyvät epäpuhtaudet ovat seurausta vesipitoisten typpihappoliuosten termisestä hajoamisesta, hapettavista sivureaktioista sekä epäsymmetristen isomeerien muodostumisesta (Albright & Hanson, 1975, 253–271.)

Nitrauksessa saatu TNT stabiloidaan sulfitaatiolla. Koska symmetrisen 2,4,6-trinitrotolueenin joukossa on valmistusprosessissa syntyviä hapetustuotteita sekä 2,4,6-trinitrotolueenin epäsymmetrisiä isomeerejä, nitrauksen jälkeinen TNT:n raakamateriaali käsitellään epäorgaanisella vesipitoisella natriumsulfiitilla (Na₂SO₃) ei-toivottujen isomeerien sekä nitroaromaattien poistamiseksi

derivatisaatiolla eli valmistamalla johdannainen. Vesipitoinen natriumsulfiittiliuos reagoi, toivottua 2,4,6-trinitrotolueenia lukuun ottamatta, valmistusprosessissa syntyneiden epäpuhtauksien kanssa muodostaen veteen liukenevia sulfonaattijohdannaisia. (Urbański 1964a, 389–91; Albright & Hanson 1975, 253–271; Yinon 1990,3.)

Natriumvetysulfiittiliuoksen (NaHSO_3) pH-arvo on suurempi kuin 8.0. Koska korkeammin nitrattut aromaattiset yhdisteet ovat herkkiä emäksille sekä natriumsulfiitille, mikä voi aiheuttaa vahingollisen vaikutuksen TNT:in heikentämällä sen stabiliteettia, natriumsulfiittiin suositellaan lisättäväksi tietty määrä natriumvetysulfiittia, jotta pH pysyisi mahdollisimman alhaisena. (Urbański 1964b, 172–173.) Tästä johtuen TNT-näytteistä analysoidaan kokonaishappamuus.

Epäpuhtauksien poistamisessa saatu uutettuja sulfonaattijohdannaisia sisältävä huuhteluvesi, joka tunnetaan myös punaisena vetenä, on merkittävä haitallinen jätetuote TNT:n valmistuksessa. Huuhteluvesi hävitetään polttamalla epäorgaaniseksi tuhkaksi. Jäljellä oleva pesty sula TNT kuivataan, jäähdytetään sekä hiu-taloidaan. (Albright & Hanson 1975, 253; Yinon 1990, 3.)

3.2.2 Jatkuva prosessi

Tolueenia voidaan nitrata jatkuvalla prosessilla, jossa tolueenia syötetään valmistuslinjastoon toisesta päästä ja toisesta saadaan TNT:a. Trinitrotolueenin jatkuvan prosessin kaavio on esitettyinä liitteessä 1 (kuvio 6). Nitrauksessa käytettävät nitraushapot virtaavat tolueeniin nähden vastakkaiseen suuntaan ja niitä lisätään tarvittaessa eri kohdissa. Reaktiossa reagoivien aineiden sekoittamisella on tärkeä osa, sillä sen avulla nitrausprosessia voidaan nopeuttaa ja saantoa saada suuremmaksi. (Akhavan 1998, 115.)

Sivureaktioiden seurauksena raaka TNT sisältää epäpuhtauksia, kuten isomeerejä. Muodostuneen raaka TNT:n puhdistusmenetelmässä, TNT käsitellään 4 % natriumsulfiittiliuoksella pH:ssa 8–9, jolloin epäsymmetriset TNT:n isomeerit muodostavat sulfonihappojohdannaisia. Nämä sivutuotteet poistetaan tämän

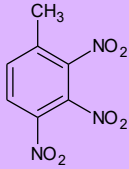
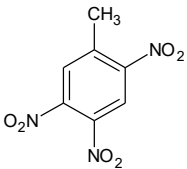
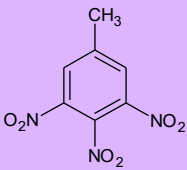
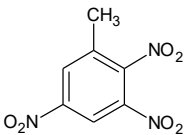

jälkeen pesemällä emäksisellä liuksella. Puhdas TNT pestään sitten kuumalla vedellä, hiutaloidaan ja pakataan. (Akhavan 1998, 115.)

3.3 Epäpuhtaudet

Epäpuhtaudet heikentävät TNT:n stabiliteettia. Ne heikentävät myös TNT:n räjähdysominaisuuksia jähmettymispisteen alentamisen ohella. (Urbański 1964b, 171–175; Räjähdystarviketiedosto 1991, 33; Akhavan 1998, 115.) Ympäristöolosuhteet vaikuttavat voimakkaasti räjähdysaineiden sekä niiden epäpuhtauksien ominaisuuksiin (Brannon ym. 2002).

TNT:n valmistuksessa syntyy isomeerejä, joiden kolme nitroryhmää ovat sijoittuneet epäsymmetrisesti puhtaan 2,4,6-TNT:n rakenteeseen verraten. Trinitrotolueneilla on kaikkiaan kuusi isomeeristä muotoa, jotka eroavat rakenteen ohella toisistaan kemiallisilta sekä fysikaalisilta ominaisuuksiltaan (taulukko 1). Näitä ominaisuuksia ovat esimerkiksi sulamispiste, stabiliteetti, liukoisuus sekä herkkyys. (Urbański 1964a, 326–328; Urbański 1964b, 171–175; Räjähdystarviketiedosto 1991, 33.)

TAULUKKO 1. TNT:n isomeerien fysikaalisia ominaisuuksia (Urbański 1964b, 172; 2,4,6-Trinitrotoluene (and isomers... 1988; Yinon 1990, 2, muokattu)

Isomeeri	Sulamis- piste (°C)	Detonaatio lämpötila (°C)	CAS-numero
2,3,4-TNT 	112	290–310	602-29-9
2,4,5-TNT 	104	288–293	610-25-3
3,4,5-TNT 	137,5	305–318	603-15-6
2,3,5-TNT 	97,2	333–337	609-74-5
2,3,6-TNT 	111	327–335	18292-97-2

TNT:n valmistusprosessissa syntyvät epäsymmetriset TNT:n isomeerit ovat seurausta mononitrotolueenin metaisomeeristä – nitroryhmä on liittynyt tolueenin bentseenirenkaan meta-asemaan. Natriumsulfiittipesun avulla nämä epäpuhtaudet pyritään poistamaan puhtaan TNT:n joukosta. (Urbański 1964a, 326; Urbański 1964b, 171–175; Räjähdystarviketiedosto 1991, 33; Brust ym. 2014) TNT:n valmistuksessa on tärkeää poistaa jätehappo ja epäsymmetriset TNT:t yhdessä nitrauksen sivutuotteiden kanssa. Epäpuhtaudet hajottavat TNT:a,

lyhentävät sen säilyvyyttä ja vähentävät sen yhteensopivuutta metallien ja muiden materiaalien kanssa sekä lisäävät TNT:n herkkyyttä. (Akhavan 1998, 115.)

Muita valmistusprosessiperäisiä epäpuhtauksia ovat DNT:n isomeerit, nitraushappojäämät (typpihapon ja rikkihapon seos), sekä TNT:n puhdistuksessa käytettävien aineiden jäämät, joista johtuvat TNT:n emäksisyys sekä natriumpitoisuus. Myös hyvin pieniä määriä muita bentseenijohdannaisia voi esiintyä puhtaan TNT:n joukossa. Sotilaskäyttöön tarkoitettussa TNT:ssa muun muassa epäpuhtauksia ovat 1,3-DNB, 1,3,5-TNB sekä DNT:n ja TNT:n isomeerit (Urbański 1964a, 337–339; Urbański 1964b, 171–175; Räjähdystarviketiedosto 1991, 33; Brust ym. 2014.) Aminodinitrotolueeneja voidaan havaita myös TNT:ssa, vaikkakin ne ovat yleensä seurausta mikrobien hajoamisesta maaperässä (Brust ym. 2014).

3.4 Ominaisuudet

Sekundaarinen räjähdysaine 2,4,6-trinitrotolueeni on yleisin käytettävä sotilasräjähdde. Sen käsitteleminen sekä valmistus ovat herkempiin räjähddeaineisiin verraten turvallisia, johtuen TNT:n kuumuuteen reagoimattomuudesta, alhaisesta sulamispisteestä, stabiilisuudesta sekä alhaisesta hankaus-, isku- ja sähkökipinäherkyydestä (Urbański T. 1964b, 160). Näillä tarkoitetaan alhaisimpia hankaus-, isku- ja sähkökipinän energioita, jotka riittävät sytyttämään TNT:n (Räjähdekirja 2005, 156).

TNT:n valmistuksessa, kuten luvussa 3.2, natriumsulfiittipesussa tuotetun TNT:n jähmettymispiste on yleensä $80,3 \pm 0,1$ °C. Lisäämällä sulfiittikäsittelyn kestoa, voidaan tuotetun TNT:n jähmettymispisteeksi saada 80,6 °C. (TM. 9-1300-214 1967, 43.) TNT:n sulamispiste on lähellä arvoa 81 °C, mikä varastointi- sekä käyttöolosuhteissa on riittävän korkea ja valettaessa sopivan alhainen. Melko alhaisen sulamispisteen myötä TNT:n yleinen käyttäminen sotilasräjähteenä perustuukin sen valettavuuteen. (Räjähdystarviketiedosto 1991, 30.)

Normaaliolosuhteissa TNT on käytännössä liukenematon veteen ja niukkaliukoinen alkoholiin, mutta se liukenee helposti orgaanisiin liuottimiin, kuten tolueeniin,

bentseeniin sekä asetoniin. Seuraavassa taulukossa (taulukko 2) on esitettyä TNT:n liukoisuuksia grammoina sataa grammaa liuotinta kohti huoneenlämpötilassa. (Yinon 1990, 1; Akhavan 1998, 35.)

TAULUKKO 2. TNT:n liukoisuuksia (Yinon 1990, 1, muokattu)

Liutotin	Liukoisuus (g/100 g)
Vesi	0.013
Etanoli	1.23
Tolueeni	55
Bentseeni	67
Asetoni	109

TNT:n typpipitoinen rakenne antaa sille sen energeettiset ominaisuudet. TNT:lla on hyvä yhteensopivuus muiden räjähteiden kanssa ja kemiallisen sekä termisen stabiilisuuden lisäksi alhainen haihtuvuus sekä alhainen hygroskooppisuus (kosteudenottokyky). Kuitenkin amiineissa sekä alkaaleissa (ts. emäksissä) TNT on epästabiili. Alla olevassa taulukossa (taulukko 3) on esitettyä TNT:n ominaisuuksia. (Yinon 1990, 1; Akhavan 1998, 35–36.)

TAULUKKO 3. Puhtaan TNT:n ominaisuuksia (Akhavan 1998, 36, muokattu)

Ominaisuus	
Moolimassa (g/mol)	227,1
Sulamispiste (°C)	80,8
Syttymislämpötila (°C)	300
Muodostumisentalpia (kJ/kg)	- 261,5
Muodostumisenergia (kJ/kg)	- 184,8
Kidetiheys 20 °C:ssa (g/cm³)	1,654

TNT:n reagoi emästen kanssa, muodostuu yhdisteitä, joilla on puhdasta TNT:a suurempi hankaus-, isku ja lämpöherkkyys. Tästä johtuen TNT:n kosketusta emäksiin on vältettävä. Toisin kuin emästen kanssa, happojen vaikutusta vastaan TNT on stabiili. Väkevä typpihappo on ainoa, joka pystyy hapettamaan

TNT:n ja silloinkin yli 110 °C lämpötilassa; 200 °C:ssa hiilidioksidia (CO₂) lohkeaa. Kaliumnitraatti (KNO₃), kaliumkloridi (KCl) sekä kalsiumkloridi (CaCl₂) ovat esimerkkejä alkalimetallikomponentin sisältävistä yhdisteistä, joiden sisältämät alkaliset komponentit nopeuttavat yleensä TNT:n hajoamista (Räjähdystarvike-tiedosto 1991, 32).

3.5 Kemikaaliturvallisuus ja toksisuus

TNT:lle altistuminen voi tapahtua hengittämällä pölyä, nielemällä, päätyellä silmiin tai ihokontaktilla. Myrkyllisiä kaasuja muodostuu kuumennettaessa TNT:a. Lyhytaikaisessa altistumisessa TNT:lle, aine ärsyttää silmiä, ihoa ja hengityselimiä. TNT:n aiheuttamat vaikutukset veressä voivat johtaa hemolyysiin sekä met-hemoglobiinin muodostumiseen. Vaikutukset voivat esiintyä viivästyneinä. Pitkäaikaisessa altistuksessa TNT:n toiminnan vaikutuksesta punasolujen määrä ja hemoglobiinipitoisuus laskevat, sillä luuytimen toiminta heikkenee. Pitkäaikaisessa tai toistuvassa altistumisesta TNT:lle voi aiheutua ihokosketuksesta ihotu-lehdus. Vaikutukset maksassa, veressä sekä silmissä voivat taas johtaa anemi-aan, keltatautiin sekä kaihiin. Altistuminen voi aiheuttaa kuoleman joissain ta-pauksissa (Urbański 1964b, 628; Yinon 1990, 5–15; Kansainvälinen kemikaali-kortti 2000).

TNT:lle altistumista hengitysteiden kautta ehkäistään käyttämällä paikallispoistoa tai hengityksensuojainta. Suojakäsineillä sekä suojavaatetuksella torjutaan TNT:n päätyminen ihokosketukseen. Silmät tulee suojata, sillä TNT voi aiheuttaa silmien punoitusta sekä kipua. TNT:n käsittelemisen aikana ei tule syödä, juoda tai tupakoida. Käsihygieniasta tulee pitää huolta. TNT varastoidaan erillään läm-mönlähteistä, elintarvikkeista sekä eläinravinnosta. Varastointi tulee tehdä palo-turvallisessa tilassa ja kontaktia yhteensopimattomiin aineisiin tulee välttää. TNT:n päätyminen ympäristöön tai viemäriin tulee estää sen haitallisten vaiku-tusten vuoksi. (Urbański 1964b, 628; Kansainvälinen kemikaalikortti 2000.)

3.6 Käyttötarkoitus

TNT:n yleisin käyttökohde on seoksena tai puhtaana räjähdysaineena valettuna ampumatarvikkeissa, kuten kranaateissa, miinoissa, ammuksissa ja torpedoissa. TNT:a käytetään paljon valettavissa tuotteissa räjähdysaineseoksena jonkun muun räjähdysaineen kanssa. Seosräjähdysaineen käyttämiseen voi olla syynä räjähdysherkkyyden ja räjähdysaineen tehon vähentäminen muotoiluominaisuuksien parantamisen lisäksi. TNT:a voidaan käyttää herkästi ja voimakkaasti räjähtävien eli brisanttisempien räjähdysaineiden (kuten RDX eli heksogeeni ja HMX eli oktogeeni) valamisessa, sillä niiden valaminen ampumatarvikkeissa ei muutoin onnistuisi. (Räjähdystarviketiedosto 1991, 30; Räjähdekirja 2005, 145–146, 148.)

RDX sekä HMX ovat TNT:a herkempiä ja tehokkaampia räjähdysaineita. RDX:n suuri herkkyys vaikuttaa sen käyttämiseen ampumatarvikkeissa, joissa tarvitaan suurta lähtönopeutta. Tällöin RDX:a ei voida käyttää seostamattomana. RDX:n korkean sulamispisteen vuoksi sitä ei voida sulattaa ja valaa sellaisenaan, jolloin sulaa TNT:a voidaan käyttää kiteisen RDX:n valamisessa. Heksotoli on RDX:n sekä TNT:n seos, jossa seossuhteet vaihtelevat käyttötarkoituksen mukaan – käytetyin on 60/40, jota kutsutaan ”Komposiitti B”. HMX:n herkkyys on samankaltainen RDX:n kanssa, mutta se on RDX:a tehokkaampaa. Myöskään HMX ei ole valukelpoista sellaisenaan, jolloin sen valaminen voidaan tehdä TNT:n kanssa seostettuna. Oktoli on HMX:sta sekä TNT:sta muodostuva seos (Räjähdekirja 2005, 145–146, 149.)

