

# Pistooliruudin stabiilisuustestin ja ruudin ominaisuuksien tutkiminen

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

08.04.2022

Meeri Nimell



## Tiivistelmä

Työn tarkoituksena oli erään Vihtavuoren pistooliruudin Bergmann-Junk stabiilisuustestin varmentaminen, jotta tulos menisi jatkossa asiakkaan määrittämään vaateeseen. Bergmann-Junk testin lisäksi käytettiin muitakin ruudeille tarkoitettuja stabiilisuustestejä sekä Jyväskylän yliopistolla Kemian laitoksen ICP-OES –mittalaitetta ruutien koostumusten analysointeihin. Aikaisemmin siis tulokset olivat olleet yli asiakkaan vaateista, niissä oli suurta hajontaa ja useimmin ensimmäinen rinnakkaistulos oli toista pienempi, lisäksi oli syntynyt punakaasuja lämmityksen aikana, jonka vuoksi testejä oli jouduttu keskeyttämään. Näihin ongelmiin pyrittiin Pro gradu –projektin aikana löytämään ratkaisut.

Projektin aikana saatujen tulosten perusteella Bergmann-Junk testi ei toimi kemiallisesti oikein Vihtavuoren pistooliruudeille. Myös vastaavissa kilpailijaruudeissa ilmenee sama ongelma. Tutkimuksen perusteella titrausnopeudella on merkittävä vaikutus Bergmann-Junk -testin tulokseen. Näin ollen, suorittamalla titrausosio testistä hitaasti, kaikki erät saadaan menemään asiakkaan vaateeseen. Tämä tulos ei kuitenkaan ole kemiallisesti oikein, sillä hitaasti titrattuna Bergmann-Junk testissä käytetty Tashiro-indikaattori muuttaa värinsä liian alhaisessa pH:ssa. Kemiallisesti oikean tuloksen mittausta varten otettiin käyttöön rinnalle myös pH-mittari seuraamaan saadun tuloksen pH-arvoa sekä mittaamaan ruutinäytteen titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä titrauskäyrän avulla. Titrantin kulutusta ekvivalenttipisteessä seuraamalla pystyttiin todentamaan prosessimuutoksen parantaneen ruudin stabiilisuutta sekä suolan valmistajan merkitys mitattuihin tuloksiin.

ICP-OES –mittauksen avulla saimme epäillyt mahdollisiksi Tashiro-indikaattoria häiritseviksi alkuaineiksi Al, Cu, Fe, B, S ja Si. Projektissa onnistuttiin varmistamaan, että seuraavan tilatun pistooliruudin erän Bergmann-Junk tulos saatiin meidän mittauksissamme menemään asiakkaan asettamaan vaateeseen. Juurisyy, miksi Tashiro-indikaattori ei toimi oletetulla tavalla kyseisessä stabiilisuustestissä, ei tämän projektin aikana selvinnyt.

## Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma ja erikoistyö on tehty Nammo Vihtavuori Oy:n laboratoriossa marraskuun 2020 ja huhtikuun 2021 välisenä aikana.

Työ opetti ruudeille käytetyn Bergmann-Junk stabiilisuustestiin perehtymisen olevan yllättävän haastavaa ja tarkemmat tutkimukset tästä aiheesta vaativat sekä hyvän koulutuksen, että syvää asiaan perehtymistä. Opinnäytetyö oli mielestäni hyödyllinen, koska esitetyssä kokonaisuudessa Nammo Vihtavuori Oy:lle tuotettiin uutta tietoa ja tukea mahdollisia jatkotutkimuksia varten.

Tutkielmassa käytettyä kirjallisuutta etsittiin mm. elektronisten lehtien artikkeleista, oppikirjoista, muista alan kirjoista ja erikoistöistä, Nammo Vihtavuoren laboratorion työohjeista ja kirjastosta sekä laboratorion aikaisempien opinnäytetyöntekijöiden erikoistyöselostuksista.

Esitän parhaat kiitokseni Nammo Vihtavuoren laboratoriolle ja työtovereilleni työn edistymiseen auttavista ohjeista ja tiedoista. Erityiset kiitokset projektin edistymistä valvoneelle Vihtavuoren tuotekehityspäällikkö Taneli Laamaselle asiantuntevasta ja kärsivällisestä opastuksesta työn jokaisessa vaiheessa. Hänen merkittävä kiinnostuksensa projektia kohtaan mahdollisti tämän työn tekemisen. Kiitokset myös Jyväskylän yliopiston Pro gradu -ohjaajalleni professori Ari Väisäselle, joka toimi yhteyshenkilönä projektin suunnitteluvaiheessa. Haluan vielä välittää kiitokseni Vihtavuoren laboratoriopäällikkö Minna Harjunmaalle, jolta sai laboratoriossa apua käytännön ongelmissa. Valtava kiitos kuuluu myös koko perheelleni yleisestä tuesta omaan jaksamiseen tämän projektin sekä muutenkin opintojen aikana.

Haluan omistaa työni edesmenneen Esko-paappani muistolle. Paappa kannusti opinnoissa aivan viimeiseen asti.

Jyväskylässä 8. huhtikuuta 2022

Meeri Nimell

## Sisältö

Tiivistelmä .....	III
Esipuhe .....	IV
Sisältö .....	V
Lyhenteet .....	VII
1 Johdanto .....	1
2 Ruutilajeja .....	2
2.1 Historia .....	2
2.2 Yleistä.....	3
2.3 Ruudin erilaiset muodot .....	4
2.4 Ruudin komponentit.....	5
2.4.1 Nitroselluloosa.....	5
2.4.2 Nitroglyseroli ja dietyleeniglykolidinitraatti.....	6
2.4.3 Stabilisaattorit.....	7
2.4.4 Pintakäsittely- ja palonsäätöaineet.....	8
2.4.5 Liekinestoaineet.....	9
2.4.6 Pehmittävät apuaineet .....	9
2.4.7 Kuparinpoisto- ja putkensuoja-aineet .....	10
2.5 Ruutityypit .....	10
2.5.1 Mustaruuti .....	10
2.5.2 Yksikomponenttiruudit .....	11
2.5.3 Kaksikomponenttiruudit .....	14
2.5.4 Monikomponenttiruudit .....	18
2.5.5 Komposiittiruudit.....	18
2.5.6 Nestemäiset ruudit .....	19
2.6 Ruudin koostumuksen tutkiminen .....	20
3 Ruudin ominaisuudet.....	22
3.1 Ruudin syttyminen .....	22
3.2 Energiantuottokyky .....	23
3.3 Herkkyys.....	24
3.4 Palo-ominaisuudet.....	25
3.5 Lämpötilan, kosteuden ja ruudin tilavuuspainon vaihtelu.....	26
3.6 Stabiilisuus.....	27
3.7 Ruudin valinta käyttökohteeseensa.....	27

4 Turvallisuus.....	28
4.1 Ruudin säilyttäminen .....	28
4.2 Ruudin tunnistaminen .....	29
5 Ruudin stabiilisuus .....	30
5.1 Ruudin kemiallinen stabiiliteetti .....	30
5.2 Yleisimmät stabiiliteettitestit .....	32
5.3 Stabiiliteetin valvonta.....	33
6 Bergmann-Junk stabiilisuustesti.....	34
6.1 Historia .....	34
6.2 Menetelmä .....	35
6.3 Vetyperoksidi.....	36
7 pH-titraus .....	37
7.1 Yleistä.....	37
7.2 Ekvivalenttipiste .....	39
7.3 Indikaattori.....	40
7.3.1 Tashiro-indikaattori .....	42
7.4 Titrausvirhe.....	43
8 Johdanto .....	45
9 Työn suoritus.....	47
9.1 Arkistojen lähtötiedot.....	47
9.2 Bergmann-Junk .....	50
9.3 Tutkitut ruudit .....	53
9.4 Prosessimuutos.....	58
9.5 Indikaattoritestit .....	60
9.6 ICP-OES .....	61
9.6.1 Ruutien esikäsittely .....	62
9.6.2 Mittaustulokset.....	62
Yhteenveto .....	64
Kirjallisuuslähteet.....	65

## Lyhenteet

AAS	Atomiabsorbtiometri
B-J	Bergmann-Junk -testi
C	Hiili
DEGDN	Dietyleeniglykolidinitraatti
DNT	Dinitrotolueeni
DPA	Difenyyliamiini
EDM	Etyleenidimetakrylaatti
HNO <sub>3</sub>	Typpihappo
HMX	Oktogeeni, räjähdysaine
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty optinen plasmaemissiospektrometri
IMS	Ioniliikkuvuuspektrometria (engl. <i>Ion mobility spectrometry</i> )
IR	Infrapuna-spektroskopia (engl. <i>Infrared Spectroscopy</i> )
KNO <sub>3</sub>	Kaliumnitraatti
LOVA	Epäherkkä ruutityyppi (engl. <i>Low Vulnerability</i> )
L-P	Lenze-Pleuss -testi
M-V	Metyyliviolettitesti
NaOH	Natriumhydroksidi
NC	Nitroselluloosa
NG	Nitroglyseroli
NMR	Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> )
2-NO <sub>2</sub> -DPA	2-Nitrodifenyyliamiini
NO <sub>x</sub>	Typhen oksidit
pK <sub>a</sub>	Happovakio
RDX	Heksogeeni, räjähdysaine
S	Rikki
UV-VIS	Ultravioletin ja näkyvän valon spektroskopia (engl. <i>Ultraviolet and Visible Spectroscopy</i> )
TLC	Ohutkerroskromatografia (engl. <i>Thin Layer Chromatography</i> )





## KIRJALLINEN OSA

### 1 Johdanto

Pro gradu -tutkielmassani keskitytään olemassa oleviin erilaisiin ruutilajeihin sekä niiden koostumuksiin ja ominaisuuksiin. Myös ruutien valmistamiseen käytetyt komponentit sekä tuotantoprosessi on esitelty kattavasti. Yhteistyössä Vihtavuoren ruutitehtaan kanssa tehty projekti aloitettiin, koska heillä oli ongelmia Bergmann-Junk stabiilisuustestin kanssa pistooliruudeille. Siksi tutkielman kirjallisessa osassa aihetta on rajattu keskittymään juuri tähän ongelmaan. Lisäksi kokeellisen tutkimuksen aikana selvinneiden seikkojen vuoksi on syvällisesti perehdytty myös titraukseen sekä indikaattoreiden käyttäytymiseen. Työn tavoitteena oli saada Bergmann-Junk testistä vaateisiin menevä tulos tutkittavalla ruudilla. Kun selvisi, että testissä käytetty titrausmenetelmä ei toiminut pistooliruudeilla kemiallisesti oikein, yritettiin vielä selvittää sen juurisyy.

## 2 Ruutilajeja

### 2.1 Historia

Ruudin todellista alkuperää ei olla päästy osoittamaan, mutta yleisesti ajatellaan, että Kiinassa olisi aikoinaan käytetty mustan ruudin kaltaista ajoainetta.<sup>1</sup> Ruutia käytettiin silloin erityisesti ilotulitteissa juhlien yhteydessä.<sup>2</sup> Vuonna 1248 englantilainen Roger Bacon julkaisi kehittämänsä voimakkaan räjähdysaineen koostumuksen. Kyseinen räjähdysaine oli musta ruuti, mutta sitä opittiin käyttämään tuliaseissa vasta noin sadan vuoden päästä freiburgilaisen munkin Berthold Schwarzin toimesta. Luonnollisesti musta ruuti osoittautui erityisen hyödylliseksi armeijan sotilaskäytössä.<sup>2</sup> Räjähdysaineiden kehittämisessä voitiin ottaa seuraava askel eteenpäin, kun rikki- ja typpihapot löydettiin. Näitä kahta ainetta käyttämällä oli mahdollista nitrata yhdisteitä, jotka olivat usein erittäin epästabiileja ja räjähdysherkkiä.<sup>3</sup>

Seuraava kehitysaskel otettiin, kun saksalainen Schönbein tutki puuvillakuidun ominaisuuksia 1840-luvulla.<sup>1</sup> Varsinainen nitrausreaktio selluloosasta nitroselluloosaksi oli Schönbeinin tärkeimmistä tuotoksista, jotka pohjautuivat Braconnotin jo vuonna 1833 tekemiin tutkimuksiin.<sup>2</sup> 1880-luvulla ranskalainen Vielle onnistui gelatinoimalla nitroselluloosakuituja eetterialkoholiliuoksella muokkaamaan prosessin tuloksena syntyneestä taipuisasta kiinteästä massasta levyjä painamalla. Näitä levyjä pystyi sitten leikkaamaan eri kokoisiksi paloiksi/hiutaleiksi. Ruudin palonopeus vaihteli systemaattisesti leikatun hiutaleen koon mukaan. Tämän prosessin myötä syntyneitä ruutia kutsutaan yksikomponenttiseksi nitroselluloosaruudiksi. Ruudin kehityksessä menttiin taas eteenpäin, kun ruotsalainen Alfred Nobel onnistui gelatinoimaan nitroselluloosaa nitroglyserolilla 1880-luvun lopulla ja tämän prosessin tuloksena syntyy niin sanottua kaksikomponenttiruutia. Ei kuitenkaan sovi unohtaa, että Nobel ei olisi tässä onnistunut, ellei italialainen Ascario Sorbrero olisi ensin kehittänyt toimivan nitroglyserolin valmistusmenetelmän jo 1850-luvulla. Ensimmäiset patentit savuttomille ruudeille on kirjattu vasta 1900-luvulle ja nimitys ”savuton ruuti” johtuu siitä, että ammuttaessa niistä syntyvät palamistuotteet ovat kaasumaisia eivätkä kiinteitä pienhiukkasia, jolloin asean piippu pysyy verrattaen melko puhtaana.<sup>3</sup>

Yksikomponenttiruuteja valmistettiin ennen kerroksittain ja ne pintakäsiteltiin kamferilla.<sup>1</sup> Saksassa kamferin tilalle kehitettiin 1900-luvun alussa sentraliitteja, jotka ovat erilaisia urean johdannaisia, koska kamferi haihtuu helposti jo huoneenlämmössä. Sentraliittien lisäksi dinitrotolueeni (DNT) otettiin uutena pintakäsittelyaineena käyttöön vuonna 1914. Sentraliitteja ja DNT:tä käytetään yhä yksikomponenttiruutien pintakäsittelyaineina. Yhdysvalloissa on sittemmin kehitetty etyleenidimetakrylaattia (EDM) näiden aiempien

pintakäsittelyaineiden korvaajaksi. EDM:a alettiin ensi kerran käyttää vuonna 1960 ja se on osoittautunut erinomaiseksi pintakäsittelyaineeksi.

Nitroselluloosan hajoaminen on suurin päänvaiva savuttomien ruutien kehitystyössä.<sup>1</sup> Se tarkoittaa käytännössä ruudin hajoamisen estämistä eli stabiloimista. Kaikki hapot on käytön jälkeen neutraloitava sekä nitroselluloosan kuitumainen rakenne hajotettava, jotta nitroselluloosan hajoamista kiihdyttävät, prosessista syntyneet, happojäämät saadaan poistettua mahdollisimman tehokkaasti lopputuotteesta. Tässä onnistutaan melko hyvin, kun liuotetaan nitroselluloosa nesteeseen. Kyseistä prosessia, jossa nitroselluloosa on liuotettu nesteeseen hyödynnettiin, kun Wichester/Olin -yhtymän laboratoriossa kehitettiin palloruuti vuonna 1936. Siitä lähtien palloruutia on valmistettu erittäin suuria määriä.

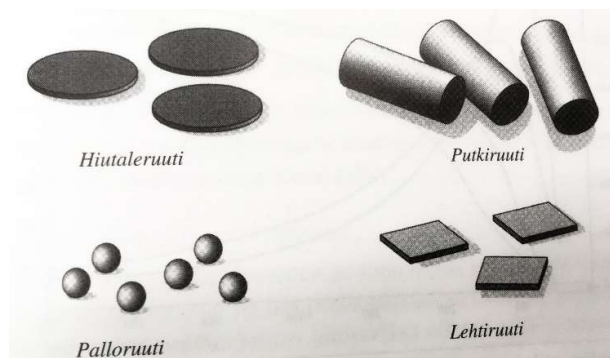
## 2.2 Yleistä

Ruuti on yleisnimitys sellaisille nopeasti palaville aineille tai seoksille, joita käytetään lentävien ammusten ajoaineena.<sup>1</sup> Tällaisia ammuksia ovat mm. luoti, kranaatti, ohjus ja raketti. Kaikkien käytössä olevien ruutien toiminta perustuu niiden kykyyn muuttaa kemiallinen energia tilavuudenmuutostyöksi. Energian muuttuminen tapahtuu nopean hapetusreaktion kautta ja se tuottaa samalla kaasumaisia aineita. Nämä hapetusreaktiot ovat poikkeuksetta eksotermisiä, eli niissä vapautuu lisäksi myös suuria määriä lämpöä, joka havaitaan esim. aseiden lämpenemisenä. Ruuteja käytetään nopean kaasuntuottokykynsä johdosta ampumatarvikkeiden lisäksi työntövoimana myös mm. lentokoneiden heittoistuimissa sekä autojen turvatyynyissä.

Aseruudit koostuvat hapettuvasta aineesta ja hapettimesta.<sup>1</sup> Nämä voivat olla samaa yhdistettä tai keskenään sekoitettuja erilaisia aineita. Tämän koostumuksen perusteella ruudit voidaan jakaa kemiallisesti homogeenisiksi tai heterogeenisiksi ruudeiksi. Tyypillinen esimerkki homogeenisestä ruudista on nitroselluloosapohjainen ruuti, jossa selluloosa palaa käyttäen nitraattiesteriryhmien sisältämän hapen. Mustaruuti puolestaan on heterogeeniseksi luokiteltavista ruudeista tunnetuin. Yhteistä näille ruudeille kuitenkin on nopea ja paljon kuumia kaasuja tuottava palamisreaktio. Ilman näitä ominaisuuksia, ruutia ei voida aseessa käyttää.