TNT:a voidaan myös puristaa ja sitä käytetään tällöin yleensä räjäyttimenä. Puristettaessa, varastoitaessa tai kuljettaessa herkempiä räjähdysaineita, käytetään trinitrotolueenia niiden flegmatoonissa eli tekemään räjähteestä vähemmän herkän esimerkiksi kuumuuden, iskun tai tärähdyksen vaikutuksille. Esimerkiksi RDX:a voidaan käyttää räjähdyskappaleena flegmatoituna trinitrotolueenilla (Räjähdekirja 2005, 146). Sotilaallisten käyttötarkoitusten ohella, TNT:n avulla lisätään räjähdystehoa louhintaräjähteissä. (Räjähdystarviketiedosto 1991, 30; Räjähdekirja 2005, 146.)

3.7 Trinitrotolueenin laatuluokitus

TNT:n laatuluokitus perustuu 2,4,6-trinitrotolueenin puhtausasteeseen. Puhtausasteen määrittämisessä käytetään jähmettymispisteen sekä kosteuden ja haihtuvien ainesosien määrittämistä. Kaupallinen tuote sotilaallisiin käyttötarkoituksiin sisältää hyvin puhdasta 2,4,6-trinitrotolueenia, joka jaetaan ominaisuuksiltaan puhtausluokkiin I, II ja III. (Urbański, 1964a, 291; Räjähdekirja, 2005, 239–240.) Käytettäessä TNT:a sotilasräjähteenä, on sillä suuremmat puhtausvaatimukset kuin sen käytössä louhintaräjähdyksineenä (Räjähdystarviketiedosto 1991, 33).

TNT luokitellaan I, II ja III-luokkiin käyttötarkoituksesta riippuen. Puolustusvoimissa on määritetty TNT:lle laatuluokat (Räjähdystarviketiedosto 1991, 33). Seuraavassa taulukossa (taulukko 4) on esitetty TNT:n laatuluokkia vastaavat vaatimukset jähmettymispisteen vähimmäislämpötilasta sekä kosteuden ja haihtuvien ainesosien aiheuttaman massanaleneman suuruudesta prosentteina.

TAULUKKO 4. TNT:n jähmettymispisteen sekä kosteuden ja haihtuvien ainesosien laatuvaatimukset (Räjähdystarviketiedosto 1991, 33, muokattu)

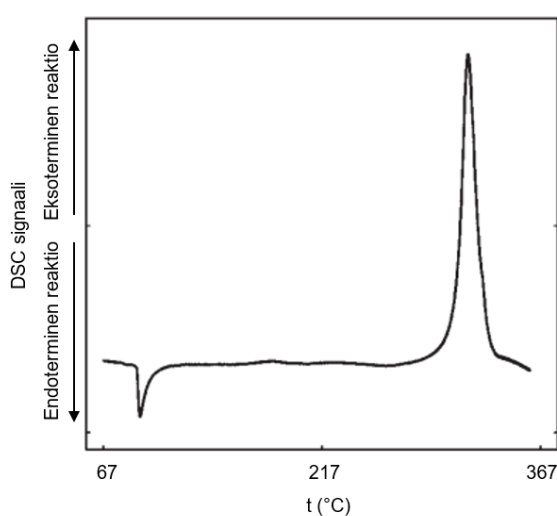
Luokka	Jähmettymispiste vähintään (°C)	Kosteus ja haihtuvat ainesosat enintään (%)
I	80,4	0,05
II	80,3	0,07
III	80,2	0,07

Puolustusvoimien vastaanottaessa TNT:a määritetään TNT:n ominaisuuksista lisäksi ulkonäkö, sulate, tolueenin liukenematon osa (jos sulatteessa on epäpuhtauksia), hehkutusjäännös (tolueeniin liukenemattomasta osasta), kokonaishappamuus, emäksisyys ja natriumpitoisuus. Näille on käyttötarkoituksesta ja käyttöolosuhteista riippuen asetettu omat vastaanottovaatimukset laadun suhteen. (Räjähdyksinetarviketiedosto 1991, 33; Räjähdekirja 2005, 31.) Puolustusvoimien vastaanottovaatimukset TNT:lle on viranomaiskäyttöön turvallisuusluokiteltu asiakirja, eikä se ole siten julkisesti saatavilla.

4 TUTKIMUSMENETELMIEN ANALYYSILAITTEIDEN TEORIA

4.1 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri

TNT:n sulamispistettä ja lämpötilakäyttäytymistä voidaan tutkia differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC). DSC:llä saadun lämpötilakäyttäytymisen TNT:n kuvaaja on esitettyä kuviossa 3, jossa sulaminen nähdään piikkinä alaspäin ja hajoaminen piikkinä ylöspäin.



KUVIO 3. TNT:n DSC kuvaaja (Ksiazczak 2000, muokattu)

Aineiden termisiä muutoksia, lämpökapasiteettia sekä aineiden reagoimista lämpöön tutkitaan DSC:llä. Aineen koostumus, sulamislämpötila, lasittuminen (amorfisen aineen muutos kovasta ja hauraasta kumimaiseksi aineeksi) sekä kiteisyys ovat DSC:n avulla tutkittavia tärkeimpiä ominaisuuksia. Reaktion etenemistä voidaan seurata faasimuutosten ohella. (Wagner 2018, 12–13.)

Kyseessä on termoanalyttinen menetelmä, jossa mitataan näytteen ja vertailunäytteen lämpötilan kasvattamiseksi vaadittavan lämpömäärän muutosta lämpötilan funktiona. DSC havaitsee lämpötilaerot näytteen sisältävän upokkaan sekä vertailu-upokkaan välillä. Saatava mittaussignaali on se energia, jonka tutkittava näyte vapauttaa tai absorboi termisen reaktion aikana. (Haines 2002, 58; Wagner 2018, 12.)

Tutkittavaa materiaalia lämmitettäessä tai jäädytettäessä on aineen lämpövirrassa tapahtuvat lämpökapasiteetin muutokset havaittavissa nopeasti. Differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä tuotettu data näytetään kuvaajana termoanalyysi-diagrammissa. Kuvaajasta on mahdollista erottaa eksotermisiä reaktioita, kuten aineen kiteytyminen, sekä endotermisiä reaktioita, kuten sulaminen. Diagrammissa näytetään useita samanaikaisesti mitattuja eri signaaleja mitä kutsutaan simultaaniseksi eli samanaikaiseksi mittaukseksi (Haines 2002, 55–56; Wagner 2018, 11–12.)

DSC käsittää pidikkeet näyte- ja vertailu-upokkaalle, lämpövastuksen, jäädytys-elementin ja lämmittimen, ajo-olosuhteiden hallinnan sekä detektorin (Haines, 2002, 56, 69–71). Lämmittimen eli uunin tuottama lämpö välitetään näytteeseen sekä vertailu-upokkaaseen jäädytys-elementin ja lämmönvastuksen kautta, jolloin lämpövirta uunista näytteisiin kulkee hyvän lämmönjohtavuuden omaavan upokkaan lävitse. (Höhne ym. 1996, 8; Haines 2002, 55–56).

Kuumennettaessa näytettä sekä vertailu-upokasta samassa uunissa lämpöantureilla mitattavasta upokkaiden lämpötilaerosta johdetaan mittaussignaali, joka kuvaa lämmönvaihdon voimakkuutta ja joka on verrannollinen lämpövirtaa. Kun endotermisiä tai eksotermisiä reaktioita esiintyy näytteessä, kompensoidaan tapahtunut ilmiö jäädytys-elementillä. Tällä tavoin näytteen sekä vertailunäytteen välinen lämpötilaero pidetään vakiona. (Höhne ym. 1996, 1, 8, 38–40; Haines 2002, 57–58.) Detektori, joka havainnoi tarkat muutokset lämpövirrassa, muuntaa saadun signaalin lämpövirran sekä lämpötilan funktioksi (Höhne ym. 1996, 1, 8–11, 38–40).

DSC:llä voidaan tutkia erilaisia näytemateriaaleja, sillä näyte voi olla kiinteää tai nestemäistä. Pienen lämmönsiirtovastuksen saamiseksi, näytteen sekä upokkaan pohjan välisen kosketuspinnan pinta-alan tulee olla mahdollisimman suuri, jolloin näytteeseen johtuva lämpövirta olisi hyvä. Tarvittava määrä näytettä tutkitavasta aineesta on muutamia milligrammoja (Höhne ym. 1996, 8; Haines 2002, 56; Wagner 2018, 13).

4.2 Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia

NMR-spektroskopia perustuu molekyylien atomien ydinmagneettiseen resonanssiin. Atomytimen protonilla on sähkövaraus sekä mekaaninen pyörimisliike. Kuten kaikki varautuneet pyörivät kappaleet, muodostaa ydin ympärilleen magneettikentän. Ulkoisen magneettikentän vaikutuksesta ydin pyrkii kohdistumaan ko. kentän kanssa eli suuntautuu ulkoisen magneettikentän suunnan suhteen. Ytimiä koskevista kvanttirajoituksista johtuen, voi ydin ottaa kaksi suuntaa suhteessa ulkoiseen magneettikenttään, joko vastakkain (korkeamman energian tila) tai linjassa (alemmman energian tila) kentän kanssa. Johtuen ytimen käyttäytymisestä pyörivänä magneettina, se ei pysty ainoastaan kohdistumaan ulkoiseen magneettikenttään tai vastustamaan sitä. Täten ydin liikkuu ulkoisen magneetin vaikutuksesta tyypillisellä tavalla (spin). (Kemp 1975, 77; Jaarinen & Niiranen 2008, 113.)

Voimakkaassa ulkoisessa magneettikentässä atomydinten energiatilat jakautuvat atomin spinkvanttiluvun mukaisesti. Kun ulkoiseen magneettikenttään asetettuun näytteeseen kohdistetaan radiotaajuuksilla lähetettäviä pulsseja, voidaan havaita signaali ytimelle ominaisella resonanssitaajuudella. Tällöin kun ydin sekä radiotaajuus pulssit ovat resonanssissa, kutsutaan sitä ydinmagneettiseksi resonanssiksi (NMR). Resonanssista aiheutuvat signaalit havaitaan NMR-spektrin muodossa. Ytimen kemiallinen ympäristö vaikuttaa resonanssitaajuuteen. (Kemp 1975, 79; (Jaarinen & Niiranen 2008, 113–121.)

Tutkittavan näytteen rakennetta analysoitaessa ^1H NMR-spektroskopiassa, NMR:n käyttäminen perustuu molekyylin protonien resonointiin eri taajuuksilla riippuen protonin ympäristöstä. Deuteroidut liuottimet eivät sisällä protoneja, jotka aiheuttaisivat ^1H -spektriin (protonispektriin) ylimääräisiä signaaleja. Tästä johtuen deuteroituja liuottimia käytetään ^1H -spektroskopiassa näytteiden liuottamiseen. NMR-näyteputki on ohutseinäinen lasiputki, jota pyöritetään mittauksen aikana suurella nopeudella magneettikentän epähomogeenisuuksien poistamiseksi. Tästä pyörimisestä johtuen voi NMR-spektrissä esiintyä signaalin molemmilla puolilla ylimääräiset pienikokoiset piikit. (Jaarinen & Niiranen 2008, 113–121.)

4.3 Lämpövirtakalorimetri

Lämpövirtakalorimetri (HFC, mikrokalorimetri) on herkkä isoterminen termoanalyysilaitte, jota voidaan käyttää muun muassa energeettisten materiaalien kemiallisen yhteensopivuuden sekä stabiilisuuden tutkimuksissa mittaamalla näytteiden lämmöntuottoa. Tutkittavien aineiden kemialliset sekä fysikaaliset muutokset havaitaan lämmön sitoutumisena tai lämmön vapautumisena. Myös näytteiden hajoamisen tutkiminen on mahdollista. (Isoterm kalorimeri n.d.; Microcalorimetry 2006.)

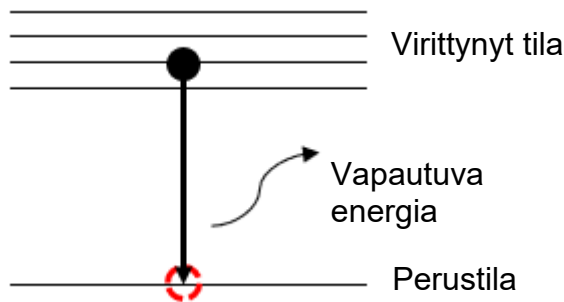
Menetelmä on tarkka sekä herkkä pienten energiavirtojen mittaamiseen ja sopii erityisesti hitaiden reaktioprosessien tutkimiseen. Mikrokalorimetrian avulla voidaan tutkia näytteessä tapahtuvia ekso- ja endotermisiä reaktioita. Näytteitä rasitetaan, jolloin voidaan muodostaa kuva sen stabiilisuudesta tietyssä ajanjaksoissa tietyissä olosuhteissa. Tutkittava näyte tai näytteet laitetaan lasiampullissa yhteen instrumentin kanavista. Näyteampulli on kosketuksissa instrumentissa olevaan lämpöanturiin, jolloin energian vapautuminen tai sitoutuminen luo anturiin lämpötilagradientin, joka muunnetaan jännitteeksi, ja joka on verrannollinen testikohteen energian muutokseen. (Isoterm kalorimetri n.d.; Microcalorimetry 2006.)

4.4 ICP-OES

Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometria eli ICP-OES tulee sanoista *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*. Atomispektrometriassa yksi tapa hajottaa näyte atomeiksi on plasman käyttäminen, jolloin on kyse plasmatekniikasta. Plasmaspektroskopiassa käytettävät spektrometrit jaetaan sekvenssi- sekä simultaanilaitteisiin, joista simultaanilaitteella voidaan mitata samanaikaisesti ja nopeasti kaikki ennalta määritellyt emissioviivat. (Jaarinen & Niiranen 2008, 83–89).

Plasmatekniikkaa käyttämällä mitataan ionien tai atomien emittoimaa valoa emissiospektrometrillä eli mitataan plasmassa vapautuvan valon määrää. Tutkittava

liuosmuotoinen näyte saatetaan plasman avulla emission mahdollistavaan tilaan, koska plasman korkean lämpötilan aiheuttaman viritystilän purkautuessa molekyylit, atomit ja ionit emittoivat energiaa. Emissiossa atomi tai molekyyli on virittyneessä tilassa ja palaa alemmalle energiatasolle (kuvio 4). Tällöin vapautuu ylimääräinen energia fotonina. (Jaarinen & Niiranen 2008, 83–89.)



KUVIO 4. Emissio

ICP-OES-laitteisto koostuu näytteenäytöstä, plasmasoihdusta, spektrometrasta ja detektorista. Tutkittavat näytteet saatetaan ensin liuosmuotoon. Mittauksessa liuosmuotoisesta näytteestä muodostuu aerosoli, joka kulkee argonkaasuvirtauksen mukana plasmasoihduun. Soihdussa näytteestä haihtuu liuotin ja näyte höyrystyy. Lopulta näyte atomisoituu ja voi osin ionisoitua. Syntyneet atomit virittyvät kineettisen energian johdosta törmäysten seurauksena. Viritystilän purkautuessa atomit emittoivat niille ominaista säteilyä. Monokromaattorilla tämä säteily jaetaan yksittäisiin aallonpituuksiin, joista mitataan emissiointensiteetit detektorilla. Tutkittavan alkuaineen pitoisuus saadaan selville vertaamalla sen emissiointensiteettiä samalla aallonpituudella tunnetun pitoisuuden emittoimaan intensiteettiin. (Jaarinen & Niiranen 2008, 83–89.)

5 TUTKIMUSTEN SUORITUS

5.1 Tutkittavat näytteet

Tutkittaville TNT-näytteille tehdään vastaanottovaatimusten mukaiset laadunvarmistustestit sekä tarkemmat lisätutkimukset lämpövirtakalorimetrillä, ydinmagneettisella resonanssispektrometrillä sekä induktiivisesti kytketyllä plasma optisella emissiospektrometrillä. Kolmen eri valmistajan tutkittavista TNT-näytteistä käytetään nimityksiä AA1, BB2 ja CC3 (kuva 1).



KUVA 1. Tutkittavat TNT-näytteet järjestyksessä AA1, BB2 ja CC3

Näytteistä on havaittavissa jo silmämääräisesti eroja. Tutkimusten suorittamisen avulla tehdään tarkempia havaintoja TNT-näytteiden eroavaisuuksiin sekä kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin liittyen.

5.2 Ulkonäön määrittäminen

Kolmen tutkittavan TNT-näytteen ulkonäkö tarkastettiin silmämääräisesti ja näytteitä verrattiin värikarttaan Federal Standard 595:n, missä oli osoitettuna standardiväri 30257. Tätä standardiväriä tummempia eivät tutkittavat TNT-näytteet saa olla väriykseltään (kuva 2).