## 2.3 Ruudin erilaiset muodot

Pienkaliiperiaseiden patruunoihin tarkoitetut ruudit luokitellaan usein niiden jyvägeometrian perusteella.<sup>1,4</sup> Yleisimmin käytetyt muodot ruudin jyvälle ovat hiutale, putki, pallo ja lehti. Nämä eri jyvägeometriat löytyvät vielä piirrettynä kuvasta 1. Ruutien valmistajat muokkaavat ruutijyvien muotoa ja kokoa tuottaakseen niille hyvin spesifisiä ballistisia ominaisuuksia.<sup>5</sup> Palavan ruudin pinta-alan muutokset palamisen aikana saavat aikaan nämä ballistiset ominaisuudet. Progressiiviseksi ruudiksi kutsutaan sellaista ruutia, jonka palopinta-ala kasvaa sen palaessa. Putkimaiset rei'itetyt ruudit ovat tämäntyyppisiä ruuteja eli niiden palava pinta-ala kasvaa kunnes saavutetaan piste, jossa palopinta-ala on kaikkein suurimmillaan, jonka jälkeen palopinta-ala lopuksi romahtaa. Putkiruudit ovat rei'itettyjä sylinterinmuotoisia langanpätkiä, joiden pituutta ja halkaisijaa voidaan muuttaa käyttökohteen mukaan. Degressiiviseksi ruudeiksi kutsutaan taas sellaisia ruuteja, joiden palopinta-ala pienenee palaessa. Tästä esimerkkeinä sekä pallo- että lehtiruudit, joilla maksimipalopinta-ala saavutetaan syttymishetkellä ja se pienenee palon edetessä. Hiutaleruutien ruudinjyvät ovat pyöreiden levyjen muotoisia ja niiden palonopeuden määrää sekä jyvien paksuus että halkaisija. Hiutaleruutien palonopeutta voidaan säätää myös rei'ittämällä ruutilevyjä. Lehtiruutia valmistetaan valssaamalla mörästä nitroselluloosasta levyjä, jotka annetaan sitten osittain kuivua. Nämä kuivuneet levyt leikataan suorakaiteen tai särmiön muotoisiksi ja halutun kokoisiksi ruutijyviksi. Perinteisen palloruudin jyvät ovat nimensä mukaisesti pyöreitä palloja ja niiden palonopeutta voidaan säätää ruutijyviä litistämällä. Neutraaliksi ruudiksi kutsutaan sellaista ruutia, jolla palopinta-ala pysyy samana.

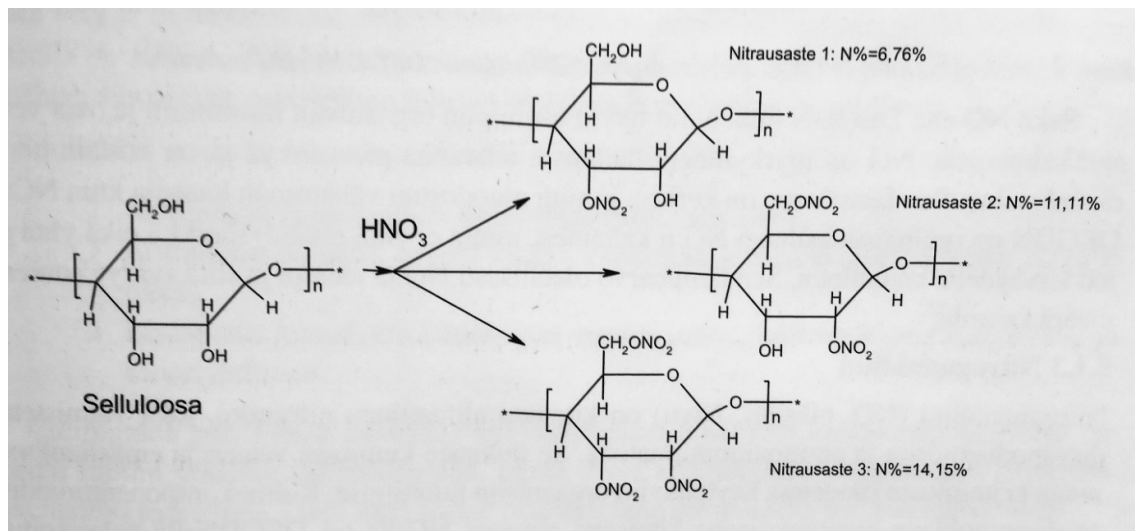


Kuva 1. Ruutien jyvägeometrioita.<sup>1</sup>

## 2.4 Ruudin komponentit

### 2.4.1 Nitroselluloosa

Nitroselluloosa (NC) koostuu ketjusta glukoosianhydridiyksiköitä, joissa kussakin yksikössä on kolme nitrattavissa olevaa hydroksyyliiryhmää.<sup>1,6</sup> Yleisimmin selluloosaraaka-aineena käytetään joko lyhytkuituista puuvillaselluloosaa eli lintersiä tai puuselluloosaa. Erittelemättä raaka-aineita selluloosa on luonnossa runsaimmin esiintyvä orgaaninen polymeeri.<sup>7</sup> Nitroselluloosa valmistetaan nitraamalla, joka on reversiibeli esteröintireaktio, jossa selluloosaketjun glukoosimolekyylin hydroksyyliiryhmät korvautuvat nitroryhmillä, kun nukleofiiliset nitraatti-ionit hyökkäävät glukoosimolekyylin positiivisen osittaisvarauksen saaneeseen hiileen, jolloin vedyn ottanut hydroksyyliiryhmä lohkeaa vetenä.<sup>8</sup> Kuvassa 2 on esitettyä yksi glukoosianhydridiyksikkö ja siitä nitratessa muodostuvia nitraattiestereitä. Nämä nitrausasteet ja niitä vastaavat typpipitoisuudet (6,76 %, 11,11 % ja 14,15 %) ovat teoreettisia, koska peräkkäiset yksiköt nitrautuvat vaihtelevassa määrin.<sup>9</sup>



Kuva 2. Selluloosan nitrautuminen ja NC:n teoreettiset nitrausasteet. Ketjun pituus n vaihtelee 100 ja 200 yksikön välillä.<sup>1</sup>

Kokonaistyyppipitoisuus määrää nitroselluloosan liukoisuusominaisuudet ja sen mukaisesti NC jaotellaan kolmeen eri luokkaan.<sup>1,10</sup> Yli 12,6 % typpeä sisältävä nitroselluloosa liukenee hyvin orgaanisiin poolittomiin liuottimiin kuten asetoniin. Tämä johtuu siitä, että nitroryhmät eivät ole yhtä poolisia kuin hydroksyyliiryhmät. Huomion arvoista on, että yli 12,6 % typpeä sisältävä nitroselluloosa luokitellaan räjähteeksi.<sup>11</sup> Jos nitroselluloosan typpipitoisuus on välillä 11,5 %

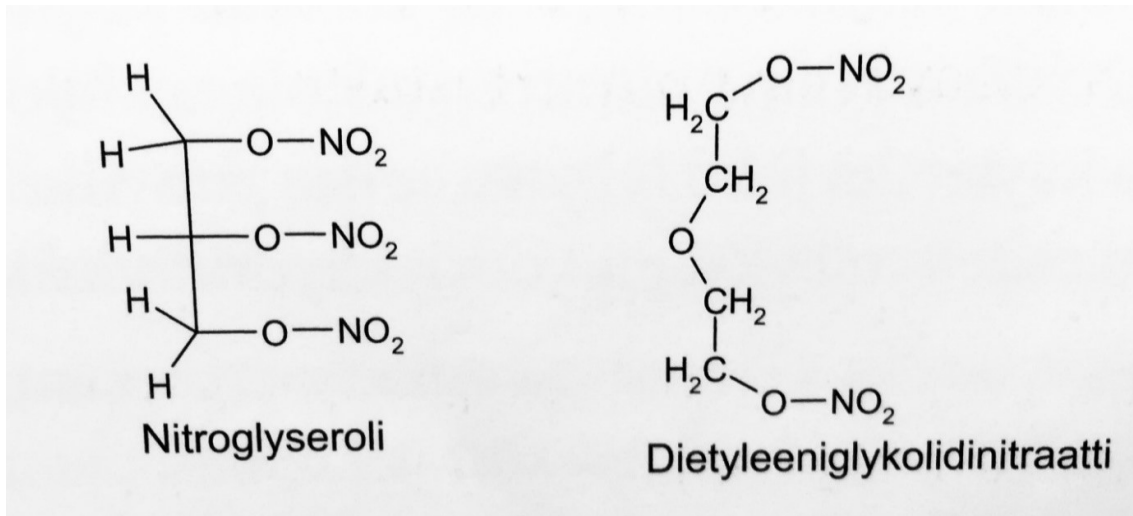
- 12,6 %, liukenee se estereihin muttei alkoholeihin. 10,0 % - 11,0 % typpipitoinen nitroselluloosa taas liukenee alkoholiasetoniliuokseen.

Käytännössä korkeatyyppisen NC:n pitoisuuden yläraja on 13,4 % - 13,5 %.<sup>1</sup> Tämä on mahdollista tuottaa teollisessa mittakaavassa ns. Schöbenin menetelmällä, jossa nitraus suoritetaan puhtaan typpihapon sijaan rikki- ja typpihapon seoksella.<sup>10</sup> Tällä menetelmällä valmistettiin nitroselluloosaa ensimmäisen kerran vuonna 1846.<sup>7</sup> Ruudeissa käytetään kahteen ylempään luokkaan kuuluvia komponentteja erilaisina seoksina, joiden keskimääräinen typpipitoisuus vaihtelee välillä 12,2 % - 13,25 %. Nitroselluloosan erinomainen soveltuvuus ruudin pääraaka-aineeksi perustuu sen liukoisuuden hallittavuuteen typpipitoisuuden avulla, jolloin NC:stä on mahdollista saada aikaan muokattava massa.

Nitroselluloosa on kuivana ja yli 12,6 % typpipitoisuudessa erittäin liekki- ja iskuherkkä räjähdysaine.<sup>1,12</sup> Pumpulimaisena aineena sen palonopeus on hyvin korkea ja palo muuttuu herkästi detonaatioksi. Tämän vuoksi sitä ei saa säilyttää eikä kuljettaa kuivana. Turvallisuussyistä korkeatyyppistä nitroselluloosaa säilytetään ja kuljetetaan vesi- tai etanoliliuoksessa, joka poistaa ilmeisen detonaatoriskin stabiloimalla sen.

#### 2.4.2 Nitroglyseroli ja dietyleeniglykolidinitraatti

Nitratessa glyserolia tai dietyleeniglykolia saadaan aikaan energettisiä nestemäisiä nitraattiestereitä, jotka toimivat kaksi- ja monikomponenttiruudeissa pehmittiminä ja gelatinoivina liuottimina.<sup>1</sup> Sekä nitroglyseroli (NG) että dietyleeniglykolidinitraatti (DEGDN) liukenevat hyvin useimpiin orgaanisiin liuottimiin, mutta ovat veteen huonosti liukenevia. Rakennekaavat NG:lle ja DEGDN:lle löytyvät kuvasta 3. NG on aineena myrkyllinen, helposti haihtuva, päänsärkyä aiheuttava ja se voi räjähtää erittäin herkästi. Sen lämpöarvo on korkea, mutta siitä muodostuu palaessa vähemmän kaasuja kuin NC:stä. DEGDN on ominaisuuksiltaan NG:n kaltainen, mutta ei yhtä räjähdysherkkä eikä yhtä haitallinen terveydelle. DEGDN:n huono sensitiivisyys vaatii sen sekoittamista toisen nitraattiyhdisteen kanssa valmistaessa toimivia räjähteitä.<sup>13</sup> Sen lämpöarvo on oleellisesti NG:tä alempi ja siitä syntyy palaessa enemmän kaasuja.



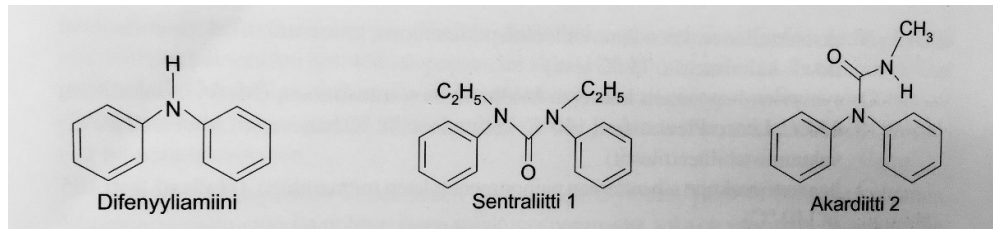
Kuva 3. Nitroglycerolin (NG) ja dietyleeniglykolidinitraatin (DEGDN) rakennekaavat.<sup>1</sup>

Nitroglycerolia valmistetaan tehokkaasti sekoittamalla todella konsentroitunutta sekä lähes kemiallisesti puhdasta glyserolia vahvaan typen- ja rikkihapon seokseen.<sup>14</sup> Sekoituksen aikana huolehditaan myös seoksen jatkuvasta viilentämisestä. Reaktion lopussa nitroglycerolihapposeoksesta nitroglyceroli erotetaan painovoiman avulla sentrifugissa. Lopuksi öljy vielä pestään vedellä sekä emäksisellä liuksella, jotta laimeat jäännöshapot saadaan poistettua. Tehdastuotannossa sitä tuotetaan mieluummin usein pieniä määriä, kuin paljon kerralla sen käsittelyn vaarallisuuden vuoksi. Valmistusmenetelmän turvallisuusongelmat ovat jatkuvia kehittämisen kohteita. Dietyleeniglykolidinitraatin valmistus tapahtuu hyvin samalla tavalla kuin nitroglycerolin.

### 2.4.3 Stabilisaattorit

Kaikkiin nitraattiestereitä sisältäviin ruuteihin lisätään stabilisaattoreita.<sup>1,15</sup> Stabilisaattoreina käytetään yleisesti amiini- ja ureapohjaisia yhdisteitä, jotka ovat heikosti emäksisiä sekä tyydyttämättömiä hiilivetyjä sisältäviä vaseliineja. Stabilisaattorin tulee olla sellainen aine, joka ei muulla tavoin reagoi ruudin komponenttien kanssa, ei häviä prosessin tai varastoinnin aikana esimerkiksi haihtumalla tai liukenemalla ja sen on oltava sekoitettavissa homogeenisesti stabiloitavien aineiden kanssa. Stabilointikyky perustuu aineiden kykyyn reagoida nopeasti hajoamisreaktiossa lohkeavan happaman NO<sub>2</sub>-ryhmän kanssa. Stabilisaattorit estävät hajoamisreaktion kiihtymiseen johtavan autokatalyyttisen mekanismin. Nitraattiesterit voivat kuitenkin hajota, jos käytetään liian emäksistä yhdistettä stabilisaattorina tai, jos lisätään

suhteessa liian suuri määrä stabilisaattoria. Tehokkaimmat ja eniten käytetyt stabilisaattorit ovat difenyyliamiini (DPA), sentraliitti 1 ja 2, akardiitti 1 ja 2 ja 2-nitrodifenyyliamiini (2-NO<sub>2</sub>-DPA). Yksikomponenttiruudeissa yleisimmät stabilisaattorit ovat DPA ja sentraliitti 1, kun taas kaksi- ja monikomponenttiruudeissa yleisimmät stabilisaattorit ovat sentraliitti 1 ja akardiitti 2. Näiden yleisimmin käytettyjen stabilisaattoreiden rakennekaavat löytyvät kuvasta 4. Koska nitroglyseroli reagoi nitroselluloosaa herkemmin emäksisten yhdisteiden kanssa, ei DPA:n käyttöä suositella nitroglyserolia sisältävien ruutien kanssa. Tyypillinen stabilisaattoripitoisuus ruudissa vaihtelee välillä 1 % - 3 %.<sup>3</sup>



Kuva 4. Yleisimpien stabilisaattoreiden rakennekaavat.<sup>1</sup>

#### 2.4.4 Pintakäsittely- ja palonsäätöaineet

Ruudin pintakäsittelyn tarkoituksena on muuttaa ruudin palo-ominaisuuksia.<sup>1</sup> Ruudin pintaan lisätään aineita, jotka parantavat sen käsiteltävyyttä ja juoksevuutta, tekevät ruudin sähköä johtavaksi ja hidastavat ruudin palamista jyvän ulkopinnalta. Esimerkiksi grafiittia lisätään ruudin pintaan parantamaan sen käsiteltävyyttä ja sähkönjohtavuutta.<sup>15</sup> Erityisen tärkeää on saada ruudille riittävä sähkönjohtavuus, joka vähentää oleellisesti mahdollisen staattisen sähkönpurkauksen aiheuttamaa syttymisriskiä. Palonopeuden hidastaminen jyvän ulkopinnalta muuttaa ruudin palo-ominaisuuksiltaan progressiivisemmaksi, jolloin sen ballistinen suorituskyky paranee. Pintakäsittelyllä siis laajennetaan paineen huippua ja kasvatetaan sen tehokkuutta.<sup>15</sup> Tämä tarkoittaa, että luodille saadaan suurempi lähtönopeus pienemmällä paineella.<sup>3</sup> Pintakäsittelyyn käytetään tyypillisesti nitroselluloosaa gelatinoivia aineita kuten sentraliitteja, dibutyyliftalaattia, kamferia ja erilaisia polymeerisiä yhdisteitä. Alkujaan palamista yritettiin hidastaa lisäämällä pintaan erilaisia liimoja, vahoja tai rasvoja.<sup>16</sup> Esimerkiksi yleisimmin käytettyä pintakäsittelyainetta sentraliittia lisätään 1 % - 4 % jyvän pintaan ruutilajista riippuen.<sup>3</sup> Useimmilla näistä aineista on myös ruudin stabiliteettia lisäävä vaikutus.<sup>17</sup> Liian suuret pintakäsittelymäärät kuitenkin heikentävät ruudin syttyvyyttä ja lisäävät savunmuodostusta. Korkeaenergistien N-ruutien pintakäsittelyyn käytetään myös



erilaisia kaupallisia orgaanisia polyestereitä säätämään ruudin palonopeutta, joiden tarkat koostumukset ovat valmistajien liikesalaisuuksia.<sup>18</sup> Palonsäätöaineilla voidaan muuttaa ruudin palo-ominaisuuksia, kuten esim. palonopeuden paineriippuvuutta. Yleisesti käytettyjä palonsäätöaineita ovat lyijystearaatti, -asettaatti, -salisyylaatti ja -oksidi, sekä magnesiumoksidi. Magnesiumoksidi parantaa myös ruutimassan mekaanisia ominaisuuksia ja lisää ruudin stabiliteettia.

#### 2.4.5 Liekinestoaineet

Aseen näkyvä suuliekki syntyy, kun palokaasussa oleva vety, hiilimonoksidi ja metaani sekoittuvat kuumana ilmaan ja voivat leimahtaa suureksi, kauas nähtäväksi liekiksi.<sup>1</sup> Näistä kaasuista vety ja hiilimonoksidi muodostavat leimahduskelpoisen seoksen hyvin laajalla seossuhteella ja kohtuullisen alhaisissa lämpötiloissa. Metaani puolestaan leimahtaa ainoastaan suhteellisen laihana seoksena ja korkeassa lämpötilassa. Suuliekkiä voidaan pienentää lisäämällä leimahdusta estäviä aineita, joista yleisimmät ovat kaliumioni ja erilaiset klooriyhdisteet. Nämä liekinestoaineet keskeyttävät vapaan radikaalin ketjureaktion syntyvissä kaasuissa piipun suulla.<sup>15</sup> Nykyään useimmissa panoksissa käytetään liekinestoaineena erilaisia kaliumsuoloja. Suola on yleensä ruutiin sekoitettuna lisäaineena. Sitä on mahdollista lisätä myös erillisinä kiteinä.<sup>15</sup> Liian suuri suolan pitoisuus kuitenkin lisää palojuänteitä ja savun muodostusta.

#### 2.4.6 Pehmittävät apuaineet

Ruudin gelatinoituvuuden parantamiseksi ruutimassaan lisätään usein erilaisia apuaineita.<sup>1,15</sup> Näin toimitaan erityisesti silloin, kun puristetaan suurempikokoisia jyviä. Nimensä mukaisesti ne pehmentävät ruutimassaa. Yleisimmin käytetyt pehmittimet ovat nitroglyseriini, sentraliitti 1, dibutyyl- ja dietyyliftalaatit, etyylifenyyliuretaani, triasetiini ja dinitrotolueeni. Myös erilaisia sitraattipohjaisia yhdisteitä kuten trietyyli- ja tributyylisitraattia käytetään nitroselluloosan pehmittimenä.<sup>7</sup> Yleensä pehmittimet ovat energiaa sitovia aineita, joten ne pienentävät syntyvää suuliekkiä ja alentavat sen lämpötilaa. Useimmat niistä parantavat myös ruudin stabiliteettia sekä valmiin ruutijyvän mekaanisia ominaisuuksia. Runsaasti pehmittimiä sisältävät erityisesti isokaliiperisten aseiden panoksiin käytettävät yksikomponenttiruudit.

Runsas pehmitinainepitoisuus alentaa ruudin hygroskooppisuutta ja lämpöarvoa. Tällaisia pienen lämpöarvon omaavia ruuteja kutsutaan usein kylmiksi yksikomponenttiruudeiksi.

#### 2.4.7 Kuparinpoisto- ja putkensuoja-aineet

Aseen piippuun sulaa kuparia ammuttaessa sitä enemmän, mitä korkeampi ammusten lähtönopeus on.<sup>1</sup> Kuparin tarttumista piippuun voidaan kuitenkin vähentää lisäämällä ruudin valmistusvaiheessa metalleja kuten lyijyä, tinaa tai vismuttia sen massaan. Toiminta perustuu siihen, että nämä kyseiset metallit muodostavat kuparin kanssa sulavia lejeerinkejä alhaisissa lämpötiloissa, eikä kupari silloin tartu aseeseen piippuun. Pienkaliiperipatruunoissa ei pääsääntöisesti kuparinpoistoaineita tarvita, koska nallista tuleva lyijy jo itsessään vähentää kuparoitumista tarpeeksi. Nykyään lyijyttömien nallien lisääntyessä kuitenkin joudutaan lisäämään jonkin verran kuparoitumista estävää ainetta myös pienkaliipereihin tarkoitettuihin ruuteihin. Putkensuoja-aineilla pyritään taas alentamaan aseeseen kulumista, kun käytössä on suuria panoksia tai korkealämpöarvoisia ruuteja. Tyypillisiä putkensuoja-aineita ovat titaanidioksidi, talkki ja kalsiumkarbonaatti, jotka korkeassa lämpötilassa hajotessaan alentavat ruutikaasujen maksimilämpötilaa. Nämä syntyvät kuumat kaasut lyhentäväisivät muuten merkittävästi aseeseen piipun käyttöikä.<sup>19</sup> Putkensuoja-aineet myös neutraloivat happamia kaasuja, joita ruudin palamisesta syntyy.

### 2.5 Ruutityypit

Ruuteja voidaan jaotella ryhmiin eri tavoilla. Yksi tapa on käyttää jaotteluperusteena ruudin käyttötarkoitusta. Näitä käyttötarkoituksia ovat esimerkiksi ase- tai raketiruudeiksi. Toinen tapa on jaotella ruudit niiden kemiallisen rakenteen mukaan joko homogeenisiin tai epähomogeenisiin ruuteihin. Yleisin tapa on kuitenkin jakaa ruutityypit niiden kemiallisten koostumusten mukaan.

#### 2.5.1 Mustaruuti

Mustaruuti on kemiallisesti epähomogeeninen kaliumnitraatin ( $\text{KNO}_3$ ), rikin (S) ja hiilen (C) mekaaninen seos.<sup>1,14</sup> Yleisimmin nämä suhteet ruudissa ovat  $\text{KNO}_3$  75 %, S 10 % ja C 15 %.

Kaliumnitraattia esiintyy myös luonnossa, mutta se vaatii hienosäätöä tuottaakseen sopivan määrän happea, jotta mustaruutiseos saadaan syttymään.<sup>13</sup> Eri mustaruutilaadut poikkeavat toisistaan normaalisti ainoastaan raekoon perusteella. Raekoko määrää palonopeuden ja edelleen sen soveltuvuuden käyttötarkoitukseensa kuten muillakin ruudeilla. Ruuti valmistetaan jauhamalla komponentit hienoiksi ja sekoittamalla ne huolellisesti keskenään. Ongelmana valmistuksessa on ruudin syttymisherkkydestä johtuvat turvallisuusriskit. Ensimmäiset raportoidut onnettomuudet johtuen mustasta ruudista sijoittuvat jopa 220 ennen ajanlaskumme alkua, kun Kiinassa alkemistit sekoittivat kaliumnitraattia, rikkiä sekä hiiltä saaden aikaan suuren räjähdysen.<sup>3</sup>

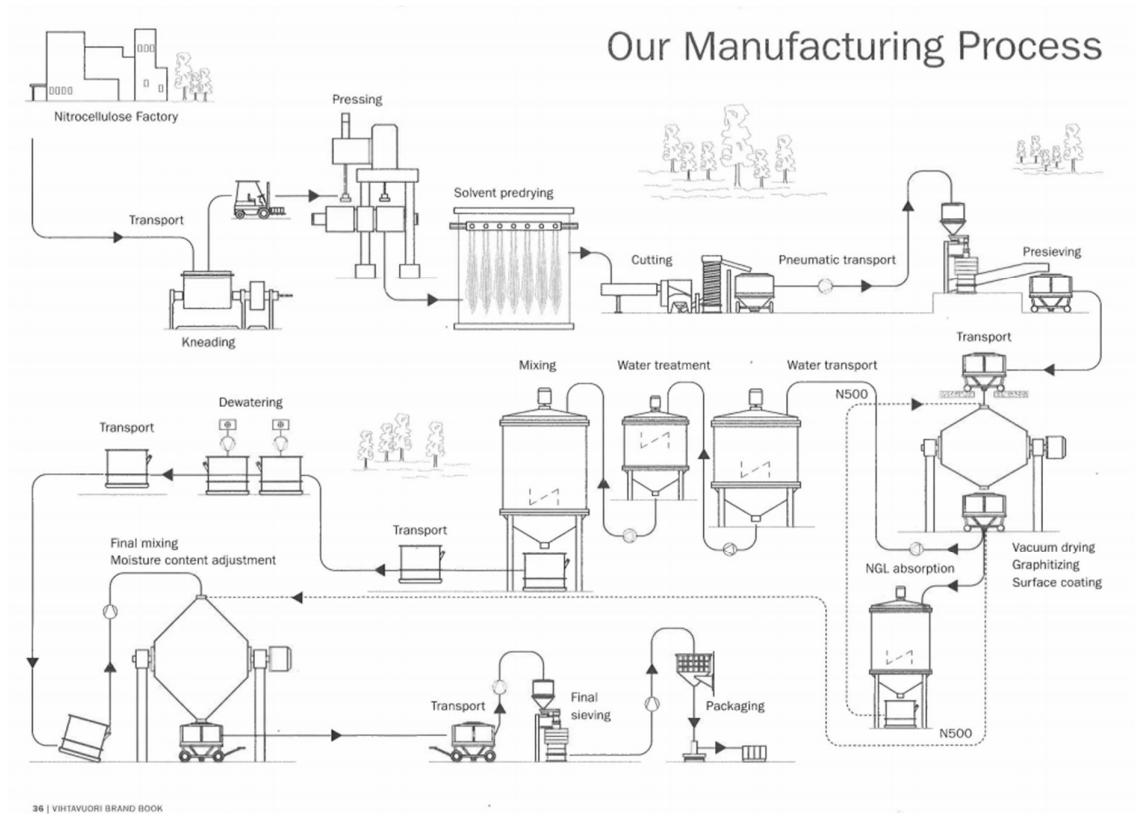
Mustaruuti on erittäin liekkiherkkä ja palaessaan runsaasti kuumia kipinöitä tuottava.<sup>1,14</sup> Mustaruuti palaa hyvin ja samalla nopeudella myös normaali-ilmanpaineessa.<sup>20</sup> Se kasvattaa painetta hyvinkin nopeasti, muttei kuitenkaan detonoidu normaaleissa oloissa. Ominaisuuksiensa vuoksi mustaruuti on edelleen ainoa sopiva räjähdeminiin tarkoituksiin. Tärkeimmät käyttökohteet mustaruudille ovat virikepanokset, nallit ja perinneaseammunta. Perinneaseammunnalla tarkoitetaan mm. mustaruutitykkeitä, *cowboy action shooting* ja mustaruutiasemetsäystä. Mustaruutia käytetään myös tutuissa sovellutuksissa esimerkiksi ilotulitteissa sekä erilaisissa efektilaitteissa.

Kuivassa säilytetty mustaruuti on erittäin stabiili.<sup>1</sup> Mustaruuti on myös erittäin hygroskooppinen aine eli se imee kosteutta itseensä ympäristöstä. Kostuneena se ei syty kunnolla ja sen palo-ominaisuudet muuttuvat herkästi. Mustan ruudin keskeisimmät käyttöä rajoittavat ominaisuudet ovat sen rajallinen ominaisenergia, syttymisherkkyys, voimakas savunmuodostus sekä happamia yhdisteitä muodostavan palokaasut. Alhainen ominaisenergia johtuu kiinteistä ja suurimolekyylisistä kaasumaisista palamistuotteista. Suurimolekyyliset palokaasut ovat syy siihen, miksi mustaruutipanoksilla ei saavuteta suuria nopeuksia ammuksille.

## 2.5.2 Yksikomponenttiruudit

Yksikomponenttiruudeista käytetään myös nimitystä N-ruuti.<sup>1</sup> Tämä ruutityyppi sisältää vain yhden energieettisen komponentin, joka on nitroselluloosa. Välttämättömänä lisäaineena yksikomponenttiruudeissa on kuitenkin aina myös stabilisaattori. Stabilisaattoria lisätään, jotta luonnostaan epästabiili nitroselluloosa saadaan stabiloitua säilytyskelpoiseksi. Mulla lisäaineilla vaikutetaan mm. liekin muodostukseen ja lämpötilaan, ruudin mekaanisiin ominaisuuksiin, massan muokattavuuteen ja ruudin palo-ominaisuuksiin.

Yksikomponenttiruudin valmistusprosessi koostuu seuraavista päävaiheista.<sup>1,6</sup> Valmis nitrattu etanolipitoinen selluloosa kuljetetaan gelatinointiin, jossa nitroselluloosaa liuottamalla ja voimakkaasti sekoittamalla saadaan muokattava liuotinpitoinen massa. Yleisin prosessissa käytettävä gelatinoiva liuotin on eetterin ja etanolin muodostama liuotineseos. Samalla ruutimassaan sekoitetaan tarvittavat lisäaineet. Gelatinointiaika ja lisättävät aineet vaihtelevat riippuen siitä, millaista ruutia syntyvästä massasta ollaan valmistamassa. Valmistettu ruutimassa kuljetetaan puristukseen, jossa ruutimassa muokataan haluttuun muotoon puristamalla se valitun matriisin läpi. Puristettuja ruutivyyhtejä kuivataan vähän, jotta liuotinpitoisuus pienenee 20 % - 30 % ja ruutinauhat kovettuvat tarpeeksi leikkausta varten. Sitten ruutivyyhdit siirretään leikkurille, jossa puristettu ruutinauha leikataan haluttuun pituuteen jyviksi, levyiksi, liuskoiksi, putkiksi jne. Vihtavuorella tässä kohtaa leikatuille ruudeille suoritetaan esiseulonta. Seulotusta ruudista poistetaan liuottimet, erityisesti eetteri, vakuimirummussa. Tyypilliseen prosessiin sisältyy useita toisiaan seuraavia liuottimenpoistovaiheita. Liuottimen poistossa on mahdollista käyttää myös esimerkiksi lämpöä, ilmavirtausta tai vettä. Seuraavaksi ruutikappaleet pinnoitetaan grafiitilla, palonsäätöaineella sekä mahdollisesti muilla tarvittavilla lisäaineilla. Pintakäsittely tehdään prosessista riippuen jonkin liuottimenpoistovaiheen aikana tai niiden välillä joko kuivana rummussa tai vesikäsitteilyn yhteydessä. Vesikäsitteilyn tarkoituksena on poistaa loputkin liuottimet. Se toimii myös ensimmäisenä kokonaisen ruutierän sekoitusvaiheena homogoinnin saavuttamiseksi. Kuivausprosessin aikana ruutiin jäänyt vesi poistetaan ruudista lämpimän ilman avulla siten, että jäännöskosteus vastaa ruudin hygroskooppisuutta normaalikosteudessa eli sen luonnostaan ympäristöstä imevää vesimäärää. Tätä kutsutaan ruudin tasapainokosteudeksi. Kuivauksen aikana ruuti myös homogoidaan. Homogoinnin tarkoituksena on sekoittamalla tasoittaa eri prosessivaiheissa erillään käsitellyt osat mahdollisimman tasalaatuisiksi valmistuseräksi. Seulontaa, jossa ruudista poistetaan väärän mittaisia jyviä, prosessissa mahdollisesti syntyneitä paakkuja ja pölyä, tehdään yleensä useammassa eri prosessivaiheessa. Viimeinen seulonta suoritetaan kuitenkin juuri ennen tuotteen pakkausta. Tätä samaa tuotantokaavaa käytetään myös Vihtavuoren ruutitehtaassa, jonka tuotantoprosessi on havainnoitu kuvassa 5.



Kuva 5. Vihtavuoren ruudin tuotantoprosessin kaavio.<sup>21</sup>

Yksikomponenttiruudeilla voidaan kattaa laaja palonopeusalue nopeista virikeruudeista aina hitaihin tykkiruuteihin asti.<sup>1</sup> Tästä syystä valtaosa nykyisin käytössä olevista aseruudeista ovat yksikomponenttiruuteja. Yksikomponenttiruutien tärkeimmät käyttökohteet ovat pistooli-, haulikko- ja pienoiskivääripatruunat, joissa käytetään huokoisia, nopeasti palavia lehti- tai jyväruteja, kivääripatruunat, jotka sisältävät pintakäsiteltyjä yksireikäisiä jyväruteja ja keskikaliiperilaukaukset, joissa käytetään yksi tai monireikäisiä jyväruteja, joissa osa ruudeista on pintakäsiteltyjä, kun taas osa on pehmittimiä sisältäviä ns. kylmiä yksikomponenttiruuteja. Yksikomponenttiruudit tykistöpanoksissa ovat yksi- tai monireikäisiä jyviä, tikkuja tai puikkoja, ja ovat yleensä koostumukseltaan kylmiä ruuteja. Erittäin nopeasti palavia, hyvin huokoisia ruutijyviä tai -putkia käytetään virikepanoksiin. Suuri palonopeus saavutetaan sekoittamalla massaan gelatinoinnissa käytettyyn liuottimeen liukenematonta vesiliukoista hienojakoista ainetta esim. suolaa, joka pestään vesikäsitelyssä pois, kun ruutimassa on jo kovettunut. Tuloksena saadaan huokoinen hyvin nopeasti palava ruuti.

Yksikomponenttiruutien etuina voidaan pitää niiden homogeenisestä rakenteesta johtuvaa suhteellisen helposti hallittavaa palokäyttäytymistä.<sup>1</sup> Myös yksikomponenttiruutien koostumus on varsin yksinkertainen, jolloin pelkästään ruudin geometriaa ja huokoisuutta muuttamalla

voidaan ennustettavasti saavuttaa laajakin palonopeusalue ja silti ammuntaominaisuuksien hajonta pysyy pienenä. Yksikomponenttiruutien muita etuja ovat hyvä fysikaalinen stabiilisuus, vähäinen lisäaineiden liikkuvuus, suhteellisen hyvä ominaisenergian ja lämpöarvon suhde ja ne tuottavat suhteellisen pienimolekyylisiä kaasuja. Niillä on myös muihin ruutityyppeihin verrattuna pidempi käyttökokemus, joka itsessään on korvaamatonta sekä halvempi hinta.