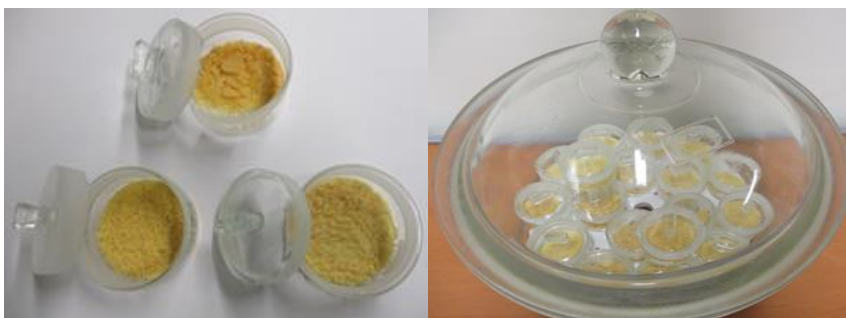
KUVA 2. TNT-näytteiden värin vertaaminen ympyröityyn standardiväriin; näytteet vasemmalta oikealle AA1, BB2 ja CC3

TNT-näytteiden ulkonäön tarkastelun tulos ilmoitettiin kirjallisesti. Samalla tarkastettiin näytteet näkyvien epäpuhtauksien varalta.

5.3 Kosteuden ja haihtuvien ainesosien määrittäminen

Tutkittavana olevia TNT-näytteitä kuivattiin lämpökaapissa, jolloin saatiin määritettyä näytteiden massan alenema prosentuaalisesti. Massan alenema johtuu TNT:n mahdollisesti sisältämästä kosteudesta sekä haihtuvista ainesosista. Rinnakkaisia määrittämiä tehtiin kuusi kappaletta kullekin näytteelle. Johtuen näytteiden AA1 ja BB2 yksittäisten rinnakkaisten punnitustuloksesta, joiden mukaan massa oli kasvanut kuivauksen aikana, tehtiin kosteuden ja haihtuvien ainesosien määrittäminen kahdella rinnakkaisella lisällä.

Tutkimuksessa käytettävät hioskorkilliset haihdutusmaljat saatettiin vakio painoon haihduttamalla pinnoista lämpökaapissa tunnin ajan mahdolliset haihtuvat ainesosat, jonka jälkeen astioita säilytettiin eksikaattorissa estämään ilmankosteuden vaikutuksia. Lasiastioita käsiteltiin hanskoilla, sillä sormenjäljet lasiastian pinnassa lisäävät punnitustulosta ja siten tulosten virhettä. Haihdutusastian (maljan sekä kannen) taarapaino, näytteen massa ennen haihdutusta sekä näytteen massa sekä haihdutusastian yhteismassa kuivauksen jälkeen punnittiin analyysivaa'alla 0,0001 g tarkkuudella. Kuvassa 3 on haihdutusastioihin punnittuja näytteitä.



KUVA 3. Vasemmalla haihdutusastioihin punnitut näytteet (vasemmalta oikealle AA1, BB2 ja CC3), joita kuivattiin lämpökaapissa kuvanmukaisesti kansi avoimena. Oikealla haihdutuksen jälkeiset näytteet jäähtymässä eksikaattorissa

Avoimia punnitusastioita (kannet ja näytteen sisältämät maljat) kuivattiin lämpökaapissa 4 tunnin ajan kosteuden sekä haihtuvien ainesosien poistamiseksi. Kuivauksen jälkeen punnitusastiat suljettiin kansilla ja niiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa (kuva 3) puoli tuntia ennen massanaleneman punnitsemista. Liitteessä 2 (taulukko 11) on esitettyinä punnitustulokset.

5.4 Sulatteen ja jähmettymispisteen määrittäminen

5.4.1 Sulate

TNT-näytteet sulatettiin nestemäiseksi ja sulatteesta tarkastettiin silmämääräisesti TNT:n puhtaus ja mahdollisesti havaittavat epäpuhtaudet. Rinnakkaisia määrittämiä kullekin näytteelle tehtiin kuusi kappaletta. Glyceroli-vesihauteen lämpötilaksi asetettiin 110 °C ja lämpömittarilla seurattiin hauteen lämpötilan pysymistä asetetussa lämpötilassa. Hauteen neste pidettiin liikkeessä sekoittajan avulla ja hauteessa olevaan haudekoeputkeen lisättiin kiinteää TNT:ta (kuva 4) ja kaiken TNT:n annettiin sulaa. Tarvittaessa TNT:a lisättiin, jotta sulatetta olisi riittävä määrä; hieman alle putken yläreunan.



KUVA 4. Vasemmalla haudekoeputken täyttäminen TNT:lla. TNT:n sulaminen on selkeästi havaittavissa verraten ylempänä olevaan vielä kiinteään näytteen (keskimmäinen kuva). Oikealla sulatteen tarkastelussa katsottiin kirkkaus, väri ja epäpuhtaudet

Sulatetta tarkasteltiin valoa vasten, jolloin välittömästi tarkastettiin sulatteen kirkkaus, väri sekä näkyvät epäpuhtaudet (kuva 4). Sulatteen tarkastelemisen havainnot näytteiden kirkkaudesta, väristä sekä epäpuhtauksista kirjattiin ylös.

5.4.2 Jähmettymispiste

Jähmettymispiste on se lämpötila, jossa sulanut TNT kiteytyy uudelleen. TNT-näytteet sulatettiin nestemäisiksi kappaleen 5.4.1 mukaisesti, jonka jälkeen niiden annettiin jäähtyä hitaasti. Kiteytyessään TNT:n lämpötila nousee, jolloin korkein mitattu lämpötila on jähmettymispiste.

Hauteessa olevaan sulatettua TNT:a sisältävään haudekoeputkeen ohjattiin tunnin ajan lasikapillaarin avulla kuivattua paineilmaa vesihöyryn haihduttamiseksi TNT-sulatteesta. Tällöin saatiin kuiva TNT-sulate. Sulatetta sekoitettiin (kuva 5) lasisauvalla siihen saakka, kunnes TNT:n kiteytyminen alkoi. Kiteytyminen havaittiin sulatteen sakenemisena. Tarkkuuslämpömittari (Testo 735-2, lukematarkkuus 0,001 °C) ja mitta-anturi korkissa laitettiin sulatteeseen lämpötilan seurauksiksi.



KUVA 5. TNT-näytteen sekoittaminen uudelleen kiteytymisen alkamiseen. Nähtävissä on haudekoeputken reunamilla uudelleenkiteytyntä TNT:a

Kun lämpötila oli laskenut riittävän alhaiseksi, laitettiin mitta-anturin korkki kiinni haudekoeputkeen tiiviisti ja haudekoeputkea käännettiin ylösalaisin. Haudekoeputki siirrettiin alumiinifoliolla vuorattuun styrox-muottiin. TNT:n kiteytymistä sulatteesta on havainnollistettu kuvassa 6.



KUVA 6. Vasemmalla TNT:n kiteytyminen sulatteesta (kuva 4) ja oikealla kiteytynyt TNT

Mitta-anturin pintaan kiteytyneet TNT-kiteet johtavat lämpöä pois mitta-anturilta. Katkaisemalla kiteet saatiin todellinen jähmettymispisteen lämpötilan arvo mitattua. Ylin havaittu lämpötila, ennen kuin lämpötila alkoi laskea kiteytymisen loppuessa, otettiin ylös.

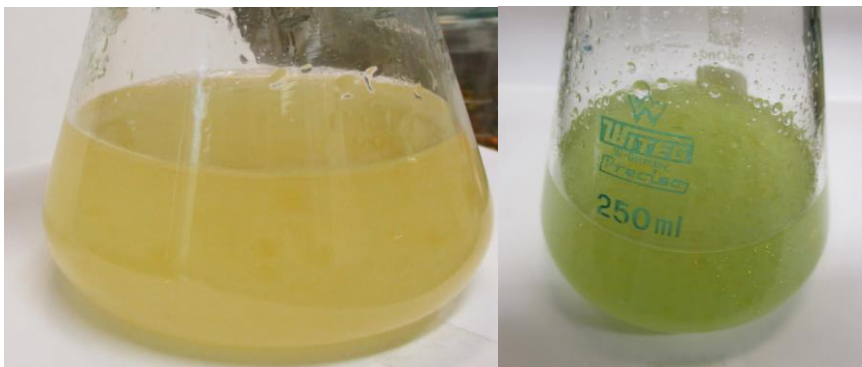
5.5 Kokonaishappamuuden määrittäminen

TNT:n herkkyys emäksille vaikuttaa haitallisesti sen stabiliteettiin, sillä TNT on korkeasti nitrattu aromaattinen yhdiste. Kokonaishappamuus ilmaistaan rikkihapoksi laskettuna. TNT-näytteet titrataan natriumhydroksidiliuoksella (NaOH). Kullekin TNT-näytteelle tehtiin kuusi rinnakkaista määrittäystä. Happamuuden määrittäyksessä käytetään hiilidioksiditonta ionivaihdettua vettä, koska vesi reagoi ilman hiilidioksidin kanssa muodostaen hiilihappoa (H_2CO_3).

NaOH:n kantaliuos valmistettiin ja sen pitoisuus tarkistettiin titraamalla. Kantaliuoksen tarkaksi pitoisuudeksi saatiin 0,086 mol/l. Titrausliuoksena oli kantaliuoksesta laimennettu 0,0043 M liuos. Näytteiden titraamista varten valmistettiin bromitymolisin indikaattori-liuos, jonka pitoisuutena oli 1 mg/ml. Bromitymolisin ekvivalenttipisteen pH-alue on 6,0–7,6 ja värinmuutos tapahtuu keltaisesta siniseen.

TNT-näytteitä punnittiin 0,0001 g tarkkuudella 10 g analyysiväällä liitteessä 3 esitetyt määrät (taulukko 13). Punnitut TNT-näytteet liuotettiin 30 ml:aan tolueenia hioskorkillisessa erlenmeyer-kolvissa, jonka jälkeen liuokseen lisättiin CO_2 -vapaata ionivaihdettua vettä 100 ml. Suljettuja erlenmeyer-kolveja ravistettiin voimakkaasti ja mahdollinen muodostuva ylipaine vapautettiin.

Kaikissa näytteissä bromitymolisinisen lisäyksen jälkeinen värinmuutos oli keltainen, jolloin näytteet titrattiin NaOH-liuoksella automaattibyyrettiä käyttäen ja samalla sekoittaen näytettä magneettisekoittajan avulla. Ekvivalenttipisteessä tapahtuva värinmuutos oli keltaisesta siniseen (kuva 7). Värinmuutos oli nopea ja ohimenevä johtuen ilman CO_2 vaikutuksesta värinmuutokseen.



KUVA 7. Vasemmalla titraamaton näyte. Oikealla ekvivalenttipisteen yli titrattu näyte värinmuutoksen havainnollistamiseksi

Nollanäytteitä valmistettiin kolme kappaletta, jotka käsiteltiin sekä titrattiin (kuva 8) samalla tavoin näytteiden kanssa ilman, että ne sisälsivät TNT:a.



KUVA 8. Vasemmalla titraamaton nollanäyte ja oikealla titrattu. Värinmuutos on selkeä

Nollanäytteiden kulutuksesta käytettiin keskiarvoa 0,32 ml. Liitteessä 3 (taulukko 14) on esitettyä titraukseen kuluneen titrausliuoksen määrä millilitroina.

5.6 Natriumpitoisuuden määrittäminen

TNT:n valmistusprosessissa nitrauksissa tuotetun TNT:n stabilointiin käytetään sulfitaatiota, missä TNT:n raakamateriaali käsitellään natriumsulfiitilla (Na_2SO_3) epäpuhtauksien poistamiseksi puhtaan 2,4,6-trinitrotolueenin joukosta.

Tästä natriumsulfiittipesusta voi mahdollisesti jäädä natriumia TNT:iin epäpuh-
tautena. TNT-näytteiden natriumpitoisuus määritetään uuttamalla TNT:n mah-
dollisesti sisältämä natrium ultrapuhdaaseen veteen ja määrittämällä natriumpi-
toisuus ICP-OES laitteistolla hyödyntäen radiaalista mittausta. Tässä työssä on
erityisesti varottava näytteiden kontaminaatiota johtuen hyvin pienistä natriumpi-
toisuuksista.

Natrium-pitoisuuksien määrittämisessä TNT-näytteistä käytettiin Thermo
iCAP6500 Duo ICP-OES-laitteistoa. Laitteistolla on mahdollista analysoida koko-
naispitoisuuksia useista alkuaineista samanaikaisesti. Mittaukset voidaan tehdä
aksiaalisesti syvyysuunnasta plasman kanssa, jolloin saadaan enemmän valoa
mittaukselle tai radiaalisesti poikittaissuunnasta plasmaan nähden. Tutkittava al-
kuaine mitataan rajatulla aallonpituusalueella, jolloin häiriöitä pyritään minimoi-
maan. Määritysalaraja on alkuainekohtainen ja se määritellään menetelmän vali-
doinnin yhteydessä jokaiselle mitattavalle alkuaineelle.

Kaikki töissä käytettävät astiat huuhdottiin ultrapuhdaalla vedellä. Johtuen lasis-
ten astioiden mahdollisesti sisältämästä natriumista, työssä käytettiin ainoastaan
muovisia astioita. Jokaisesta TNT-näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista näy-
tettä. TNT:a punnittiin analyysivaa'alla 0,1 mg tarkkuudella 5 g erlenmeyer kolviin
ja näytteisiin lisättiin 30 ml ultrapuhdasta vettä. Näytteitä liuotettiin vesihauteen
avulla (90 ± 5 °C) 30 minuuttia (kuva 9). Ulkopuolisten epäpuhtauksien päätymi-
nen näytteisiin estettiin suojaamalla kolvien suut veden kestäväällä muovikelmulla.



KUVA 9. Näytteet vesihauteessa

Vesihauteessa TNT:n sisältämä natrium uutettiin liuottimena olleeseen veteen.
Koska vesihautteen lämpötila on suurempi kuin TNT:n sulamispiste, sulii kiinteä

TNT. Huoneenlämmössä jäähtyneet näytteet suodatettiin mittapulloihin (kuva 10) ultrapuhtaalla vedellä huuhdeltujen suodatinpaperien lävitse 10 ml ionisaatiopuskuriliuoksen (~ 0,15 M CsCl) jälkeen. Näytteet pestiin ultrapuhtaalla vedellä useaan kertaan ennen merkkiin täyttöö ja valmisteltiin ICP-OES:lle.



KUVA 10. Vasemmalla suodatetut näytteet mittapulloissa. Oikealla näytteet ICP:llä

Kaksi nollanäytettä sekä neljä eri natriumpitoisuuden standardiliuosta (0,10; 0,20; 0,5 ja 1,00 mg/l) valmistettiin vastaavasti kuin TNT-näytteet. Kontrollinäytteenä oli kaupallinen standardiliuos. Näytteiden mittaukset suoritettiin ICP-OES:llä (kuva 10) radiaalisesti käyttäen kolmea eri mittausaallonpituutta 588,9; 589,5 ja 330,2 nm.

5.7 Termoanalyysi DSC:llä

5.7.1 Laitteisto ja ajo-olosuhteet

Tarkoituksena oli tutkia TNT:n sulamispistettä differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC), sekä seurata TNT:n lämpötilakäyttäytymistä. Termistä hajoamista ei analysoitu. Näytteiden analysointiin käytettiin differentiaalista pyyhkäisykalorimetralaitteistoa simultaanista analyysilaitetta Netzsch STA 449 F1 Jupiter, jossa on yhdistettynä termogravimetrinen analyysi (TG) sekä differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC). Laitteiston kokoonpanoon kuuluu lisäksi vakuumpumppu, Julabo F25 vesihaude ja Cryo Systemin nestetyyppisäiliö, joista vesihauteen on oltava noin kolme tuntia päällä ennen ajoa vakio- λ mpötilaan stabiloitumiseksi.

Tutkittavana olevien näytteiden ajaminen voidaan aloittaa lämpötilasta -150 °C alkaen nestetypellä jäähdyttämisen myötä. Ajo- ja suojakaasuna käytettiin typpi-kaasua (N_2), jonka tehtävänä on pitää laitteisto kuivana sekä puhtaana mittapään kertyvien epäpuhtauksien sekä kosteuden kondensoitumisen välttämiseksi. Suojakaasun virtauksena pidettiin 20 ml/min ja mittausvirtauksena 50 ml/min . Mittapäänä käytettiin TG/DSC-Cp sensor type K:ta, jonka lämpötila alue on välillä $-150\text{ °C} - 800\text{ °C}$ sekä herkkyys 8 mV/mW .