Rajoitukset yksikomponenttiruudien käytettävyydelle on sen lämpöarvo, joka on vain 3000 J/g – 4100 J/g.<sup>1</sup> Tämä lämpöarvo ei ole riittävä suurta energiasisältöä vaativiin sovellutuksiin, esim. kranaattipanoksiin tai pieni- ja keskikaliiperisille erikoisampumatarvikkeille. Ruudien syttymisessä voi myös esiintyä ongelmia matalissa paineissa. Ruudien puristamiseen vaaditaan suuria paineita ja turvallisuudesta täytyy huolehtia. Myös liuottimien haihduttaminen on ongelmallista ja pitkäkestoista, varsinkin suurilla kappaleilla. Erityisesti suurijyväsillä laaduilla erittäin pitkä läpimenoaika prosessissa johtuu juuri hitaasta liuottimen poistosta. Tämä läpimenoaika voi olla jopa kaksi kuukautta. Yksikomponenttiruudilla on lisäksi suhteellisen suuri hygroskooppisuus, mutta sitä voidaan parantaa lisäaineilla. Yksikomponenttiruuteja on turvallista säilyttää olosuhteista ja stabilisaattorista riippuen 10 – 50 vuotta. Kyseisen ruutityypin valmistusprosessi sekä valmiin tuotteen laatu on erittäin herkkä sen pääraaka-aineen eli selluloosan laatuvarioituille.

### 2.5.3 Kaksikomponenttiruudit

Kaksikomponenttiruudeilla toisena energeettisenä komponenttina on nitroselluloosan ohella nitroglyseroli.<sup>1</sup> Nitroglyseroli on öljymäinen aine, joka pystyy gelatinoimaan nitroselluloosan, mikäli sen määrä seoksessa on riittävä. Tyypillisesti nitroglyserolia tarvitaan yli 40 % suhteessa nitroselluloosaan massan gelatinoimiseen. Perinteisessä menetelmässä siis kaksikomponenttiruudit valmistetaan ilman liuottimia, koska gelatointi hoidetaan nitroglyserolilla. Nitroglyseroli ja osa lisäaineista imeytetään nitroselluloosakuituihin vedessä, jota sekoitetaan samalla voimakkaasti. Vesi poistetaan sitten massasta linkoamalla. Tätä vesikostea massaa valssataan kuumien telojen välissä, jolloin loputkin vedestä poistuu ja nitroselluloosa gelatinoituu nitroglyseroliin. Tuloksena syntyy kuumassa muokattava massa, jota voidaan sitten puristaa yksikomponenttiruutien tapaan tai valssata ohuiksi levyiksi ennen leikkaamista lopulliseen muotoon. Jos halutaan erittäin korkeita lämpöarvoja tai ohuita dimensioita, voidaan massaan lisätä gelatinoimisen auttamiseksi asetonia tai jotain muuta tehokasta liuotinta. Tällöin ruudien gelatointi ja puristus yleensä suoritetaan käyttäen ekstruuderitekniikkaa perinteisen prosessin sijasta.

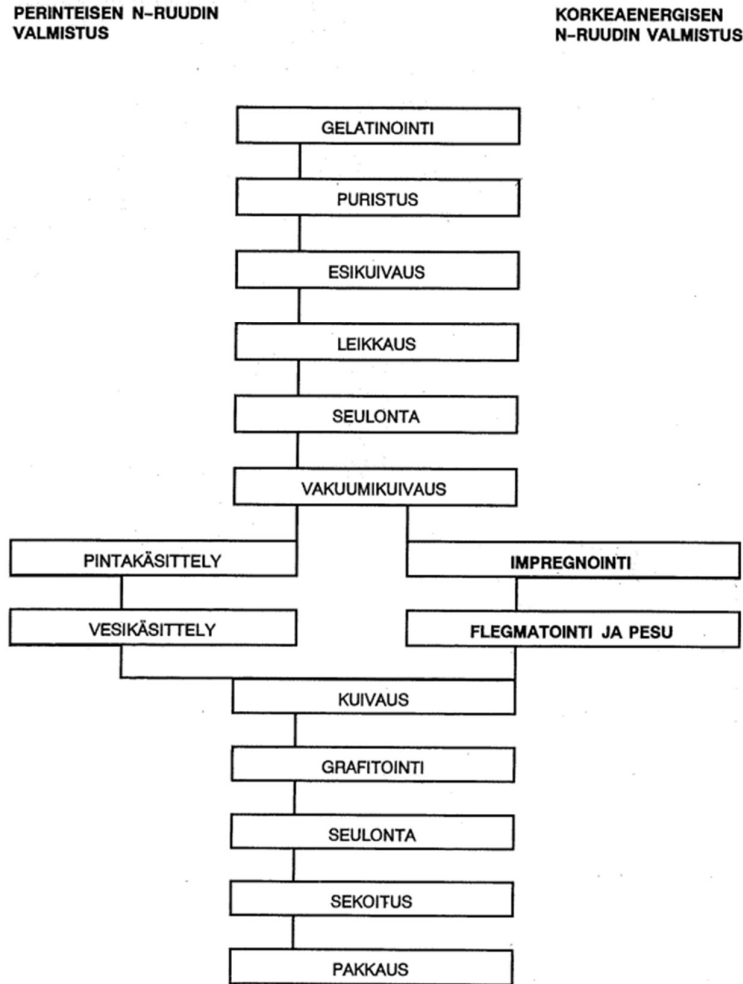
Kaksikomponenttiruutien tärkeimmät käyttökohteet ovat haulikko- ja pistoolipatruunat, joissa käytetään yleensä ohuita lehtiruuteja sekä kranaatinheitinten panokset, jotka sisältävät yleensä lehti-, putki- ja rengasruuteja.<sup>1</sup> Isokaliiperisissa aseissa käytetään putki- tai jyvärūuteja ja ne sisältävät yleensä myös lämpöarvoa alentavia lisäaineita. Kaksikomponenttiruuteja voidaan käyttää myös pienissä ja keskisuurissa rakettimootoreissa sekä perävirtausyksiköissä. Kaksikomponenttiruutien selvä etu on niiden saavuttama korkea lämpöarvo, joka voi olla välillä 3300 J/g – 5200 J/g. Niistä voidaan muokata myös oleellisesti suurempia kappaleita kuin yksikomponenttiruudeista, jolloin voidaan saavuttaa myös tarvittavia alempia palonopeuksia. Kaksikomponenttiruutien eduiksi voidaan myös lukea niiden palo-ominaisuuksien erittäin hyvä toistettavuus, valmistusprosessin yksinkertaisuus sekä lyhyt läpimenoaika, koska prosessissa ei tarvita liuottimien poistoa. Kaksikomponenttiruudit myös syttyvät helpommin ja palavat alhaisessa paineessa paremmin kuin yksikomponenttiruudit. Rajoituksena kaksikomponenttiruutien käytölle on niiden synnyttämä korkea liekin lämpötila, joka kuluttaa asetta etenkin rihlatuilla ja suurinopeuksisilla aseilla. Liuottimettomasta prosessista johtuen nitroglyserolipitoisuuden käytännöllinen alaraja on n. 40 % ja yläraja n. 50 %, jolloin ruudin detonaatioherkkyys lisääntyy ja mekaaniset ominaisuudet heikkenevät. Kaksikomponenttiruuti on lämpötilariippuvainen korkeassa paineessa etenkin lämpimissä olosuhteissa, mutta ei toki yhtä lämpötilariippuvainen kuin yksikomponenttiruudit. Kaksikomponenttiruudin valmistukseen käytetyn nitroglyserolin haihtuvuus, myrkyllisyys ja sen taipumus kuljettua eli migratoitua erityisesti moderneissa panosrakenteissa käytettyihin panoskoteloihin voi myös rajoittaa niiden käyttöä turvallisuussyistä.

Kemiallisten koostumustensa puolesta kaksikomponenttiruudeiksi lasketaan myös ns. korkeaenergiset yksikomponenttiruudit sekä pääosa palloruudeista.<sup>1</sup> Korkeaenergiset ruudit valmistetaan lisäämällä yksikomponenttiruutiprozessissa pienehkö määrä nitroglyserolia ballistisen suorituskyvyn parantamiseksi. Nämä ruutityypit muistuttavat ominaisuuksiltaan ja käytettävyydeltään yksikomponenttiruuteja. Nitroglyserolin lisäyksen aikaansaama suurempi energiasisältö ja tyypillisesti korkeampi tilavuuspainokin auttaa saavuttamaan tietyissä käyttökohteissa ratkaisevasti parempi suorituskyky. Nitroglyserolin lisäys voi tapahtua joko gelatinoinnin yhteydessä tai pintakäsittelynä. Jälkimmäisessä tapauksessa, kun lisäys tehdään pintakäsittelyn yhteydessä, käytetään nimitystä impregnoitu ruuti. Vihtavuoreissa nitroglyseroli lisätään ruutiin nimenomaan pintakäsittelynä impregnoimalla.<sup>6</sup>

Valmistuksessa lähdetään liikkeelle ns. vihreästä ruudista, mikä on liuotinkostea akardiitilla stabiloitua pintakäsittelmätöntä N-ruutia.<sup>22</sup> Tässä valmistustekniikassa liuotinkostean yksikomponenttiruudin pintaan imeytetään nitroglyserolia impregnointivaiheessa.

Nitroglyserolin lisäys tapahtuu noin 20 % etanoliliuoksena, jonka mukana lisätään myös toisena stabilisaattorina käytettävää 2-NO<sub>2</sub>-DPA:ta. Menetelmällä on mahdollista imeyttää ruutiin jopa 25 % nitroglyserolia. Seuraavaksi ruuti pintakäsitellään samassa reaktorissa makromolekyyliseoksella flegmatointivaiheessa esimerkiksi jollain orgaanisella polymeerillä. Molemmissa prosessivaiheissa käytetään pinta-aktiivista apuainetta imeyttämiseksi halutut aineet ruutijyvään. Edellä mainitut käsittelyt tapahtuvat nesteessä. Seosta sekoitetaan reaktorissa useita tunteja ennen etanolin poistamista vakuumitislauksella. Pintakäsittelyaineen imeytymisvaiheessa syntyy ruutijyväseen konsentraatiogradientti eli ruutijyvän pinnalle jää ainetta huomattavasti enemmän kuin sen sisäosiin. Flegmatointivaiheen jälkeen ruuti pestään lämpimällä vedellä ennen kuivausta. Ensimmäisessä kuivauksessa ruudista poistetaan vesi. Kuivauksen jälkeen ruuti grafitoidaan ja samalla siihen lisätään mm. tarvittavat putkensuoja- ja liekinestoaineet. Tämän jälkeen ruuti on valmista seulottavaksi, sekoitettavaksi ja pakattavaksi. Kuvassa 6. on esitetty korkeaenergisien ruudin valmistus perinteisen ruudin valmistukseen verrattuna. Korkeaenergisiiä yksikomponenttiruuteja käytetään lähinnä suurta suorituskykyä vaativissa kiväärin patruunoissa, joissa on pieni lataustilavuus tai painava luoti, mutta vaativat suuren lähtönopeuden. Näitä ruuteja käytetään myös keskikaliiperilaukauksissa, kranaatinheittimien panoksissa ja jonkin verran haulikon patruunoissa.





Kuva 6. Yksinkertainen perinteisen ja korkeaenergisemmän ruudin valmistuskaavio.<sup>22</sup>

Palloruudin valmistusprosessissa kaikki raaka-aineet liuotetaan ensin tehokkaaseen liuottimeen, josta sitten liuotinta poistamalla saostetaan ruuti pallomaisina partikkeleina.<sup>1,3</sup> Eri ruutilajit erotellaan koon mukaan toisistaan seulomalla. Palloruuteihin lisätään yleensä voimakas pintakäsittely kompensoimaan epäedullista pallomaista geometriaa, jolloin niiden palo-ominaisuus on jopa mahdollista muuttaa degressiivisestä progressiiviseksi. Nopeasti palavat laadut voidaan litistää lehtimäisiksi valssaamalla. Yksikomponenttiruuteihin verrattuna palloruudin valmistusprosessi on erittäin tehokas, mutta se tuottaa epätasaisemman tuotteen ja vaatii usein runsasta lisäaineiden käyttöä. Palloruutia ei voida käyttää myöskään muissa kuin pienkalliiperituotteissa. Toisaalta ladattavuuden kannalta tismalleen samankokoiset palloruudit on helpompi ladata kuin putkiruudit, joiden leikkaamisessa tapahtuu aina hajontaa. Putkimaisten kaksikomponenttiruutien valmistusprosessiin itsessään kuluu myös todella paljon enemmän vettä ja energiaa kuin palloruutien, jonka vuoksi se on prosessina kalliimpi.

### 2.5.4 Monikomponenttiruudit

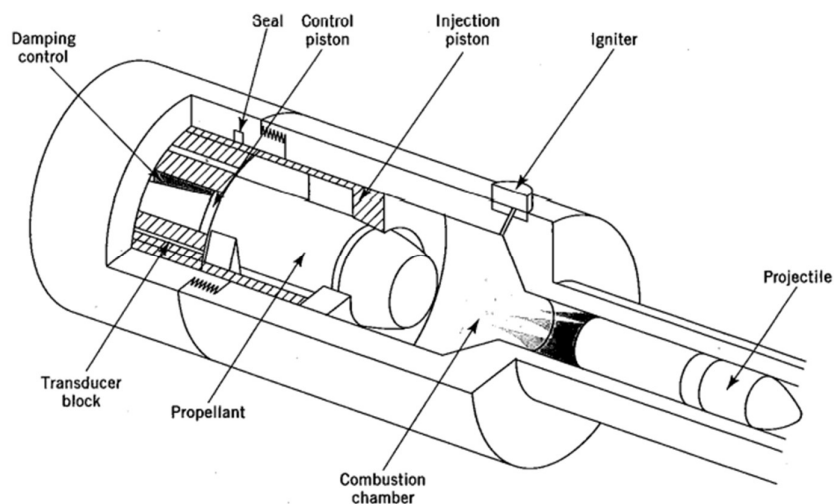
Monikomponenttiruudeilla tarkoitetaan kaksimponenttiruuteja, joihin on edelleen lisätty energieettisiä komponentteja joko parantamaan ballistista suorituskykyä tai alentamaan liekin lämpötilaa ja pienentämään suuliekkiä.<sup>1</sup> Tyypillisimpiä lisäkomponentteja ovat nitroguaniidi ja diglycolinitraatti, jotka alentavat syntyvän liekin lämpötilaa, poistavat varsinaista suuliekkiä ja tuottavat palaessaan keveitä kaasuja. Myös nitramiineja käytetään lisäkomponentteina, koska ne lisäävät ballistista suorituskykyä ja vaikuttavat positiivisesti ruudin lämpötilariippuvuuteen. Monikomponenttiruudit valmistetaan yleensä suulakepuristuskoneella eli ekstruuderilla, jolloin gelatinoinnissa voidaan käyttää apuaineena tehokkaita liuottimia. Joitain monikomponenttiruutilajeja voidaan toki valmistaa myös perinteisellä kaksimponenttiruuttiprosessilla. Ne ovat vaikeasti sytytettäviä sekä kaksimponenttiruutien tavoin niiden paine riippuu paljon ruudin lämpötilasta. Heikkouksina lisäksi muutkin nitroglyserolia sisältävien ruutien ominaiset rajoitteet. Niiden tärkein etu kuitenkin kaksimponenttiruuteihin verrattuna on hyvin vähäinen suuliekin muodostus sekä pehmitettyjen yksikomponenttiruutien luokkaa oleva liekin lämpötila. Monikomponenttiruuteja käytetään lähinnä tykistön panoksissa, kun taas nitramiiniaruuteja käytetään niiden korkean lämpöarvonsa, joka on yli 4500 J/g, vuoksi pääasiassa vain panssarivaunujen ampumatarvikkeissa.

### 2.5.5 Komposiittiruudit

Komposiittiruudit ovat epähomogeenisia ruuteja, joissa hapettimena on tyypillisesti käytetty epäorgaanista suolaa.<sup>1,2,23</sup> Nykypäivänä käytetty suola on useimmiten ammoniumperkloraattia. Tärkeä piirre ammoniumperkloraattia sisältävässä komposiittiruudissa on sen hajoaminen hyvin korkeassa lämpötilassa.<sup>24</sup> Käytetty hapetin on dispergoitu polymeeriin, joka toimii samalla palavana aineena sekä sidosaineena. Polymeerisistä yhdisteistä komposiittiruudeissa käytetään yleisimmin polybutadieeni-, polyuretaani- tai polysulfidipohjaisia rakenteita. Hapettimen ja polymeerin lisäksi käytetään pehmittimiä sekä muita lisäaineita, joilla säädellään ruudin mekaanisia ja ballistisia ominaisuuksia. Happirikkasta räjähdysainetta heksogeenia, joka tunnetaan myös nimellä RDX tai nitroamiinipohjaista oktogeenia HMX:ää voidaan myös lisätä. Näiden yhdisteiden rakennekaavat löytyy kuvasta 7. Näiden kahden kemiallisesti hyvin samanlaisen yhdisteen ero on, että HMX ei helposti hajoa alkalihydroksidin läsnäollessa.<sup>13</sup> Tätä ruutityyppiä käytetään etenkin raketimoottoreissa ja perävirtausyksiköissä, mutta myös tavanomaisena aseruutina. Komposiittiruutien etuna on sekä ballististen että mekaanisten



esimerkki tämäntyyppisen aseeneen komponenteista. Tämän systeemin suurimpana etuna olisi aseeneen toiminnan ja ballistisen suorituskyvyn nopea säädeltävyys ammunnan aikana. Nestemäisten ruutioiden toiminta perustuu ergeettisten suolojen esim. hydroksyyli- ja trietyleeniammoniumnitraatin ominaisuuksiin väkevinä vesiliuoksina. Ne ovat esimerkiksi erittäin stabiileja ja vaikeasti syttyviä vahingossa. Lisäksi ne ovat biodekoroivia. Nestemäiset ruutityypit ja niitä käyttävät aseet ovat kuitenkin edelleen vielä kehitysvaiheessa.



Kuva 8. Nestemäistä ruutiä käyttävän aseeneen komponentit.<sup>23</sup>

## 2.6 Ruudin koostumuksen tutkiminen

Ruudin koostumuksen tutkimiseen on käytetty vuosien varrella monia erilaisia analyysejä.<sup>13</sup> Useat analyyttiset instrumentaaliset tekniikat sallivat ruudin sisältävien orgaanisten aineiden tunnistamisen ja pitoisuuksien mittaamisen. Näiden aineiden pitoisuuksia voidaan mitata mm. kaasukromatografi-massaspektrometrilla, nestekromatografilla, kapillaarielektroforeesilla sekä infrapuna-spektroskopiolla. Energeettisiä materiaaleja on myös mahdollista tunnistaa TLC (*Thin layer chromatography*) kvalitatiivisena mittaussuomenetelmänä, kun käytetään apuna tunnettuja aineita. Kaasukromatografia on mahdollista käyttää, mutta ongelmaksi voi joissain tapauksissa muodostua menetelmässä käytetty korkea lämpötila. Nitroaromaattiset yhdisteet ovat yleisesti stabiileja kiehumispisteessä, mutta nitroamiinit ja avoketjuiset nitratut esterit eivät ole. Myös ruutimassaan lisättäviä epäorgaanisia ioneja, kuten kalium- ja natriumsulfaattia, kalium- ja bariumnitraattia sekä muita suoloja on mahdollista tunnistaa ja kvantitatiivisesti määrittää esimerkiksi ionikromatografian avulla. Vihtavuorella kalium- ja kalsiumionien tutkimiseen käytetään AAS-laitetta.<sup>25</sup> Valmiissa ruudissa saattaa olla jätteitä nitraateista,

sulfaateista, klorideista, nitriiteista sekä vetysulfideista, kun selluloosaa on käsitelty nitroselluloosaksi.

Vihtavuoressa käytössä olevan nestegromatografian avulla tunnistetaan näitä orgaanisia aineita sekä määritetään niiden pitoisuuksia, niin tuotannon laadunvarmistusmielessä kuin myös tuotekehityksen apuna.<sup>13,26</sup> Samaa menetelmää voidaan soveltaa myös nestemäisille koostumusnäytteille kuten räjähdöljyille ja jätevesille. Menetelmä perustuu siihen, että eri aineet kulkevat liuottimien mukana kromatografian kolonnissa eri nopeuksilla. Tästä johtuen ne tulevat myös detektorille, joka havaitsee muutoksen eri aikaan verrattuna puhtaaseen liuokseen. Alkujaan ongelmia oli tuottanut ruudin eri komponenttien huono eroaminen kolonnissa, jolloin oli mahdollista, että flegmatisaattorin piikki, jota oltiin määrittämässä, peitti alleen muiden komponenttien synnyttävät piikit.<sup>18</sup> Esimerkiksi korkeaenergistien N-ruutien valmistusprosessissa käytettävä apuaine eluoituu ruutinäytteistä detektorille yhtäaikaaisesti flegmatisaattorin kanssa määritysmenetelmää häiritsevästi.<sup>27</sup> Detektori on yhdistetty piirturiin tai integraattoriin, josta saadaan retentioajat ja piikkien korkeudet tai pinta-alat, jotka ovat verrannollisia aineen pitoisuuteen. Vertaamalla näytteen piikkien retentioaikoja tunnettujen aineiden retentioaikoihin, pystytään eri aineet tunnistamaan. Varma keino tunnistaa yhdisteet on yhdistää nestegromatografi esimerkiksi massa-, infrapunaspektrometrin tai NMR-laitteen (*nuclear magnetic resonance*) kanssa. Tällöin nestegromatografi erottelee ensin yhdisteet seoksesta ja jälkimmäinen valittu laite analysoi saadut yksittäiset yhdisteet erikseen. Ionikromatografi on periaatteeltaan hyvin samankaltainen nestegromatografian kanssa. Erona näissä metodeissa on niissä käytetyissä kolumnien materiaaleissa. Ionikromatografi sopii todella hyvin erottelemaan kationit ja anionit toisistaan.

UV-VIS (*ultraviolet and visible spectroscopy*) menetelmää ei käytetä energettisten materiaalien tunnistamiseen, sillä nämä materiaalit eivät esiinny niissä tunnusomaisesti.<sup>13</sup> Kuitenkin kvantitatiivisiin analyysiin menetelmä soveltuu hyvinkin, kun tuloksia pystytään vertaamaan tunnetun yhdisteen tunnettuun pitoisuuteen. NMR-menetelmällä voidaan tunnistaa yhdisteitä, kun verrataan tuloksia, jotka on saatu tunnetuista aineista. IR-spektroskopia (*Infrared Spectroscopy*) on yksi yleisimmistä käytetyistä tunnistusmenetelmistä, koska sitä voidaan käyttää niin kaasuille, liuksille kuin kiinteille aineillekin. Räjähdeaineita tunnistettaessa tuntematon spektri analysoidaan ensin kemiallisten ryhmien mukaan ja sitten verrataan standardispektriin joka sisältää samat kemialliset ryhmät. IR-spektroskopian käyttö yhdisteiden tunnistamiseen onnistuneesti riippuu hyvin paljon siitä, kuinka laaja spektrikirjasto löytyy tuntemattomien spektrien vertailemiseen. Spektrit pystytään lukemaan erilaisien ohjelmien avulla, jolloin ei ehkä täysin yhdistettä tunnisteta, mutta mahdollisia yhdisteitä

pystytään rajaamaan jopa kymmeneen. Luonnollisesti IR-spektroskopia on tehokkaimmillaan, kun sillä tutkitaan täysin puhtaita yhdisteitä.

Käytettyjen ruutien tunnistus orgaanisten yhdisteiden avulla rikosteknisessä mielessä ruutijäämistä ammunnan jälkeen on yksi tutkimusten osa-alue.<sup>28</sup> Ruutien koostumusanalyysit esimerkiksi nitroglyseriinistä, difenyyliamiinista ja etyylientraliitista antavat informaatiota, joilla voidaan yhdistää ruutijäännökset ampumattomaan ruutiin. Ruutiin voidaan myös lisätä massaan ns. markkeri helpottamaan sen tunnistusta käytönkin jälkeen.<sup>13</sup> Kaksikomponenttiruutien ruuti/stabilisaattorisuhteen vertailu on hyvä mittauskeino ruudin tunnistamiseen. Tämä suhde palojäännöksissä ei suuremmin muutu verrattaessa ampumattomaan ruutiin. Erityisesti difenyyliamiinin nitrautuessa moneksi eri yhdisteeksi niin ruudin valmistuksen kuin säilytyksenkin aikana, on ruudin tunnistus mahdollista näiden yhdisteiden pitoisuuksia vertaamalla esimerkiksi nestegromatografian avulla.<sup>29</sup> Näitä difenyyliamiinin johdannaisia voidaan tunnistaa myös IMS-menetelmällä (*Ion mobility spectrometry*).<sup>30</sup>

### 3 Ruudin ominaisuudet

#### 3.1 Ruudin syttyminen

Ruudin tasainen ja riittävän nopea syttyminen on ehdoton edellytys sille, että valmis patruuna olisi ammuntaominaisuuksiltaan ennakoitavasti käyttäytyvä ja toistettava.<sup>1,13</sup> Perinteiset savuttomat ruudit syttyvät ulkoisen lämpölähteen vaikutuksesta, kun niiden pinnan lämpötila kohoaa riittävän korkeaksi. Nopeassa kuumentamisessa ruudin syttymiseen vaadittu lämpötila on noin 170 °C. Pienaseen patruunassa ulkoisena lämpölähteenä käytetään nallia. Nalli sisältää herkästi iskusta syttyvän massan, joka palaessaan tuottaa tarvittavan lämmön. Lämpö siirtyy nallitilasta ruudin pintaan lähinnä kahdella eri mekanismilla, kuumien kaasujen virtauksena tai hehkuvinä kipinäinä. Nallin suorituskyvyllä on suuri merkitys ruudin syttymiseen ja siten koko patruunan toimimiseen. Suorituskykyyn vaikuttavia oleellisia tekijöitä, jotka erottavat nallit toisistaan, ovat nallin tuottama energiamäärä sekä kipinäiden tuottokyky. Myös itse ruutiin tehtävillä muutoksilla voidaan parantaa sen syttyvyyttä. Ruudin syttyvyyttä voidaan parantaa esimerkiksi kasvattamalla käytetyn nitroselluloosan typpipitoisuutta sekä lisäämällä massaan maksimissaan 5 % KNO<sub>3</sub>. Tiettyyn pisteeseen asti myös nitroglyseriiniä lisäämällä saadaan parempi syttyvyys. Puolestaan inerttien, gelatinoivien aineiden tai DNT:n lisäys massaan

heikentää ruudin syttyvyyttä. Myös ruudin lämpötilan aleneminen heikentää sen syttyvyyttä oleellisesti. Ruutijyvän pinnan syttyttyä palo leviää sen pintaa pitkin aiheuttaen koko pinnan nopean syttymisen. Jotta syttyminen tapahtuisi mahdollisimman tasaisesti, nallin tulisi sytyttää mahdollisimman suuren osan ruutijyvien pinta-alasta. Ruudin ollessa syttyvyydeltään hyvälaatuista ja riittävän tiiviisti hylsyyn pakattua, tapahtuu palon leviäminen kaikille pinnoille yleensä ilman ongelmia.

### 3.2 Energiantuottokyky

Aseruudin tuottama kineettinen energia määräytyy syntyvän korkeapaineisen kaasun määrän ja sen lämpötilan perusteella.<sup>1</sup> Mitä enemmän kaasuja syntyy ja mitä kuumempia kyseiset kaasut ovat, sen suurempi on ammusta kiihdyttävän kineettisen energian määrä. Ja mitä suurempi on kineettisen energian määrä, sitä suuremmalla nopeudella luoti lähtee aseesta. Tätä kineettisen energian määrää kutsutaan ruudin ominaisenergiaksi. Ruudin ominaisenergiaa pystytään arvioimaan termodynaamisen mallin perusteella polttamalla ruutia vakiotilavuisessa astiassa esimerkiksi manometripommissa ja mittaamalla poltetun ruutimäärän synnyttämä paine. Ruudin sisältämän kemiallisen energian kokonaismäärää kuvataan tavallisesti ruudin lämpöarvolla. Lämpöarvon määrittäminen tapahtuu polttamalla ruuti pommikalorimetrissa ilman ulkoista happea. Ruudin lämpöarvo on aina kuitenkin suurempi kuin sen ominaisenergia. Ominaisenergian osuus kokonaisenergiasta kasvaa, kun palamisreaktiossa syntyneiden kaasujen molekyylikoko pienenee. Ominaisenergia ja lämpöarvo kuvaavat muiden termodynaamisten suureiden tavoin ainoastaan sen, mikä on energiantuottokyvyn kannalta mahdollista. Todellinen suorituskyky käyttökohteessa riippuu aina myös ruudin palamisen kinetiikasta eli sen palo-ominaisuuksista. Eli ammuttaessa erilaisilla sovelluksilla ruuti voi käyttäytyä eri tavalla kuin teoria antaa ymmärtää.

Energiantuottoa kuvaavia suureita on tapana ilmaista ruudin massaa kohti laskettuina arvoina esim. J/g.<sup>1</sup> Tyypillisesti ruudin lämpöarvot ovat välillä 3000 J/g – 5200 J/g, kun taas ominaisenergiat vaihtelevat välillä 900 J/g – 1200 J/g. Näiden energioiden välinen erotus vapautuu lämpönä aseeseen sekä kuumien kaasujen mukana ympäristöön. Tästä lämmön johtumisesta aiheutuva aseeseen kuumeneminen monissa asejärjestelmissä rajoittaa ruudin käytettävyyttä sen lämpöarvon osalta. Liekin lämpötila, joka lisää aseeseen kulumista, riippuu lähes yksinomaan ruudin lämpöarvosta. Ruudin optimaalinen energiasisältö onkin tämän vuoksi tasapainoilua lähinnä maksimaalisen ballistisen suorituskyvyn sekä aseeseen kulumisen välillä niin asejärjestelmissä kuin ampumatarvikkeissa. Keskeinen tekijä

tarkastellessa ruudin energiasisältöä on myös sen tilavuuspaino, koska käytännössä ruudin määrää patruunassa rajoittaa panoskammion tai hylsyn tilavuus. Tilavuuspaino kertoo rajalliseen tilavuuteen mahtuvan ruudin massan ja sitä ilmaistaan yksiköllä  $\text{g}/\text{dm}^3$ .

### 3.3 Herkkyys

Ruutien herkkyydestä puhuttaessa tarkoitetaan oikeastaan kahta eri asiaa.<sup>1</sup> Ruudit ovat tyypillisesti herkästi syttyviä ja palavia aineita. Toisaalta useimmat ruudit voivat olla myös räjähtäviä aineita riippuen sytytystavasta ja ympäristöstä, jossa ruuti palaa. Ruudit vaativat syttyäkseen merkittävästi suurempia energiamääriä ja usein myös korkeampia lämpötiloja kuin palavat tai räjähtävät kaasut tai liuotinhöyryt. Ruudin syttymisherkkyyden tulee olla riittävä, jotta syttyminen olisi varmaa ja tasaista. Toisaalta ruutien syttymisherkkyyden tulee olla riittävän alhainen pakkaamisen, kuljettamisen, lataamisen ja muun normaalin käsittelyn turvallisuuden varmistamiseksi. Ruutien syttymisherkkyydet vaihtelevat ruudin koostumuksen ja geometrian mukaan. Herkimmin syttyviä ovat hienorakeiset mustaruutilaadut ja LOVA-ruudit ovat vähiten herkkiä syttymään. Pienijyväiset ruudit ja etenkin ruutipöly syttyvät herkemmin kuin suuremmat ruutikappaleet. Ruutipöly on myös paljon herkempi syttymään staattisen sähkövarauksen purkautuessa kuin nitroselluloosa.<sup>13</sup> Alhaista syttymisherkkyyttä edellytetään esim. taistelulaivojen panoksissa, jotka eivät saa syttyä vähäisestä ei-tarkoituksellisesta sytytyslähteestä.

Syttymisherkkyyttä mitataan ruudeille yleisimmin neljällä eri ulkoiseen sytytystapaan perustuvalla testillä.<sup>1,2</sup> Kipinäherkkyys on alhaisin sähkökipinän energia, kun varaus purkautuu, joka riittää sytyttämään ruudin. Tämä on merkittävä herkkyys arvioitaessa mahdollisen staattisen sähköpurkauksen aiheuttamaa syttymisriskiä. Iskuherkkyys kuvaa alhaisinta iskuenergiaa ja hankausherakkyys alhaisinta hankausenergiaa, jotka riittävät sytyttämään ruudin. Humahduspiste on puolestaan lämpötila, jossa ruuti syttyy, kun sitä lämmitetään hitaasti.

Mikäli ruuti sytytetään riittävän suurella räjähdepanoksella, tai palaminen tapahtuu pienessä tilassa, joka on voimakkaasti suljettu, on seurauksena ruudin detonaatio.<sup>1</sup> Silloin ruudin palaminen leviää nopeasti etenevän paineiskun vaikutuksesta ja ruudin sisältämä energia vapautuu tyypillisesti mikrosekuntien kuluessa. Ruudin normaali palaminen etenee ruutikappaleen läpi ja palaminen kestää paineesta riippuen millisekunneista aina sekunteihin asti. Detonaatio aiheuttaa ympäristöön voimakkaan paineaallon, joka tuhoaa sitä ympäröiviä rakenteita. Räjähdysherakkyys on keskeinen asia, kun määritetään ruutien varastoinnissa noudatettavia suojaetäisyyksiä ja kuljetusturvallisuutta. Ruudin korkea palonopeus lisää sen



räjähdysherkkyttä. Räjähdysherkkyttä testataan yleisimmin kolmella eri testimenetelmällä. Vaarallisuusluokitustestauksessa testataan ruutipakkausten käyttäytyminen sytytettäessä ne sisäpuolelta yksittäin ja kasattuna pienen sulkeuman alla. Kyseiseen testiin kuuluu myös ruutipakkauksien vieminen keinotekoiseen tulipaloon. Testillä ruudille määrätään vaarallisuusluokka, mihin tietyllä tavoin pakattu ruutilaatu kuuluu. GAP-testissä määritetään inertin täyttömateriaalin paksuus, jossa vakiosuuruinen räjähdyspanos ei aiheuta ruudin detonaatiota.<sup>13</sup> DTD-testissä määritetään etäisyys, jonka ruudin palaminen etenee ennen palon muuttumista räjähdysmäiseksi. Termi DTD tulee englannin kielen sanoista *deflagration to detonation*. Mittaus suoritetaan mitoiltaan vakioidussa täysin suljetussa vahvassa putkessa.