5.7.2 Näytteiden valmistaminen

Tutkittavia TNT-hiutaleita pilkottiin alumiiniupokkaan pohjalle sopivankokoisiksi palasiksi kirurginveitsellä siten, että näyte jakaantuisi tasaisesti astian pohjalle. Näytteen mahdollisimman tasainen sivu alumiiniupokkaan pohjaa vasten on oleellista näytteeseen hyvän lämmön jakautumisen takia. Tutkittavia näytteitä punnittiin taarattuihin upokkaisiin $5-7\text{ mg}$.

Upokkaan kanteen tehtiin reikä neulan kärjellä, jolloin ajon aikana astiaan mahdollisesti muodostuva ylipaine ei pullistaisi näyteastian tasaista pohjaa. Tällöin seurauksena vältytään huonolta lämmönjohtumiselta tutkittavaan näytteeseen. Upokas sekä kansi prässättiin tiiviisti yhteen siihen tarkoitetulla prässäyslaitteella.

5.7.3 Lämpötilaohjelmointi

Ajojen suorittamista varten luotiin ajo-ohjelma (taulukko 5) kullekin tutkittavalle TNT-näytteelle. Tarvittavat tiedot asetettiin ja ajoja edeltävät alkutoimet tehtiin ohjeiden mukaisesti. Lämpötilaa nostetaan kolmella eri nousunopeudella, joista nousunopeuden alueena 0.2 °C/min on tutkittavana oleva lämpötila-alue. Lämpötilaa ei nosteta TNT:n hajoamislämpötilaan, vaan tarkastelun kohteena on TNT:n sulamispiste.

TAULUKKO 5. TNT-näytteiden lämpötilaohjelma DSC:llä

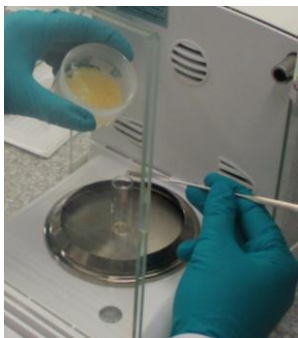
Vaihe	Lämpötilaohjelma
1: isoterminen	10 min pito 23 °C:ssa
2: dynaaminen	Lämmitys 23 °C:sta 75 °C:seen nousunopeudella 5 °C/min
3: dynaaminen	Lämmitys 75 °C:sta 90 °C:seen nousunopeudella 0.2 °C/min
4: dynaaminen	Lämmitys 90 °C:sta 100 °C:seen nousunopeudella 1 °C/min
5: isoterminen	10 min pito 100 °C:ssa
6	Lopetus

Lämpötilaohjelmoinnin luomisen jälkeen TNT-näytteen DSC ajo aloitettiin. Lämpötilaohjelman lopetuksen jälkeen, uunin lämpötila laskettiin aloituslämpötilaan nestetyypen avulla. Toistoajossa näyte ajettiin uudelleen samalla lämpötilaohjelmalla.

5.8 Analyysi NMR:llä

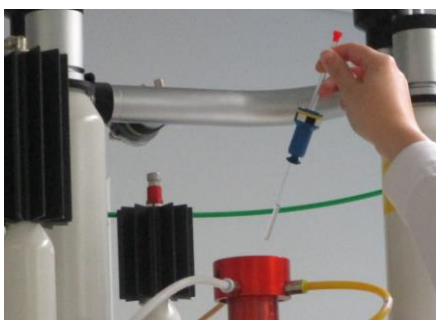
Tässä työssä tarkoituksena on tutkia eri TNT-näytteiden välisiä mahdollisia eroavaisuuksia sekä näytteissä esiintyviä epäpuhtauksia ydinmagneettisen resonanssispektroskopian (Bruker AVANCE NEO 500.) avulla, jolloin voidaan tunnistaa esimerkiksi TNT:n eri isomeerit ja nähdä kuinka puhdasta TNT on. Eri näytteissä havaittuja eroja ja niissä esiintyviä epäpuhtauksia voidaan mahdollisesti käyttää eri menetelmillä valmistettujen TNT-näytteiden tunnistamiseen.

NMR-näytettä valmistaessa on ymmärrettävä näytteen asettamat rajoitukset saatavien spektrien laadulle. Tutkittavan TNT-näytteen on oltava puhdas sekä täysin liuenneena. NMR-näyteputkien tulee olla hyvässä kunnossa. TNT-näytteitä punnittiin (kuva 11) 15 mg, jotka liuotettiin 1,5 ml:an deutoitua asetonia (asetoni-D₆). Tavalliseen asetoniin verrattuna on deuteroidussa asetonissa esiintyvät vetätomit korvattu deuteriumilla, jolloin liuottimen signaalista päästään eroon.



KUVA 11. TNT-näytteiden punnitseminen

Koska TNT:n liukoisuus asetoniin on suuri, liukenivat pienet näytemäärät nopeasti. Liuotetuista näytteistä suodatettiin pumpulin lävitse 750 μ l näytettä NMR-näyteputkeen. Näyteputket asetettiin NMR-spektrometriin näytepitimen (kuva 12) ja paineilman avulla paikoilleen – paineilmalla näyteputki nostetaan pois näytepaikasta sekä lasketaan näytepaikkaan. Kun näyte on laskettu näytepaikkaan, se lukittuu paikoilleen.



KUVA 12. NMR-näyteputken asettaminen paikoilleen

Kullekin näytteelle (AA1, BB2, CC3 ja asetoni-D6 eli liuotin) ajettiin ^1H -spektrit sekä ^{13}C -spektrit. Toisessa mittauksessa kasvatettiin ^1H -spektrin ajon rinnakkaisen määrää ("skannien" määrää) 16:sta 32:een ja ^{13}C -spektrin ajossa 1024:sta 3072:een. Selkeyttämiseksi: kutakin näytettä valmistettiin yksi kappale ja joka mitattiin neljällä eri tavalla edellä esitetysti vaihtelemalla "skannien" lukumäärää ^1H -sekä ^{13}C -spektreissä.

5.9 Analyysi lämpövirtakalorimetrillä

Tarkoituksena oli tutkia lämpövirtakalorimetrillä (Thermal Activity Monitor, TAM III) TNT:n stabiilisuutta tarkastelemalla näytteiden tuottamaa tai kuluttamaa lämpö määrää massaa kohti pitämällä näytteitä tietyssä lämpötilassa (°C) tunnetun ajanjakson ajan. TNT-näytteiden mittauslämpötila ja -aika pohjautuvat energeettisten materiaalien tutkimuksissa yleisesti käytettyihin sotilasstandardeihin ja -ohjeistuksiin. Suomessa ne ovat vain viranomaiskäyttöön turvallisuusluokiteltuja asiakirjoja, eivätkä ne ole siten julkisesti saatavilla.

Stabiilisuuden tutkimista varten näytteestä AA1 tehtiin neljä rinnakkaista näytettä sekä näytteistä BB2 ja CC3 kolme rinnakkaista näytettä. TNT-näytteiden massat punnittiin analyysivaa'alla neljän desimaalin tarkkuudella taarattuun näyteampulliin liitteessä 4 (taulukko 15) esitetyt määrät. Näyteampullit (kuva 13) suljettiin korkeilla.



KUVA 13. TNT-näytteiden suljettuja näyteampulleja

Lämpövirtakalorimetrillä pohjaviivaa ajettiin 30 minuuttia, jonka jälkeen näyteampullit ladattiin näytekammioon puoleen väliin. Näytteitä stabiloitiin 15 minuuttia, jonka jälkeen näyteampullit laskettiin mittausasentoon mikrokalorimetrin lämpökammioon. Mittaus käynnistettiin ja lämpötila pidettiin määrityksen aikana vakiona 70 °C:ssa 34,8 päivän ajan. Mittauksen päätyttyä tarkistettiin ennen näyteampullien poistoa, että mitattavien kanavien lämpövirta on stabiloitunut. Näyteampullien poistamisen jälkeen pohjaviivaa kerättiin 30 minuuttia.

6 TULOKSET

6.1 Ulkonäkö

Yksikään tutkittavista TNT-näytteistä ei ollut standardiväriä tummempi. Näytteillä AA1 ja CC3 hiutaleet olivat pienempiä ja vaaleamman sekä kirkkaamman keltaisia kuin näytteen BB2, jonka hiutaleet olivat tummempia ja silminnähdn suurempia kuin näytteiden AA1 ja CC3. Hiutaleet ovat tasalaatuisia ja paakkuuntumattomia. Näytteet eivät sisällä näkyviä epäpuhtauksia.

6.2 Kosteus ja haihtuvat aineosat

Taulukossa 6 on esitetty yhtälöllä 2 lasketut kosteuden ja haihtuvien ainesosien tulokset painoprosentteina. Alimmalla rivillä on esitettyä tulosten keskiarvo kahden desimaalin tarkkuudella. Massanalenema lasketaan ennen kuivausta punnitun näytteen massan (x) sekä kuivauksen jälkeen punnitun näytteen massan (y) erotuksen suhteena näytteen massaan ennen kuivausta. Tulos saadaan prosentteina kerrottaessa 100 %:lla.

$$\frac{x - y}{x} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Näytteen AA1 ensimmäisen rinnakkaisen massanaleneman painoprosentti on laskettu esimerkinomaisesti:

$$\frac{5,1090 \text{ g} - 5,1062 \text{ g}}{5,1090 \text{ g}} \cdot 100 \% \approx 0,05481 \%$$

Lasketuista painoprosenteista laskettiin keskiarvo tarkoilla arvoilla kahden desimaalin tarkkuudella. Näytteen AA1 viides rinnakkainen ja näytteen BB2 ensimmäinen rinnakkainen hylättiin; niitä ei otettu keskiarvon laskemisessa huomioon. Näytteellä CC3 oli kuusi rinnakkaista. Keskihajonta on laskettu näytteille yhtälön 4 (kappale 6.5) mukaisesti.

TAULUKKO 6. Näytteiden kosteuden ja haihtuvien aineosien tulokset ja tulosten hajonta

Näyte	Massanalenema (%)	Keskihajonta
AA1	0,05	0,038
BB2	0,02	0,010
CC3	0,04	0,0097

Kosteuden ja haihtuvien ainesosien keskiarvotulokseksi saatiin näytteelle AA1 0,05 paino-%, näytteelle BB2 0,02 paino-% ja näytteelle CC3 0,04 paino-%. Liitteessä 2 (taulukko 11) on esitettynä näytteiden tarkat massat ennen kuivausta sekä näytteiden massat kuivauksen jälkeen, joiden avulla massanalenema laskettiin prosentuaalisesti. Liitteessä 2 (taulukko 12) on esitetty näytteiden yksittäisten rinnakkaisten tulokset.

6.3 Sulate ja jähmettymispiste

Kaikkien näytteiden sulatteet olivat kirkkaita ja kullankeltaisia väritykseltään ilman näkyviä epäpuhtauksia, jonka myötä tolueeniin liukenematonta osaa, saati hehkutusjäännöksen määrittystä ei ollut tarpeen tehdä. Taulukossa 7 on esitettynä rinnakkaisten näytteiden (6 kpl/näyte) mitattujen jähmettymispisteiden keskiarvot. Liitteessä 5 (taulukko 16) on esitettynä kaikkien rinnakkaisista näytteistä mitattujen jähmettymispisteiden tulokset.

TAULUKKO 7. TNT-näytteiden jähmettymispisteiden keskiarvot 0,1 °C tarkkuudella

Näyte	Jähmettymispiste (°C)
AA1	80,5
BB2	80,7
CC3	80,6

Jähmettymispisteen määrittämisessä käytetyn menetelmän perusteella, tutkitut näytteet kuuluvat puhtausluokkaan I (taulukko 4), jonka vaatimuksena on vähintään 80,4 °C jähmettymispiste.

6.4 Kokonaishappamuus ja natriumpitoisuus

Happamuuden tuloksien laskennassa käytetään yhtälöä 3.

$$\frac{(x - y) \cdot M \cdot 4,9}{m} = \% \text{H}_2\text{SO}_4 \quad (3)$$

missä x (ml NaOH:ia, jonka näyte kulutti), y (ml NaOH:ia, jonka nolla näyte kulutti), M (NaOH:n molaarisuus), ja m (näytteen massa grammoina) sekä 4,9 H_2SO_4 :n ekvivalenttikerroin.

Näytteen AA1 ensimmäisen rinnakkaisen näytteen kokonaishappamuus rikkipoksi laskettuna on laskettu esimerkinomaisesti seuraavasti:

$$\frac{(1,00 \text{ ml} - 0,32 \text{ ml}) \cdot 0,00431407 \text{ M} \cdot 4,9}{10,0027 \text{ g}} \approx 0,001437 \% \text{H}_2\text{SO}_4$$

Liitteessä 6 (taulukko 17) on esitetty kaikkien näytteiden kokonaishappamuuden tulokset. Tulokset ilmoitettiin kahden merkitsevän numeron tarkkuudella rinnakkaismääritysten keskiarvona (taulukko 8).

TAULUKKO 8. Kokonaishappamuuden tulokset

Näyte	Kokonaishappamuus (% H_2SO_4)
AA1	0,0013
BB2	0,0015
CC3	0,0011

ICP-OES:llä määritettyjen TNT-näytteiden natriumpitoisuudet olivat pienempiä kuin 0,0002 p-%. Pitoisuudet olivat alle pienimmän standardin 0,10 mg/l, jota käytettiin määrittämissä tässä mittauksessa. Menetelmän validoinnin yhteydessä jokaiselle mitattavalle alkuaineelle määritetään määrittämissä raja. Tämä tarkoittaa, että natriuminpitoisuuden määrittämissä raja tälle menetelmälle määritetään myöhemmin mahdollisen validoinnin yhteydessä.

6.5 DSC

DSC-kuvaajien analysoinnin tarkastelun kohteena oli reaktion alkamislämpötilan (t_{onset}) seuraaminen; erityisesti vertaileminen näytteiden rinnakkaisten välillä sekä eri näytteiden välillä. Reaktion alkamislämpötilan määrittämisessä käytettiin laitteen tietokoneohjelmistoa, jolla DSC-kuvaajat analysoitiin. Laitteen antamissa tulosteissa, jotka ovat liitteessä 7, on esitettyinä esimerkinomaisesti näytteen AA1 erään rinnakkaisen analysoitu DSC-kuvaaja ensimmäisen ajon aikana (kuvio 7) ja saman näytteen uudelleen ajamisessa analysoitu kuvaaja (kuvio 8). Tässä tapauksessa endoterminen reaktio eli TNT-näytteen sulaminen nähdään kuvaajalla piikkinä alaspäin. Tulosten keskihajonnan (s) laskennassa käytetään yhtälöä 4.

$$\text{Keskihajonta} = \sqrt{\frac{(x_1 - X)^2 + (x_2 - X)^2 + \dots + (x_n - X)^2}{n}} \quad (4)$$

missä x_n (näytteen rinnakkaisen n :s tulos), X (tulosten keskiarvo) ja n (rinnakkaisien näytteiden lukumäärä). Näytteen AA1 ensimmäisen ajon keskihajonta on laskettu esimerkinomaisesti seuraavasti käyttäen taulukossa 9 esitettyä keskiarvoa:

$$\sqrt{\frac{(80,1 - 80,1)^2 + (80,2 - 80,1)^2 + (79,9 - 80,1)^2 + (80,0 - 80,1)^2 + (80,1 - 80,1)^2 + (80,0 - 80,1)^2}{6}} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\approx 0,10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Taulukossa 9 on esitettyinä tulosten keskiarvot ensimmäisessä ajossa ja toisessa ajossa. Taulukossa on lisäksi esitettyinä ensimmäisen ajon sekä toistoajon näytteiden keskihajonnat kahden merkitsevän numeron tarkkuudella.