### 3.4 Palo-ominaisuudet

Ruudin palo-ominaisuuksilla tarkoitetaan ruudin palonopeutta ja sen riippuvuutta käyttökohteesta, paineesta ja lämpötilasta.<sup>1</sup> Jotta ruutia on mahdollista käyttää turvallisesti aseessa, on sen palo-ominaisuuksien oltava tunnettuja ja käyttäytyminen ennustettavaa sekä mieluiten testattuja kaikissa suunnitelluissa käyttöolosuhteissa. Palonopeuden muutokset näkyvät maksimipaineen muutoksina ammunassa, kun ase ja muut komponentit pidetään samoina. Yleispätevät riippuvuudet ruudin palonopeudelle ovat palon nopeutuminen paineen ja lämpötilan noustessa sekä palon hidastuminen ruudin sisältämän kosteuden lisääntyessä. Ruudin pintaan impregnoitujen pehmittivien aineiden, kuten DNT ja sentraliitin, tiedetään hidastavan palamista.<sup>13</sup> Ruudin palaminen myös nopeutuu tai hidastuu ruutijyvän palamisen edetessä riippuen sen geometriasta. Ruudin lämpötilariippuvuus vaihtelee merkittävästi sen koostumuksen mukaan. Yleensä nitroglyserolia sisältävillä ruudeilla paineen lämpötilariippuvuus on huomattavan suuri korkeimmissa lämpötiloissa. Kun taas joillakin komposiittiruudeilla voidaan saavuttaa lähes ympäristön lämpötilasta riippumattomat palo-ominaisuudet.

Ruudin hygroskooppisuus määrää palo-ominaisuuksien riippuvuuden ympäröivän ilman kosteuteen.<sup>1</sup> Erityisesti suoloja sisältävät ruudit kuten mustaruuti ja monet komposiittiruudit sekä myös pehmitinaineita sisältämättömät yksikomponenttiruudit imevät varsin herkästi suuria määriä kosteutta itseensä. Tästä syystä ne ovat erityisen herkkiä ympäristön kosteusvaihteluille. Vastaavasti runsaasti nitroglyserolia sisältävät kaksikomponenttiruudit ja runsaasti hygroskooppisuutta alentavia pehmittimiä sisältävät yksikomponenttiruudit eivät ole riippuvaisia ympäristön kosteusvaihteluista. Useimmilla ruudeilla palonopeus on lähes suoraan verrannollinen vallitsevaan paineeseen. Palonopeuden voimakas paineriippuvuus aiheuttaa

paineen eksponentiaalisen kasvun korkeissa paineissa, kun ruudin määrää kasvatetaan. Epähuomiossa tai tarkoituksellisella korotettu panoskoko saattaa näin ollen aiheuttaa paineen, joka johtaa asean rikkoutumiseen. Mustalla ruudilla panoskoon kasvattaminen ei juurikaan vaikuta sen palonopeuteen tai paineeseen. Heterogeenisillä ruudeilla palonopeus riippuu suuresti myös hapettimen ja pelkistimen raakoosta sekä niiden sekoittumisen tasaisuudesta. Näitä tekijöitä on vaikeaa hallita valmistusmielessä, mikä aiheuttaa heterogeenisillä ruudeilla vaihtelua palo-ominaisuuksiin merkittävästi enemmän verrattuna kemiallisesti homogeenisiin ruuteihin. Ruudin palonopeus määritellään palamisprosessin tuloksena vapautuvan energian vapautumisnopeutena. Ruuti, joka vapauttaa energiasisältönsä lyhyessä ajassa, on palonopeudeltaan nopeaa ja vastaavasti ruuti, jonka energian vapautuminen kestää kauan, on palonopeudeltaan hidasta.

### 3.5 Lämpötilan, kosteuden ja ruudin tilavuuspainon vaihtelu

Lämpötilan vaikutus ruudin palonopeuteen ja siten patruunan paineeseen ja luodin lähtönopeuteen on merkittävä.<sup>1</sup> Yksikomponenttiruudeille, esim. Vihtavuoren N100-sarjan kivääriruudeille, on kokeellisesti määritelty lämpötilariippuvuus, jonka mukaan paine kasvaa noin 4 % ja lähtönopeus kasvaa noin 10 m/s, kun ruutipanoksen lämpötila nousee 10 °C. Mitattava lähtöpaine ja -nopeus riippuvat hyvin paljon käytettävästä aseesta sekä patruunan muista komponenteista erityisesti luodin painosta. Esimerkiksi N140 ruuti ammuttuna +21°C, .308 Win kaliiperilla, 610 mm pitkällä testipiipulla, luodin painaessa 12,0 g ja aloituspanoksella 2,44 g synnyttää luodille 675 m/s lähtönopeuden.<sup>20</sup> Tästä syystä jotkut metsästäjät pitävät patruunoita pakkasella taskussa ihoa vasten ja ottavat ne esiin vasta tositoimiin ryhtyessä. Myös kosteuden vaihtelu vaikuttaa ruudin palonopeuteen ja siten syntyneeseen paineeseen ja luodin lähtönopeuteen. Käsiasearuudit sisältävät yleensä noin 2 % painostaan vettä. Kosteusprosentti voi kuitenkin hieman vaihdella valmistuserittäin. Kun alkuperäisellä ruudilla ladattujen patruunoiden painetta ja lähtönopeutta verrattiin kuivatulla ruudilla ladattuihin patruunoihin, huomattiin, että paine nousi 55 MPa ja lähtönopeus kasvoi 20 m/s. Ruutipanoksen suuruus pidettiin kummassakin patruunassa samana. Myös ruudin tilavuuspaino saattaa vaihdella eri valmistuserien kesken. Tästä syystä ruutipakkaukset on varustettu valmistuserätunnuksella.

### 3.6 Stabiilisuus

Ruutien stabiilisuudella tarkoitetaan niiden säilyvyyttä eli kemiallisten, fysikaalisten ja ballististen ominaisuuksien muuttumattomuutta varastoitaessa.<sup>1</sup> Etenkin sotilaskäyttöön valmistettavilla ruudeilla pitkäaikainen turvallinen varastoitavuus ja ominaisuuksien pysyvyys ovat hyvin tärkeitä. Sama pätee myös auton turvatyynyjen patruunoissa, koska niiden edellytetään kestävän toimintakuntoisina koko auton oletetun eliniän ajan. Siviilipatruunoihin tehtävien ruutien elinkaari valmistuksesta käyttöön on poikkeustapauksia lukuun ottamatta niin lyhyt, ettei ruudin rajallinen stabiilisuus vaikuta niiden normaaliin käytettävyyteen. Monet ruudeissa käytettävät energeettiset aineet ovat kemiallisesti epästabiileja yhdisteitä, eli niillä on taipumus jo luonnostaan hajota muiksi aineiksi. Ruudin fysikaalinen epästabiilisuus aiheutuu sen mekaanisesta muuttumisesta tai ruudin sisältämien aineiden liikkumisesta eli migraatiosta. Migraatiolla tarkoitetaan mm. komponenttien erottumista, haihtumista tai imeytymistä pakkausmateriaaliin. Näiden ilmiöiden seurauksena ruudin energiantuottokyky tai palonopeus muuttuu aiheuttaen ballistista epästabiilisuutta eli muutoksia sen ammuntaominaisuuksiin.

### 3.7 Ruudin valinta käyttökohteeseensa

Kuten edellä esitetyistä ruudin keskeisimpien ominaisuuksien kuvauksista käy ilmi, perustuu ruudin valinta aina yritykseen yhteensovittaa ampumatarvike tai muu käyttökohde sen erityisvaatimusten ja ruudin eri ominaisuuksien kanssa.<sup>1</sup> Yksiselitteisesti parasta ruutityyppiä ei ole olemassa. Sotilaskäyttöön tehtävissä ruudeissa tämä käytännössä tarkoittaa sitä, että lähes jokaiselle panos- ja laukaustyyppille on oma, juuri siihen käyttöön optimoitu ruutilaji. Mitattavissa oleva ballistinen suorituskyky, eli painerajan puitteissa saavutettava maksimaalinen ammuksen lähtönopeus, huomioidaan. Lisäksi sarjatulinopeutta mitataan eri asetyypeissä. Myös ruudin puhdas palaminen sekä sen yhteensopivuus muiden komponenttien kanssa täytyy varmistaa. Ruutityypin valintaan vaikuttavat myös itse aseeseen käyttäytyminen ääriämpötiloissa, hajonnat ja ammuksen osunta ja sallittu suuliekin suuruus sekä liekistä syntyvän lämmön kesto. Siviilikäytössä ja normaaleilla pienasepatruunoilla yleisiä vaatimuksia ruudeille on selkeästi vähemmän. Ruudin valinta perustuu useimmiten käyttökohteen kannalta optimaaliseen palonopeuteen ja ruudin tasalaatuisuuteen.

## 4 Turvallisuus

Ruudin valmistusvaiheessa tuotteen turvallinen käyttö huomioidaan kattavalla laadunvalvonnalla.<sup>6</sup> Laatutarkkailun alla valmiin ruudin ohella ovat sekä raaka-aineet että keskeneräiset tuotteet. Näin varmistetaan, että lopputuote vastaa vaatimuksia. Näihin vaatimuksiin kuuluu niin laboratorioanalyysijä kuin ballistiikkaan liittyviä ammuntoja. Ruutierien ballistiset ominaisuudet verrataan valittuun referenssiruutierään. Tällöin vaihtelut ruutierien välillä pysyvät minimaalisina.

### 4.1 Ruudin säilyttäminen

Savuton ruuti on herkästi syttyvää.<sup>1</sup> Tästä syystä se tulee suojata avotulelta, kipinöiltä ja korkealta lämpötilalta. Ruudin säilytystilan rakenteiden tulisikin olla mielellään lämpöä eristäviä. Kun savuton ruuti kerran syttyy, se palaa mahdollisista sammutusyrityksistä huolimatta loppuun synnyttäen suuren määrän palamiskaasuja. Savuton ruuti ei tarvitse ulkopuolista happea palaakseen vaan se syttyy myös hapettomassa tilassa.<sup>20</sup> Ruudin valmistajien viranomaisilla hyväksyttämät ruudin säilytysastiat on suunniteltu siten, että niiden joku sauma peittää jo pienellä paineella päästäten ruutikaasut vapauteen ja estäen purkin räjähdysmäisen hajoamisen.

Savuttomalle ruudille on monia säilytysohjeita, joista jokaista tulee turvallisuussyistä noudattaa.<sup>1,20</sup> Ruutia tulee säilyttää aina alkuperäispakkauksessaan kuivassa, viileässä paikassa ja pakkaus huolellisesti suljettuna. Ruutia ei tule säilyttää niin, että se altistuu suoralle auringonvalolle. Vältä sähkötyökalujen käyttöä ruudin säilytystilassa. Tilassa, jossa ruutia käsitellään tai säilytetään, on tupakointi ehdottomasti kielletty. Varmistu säilyttämäsi ruudin käyttökelpoisuudesta säännöllisesti ja hävitä käyttökelvottomaksi mennyt ruuti välittömästi. Noudata räjähdeasetusten määräyksiä kirjaimellisesti. Pidä ruudin säilytystila siistinä. Siivoa lattialle/pöydälle karissut ruuti välittömästi. Kosteaa riepua ja harjaa ovat sopivat siivousvälineet.

Vaikka nykyaikaiset ruudit ovat kemiallisesti hyvin stabiileja ja pysyvät käyttökelpoisina oikein säilytettyinä pitkään tulee käyttöön otettavan ruutierän käyttökelpoisuus aina arvioida.<sup>1,20</sup> Savuttoman ruudin käyttökelpoisuus arvioidaan avaamalla ruutipurkki ja haistelemalla sen sisältöä. Vanhentuneen, käyttökelvottoman ruudin haju on epämiellyttävä, kuten esim. akkuhapossa. Tätä hapon hajua ei kuitenkaan tule sekoittaa käytettävien liuottimien, kuten alkoholin, etterin ja asetonin hajuihin. Ruudin kosteusominaisuudet voivat myös muuttua säilytyksen seurauksena. Jos ruuti pölyää, se on varmasti liian kuivaa ja

käyttökelvotonta. Jos ruuti on taas paakkuuntunut, se on liian kostea ja samalla tavalla käyttökelvotonta. Ruudin lämmittäminen erittää siitä happamia kaasuja, jotka puolestaan nopeuttavat vanhenemisprosessia. Kaasujen erittyminen kuumentaa ruutia ja sen on todettu aiheuttaneen ruudin itsesyttymistä. Vanhoja patruunoita ei tule purkaa ruutia kerätäkseen ja sitten uudelleenkäyttää joko pelkästään tai sekoitettuna uudemman ruudin joukkoon. Ruutia kannattaa hankkia aina vain käyttötarpeen mukaan, eikä varastoida pitkiä aikoja. Vanhempien metallisten ruutipakkausten sisältöön erittyvä ruostepöly on myös merkki siitä, että ruutipakkauksen sisältö tulee hävittää. Paras tapa hävittää käyttökelvoton ruuti on polttaa se pienissä erissä ulkona. Paikka tulee olla eristettynä kaikesta syttyvästä materiaalista. Ruudin syöttämiseen käytetään hitaasti palavaa tulilankaa tai muita keinoja, ettei syttyvä ruuti tuota vaaraa syyttäjälle.

## 4.2 Ruudin tunnistaminen

Ruutilaatujen tunnistaminen voidaan suorittaa luotettavasti ainoastaan yhdellä tavalla: valmistajan tekemistä merkinnöistä alkuperäiseen purkkiin.<sup>1</sup> Ruudin luotettava tunnistaminen ei ole millään muulla tavalla mahdollista. Jotkut valmistajat käyttävät joskus väriaineita, jotta heidän tuotteensa olisi helpommin tunnistettavissa.<sup>15,31</sup> Ulkonäkösä puolesta monet ruutilaadut muistuttavat todella paljon toisiaan. Niiden palonopeudessa ja energiasisällössä voi tästä huolimatta olla merkittäviäkin eroja. Ruutilaadun arvaaminen väärin saattaa johtaa merkittävään materiaalliseen menetykseen ja pahimmassa tapauksessa jopa henkilövahinkoon. Ruutia, jota ei voida luotettavasti tunnistaa ei missään nimessä tule käyttää, vaan se pitää asianmukaisesti hävittää. Myös toisiinsa sekoittuneet ruudit tulee hävittää asianmukaisesti pieninä erinä avomaastossa polttaen.

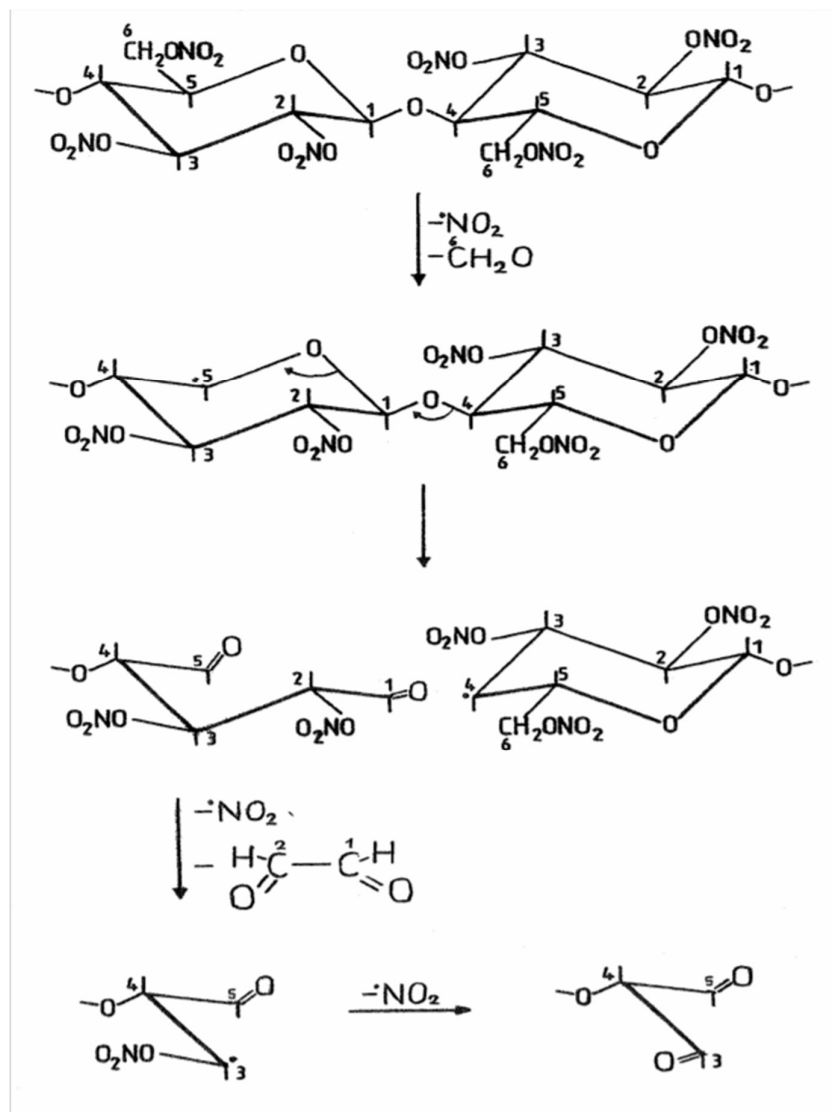
Kaupallisille ruudeille vaaditaan Yhdysvalloissa ns. merkintä itse ruutiin siten, että niiden tunnistus pitäisi olla mahdollista myös käytön jälkeen.<sup>24</sup> Valmistusvaiheessa tätä markkeria lisätään massaan maksimissaan 0,05 %. Markkerit ovat valmistettu laminoidusta melaminialkydistä sisuksesta, joka on päällystetty polyetyleni-vahalla. Sisusta on myös värikoodattu pigmenteillä. Yksi kerros sisältää rauta-partikkeleita, jotta markkerit reagoivat megneetteihin. Yksi tai useampi ulkoisista kerroksista sisältää myös fluerisoivia yhdisteitä, jotka puolestaan reagoivat ultraviolettisaiteilyyn. Näiden markkereiden ei tietenkään tule vaikuttaa ruudin herkkyyteen tai stabiilisuuteen.

## 5 Ruudin stabiilisuus

### 5.1 Ruudin kemiallinen stabiliteetti

Ruutien energettisinä komponentteina käytetyille nitraattiestereille (nitroselluloosa, nitroglyseroli) on ominaista spontaani hajoaminen.<sup>1,13</sup> Esimerkiksi nitroselluloosan hajoamisessa tapahtuu kaksi kemiallista reaktiota. Ensimmäisessä reaktiossa nitroselluloosa menettää typpioksideja ja toisessa nämä irronneet typpioksidit reagoivat nitroselluloosan kanssa muodostaen lisää typen oksideja. Nämä molemmat hajoamisreaktiot ovat lämpöä tuottavia ja autokatalyyttisiä eli itsestään kiihtyviä reaktioita. Suurempina erinä varastoitaessa epästabiiliin tilaan joutuneen ruudin hajoamisreaktio voi tuottaa niin paljon lämpöä, että se riittää sytyttämään ruudin. Pienasepatruunoissa ja pienissä pakkauksissa lämmön johtuminen ympäristöön riittää pitämään lämpötilan itsesyttymisrajan alapuolella. Hajoamisreaktion ja stabilisaattorin kulumisen nopeus on voimakkaasti lämpötilasta riippuva nopeutuen noin kolminkertaiseksi lämpötilan noustessa kymmenellä asteella.

Hajoamisreaktiossa hapen ja typen välinen sidos katkeaa ja reaktiotuotteina syntyy aldehydejä ja happoradikaaleja, jotka edelleen synnyttävät happamia typen oksideja.<sup>1</sup> Nitroselluloosan hajoamisreaktio on havainnoitu kuvassa 9. Hajoamisreaktion katalysoinnin lisäksi tuotteilla voi olla haitallinen vaikutus ampumatarvikkeiden muihin komponentteihin. Ruudin stabilisaattorit perustuvat niiden kykyyn reagoida tehokkaasti hajoamista katalysoivien happamien välituotteiden kanssa ennen kuin nämä ehtivät kiihdyttämään reaktionopeutta. Reaktioon osallistuminen alentaa jäljellä olevan stabilisaattorin määrää, mikä tekee nitraattiestereitä sisältävät ruudit aina käyttöiältään rajallisiksi.



Kuva 9. Nitroselluloosan hajoamisreaktio eli poistamalla  $\text{NO}_2$ -ryhmä mistä tahansa esteriryhmästä, sen glukoosirengas tuhoutuu.<sup>32</sup>

Toinen nitraattiestereille tyypillinen reaktio on hydrolyysi, joka tapahtuu vesylimäärän läsnä ollessa.<sup>1</sup> Tämän seurauksena esim. nitroselluloosamolekyyli pilkkoutuu muuttaen ruudin ominaisuuksia. Hydrolyysi ei aiheuta sinänsä syttymisvaaraa, mutta se saattaa muuttaa ruudin ampumaominaisuuksia, jos sitä on pitkään varastoitu märkänä.

## 5.2 Yleisimmät stabiliteettitestit

Ruutien stabiliteetin testaamiseksi on kehitetty lukuisia erilaisia testimenetelmiä, jotka perustuvat lämpötilan korottamisen kiihdyttämään hajoamisreaktion toteamiseen eri menetelmillä.<sup>1</sup> Näistä yleisimmin käytetyt mittaustavat ja menetelmät ovat stabilisaattoripitoisuuden aleneman mittaaminen (esim. kotimaiset 50 °C ja 65 °C haudetstit sekä STANAG 4117 mukainen 65,5 °C haudetesti), syntyvien happamien kaasujen kvantitatiivinen määrittäminen (Bergmann-Junk –testi), eksotermisen reaktion lämmöntuoton mittaaminen (esim. mikrokalorimetria), syntyvien happamien kaasujen kvalitatiivinen toteaminen (esim. metyyliviolettitesti, Lenze-Pleuss –testi, Abel testi 80 °C, vakuumistabiliteettitesti) ja hajoamisreaktion aiheuttaman painonmenetyksen mittaaminen (Holland-testi).

Bergmann-Junk –testi (B-J) menetelmänä perustuu siihen, että kemiallinen stabiliteetti määritetään asidimetrisellä menetelmällä.<sup>33</sup> Nitroselluloosaa sisältävälle tuotteelle tehdään lämpörasitus vakio­lämpötilassa +132 °C. Poikkeuksena kaksikomponenttiruudit, jotka kuumennetaan +115 °C:ssa. Näytteestä irronneet typen oksidit (NO<sub>x</sub>) absorboidaan vetyperoksidiliuokseen ja ne määritetään titraamalla 0,01 M natriumhydroksidiliuoksella (NaOH). Titraus perustuu vetyperoksidiliuokseen liuenneiden sekä hapettuneiden typen oksidien muodostavan typpihapon (HNO<sub>3</sub>) neutraloimiseen NaOH:lla.<sup>32</sup> Titrauksessa käytetään Tashiro-indikaattoria, joka valmistetaan liuottamalla 100 mg metyyli­punaista ja 50 mg metyleenisinistä 100 ml:aan 96 % etanolia.

Metyyli­violettitesti (M-V) on Yhdysvalloissa kehitetty menetelmä, jonka toiminta perustuu metyyli­violettilla värjätyn paperin värin muuttumiseen lämmitettäessä nitroselluloosapohjaisia tuotteita, jolloin niistä vapautuu typpikaasuja, jotka muuttavat paperin värin violetista sinivihreän kautta lohenpunaiseksi.<sup>14,34</sup> Nitroselluloosalle ja yksikomponenttiruudeille lämpötilana käytetään 134,5 °C ja monikomponenttiruudeille 120 °C. Yksikomponenttiruudille testin tulisi kestää vähintään 30 min ja monikomponenttiruudille vähintään 60 min. Metyyli­violettitestin luotettavuuden määrittämiseksi on mitattu metyyli­violettipaperin värinmuutosajan sekä jäljellä olevaan stabilisaattoripitoisuuteen koostumusmittauksella ja näiden tulosten välistä suhdetta on analysoitu varianssitestillä. Nämä tulokset osoittavat, että yksi- ja kaksikomponenttiruudeilla havaittiin riippuvuus metyyli­testin tuloksella suhteessa jäljellä olevaan stabilisaattoripitoisuuteen, mutta ei monikomponenttiruudeilla.<sup>35</sup>

Lenze-Pleuss –testissä (L-P) ruuti vanhennetaan 100 °C:n lämpötilassa, autokatalyysivaiheeseen asti, jolloin ruudin reagoidessa ilman hapen kanssa muodostuu typen oksideja (punaruskeita kaasuja).<sup>36</sup> Kaasujen muodostuminen määrää stabiliteettiajan. Testi



suoritetaan siis siten, että ensin ruutia punnitaan stabiliteettiputkiin (2 kpl) n. 3 g. Näytettä pilkotaan vain, jos ruuti ei mahdu putkeen. Sitten putket laitetaan ilman korkkeja hauteeseen, jonka lämpötila on säädetty  $100\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Neljän tunnin kuluttua putket suljetaan. Putket "tuuletetaan" kerran vuorokaudessa (ei viikonloppuisin) poistamalla hiostulppa hetkeksi ja heiluttelemalla niin, että uutta ilmaa pääsee sisälle. Tuuletus suoritetaan vetokaapissa. Aika, jonka kuluttua putkessa näkyy punaruskeita kaasuja, on stabiliteetin aikamäärä. Stabiliteetin aikamäärä ilmoitetaan täysinä vuorokausina aloituspäivämäärästä alkaen. Yleisesti vähimmäisaikana tästä testistä on pidetty 5 vrk. Tämän jälkeen putket otetaan pois hauteelta ja pestään asetonilla. Menetelmä soveltuu kaikille muille ruudeille paitsi nitroguanidiiniruudeille.

Holland-testi on saksalaismies Thomasin vuonna 1927 kehittämä metodi, jolla määritetään ruutien kemiallista stabiilisuutta.<sup>14</sup> Määritettävä parametri testissä on ruudin painonmenetykset, jota tapahtuu 72 h lämmittämisen jälkeen  $105\text{ °C}$ :ssa (monikomponenttiruudit) tai  $110\text{ °C}$ :ssa (yksikomponenttiruudit). Tämä menetys, kun siitä on vähennetty menetys, joka tapahtuu ensimmäisen 8 h lämmittämisen jälkeen, ei saa ylittää 2 %. Tämän testin etuna on se, että sillä pystytään määrittämään typpioksidien lisäksi myös muita ruudin hajoamistuotteita, erityisesti hiilidioksidi ja typpikaasu. Testissä käytetään identtisiä tarkasti suljettuja putkia, jotka on varustettu kalibroiduilla kapillaareilla, jotta saadaan aikaan toistettavissa olevat koeolosuhteet.

Stabiliteetin testaamisen tärkein tavoite on pystyä arvioimaan ruudin turvallinen varastointiaika ja jäljellä oleva käyttökelpoinen elinjakso.<sup>1</sup> Tarkka arviointi on varsin vaikeaa, koska hajoamisreaktion kinetiikka ei ole yksinkertainen, ja kinetiikasta tehtävät oletukset eivät päde kovin laajalla lämpötila-alueella. Testit tehdään korotetuissa lämpötiloissa välillä  $+50\text{ °C}$  -  $+135\text{ °C}$ . Mitä nopeampi tulos halutaan, sitä korkeampaa lämpötilaa käytetään ja sitä epävarmempi ennuste saadaan. Kotimaassa sotilasruutien eliniän arviointiin käytettävä  $50\text{ °C}$  haudetestin rasitus aika on 200 vuorokautta. Nopeimmilla pikatesteillä aika on vastaavasti vain noin yksi tunti.

### 5.3 Stabiliteetin valvonta

Ruudin stabiliteettia seurataan valmistus-, varastointi- ja käyttöturvallisuuden vuoksi koko sen eliniän ajan.<sup>1,37</sup> Siviiliaseiden patruunoihin ja jälleenlataukseen käytettävien ruutien todennäköinen käyttöikä on kuitenkin lyhyt, ettei niiden stabiliteetin valvonta ole tarpeellista. Valmistuksen aikana raaka-aineina käytettävän nitroselluloosan ja nitroglyserolin stabiliteetti testataan aina ennen niiden käyttöä ruudin valmistukseen. Yksikomponenttiruudun valmistuksessa kustakin gelatinoitierästä tarkastetaan 100 % tarkastuksella, että mukana on

stabilisaattori. Valmiin ruudin stabiilisuus varmistetaan analysoimalla prosessin jälkeen ruutiin jääneen stabilisaattorin pitoisuus ja ruudin stabiilisuus yleensä useammalla eri testimenetelmällä. Valmistuksen yhteydessä määritetään stabilisaattorin lähtöarvo, joka on vertailun perustana. Tähän lähtöarvoon vertaillen stabiliteetin tilaa seurataan tietyin väliajoin ruudin koko elinjakson ajan valmistuksesta aina hävittämiseen asti. Stabilisaattoripitoisuuden määrittäminen tehdään kromatografisesti nestekromatografilaitteistolla. Ruutieräkohtainen valvontaväli voidaan määrittää stabilisaattorin vähimmäispitoisuuden perusteella tai mitata stabilisaattoripitoisuuden alenema keinotekoisesta lämpötilasta jälkeen. Maksimipitoisuus ruutierän valvontavälille on 10 vuotta 25 °C:n varastointiolosuhteissa. Näiden lisäksi määritetään yleisesti humahduspiste, eli lämpötila, jossa tasaisen lämpötilan noston seurauksena ruuti syttyy. Valmistuksen yhteydessä tehtyjen testien perusteella arvioidaan valvontaväli, eli ajanjakso, jonka kuluessa ruudin stabiilisuus on varmistettava. Valvontavälin kuluttua suoritetaan uusintamäärittäminen ja suoritetaan uusi arvio seuraavaksi valvontaväliksi. Tätä toistetaan, kunnes ruuti todetaan varastoinnin kannalta liian epästabiiliseksi.

## 6 Bergmann-Junk stabiilisuustesti

### 6.1 Historia

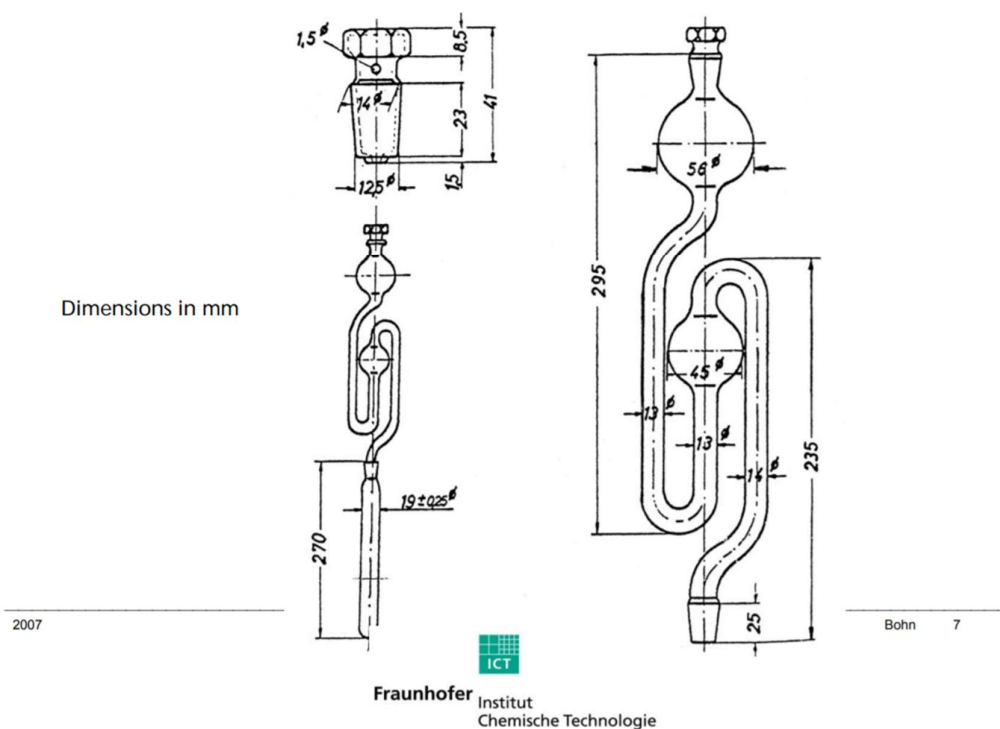
Kyseisen testin kehittivät Bergmann ja Junk vuonna 1904 testaamaan nitroselluloosan kemiallista stabiliteettia.<sup>14</sup> Se otettiin myöhemmin käyttöön myös yksikomponenttiruutien testaukseen. Testiputkea, joka sisältää testattavan aineen ja on varustettu ”kuppi”-lisälaitteella, kuumennetaan 132 °C:ssa kaksi tuntia (nitroselluloosa) tai viisi tuntia (yksikomponenttiruuti). Lämmitysvaiheen lopussa näyte uutetaan testiputkessa vedellä, jota on kupissa ja sitä lisätään 50 ml merkkiin asti. Liuos suodatetaan ja osasta saadusta suodoksesta määritetään typpioksidien pitoisuus Schulze-Tiemann –menetelmällä. Suurin heikkous testissä on, että typpiyhdisteet eivät absorboitu täydellisesti veteen, varsinkaan kun ilman happi, jota luonnollisesti jää putkeen, on poistunut lämmityksen aikana tai on syrjäytetty ruudin pinnalla muodostuneen hiilidioksidin toimesta. Lisäksi tulokset vaihtelevat aineen tilavuuden mukaan, koska eri määrä vettä vaaditaan täyttämään putki merkkiin asti hyytelöidylle ja huokoiselle ruudille.

Tästä syystä Siebert ehdotti vuonna 1942, että vetyperoksidia käytettäisiin absorption väliaineena veden sijasta.<sup>14</sup> Hän ehdotti myös, että käytetty lisälaitte suunnitellaan uudelleen

(uudistetaan), jotta voidaan välttää kaasun menetystä, jota tapahtuu kun kuppi-lisäosa irrotetaan. Uudessa mallissa, kuppi on vaihdettu suureen (yli 50 ml) lisälaitteeseen, joka muistuttaa käymisputkea, jota ei tarvitse irrottaa näytteen uuttamisen aikana. Tällä tavoin on mahdollista määrittää jopa suuret vapautuneiden typpioksidien pitoisuudet. Siebert myös ehdotti, että kokonaishappopitoisuus määritetään titraamalla 0,01 M NaOH ja käyttämällä Tashiro-indikaattoria. Näin ollen myös kaksikomponenttiruudit voidaan testata, mutta testi suoritetaan 115 °C lämpötilassa 8 - 16 tunnin ajan riippuen näytteen nitroglyseriinin pitoisuudesta.

## 6.2 Menetelmä

Vihtavuoren laboratorion työohjeen (Liite 2) mukainen suoritus on esitetty seuraavalla tavalla: ”Selluloosanitraattia kuivataan vähintään 2 h +50°C:ssa ja 1 h 15 min +100°C:ssa. Noin 2 g kuivattua selluloosanitraattia punnitaan tarkasti putkeen. Ruutia punnitaan tasan 5 g. Absorptioputkeen (vesilukkoon) laitetaan 50 ml 3 % vetyperoksidia. Putket vesilukkoineen laitetaan hauteeseen, jonka lämpötila on säädetty vaadittuun lämpötilaan (katso tarkastusohje "yhteenveto asiakaskohtaisista lisävaatimuksista ruudeille") ja vesilukko suljetaan korkilla, jossa on reikä paineen purkautumista varten. Putkien annetaan olla hauteessa seuraavasti: selluloosanitraatti 2 h ja N-ruudit 5 h. Näytetyypistä riippuvan ajan jälkeen putket nostetaan hauteesta ja annetaan jäähtyä vähintään 15 min. Tämän jälkeen reiälliset korkit vaihdetaan umpinaisiin ja ravistellaan putkia niin, että liuos menee vesilukon putkiin. Ravisteluaika tulee olla vähintään 3 - 5 min. Välittömästi ravistelun jälkeen suodatetaan putkessa ja mahdollisesti vesilukossa olevan neste. Suodoksesta otetaan 10 ml näytettä ja titrataan 0,01-M NaOH:lla indikaattorina Tashiro. Värimuutos: sinipunainen --> vihreä”. Menetelmälle käytetty lasilaitteisto on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10. Bergmann-Junk –laitteisto.<sup>32</sup>

### 6.3 Vetyperoksidi

Vetyperoksidi ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) voi reagoida suoraan tai sen jälkeen, kun se on ensin ionisoitunut tai dissosioitunut vapaiksi radikaaleiksi.<sup>38</sup> Usein sen reaktiomekanismi on erittäin monimutkainen ja se voi sisältää katalyysiä sekä olla riippuvainen ympäristöstä. Vetyperoksidin suhteellisen lievä hapettuminen tehostuu tiettyjen metallikatalyyttien läsnä ollessa.