TAULUKKO 9. DSC-ajojen tulosten keskiarvot sulamispisteestä sekä hajonta

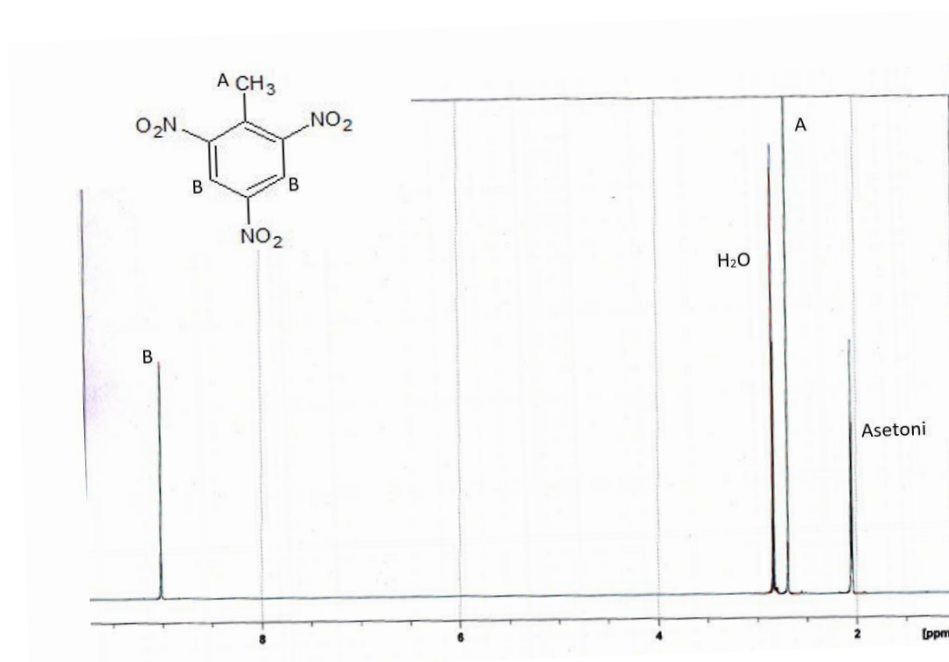
Näyte	Ensimmäinen ajo (°C)	Keskihajonta (°C)	Toistoajo (°C)	Keskihajonta (°C)
AA1	80,1	0,10	79,9	0,041
BB2	80,3	0,041	80,2	0,77
CC3	80,3	0,13	80,1	0,075

Toistoajolla tarkasteltiin aiempien sulamis- sekä jäähdytyssykylien vaikutusta näytteiden lämpötilakäyttäytymiseen. Kuvaajia tarkastellessa tulevat, käytetyllä näytemäärällä, sulamispiikit hyvin näkyviin ja pohjaviiva on tasainen. Rinnakkaisien näytteiden endotermisen reaktion alkamislämpötilan tulokset ovat esitettynä liitteessä 7 (taulukko 18).

6.6 NMR

Mittauksen jälkeen mittausdata käsiteltiin tekemällä faasin korjaus ja säätämällä pohjaviiva. Saadun spektrin ppm-asteikko kalibroitiin liuotinpiikin mukaisesti. Asetoni-D6 liuottimen piikki on kohdalla 2,05, jolloin säädettäessä akselinkorjaus tämän mukaan, muut spektrin piikin asettuivat oikein (kuvio 5).

Ytimien tarkkaan resonanssitaajuuteen vaikuttaa ytimien kemiallinen ympäristö eli sidoselektronit sekä ytimeen sitoutuneet viereiset atomit. Tällä tavoin NMR-spektrillä saadaan yhdisteen rakenteesta tietoa. Spektrin tulkinnessa tunnistettiin TNT:n signaali. TNT:n ¹H-spektrissä esiintyy yhteensä neljä piikkiä (kuvio 5). Piikin intensiteetti kertoo identtisten samassa hiilessä kiinni olevien protonien lukumäärän. Piikkien jakautuminen kuvaa ¹H signaalin kytkeytymistä viereiseen hiileen sitoutuneisiin protoneihin.



KUVIO 5. TNT-näytteiden NMR-analyysissä ajetut ^1H -spektrien yhteiskuvaajat ja niiden tulkitseminen. Hyvin pienet erot näytteiden välillä ovat havaittavissa vain suurennoksessa

Kuviossa 5 oleva piikki A on metyyliryhmän keskenään magneettisesti ekvivalenttien protonien tuottama, sillä niillä on sama kemiallinen siirtymä sekä niiden kytkennät kaikkiin muihin molekyylin ytimiin ovat yhtä suuria. Piikki B kuvaa aromaattisessa renkaassa esiintyviä ^1H ytimiä.

Vettä esiintyy lähes aina epäpuhtautena liuottimessa ja siten TNT:n protonispektreissä on nähtävissä piikin A (CH_3 protonit) vieressä vasemmalla veden aiheuttama piikki, jonka korkeus voi näytteestä riippuen vaihdella suuresti. Koska metyyliryhmässä kiinni olevassa aromaattisessa hiilessä ei ole protoneita eikä siten kytkentää, on tällöin esiintyvän metyyliryhmän protonien piikki yksittäinen.

Kun piikkien A ja B intensiteettien suhde eli piikkien pinta-ala integroidaan protonispektreissä, saadaan piikkien suhteeksi 3:2, joka kertoo protonien lukumäärän suhteessa toisiinsa. Intensiteettisuhdetta käytetään tulkinnan apuna. Kuvion 5 selkeyttämiseksi piikkien integroinnin arvoja ei ole esitetty, vaikka A ja B piikit ovatkin tässä suhteessa toisiinsa nähden.

Muuttamalla näytteiden rinnakkaisten määritysten ("skannien") määrää saatiin TNT:ssa esiintyviä pienempiä piikkejä paremmin näkyviin. Liitteessä 8 (kuvio 9) on havainnollistettu näiden rinnakkaisten määritysten lukumäärän vaikutuksia saatuihin tuloksiin kuvaajan tulkitsemisesta. Liuottimen aiheuttama spektriviiva on suora, jolloin voidaan todeta, että kyseiset piikit ovat TNT:sta aiheutuvia. Liitteessä 8 (kuvio 10) on esitetty TNT-näytteissä esiintyvien tuntemattomien epäpuhtauksien aiheuttamia piikkejä. Tämä suurennos myös havainnollistaa, kuinka eroja eri näytteiden välillä haettiin ja tutkittiin – NMR-analyysin tulokset löytyvät pohjaviivan läheisyydestä johtuen siitä, että tutkitut TNT-näytteet ovat hyvin puhdaita, eivätkä epäpuhtauksista aiheutuvat piikit ole suuria.

6.7 Lämpövirtakalorimetri

Tuloksena saatiin jokaisen TNT-näytteen yksilöllinen lämpövirta (μW) ja kokonaislämpömäärän kertymä (mJ) ajan funktiona mikrokalorimetriin kytketyn tietokoneen laskentaohjelman avulla. Lisäksi mikrokalorimetrillä normalisoitiin tulokset yhtä näytegrammaa kohden. Mikrokalorimetrillä edellä mainitut tulokset normalisoidusta lämpömäärästä sekä lämpövirrasta ovat esitettynä seuraavassa taulukossa (taulukko 10). Mittauksen alusta löytyvät näytteen stabiloitumisen aikaiset luvut sivuutetaan ja taulukoidut tulokset saatiin vasta mittausten lopusta. Liitteessä 10 (kuviot 11–16) esiintyvät mikrokalorimetrillä saadut kuvaajat esitetään normalisoituina kuvaajina. Tuloksissa keskitytään normalisoituihin lukuarvoihin ($\mu\text{W/g}$ ja mJ/g). Tuloksissa on huomioitava erityisesti yksikkö (μW), missä saadut tulokset ovat, jolloin hajonnan tarkastelu ei ole tarkoituksenmukaista.

TAULUKKO 10. Mitattujen tulosten keskiarvot normalisoidusta lämpömäärästä sekä lämpövirrasta

Näyte	Normalisoitu lämpömäärä (mJ/g)	Lämpövirta ($\mu\text{W/g}$)
AA1	214	0,024
BB2	197	0,017
CC3	238	0,026

Liitteessä 9 (taulukko 19) on esitetty rinnakkaisten mitatut tulokset normalisoidusta lämpömäärästä sekä lämpövirrasta. Mittausaika määräytyy näytteen rasi-
tuslämpötilan perusteella. Stabiilisuuden arviointikriteerien mukaan lämpövirran
jäädessä määritysolosuhteissa (70 °C/34,8 d) alle tietyn kokonaislämpömäärä-
kertymän, testatun energettisen materiaalin katsotaan pysyvän kemiallisesti sta-
biilina seuraavat 10 vuotta 25 °C varastointiolosuhteissa.

TNT-näytteiden normalisoidut lämpökertymät tasaantuivat mittausten edetessä
(liite 10, kuvat 12, 14 ja 16). Rasitusolosuhteiden ja mittausajan puitteissa ei ollut
havaittavissa hajoamisreaktioita aiheuttavia ilmiöitä, jolloin kaikkien TNT-näyttei-
den katsotaan olevan mikrokalorimetrijotulosten perusteella hyvin stabiileja,
mikä on tyypillistä räjähdysaineille. Stabiilisuusajon tulokset ovat 34,8 d kestä-
neen ajon viimeinen datapiste.

7 TULOSTEN TARKASTELU

Ulkonäkö

Tarkastelemalla silmämääräisesti tutkittavien näytteiden ulkonäköä, voitiin nähdä merkittäviä eroja. Selkeimpänä näistä eroista näytteellä BB2 oli väritykseltään tummimmat sekä suurimmat hiutaleet verraten kahteen muuhun näytteeseen. Vaikka näytteiden AA1 ja CC3 hiutaleet olivat pienemmät kuin kolmannen näytteen, näiden näytteiden värityksessä oli eroavaisuutta, sillä CC3:lla oli kaikkein kirkkaimman haaleankeltainen väri. Kaikki TNT-näytteet täyttävät vaatimuksen standardiväriin verrattuna väristä, mitä tummempia näytteet ovat (kuva 2).

Kosteus ja haihtuvat ainesosat

Näytteiden sisältämän kosteuden sekä haihtuvien aineosien painoprosentteja tarkastelemalla nähtiin hyvin pienet erot painoprosenttien suuruudessa eri näytteiden välillä. Näyte AA1 (0,05 p-%) sisälsi kosteutta ja haihtuvia ainesosia suurimman määrän. Näyte CC3 (0,04 p-%) taas vain hieman tätä vähemmän, mutta suurin ero näillä oli näytteeseen BB2 (0,02 p-%), joka sisälsi kosteutta ja haihtuvia ainesosia 0,02–0,03 painoprosenttiyksikköä vähemmän AA1:n ja CC3:n tulosten perusteella. Tämän perusteella voidaan sanoa, että näytteiden välillä ei ollut merkittäväksi arvioituja eroavaisuuksia. Kaikki näytteet täyttävät puhtausluokan I (taulukko 4) laatuvaatimukset kosteuden ja haihtuvien ainesosien tulosten osalta. Rinnakkaisten lukumääräksi riittää kolme rinnakkaista, koska tutkitaan raja-arvoa, minkä ylitse TNT ei saa sisältää kosteutta ja haihtuvia ainesosia.

Sulate ja jähmettymispiste

Sulatteen perusteella näytteiden välille ei saatu eroa, jolloin sulatteen tarkasteluun tarvittavia rinnakkaisia määrittämiä ei tarvita kuin maksimissaan kaksi kappaletta näytettä kohden. Mikäli sulatteesta havaittaisiin epäpuhtauksia, niin tehdään uusinta määrittämiä. Jähmettymispisteen määrittämisessä ei haettu tarkkaa jähmettymispistettä, sillä taulukon (taulukko 4) mukaisesti tarkasteltiin täyttyvätkö näytteen vaatimukset annettuihin laatuluokkiin, joissa vaatimuksena jähmettymispisteelle oli vähintään tietty arvo. Näin ollen jähmettymispisteen

määrittämisessä riittää kaksi rinnakkaismäärittystä, koska sulatteen sekä jähmettymispisteen määrittäminen tuottaa suuren määrän jätettä. Jähmettymispisteen tarkastelussa saatiin seuraava järjestys: AA1 (80,5 °C), CC3 (80,6 °C) ja BB2 (80,7 °C). Erot jähmettymispisteen määrittämisessä rinnakkaisten määritysten välillä eivät olleet suuria, mutta eri näytteiden välille saatiin selkeät erot jähmettymispisteen suuruusluokan suhteen. Kaikki näytteet täyttävät puhtausluokan I laatuvaatimukset jähmettymispisteiden osalta.

Kokonaishappamuus

TNT:n valmistusprosessi on hyvin hapan ja happamuus neutraloidaan sulfiittipe-sulla. Näytteiden kokonaishappamuudet olivat alhaisia. Näytteiden tulosten vaihtelu johtuu silmämääräisestä ekvivalenttipisteen arvioinnista sekä punnitustulok-sista. Tuloksien luotettavuus parantui tarkistustitraamalla käytetyn NaOH-titraus-liuoksen konsentraatio. Näiden tulosten perusteella suurin kokonaishappamuus oli näytteellä BB2 (0,0015 % H₂SO₄) ja pienin näytteellä CC3 (0,0011 % H₂SO₄). Näytteellä AA1 kokonaishappamuus oli 0,0013 % H₂SO₄. Näytteiden välillä ei ol-lut merkittäviä eroavaisuuksia. Näytteiden kokonaishappamuuden tulokset alitta-vat Puolustusvoimien TNT:lle asettaman kokonaishappamuuden vaatimuksen. Tässä työssä rinnakkaisten näytteiden lukumääränä oli kuusi, mutta rutiinimääri-tyksissä rinnakkaisten määräksi riittää kolme.

Natriumin määrittäminen

TNT:n valmistusprosessissa tuotteeseen voi jäädä epäpuhtautena natriumia. Natriumpitoisuus määritettiin TNT-näytteistä ICP-OES-menetelmällä. Näytteiden natriumpitoisuudet olivat alle pienimmän standardin. Tulokset olivat niin pieniä, että voidaan todeta, etteivät näytteet sisällä natriumia epäpuhtautena. Natriumin määrittämissä määrittämällä menetelmän validoinnin yhteydessä, joka on riippu-vainen näytematriisista. Tämän vuoksi näissä mittauksissa alarajana pidettiin pie-nimmän pitoisuuden standardia. Rinnakkaisten näytteiden lukumäärä oli sama, kuin vastaanottovaatimustestejä suorittaessa, joka on riittävä, sillä näillä kolmella rinnakkaisella näytteellä natriumpitoisuudet olivat alle pienimmän standardin (0,10 mg/l). Vaikka näytteet sisältäisivät natriumia enemmän, olisi kolme

rinnakkaista silti riittävä. Rinnakkaisten lukumäärää kasvatetaan, jos näytteiden välinen hajonta kasvaa.

DSC

DSC:llä tutkittiin TNT:n termisiä ominaisuuksia. Tällä menetelmällä ei sulamispisteissä havaittu merkittäviä eroavaisuuksia. Toisen ajokerran jälkeisissä tuloksissa oli eroavaisuuksia. Vaihtelu toistoajon eri näytteiden rinnakkaisten välillä pysyi tasaisena pois lukien suurempi vaihtelevuus näytteen BB2 rinnakkaisten välillä. TNT:n jähmettymispiste ja samalla myös sulamispiste alenee toistaen näytteen sulattamista sekä kiteytymistä. Tämä todetaan DSC-analyysissä, kun tarkastellaan uudelleen ajettujen näytteiden kuvaajia (taulukko 9) DSC-ajojen tulosten sulamispeen keskiarvosta sekä hajonnasta. Kirjallisuuteen verrattaessa TNT:n sulamislämpötila on lähellä arvoa 81 °C (taulukko 3). Vaikka DSC-tulokset ovat lähellä kirjallisuudessa ilmoitettua arvoa, ovat jähmettymispisteellä saadut tulokset luotettavampia suuremmasta näytemäärästä johtuen. DSC-analyysin tuloksia ei voida suoraan verrata jähmettymispisteen menetelmän tuloksiin, koska näytemäärät poikkeavat toisistaan ja sula TNT kuivataan paineilmalla, jolloin vesihöyry haihtuu sulatteesta.

Tarkempi ja laajempi lämpötilakäyttäytymisen tarkastelu DSC:llä vaatisi enemmän aikaa teoriaan, laitteiston toimintaan sekä ajojen suorittamiseen ja tietojen analysoimiseen liittyen. Tässä opinnäytetyössä DSC:llä tutkittavien aineiden pääpaino rajattiin ainoastaan sulamispisteen läheisyydessä tapahtuvaan lämpötilakäyttäytymisen tarkasteluun ilman laajempia analyysejä tutkittavien näytteiden muista ominaisuuksista.

Käytettyä DSC-menetelmää voidaan pyrkiä kehittämään ja parantelemaan, jotta nähdään, saadaanko menetelmää luotettavammaksi TNT:n sulamispisteen määrittämisessä. Käytetyn laitteen herkkyys riittää, mutta menetelmän toistettavuus ei ole riittävä. Myös tutkittavan lämpötila-alueen (75–90 °C) nousunopeuden tulisi olla alhaisempi kuin käytetty 0,2 °C/min, jolla saavutettaisiin tarkempi t_{onset} lämpötilan tarkastelu.

DSC:llä suoritettiin lisäksi ajo, joka oli päinvastainen taulukon 5 lämpötilaohjelmaan nähden. Tämän ajon tarkoituksena oli nähdä, voidaanko tätä kyseistä laitteistoa käyttää TNT:n jähmettymispisteen määrittämisen kaltaisella periaatteella. Laitteistolla ei saatu aikaiseksi tasaista nestetyypen avulla jäähdytettyä ajokaasun virtaa, vaan jäähdytys tapahtui sykkähdyksinä, jotka nähtiin saadusta kuvaajasta epätasaisuuksina mm. pohjaviivassa ja itse analysoitavassa kuvaajassa. Jos jäähdyttämisen aikainen jäähdyttämismvirtaus nestetyypellä saataisiin tasaiseksi nykyisten sykkähdyksittäin etenevän sijaan, voitaisiin menetelmää tarkastella nousamalla korkeaan lämpötilaan, josta jäähdyttämisen aikana tarkastellaan tutkittavaa eksotermisen reaktion (kiteytyminen) alkamislämpötilaa. Erona kuitenkin, että reaktion t_{onset} arvo kertoo reaktion alkamislämpötilan. Jähmettymispisteen menetelmä kertoo jähmettymisen maksimikohdan

Lämpövirtakalorimetri

Lämpövirtakalorimetri tulosten perusteella kaikki näytteet ovat stabiileja lämpörajoituksessa. Tulosten tarkastelu osoitti, että suuria eroja ei näytteiden välillä ollut ja hajoamisreaktioita ei esiintynyt. Tutkitut TNT-näytteet olivat tulosten perusteella tyypillisiä ja stabiileja räjähdysaineita. Hajontaa eri rinnakkaisten välillä oli, mutta lämpömäärän kertymisen ja lämpövirran ollessa näin vähäistä, eroista rinnakkaismääritysten suhteen ei tule huolestua. Hajonnan tarkastelu ei ole tarkoituksenmukaista lämpövirtakalorimetrin tuloksia tarkastellessa. Liitteessä 10 olevista kuvioista (kuviot 11–16) tarkasteltiin näiden stabiilisuusajojen käyrien muotoja ja trendiä, eikä niissä ole havaittavissa hajoamisen tuottamia eksotermisiä muutoksia. Saadut tulokset vastaavat PVTUTKL aiemmin määritettyjä arvoja.

NMR

NMR:llä tutkittiin TNT-näytteiden sisältämiä epäpuhtauksia. Protonispektrejä tutkimalla voidaan myös nähdä poikkeavuuksia ja eroja eri TNT-näytteiden välillä johtuen epäpuhtauksista. Nämä voivat olla esimerkiksi lähtöaineita synteesistä ja valmistusprosessista tai TNT:n hajoamistuotteita. Tarkastelemalla spektriä tarkemmin isolla suurennoksella sekä vertaamalla näytteitä keskenään nähdään TNT:n signaalista poikkeavia piikkejä, jolloin voidaan tutkia kuuluvatko kyseiset piikit esimerkiksi liuottimeen vai ovatko seurausta epäpuhtauksista ja

eroista eri näytteillä niiden valmistumistavoista johtuen. Vaikka kaikkia esiintyviä piikkejä ei tunnistettaisikaan, voidaan näytteitä silti verrata ja vertailla eroavaisuuksia. Yleisesti spektrejä tarkastelemalla voidaan havaita, että näytteet ovat hyvin puhtaita. ^1H -NMR spektrin mittauksesta havaittiin hyvin pienet määrät näytteessä esiintyviä epäpuhtauksia.

Mittauksen signaali-kohinasuhdetta voidaan parantaa pidentämällä mittausta lisäämällä rinnakkaisia mittauksia ("skanneja"). Jotta pohjaviivasta erottuvat mahdolliset epäpuhtauspiikit tulisivat selkeämmin esille, näytemäärää tulisi suurentaa. Vertailemalla näytteiden NMR-spektrejä voidaan mahdollisesti tunnistaa eri TNT-näytteet. Tarkemmilla NMR-mittauksilla voidaan epäpuhtauksista saada myös lisätietoa.

Suoran hiili-protonikytkennän perusteella on mahdollista saada selville hiileen liittyneiden protonien määrä. Tämän vuoksi protonien kytkennät hiili-13 ytimiin ovat tärkeitä, sillä hiili-12 ydin ei ole NMR-aktiivinen vaan hiili-13 on eli pieni määrä tätä hiilen isotooppia voidaan havaita NMR-analyysissä. Näytteille suoritettiin kuitenkin protoniajo sekä hiiliajo keskittyen protoniajoon ja sen tuomaan mahdollisuuteen havaita epäpuhtauksia näytteistä.

Nyt NMR:llä käytettyä menetelmää ja epäpuhtauksien tarkastelua voidaan hyödyntää vastaisuudessa ja viedä tutkimusta jopa pidemmälle siihen suuntaan, mitä pohjaviivassa havaitut epäpuhtaudet ovat tarkalleen. Näytteiden välillä ei ollut suuria eroja, mutta tarkastellessa suurennoksella pohjaviivaa on havaittavissa mahdollisista epäpuhtauksista johtuvia eroavaisuuksia näytteiden välillä. Tästä johtuen on mahdollista pyrkiä kehittämään näytteiden yksilöimistä tiettyyn tunnettuun TNT-näytteeseen. Tässä opinnäytetyössä tehdyillä NMR-ajoilla näytteiden välille saatiin näkyviin eroavaisuuksia, mutta niiden aiheuttajaa ei voitu tunnistaa. Näiden tulosten perusteella voidaan tehdä karkea arvio näytteiden valmistajan mahdolliseen myöhempään tunnistamiseen liittyen.

8 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tarkastella kolmen eri valmistajan 2,4,6-trinitrotolueenin välisiä eroavaisuuksia ja samalla tehdä havainnot rinnakkaismäärittysten tarpeellisen määrän suhteen. Opinnäytetyön tarkoituksena oli määrittää tutkittavien TNT-näytteiden eroavaisuuksia vastaanottovaatimusten mukaisilla laadunvarmistuskokeilla (laatuvaatimusten todentaminen) sekä muilla lisätutkimuksilla, jotka suoritettiin lämpövirtakalorimetrillä, differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä sekä ydinmagneettisella resonanssispektrometrillä.

Tutkimukset suoritettiin luvussa 5 esitettyjen menetelmien mukaisesti. Tulosten selkeyttämiseksi opinnäytetyön liitteissä on esimerkinomaisesti esitettyinä vain yksittäisiä laitteen antamia tulosteita. Poikkeuksena on mikrokalorimetriltä saatujen kuvaajien esitleminen kokonaisuudessaan. Opinnäytetyöraportissa on esitettyinä kokoamataulukot tuloksista; tarkemmat tulokset sekä välitulostaulukot ovat esitettyinä liitteissä. Saadut tulokset olivat yleisesti hyväksyttäviä kaikilla näytteillä laatuvaatimusten todentamisessa.

Vastaanottovaatimusten mukaisilla testeillä tarkistettiin TNT-näytteiden ominaisuuksia ja käytettyjä menetelmiä hyödynnettiin tutkittavien TNT-näytteiden mahdolliseen tunnistamiseen eroavaisuuksien pohjalta liittyen. Vaikka tutkimustulosten perusteella erot eri näytteiden välillä ovat pieniä, niin niillä on vaikutuksia näytteiden tunnistamiseen liittyen. Eri valmistajien TNT:n valmistusmenetelmät eivät ole tiedossa, jolloin tätä tarkastelua liittyen siihen, mistä nämä valmistusprosesissa aiheutuvat erot tarkalleen johtuvat, ei voida tehdä. Lisäksi tämänkaltainen näytteiden tutkiminen eli niiden yksilöllinen tunnistaminen vaatisi enemmän aikaa, monipuolisempia tutkimismenetelmiä ja syventymistä valmistusmenetelmien teoriaan liittyen, jotta voidaan varmistua eroihin johtavista tarkemmista syistä. Tällainen tutkimus on osa Puolustusvoimien tutkimuslaitoksessa tapahtuvaa perustutkimusta, ja tässä opinnäytetyössä saatuja tuloksia hyödynnetään tutkimusmenetelmien kehittämisessä.

Eri valmistajien TNT:n valmistusprosessit eroavat toisistaan, joten sillä näin ollen on vaikutusta valmistetun TNT:n ominaisuuksiin. Eri menetelmillä havaittuja

näytteiden välisiä eroavaisuuksia voidaan käyttää hyödyksi mahdollisesti tuntemattoman TNT-näytteen tunnistamisessa tietyn valmistajan tuottamaan TNT:in verraten. Koska tutkittavien näytteiden AA1, BB2 ja CC3 ominaisuudet eroavat toisistaan, voidaan arvioida, että valmistusprosessit eri valmistajien välillä eroavat toisistaan. Käytettyjen menetelmien avulla voitiin havaita eroja näytteiden välillä ja kaikki tutkittavat TNT-näytteet kuuluivat laatuluokkaan I. Laatuvaatimukset tutkittaviin ominaisuuksiin liittyen eivät ole julkisia, mutta yleisesti voidaan todeta, että tutkittavat TNT-näytteet täyttävät kaikkien tutkittavien ominaisuuksien kohdalla annetut laatuvaatimukset.

Termoanalyttiset menetelmät osoittavat, että tutkitut TNT-näytteet ovat stabiileja, ja näytteiden sulamispisteet vastaavat kirjallisuusarvoja. Valmistajia ei pystytä identifioimaan näiden tulosten perusteella. Tunnistaminen vaatisi lukuisia rinnakkaisia määriä ja tulosten vertailun. NMR-menetelmä mahdollistaa TNT:n isomeerien havaitsemisen, mutta tässä opinnäytetyössä ajetuissa ^1H -spektreissä ei esiintynyt suuria määriä epäpuhtauksia ts. erot näytteiden välillä olivat pieniä. Näiden epäpuhtauksien tunnistaminen vaatii enemmän aikaa näytteiden tutkimiseen sekä perehtymistä NMR:n teoriaan liittyen, mutta tämän opinnäytetyön avulla tehtiin perustutkimusta epäpuhtauksien mahdolliseen myöhempään tunnistamiseen liittyen eli missä kohtaa spektriä näytteiden eroavaisuudet esiintyivät.

TNT:n ominaisuudet mahdollistavat monipuoliset käyttömahdollisuudet ampumatarvikkeiden valmistuksessa. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena ei ollut perehtyä ampumatarvikkeiden valmistukseen, vaan tarkoituksena oli annettujen menetelmien avulla tutkia puhtaan TNT:n kemiallisia sekä fyysisiä ominaisuuksia. TNT:n kemiallisen profiloinnin potentiaalia on käsitelty TNT:n epäpuhtauksiin keskittyvissä tutkimuksissa. Epäpuhtauksien avulla on voitu arvioida, ovatko TNT:n alkuperän määrittelemisen ja yksilöimisen mahdollista. Puolustusvoimien tutkimuslaitoksella pyritään kehittämään monipuolisesti osaamista räjähteisiin liittyen. Toimeksiantaja voi hyödyntää tietoa tuntemattomien TNT:a sisältävien näytteiden yksilöimisestä niiden alkuperän tunnistamiseen. Tietoja voidaan hyödyntää verratessa siihen, onko jokin TNT käyttökelpoista tiettyyn tarkoitukseen.

LÄHTEET

2,4,6-Trinitrotoluene (and isomers in technical mixtures). 1988. PDF. Viitattu 29.9.2021. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.mb11896e001>

Akhavan J. 1998. *The Chemistry of Explosives*. UK: The Royal Society of Chemistry.

Albright L. & Hanson C. 1975. *Industrial and Laboratory Nitrations*. Printed in USA: American Chemical Society.

Brannon, J., Price C., Yost S. & Hayes C. 2002. The Fate of Nitroglycerine, RDX Transformation Products, and TNT Impurities. *Soil & sediment contamination*. 11 (3), 385–391.

Brust, H., Willemse S., Zeng T., van Asten A., Koeberg M., van der Heijden A., Bolck A. & Schoenmakers P. 2014 Impurity profiling of trinitrotoluene using vacuum-outlet gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. [Online] 1374224–230.

Edited by Haines P. J. 2002. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. UK Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Federal Standard 595. Värikartta. USA. Viitattu 15.5.2021. <https://www.federalstandardcolor.com/>

Höhne G., Hemminger W. & Flammersheim H.-J. 1996. *Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners*. Printed in Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Isoterm kalorimetri – Mikrokalorimetri. n.d. Rise. Verkkosivu. Viitattu 15.11.2021. <https://www.ri.se/sv/vad-vi-gor/tjanster/isoterm-kalorimetri-mikrokalorimetri>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. *Laboratorion analyysitekniikka*. Helsinki: Edita.

Kansainvälinen kemikaalikortti. 2,4,6-trinitrotoluene. International Labour Organisation & World Health organisation. 2000. Viitattu 15.9.2021. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0967&p_version=2

Kemp W. 1975. *Organic Spectroscopy*. Printed in Great Britain: Tingling (1973) Ltd, Prescot, Merseyside.

Ksiazczak, A. 2000. Influence of DSC Measurement Conditions on Kinetic Parameters of Thermal Decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 60 (1), 25-33.

Microcalorimetry. 2006. TA Instruments. PDF. Viitattu 15.11.2021. <http://www.tainstruments.com/pdf/TAM%20Brochure.pdf>

Räjähdystarviketiedosto. 1991. Räjähdystarvikeyhdistys. Valtion painatuskeskus: Helsinki.

Räjähdekirja. 2005. Suomen Kemian Seura & Räjähdeyhdistys. 2005. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

TM. 9-1300-214. Military Explosives. 1967. Technical Manual. United States Department of the Army.

Urbański T. 1964a. Chemistry and Technology of explosives. Volume 1. Warsaw, Poland: Pergamon Press.

Urbański T. 1964b. Chemistry and Technology of explosives. Volume 4. Warsaw, Poland: Pergamon Press.

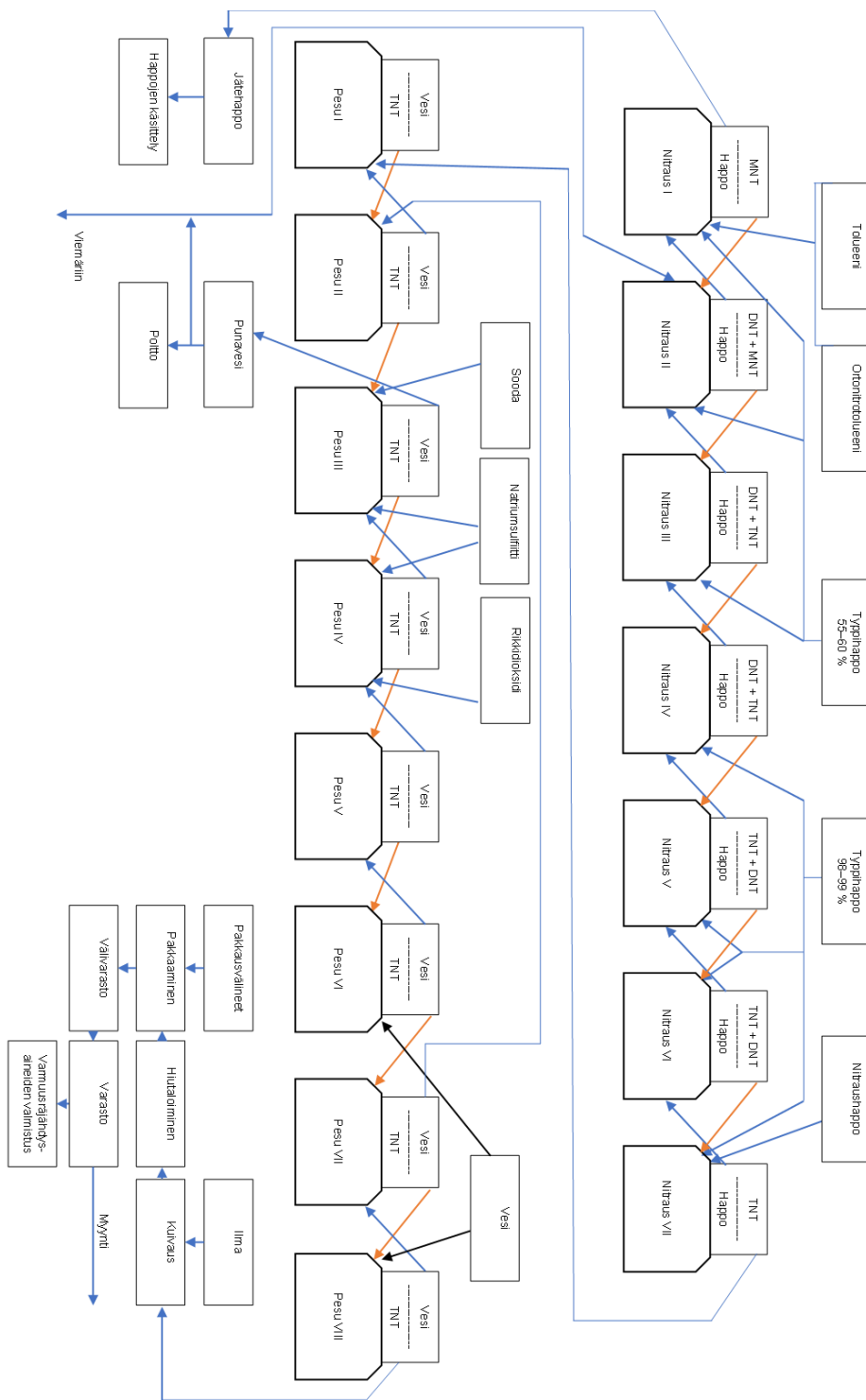
Wagner M. 2018. Thermal Analysis in Practice. Fundamental Aspects. Printed in Germany: Hanser.

Yinon J. 1990. Toxicity and Metabolism of Explosives. US: CRC Press.

LIITTEET

Liite 1. TNT:n valmistuksen prosessikaavio (Räjähdystarviketiedosto 1991, 35, muokattu)

KUVIO 6. Prosessikaavio



TAULUKKO 11. Kosteuden ja haihtuvien ainesosien punnitukset

Näyte	Massa ennen kuivausta (g)	Massa kuivauk- sen jälkeen (g)
AA1: 1	5,1090	5,1062
AA1: 2	5,1006	5,0984
AA1: 3	5,1020	5,0995
AA1: 4	5,1021	5,1017
AA1: 5	5,1004	5,1008
AA1: 6	5,1038	5,1016
AA1: 7	5,1265	5,1201
AA1: 8	5,1229	5,1222
BB2: 1	5,1213	5,1218
BB2: 2	5,1210	5,1201
BB2: 3	5,1213	5,1196
BB2: 4	5,1210	5,1198
BB2: 5	5,1557	5,1536
BB2: 6	5,1226	5,1217
BB2: 7	5,1265	5,1258
BB2: 8	5,1264	5,1256
CC3: 1	5,1030	5,1006
CC3: 2	5,1029	5,1013
CC3: 3	5,1063	5,1038
CC3: 4	5,1062	5,1032
CC3: 5	5,1009	5,0994
CC3: 6	5,1034	5,1019

TAULUKKO 12. Näytteiden kosteuden ja haihtuvien aineosien tulokset. Kunkin näytteen tulosten keskiarvo on esitettyä viimeisellä rivillä

Rinnakkainen	Massanale- nema AA1 (%)	Massanale- nema BB2 (%)	Massanale- nema CC3 (%)
1	0,05481	-	0,04703
2	0,04313	0,01757	0,03135
3	0,04900	0,03320	0,04896
4	0,00788	0,02340	0,04700
5	-	0,04073	0,02941
6	0,04311	0,01757	0,02939
7	0,12480	0,01365	
8	0,01366	0,01561	
KA.	0,05	0,02	0,04

Liite 3. Kokonaishappamuuden välitulokset

TAULUKKO 13. TNT näytteiden punnitustulokset sekä NaOH-titrausliuoksen kulutus kokonaishappamuuden määrittämisessä

	Massa AA1 (g)	Kulutus AA1 (ml)	Massa BB2 (g)	Kulutus BB2 (ml)	Massa CC3 (g)	Kulutus CC3 (ml)
1	10,0027	1,00	10,0081	1,07	10,0009	0,82
2	10,0020	0,82	10,0086	1,05	10,0013	0,86
3	10,0021	1,03	10,0130	1,21	10,0021	0,82
4	10,0024	0,98	10,0123	0,99	10,0006	0,70
5	10,0022	1,00	10,0044	0,86	10,0005	0,71
6	10,0066	0,86	10,0105	0,93	10,0024	1,15

TAULUKKO 14. Nollanäytteiden titraamisen NaOH-kulutus sekä kulutuksen keskiarvo

Nollanäyte	NaOH:n kulutus (ml)
A	0,32
B	0,33
C	0,31
ka	0,32

Liite 4. Lämpövirtakalorimetri-analyysin TNT-näytteiden massat

TAULUKKO 15. HFC ajon näytteiden massat

Rinnakkaisnäyte	Massa AA1 (g)	Massa BB2 (g)	Massa CC3 (g)
1	3,6164	3,6773	3,8677
2	3,5992	3,6392	3,6736
3	3,6309	3,7202	3,6964
4	3,6042		

Liite 5. TNT-näytteiden mitatut jähmettymispisteet

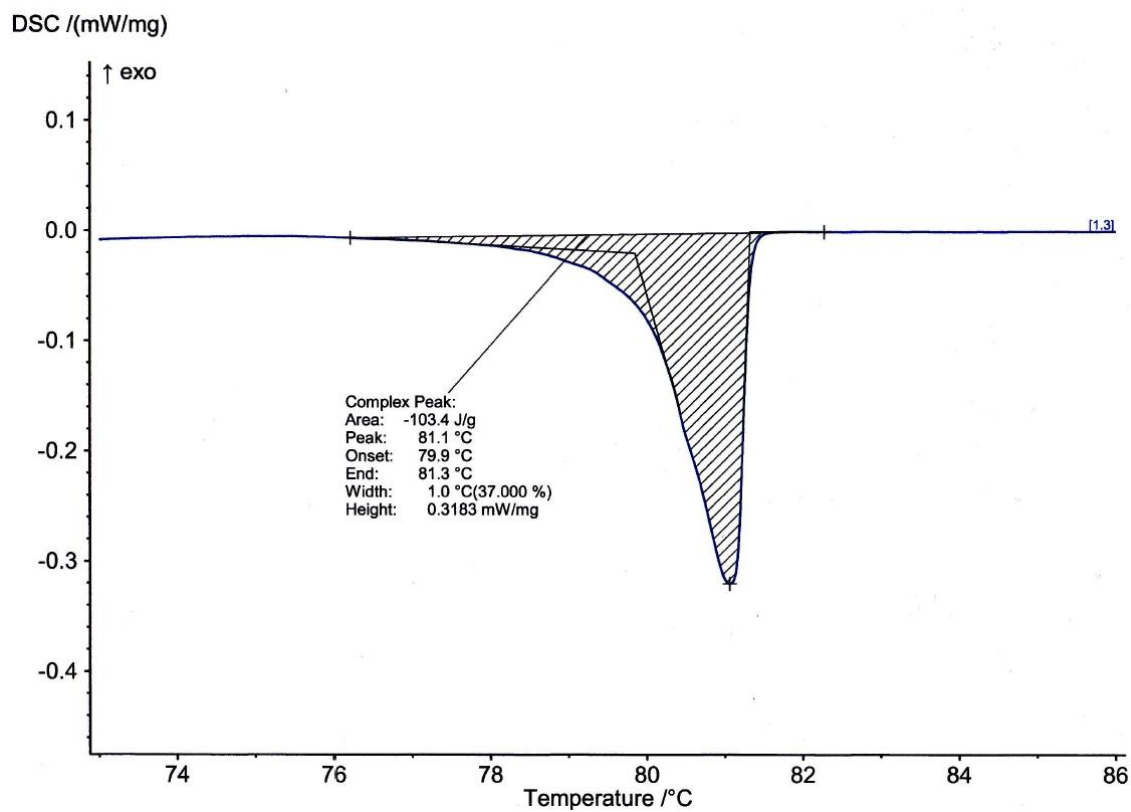
TAULUKKO 16. Mitatut jähmettymispisteet

Rinnakkainen	AA1 (°C)	BB2 (°C)	CC3 (°C)
1	80,488	80,664	80,561
2	80,494	80,676	80,578
3	80,501	80,670	80,555
4	80,500	80,681	80,601
5	80,500	80,686	80,592
6	80,500	80,656	80,635
KA.	80,497	80,672	80,587

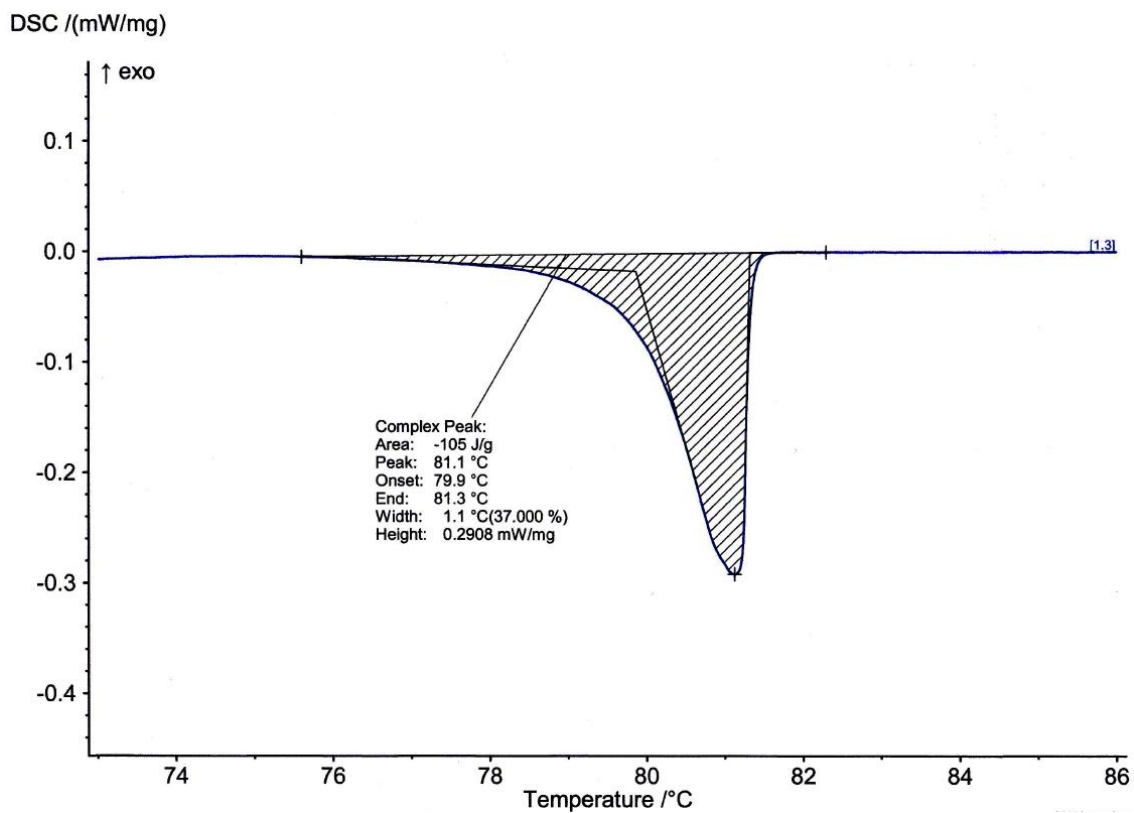
Liite 6. TNT:n kokonaishappamuudet rikkihapoksi laskettuna

TAULUKKO 17. Kokonaishappamuuden tulokset

Rinnakkainen	AA1 (%H₂SO₄)	BB2 (%H₂SO₄)	CC3 (%H₂SO₄)
1	0,00143706	0,00158414	0,00105685
2	0,00105674	0,00154182	0,00114135
3	0,00150055	0,00187892	0,00105673
4	0,00139484	0,00141457	0,00080323
5	0,00143713	0,00114100	0,00082438
6	0,00114075	0,00128812	0,00175411
ka.	0,00133	0,00147	0,00111



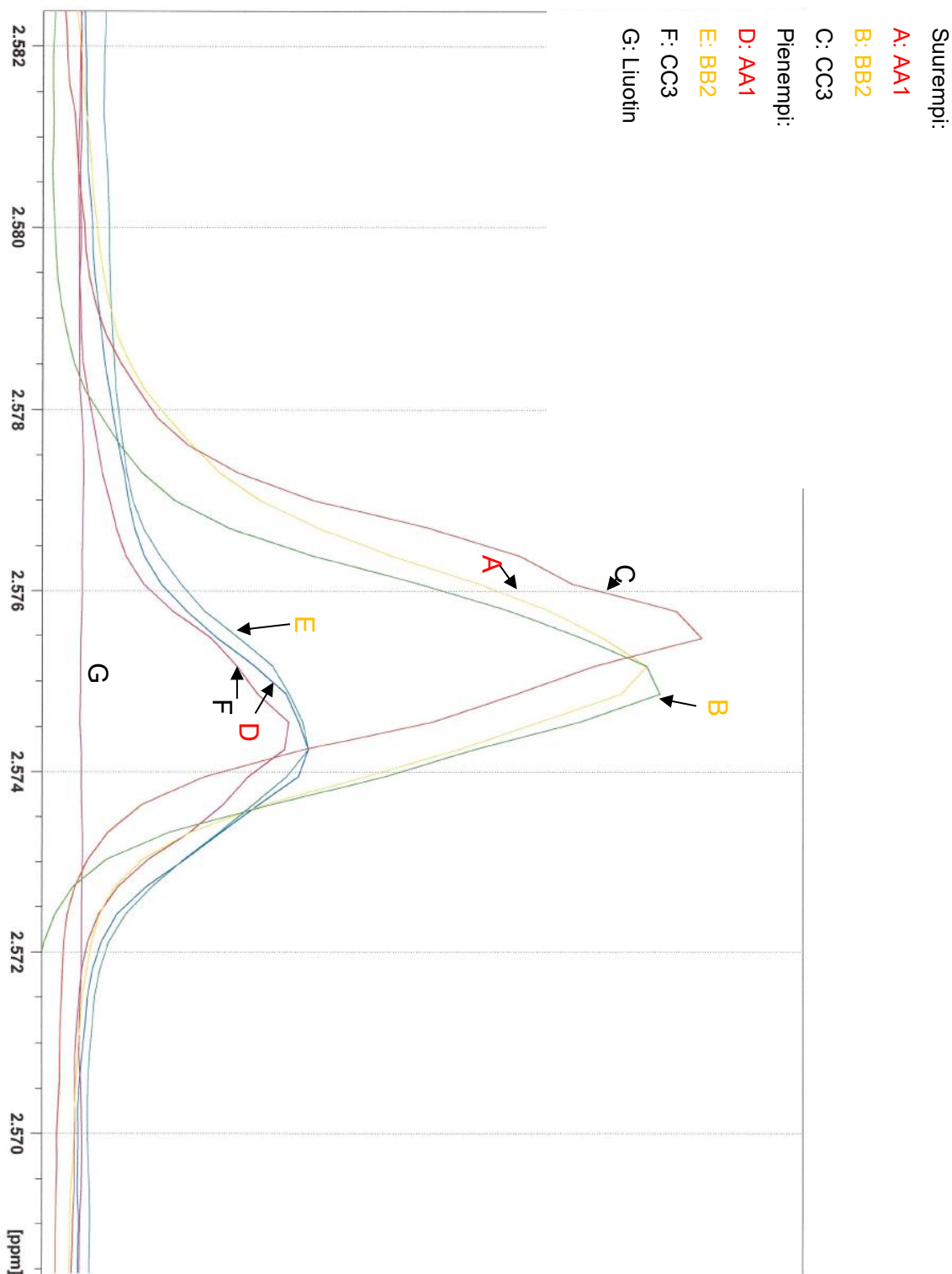
KUVIO 7. AA1 TNT-näytteen yhden rinnakkaisen ensimmäisen ajon kuvaaja



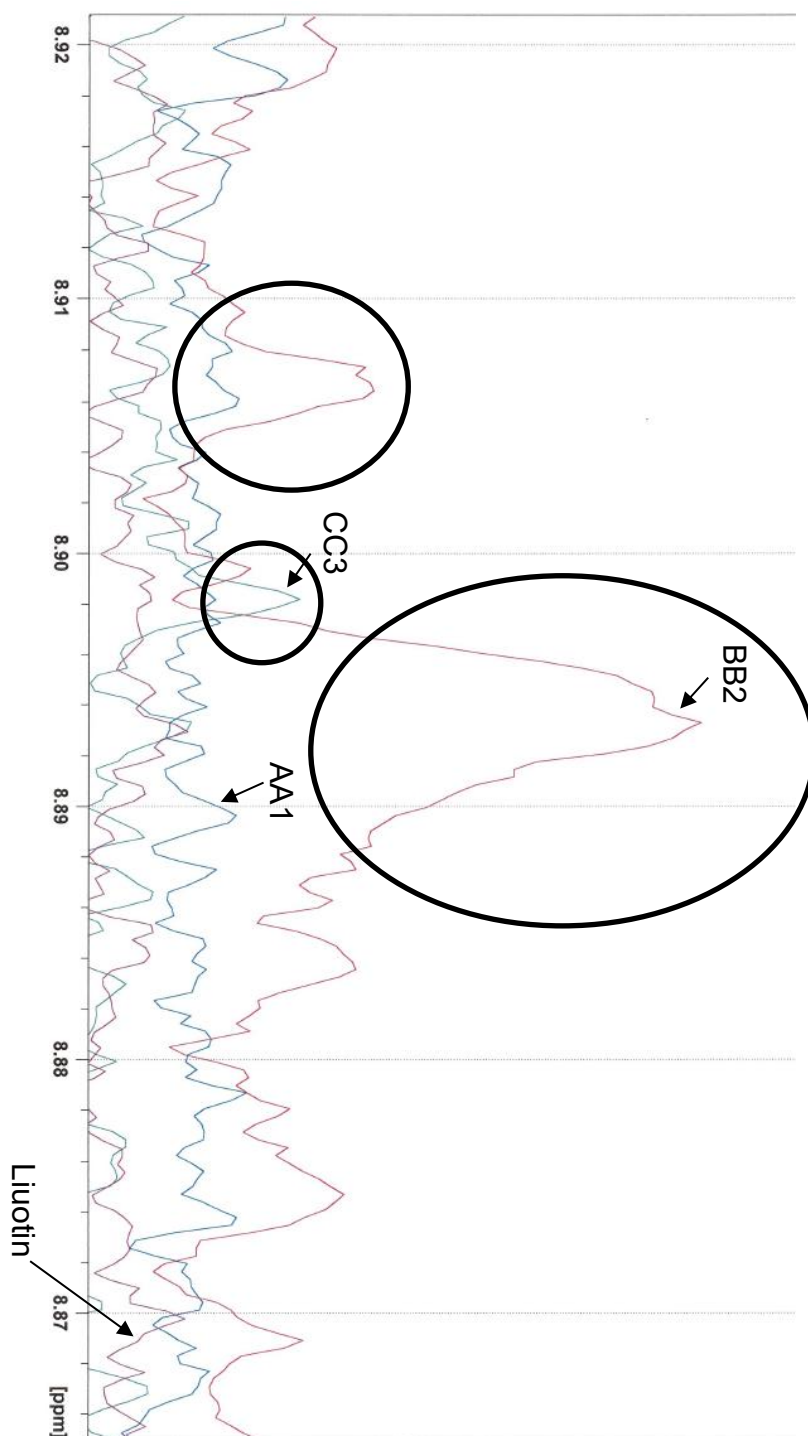
KUVIO 8. Kuvion 6 näytteen toistoajon kuvaaja

TAULUKKO 18. DSC:n ajojen tulokset endotermisen reaktion alkamislämpötilasta. Tulosten keskiarvo on esitettyä viimeisellä rivillä

	AA1 (°C)	AA1 uudelleen (°C)	BB2 (°C)	BB2 uudelleen (°C)	CC3 (°C)	CC3 uudelleen (°C)
1	80,1	79,9	80,3	80,0	80,2	80,0
2	80,2	79,9	80,3	81,1	80,4	80,1
3	79,9	79,9	80,3	81,0	80,1	80,1
4	80,0	80,0	80,3	79,1	80,3	80,2
5	80,1	79,9	80,4	80,1	80,4	80,0
6	80,0	79,9	80,3	79,7	80,4	80,1
Ka	80,1	79,9	80,3	80,2	80,3	80,1



KUVIO 9. NMR-näytteiden rinnakkaisten määritysten lukumäärän ("skannien") havainnollistaminen. Näytteet A-C ovat suuremmalla määrällä ja näytteet D-F pienemmällä.



KUVIO 10. Suurenoksesta eri näytteiden välillä havaittavia eroavaisuuksia suuremman "skan" määrän mittauksessa: esimerkin omaisesti on ympyröity kolme eri piikkiä, jollaisia pohjaviivaa tarkastelemalla haettiin. Näytteiden spektriviivat on osoitettu nuolilla

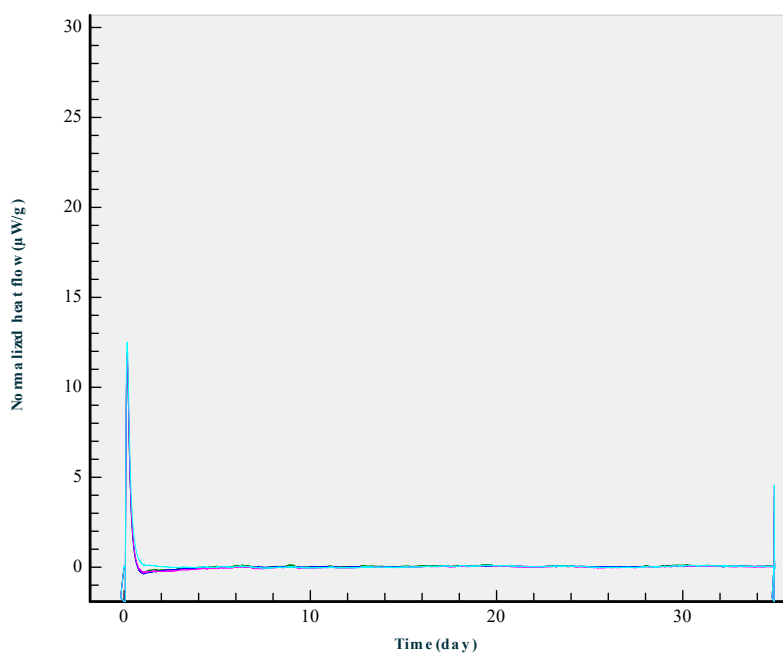
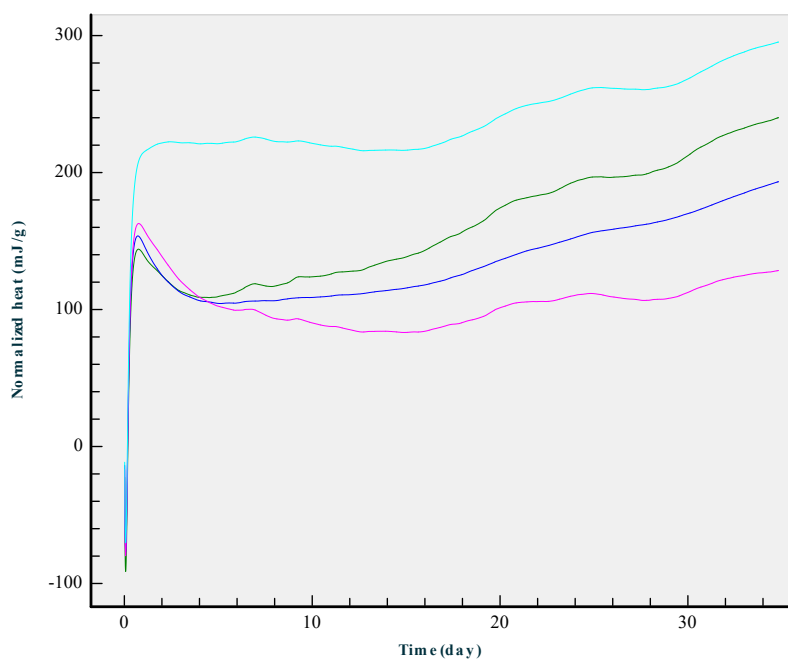
Liite 9. Lämpövirtakalorimetrin tulokset

TAULUKKO 19. Mitatut tulokset: normalisoitu lämpömäärä ja lämpövirta. Näytteet ovat esitettyinä sarakkeessa 1; kaksoispisteen jälkeisellä numerolla kuvataan rinnakkaista

Näyte	Normalisoitu lämpömäärä (mJ/g)	Lämpövirta (μW/g)
AA1: 1	240,067	0,031
AA1: 2	193,319	0,035
AA1: 3	128,444	0,002
AA1: 4	295,269	0,026
BB2: 1	149,229	0,036
BB2: 2	218,195	0,011
BB2: 3	222,370	0,005
CC3: 1	181,845	0,002
CC3: 2	273,664	0,049
CC3: 3	258,212	0,028

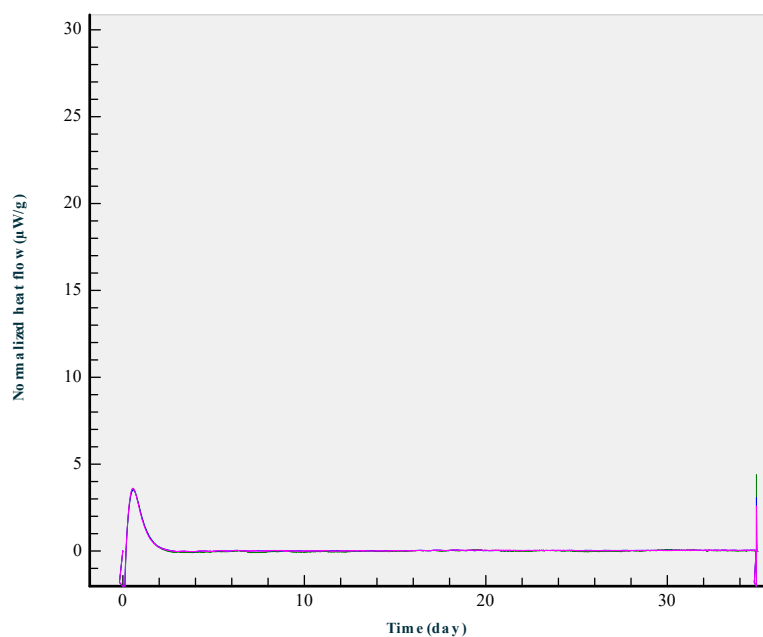
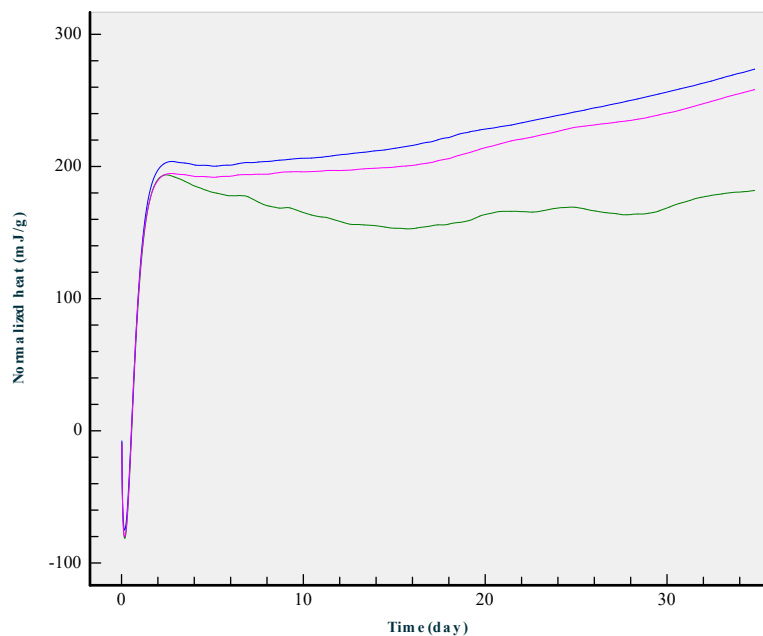
Liite 10. Lämpövirtakalorimetrin kuvaajat

1 (3)

KUVIO 11. Hetkellinen lämpövirta ($\mu\text{W/g}$): näytteen AA1 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajatKUVIO 12. Kokonaislämpömäärä (mJ/g): näytteen AA1 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajat

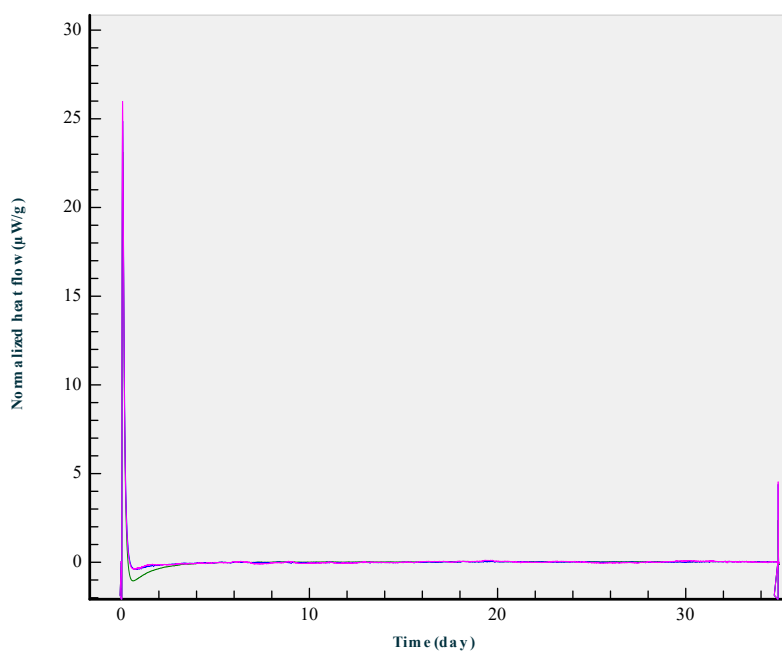
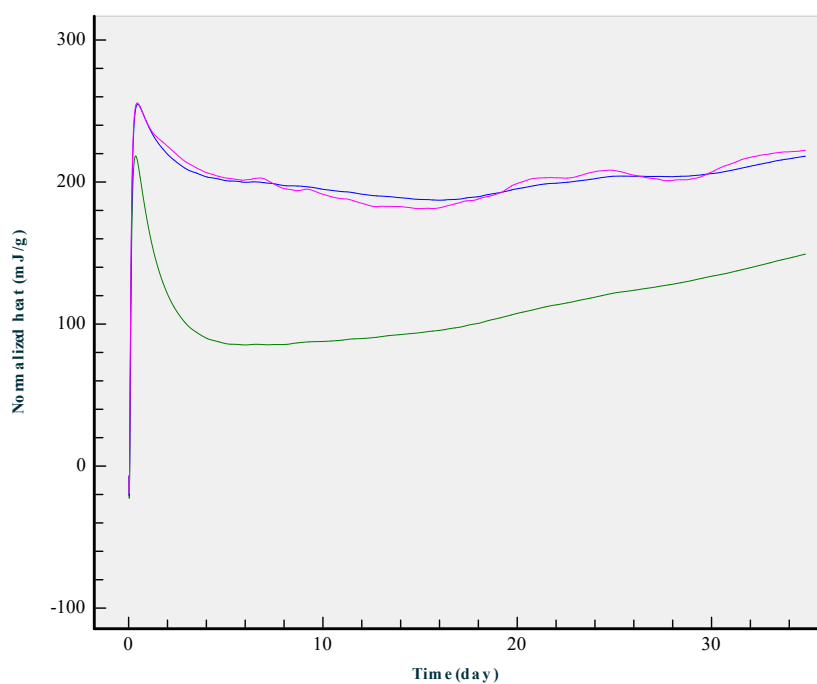
Liite 10. Lämpövirtakalorimetrin kuvaajat

2 (3)

KUVIO 13. Hetkellinen lämpövirta ($\mu\text{W/g}$): näytteen BB2 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajatKUVIO 14. Kokonaislämpömäärä (mJ/g): näytteen BB2 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajat

Liite 10. Lämpövirtakalorimetrin kuvaajat

3 (3)

KUVIO 15. Hetkellinen lämpövirta ($\mu\text{W/g}$): näytteen CC3 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajatKUVIO 16. Kokonaislämpömäärä (mJ/g): näytteen CC3 rinnakkaisnäytteiden yhteiskuvaajat