Vetyperoksidin hajoaminen voi olla homogeenista tai heterogeenista.<sup>38</sup> Vaikka on olemassa huomattavaa näyttöä siitä, että vetyperoksidin hajoaminen tapahtuu ketjureaktiona, johon osallistuvat vapaat radikaalit, hajoamistuotteet ovat kuitenkin vain vesi ja happikaasu. Vetyperoksidin hajoamista on kontrolloitava jatkuvasti, osittain taloudellisten vaikutusten vuoksi, mutta kaikkein tärkeimpänä, koska hajoamisen tuloksena muodostuu samanaikaisesti sekä happea että lämpöä. Tämä yhdistelmä voi aiheuttaa vakavia turvallisuusongelmia.

Vetyperoksidin hajoamisen mekanismi ja nopeus riippuvat monista tekijöistä mm. lämpötilasta, pH:sta, katalyytin läsnäolosta tai sen puuttumisesta.<sup>38,39</sup> Tällaisia katalyytteja voivat olla esimerkiksi metalli-ionit, oksidit ja hydroksidit jne. Muutamia yleisiä metalli-ionit tukevat aktiivisesti vetyperoksidin hajoamisen homogeenista katalyysia. Esimerkiksi rauta(II), rauta(III), kupari(II), kupari(I), kromaatti, dikromaatti, molybdaatti, volframaatti ja vanadaatti

ovat tällaisia metalli-ioneja. Vetyperoksidin hajoamisnopeus on suurempi näiden metalli-ionien yhdistelmänä kuin vain yksittäisenä ionina. Esimerkiksi kuparin vaikutuksesta liuoksessa olevien aktiivisempien rauta(II)-ionien pitoisuus kasvaa, koska rauta luovuttaa elektronejansa kuparille. Vedellä laimennetun vetyperoksidin hajoaminen minimoidaan erilaisilla puhdistusvaiheilla valmistuksen aikana, käyttämällä puhtaita passiivisia laitteita, kontrolloimalla epäpuhtauksia ja lisäämällä stabilointiaineita.

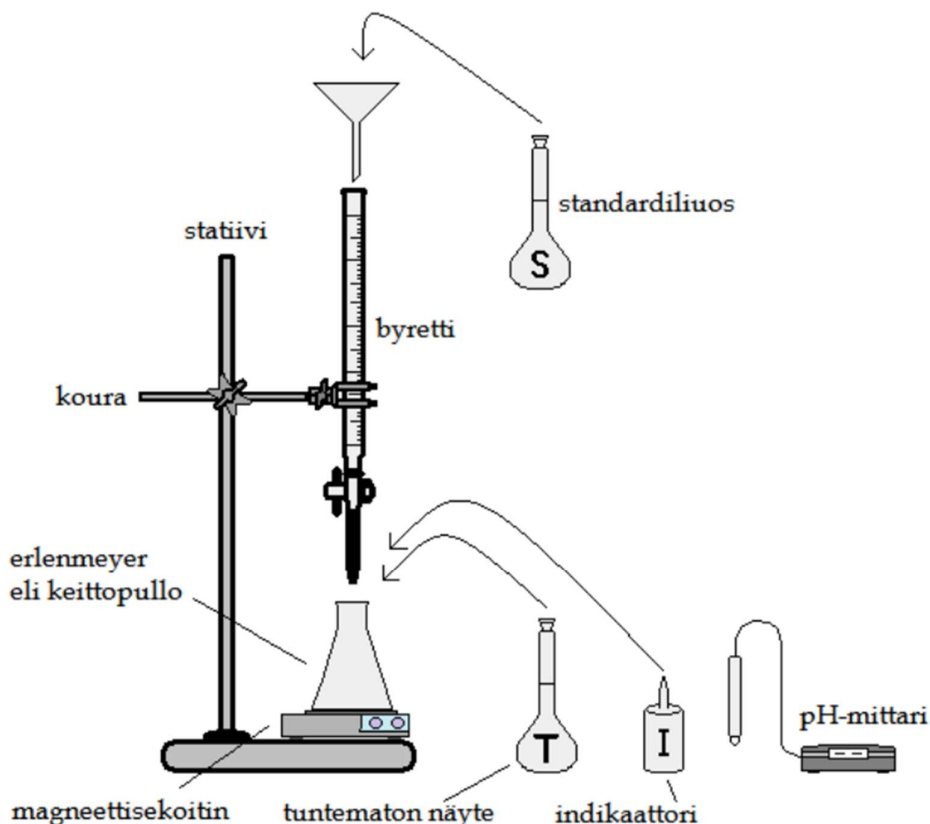
## 7 pH-titraus

### 7.1 Yleistä

Titraus on yksi vanhimmista analyttisessä kemiassa käytetyistä menetelmistä, jonka tarkoituksen on selvittää tuntemattoman aineen pitoisuus liuoksessa.<sup>40-42</sup> Titrauksesta käytetään toisinaan myös nimitystä volumetria, sillä useimmiten tiraustulos perustuu lisättävän reagenssin eli titrantin kulutukseen. Toisin sanoen määritetään kuluneen titrantin tilavuus. Titraus perustuu kemialliseen reaktioon analyytin ja analyttiin lisättävän titrantin välillä, jossa titrantin konsentraatio tunnetaan. Titraus lopetetaan, kun reaktio on tapahtunut täydellisesti.<sup>43</sup>

Erilaisten volumetriamenetelmien kehitys vastasi kemianteollisuuden kehitystä nopeiden, luotettavien ja tarkkojen analyysien kysynnän vuoksi.<sup>44</sup> Siitä huolimatta, että instrumentaaliset analyysimenetelmät hallitsevat nykyään laboratorioissa, titrimetrialla on edelleen tärkeä rooli. Näillä klassisilla analyysimenetelmillä saadaan erittäin tarkkoja tuloksia suurilla pitoisuusalueilla, kun taas instrumentaalisilla menetelmillä on alhaisempi suorituskyky suurilla pitoisuuksilla. Tärkein etu näillä klassisilla menetelmillä on se, että niitä käytettäessä ei tarvitse kalibroida. Tässä on vain muutama syy, miksi klassiset titraukset ovat edelleen osa kemian opiskelijoiden perustutkintoa. Se on lisäksi oiva tapa opettaa liuosten tasapainoreaktioiden ymmärtämistä ja laskemista.

Titrauslaitteisto koostuu yleensä statiivista, kourasta ja byretistä.<sup>45</sup> Kuvassa 11. on havainnollistava esimerkki tästä klassisesta titrausmenetelmästä. Muita yleisiä titrauksessa käytettäviä ja laboratoriosta löytyviä asioita ja esineitä ovat suppilo standardiliuoksen kaatamiseksi byrettiin, mittapullot näytteelle ja titrantille, keittopullot eli erlenmeyerit testiliuokselle ja titrattavalle näytteelle, analyysistä riippuen indikaattoriliuos ja/tai pH-mittari sekä sekoitustavasta riippuen mahdollisesti magneettisekoitin.



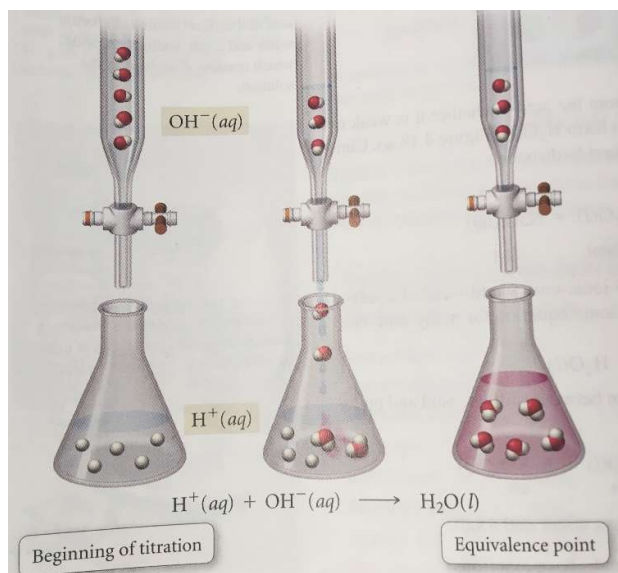
Kuva 11. Titrauslaitteisto ja siihen kuuluvia tarvikkeita.<sup>46</sup>

Titrausmenetelmä on määritelty IUPAC:in määritelmän mukaan: ”Kvantitatiivinen analyysimenetelmä, jossa muunnetaan sisällöltään tuntematon näyte tunnetulla konsentraatiolla reagenssia kemiallisessa reaktiossa, jonka stoikiometria tunnetaan”.<sup>40</sup>

Titraus on klassinen ja laajasti käytössä oleva analyttinen menetelmä.<sup>43,47</sup> Titraus on alun perin suoritettu lisäämällä titranttia hanaalisesta lasibyyretistä analyttiliuokseen ja havainnoimalla reaktion loppupiste värin muutoksesta. Aikaisemmin titrausmenetelmää käytettiin vain reaktioihin, joiden päätepiste tiedettiin olevan silmällä havaittavissa. Indikaattorien käyttö lisäsi titraukseen sopivia reaktioita, sillä indikaattorien avulla saatiin sellaistenkin reaktioiden päätepiste näkyviin, joiden päätepiste olisi muutoin vaikeasti havaittavissa. Tällainen volumetrinen analyysi, jonka tulos perustuu käytetyn titrantin kulutukseen, on altis erilaisille virhetekijöille. Ennen titraustulos olikin vahvasti riippuvainen titrausta suorittavan henkilön titraustaidoista ja hänen kyvystään havaita värimuutoksia.

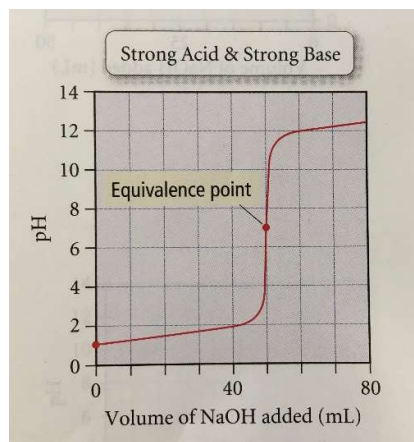
## 7.2 Ekvivalenttipiste

Titratessa näytettä, lisätään hitaasti OH<sup>-</sup>-liuosta, jonka pitoisuus tunnetaan, kuten kuvasta 12 nähdään.<sup>41</sup> Kun OH<sup>-</sup>:ta lisätään, se reagoi H<sup>+</sup>:n kanssa neutraloiden sen. Tästä reaktiosta muodostuu vettä. Ekvivalenttipiste on piste titrauksessa, jossa sekä OH<sup>-</sup>:n että H<sup>+</sup>:n moolimäärät vastaavat toisiaan, jolloin titraus on täydellisesti valmis. Ekvivalenttipistettä yleensä havainnoidaan indikaattorilla, jonka väri on riippuvainen liuoksen happamuudesta tai emäksisyydestä.



Kuva 12. Yksinkertaistettu kuvaus happo-emäs –titrauksen alusta ekvivalenttipisteeseen.<sup>41</sup>

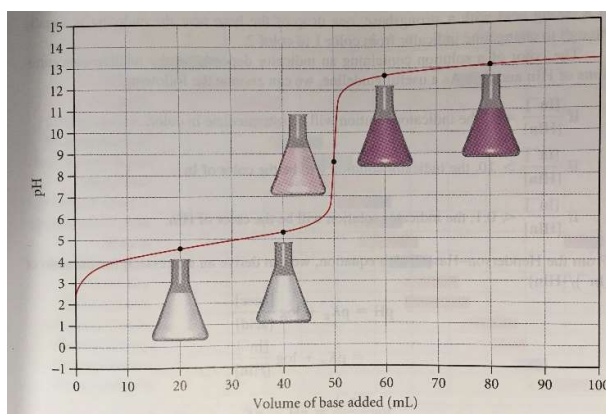
Titrauksen aikana mitattua pH-käyrää kutsutaan titrauskäyräksi.<sup>41,47</sup> Kuvassa 13. on esitetty titrauskäyrä titratessa vetykloridi (HCl) natriumhydroksidilla (NaOH). Ennen kuin yhtään emästä on lisätty liuokseen, on pH todella alhainen, kuten on oletus HCl-liuokselle. Sitä mukaa kun NaOH:ia lisätään, muuttuu liuos vähemmän happamaksi, koska NaOH alkaa neutraloimaan HCl:ää. Käyrän taipumiskohdan keskellä on ekvivalenttipiste. Lähellä ekvivalenttipistettä pH muuttuu todella nopeasti eli pienikin määrä lisättyä emästä saa aikaan suuren muutoksen pH:ssa. Ekvivalenttipisteen jälkeen liuos on emäksinen, koska HCl on kokonaan neutralisoitu ja ylimäärä emästä lisätään liuokseen. Titrauskäyrän tarkkaan muotoon vaikuttavat monet tekijät kuten titrattavien happojen ja emästen vahvuudet.



Kuva 13. Vahvan hapon ja vahvan emäksen titrauskäyrä. Titrauskäyrä kuvaa 50 ml 0,1 M HCl:n titrausta 0,1 M NaOH:lla.<sup>41</sup>

### 7.3 Indikaattori

Titrauksen etenemistä voidaan seurata sekä pH-mittarilla että indikaattorilla.<sup>41</sup> Käytettäessä indikaattoria luotamme pisteeseen, jossa värinmuutos tapahtuu, määrittämään ekvivalenttipisteen. Tätä pistettä, jossa värinmuutos tapahtuu, kutsutaan titrauksen päätepisteeksi. Manuaalisesti suoritettavassa päätepiestetitrauksessa titraus lopetetaan, kun reaktion loppuminen havaitaan näkyvästi, usein siis värinmuutoksena, kuten kuvassa 14.



Kuva 14. Seurataan titrauksen etenemistä indikaattorin avulla. Tässä tapauksessa titrauksen päätepiste havaitaan fenoliftaleiini-indikaattorilla.<sup>41</sup>

Indikaattori on usein heikko orgaaninen happo, jolla on liuoksessa eri väri kuin sen konjugaattiemäksellä.<sup>41,42</sup> Esimerkiksi fenoliftaleiini on hyvin yleisesti käytetty indikaattori, joka happamassa muodossa on väritön, kun taas konjugaattiemäksisessä muodossa pinkki. Indikaattorin värin intensiivisyyden vuoksi sitä tarvitsee lisätä hyvin pieni määrä. Pieni määrä ei



tällöin vaikuta liuoksen pH:hon eikä neutralointireaktion ekvivalenttipisteeseen. Myös jotkut mitattavat liuokset sisältävät kemiallisia sidoksia, jotka tuhoavat indikaattorin esimerkiksi hapettamalla sen, jolloin saadaan vääriä tuloksia.<sup>48</sup>

Koska muutos pH:ssa on suuri lähellä ekvivalenttipistettä, myös värinmuutos on selkeä, kunhan vain on valittu oikea indikaattori.<sup>41</sup> Jos titrataan vahvaa happoa vahvalla emäksellä, tulisi yhden tipan riittää muuttamaan väri toiseksi lähellä titrauksen päätepistettä. Kun liuoksen pH vastaa indikaattorin ominaista happovakion ( $pK_a$ ) arvoa, liuoksen väri on sekoitus sekä happaman että konjugaattiemäksisen muodon värejä. Kuvassa 15. on esitetty metyyli-punainen-indikaattorin pH:ta vastaava väri. Nähdään, että pH:ssa 5 liuos on oranssi, joka on sekoitus happaman muodon punaista ja konjugaattiemäksisen muodon keltaista.

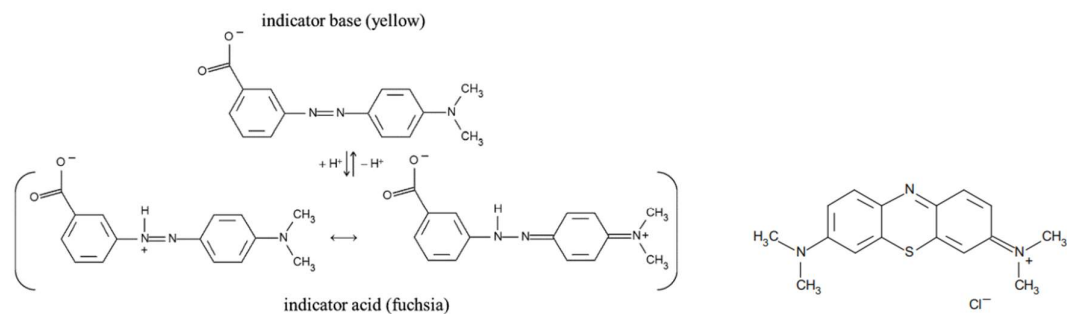


Kuva 15. Metyyli-punainen-indikaattorin värinmuutos havainnoituna pH:n mukaan.<sup>41</sup>

Väri-indikaattorit jaotellaan joko yksi- tai kaksiväri-indikaattoreiksi riippuen siitä, ovatko ne värittömiä muutoksensa toisella puolella, vai onko niillä jokin havaittava väri sekä emäksisessä että happamassa liuoksessa.<sup>42</sup> Usein indikaattoriliuokseen lisätään jokin väriaine vielä korostamaan tapahtuvaa värinmuutosta. Indikaattoreiden puhtauteen tulisi kiinnittää huomiota erityisesti niiden valmistusvaiheessa. Indikaattoreita valmistettaessa syntyy helposti muitakin isomeerejä synteessin sivutuotteina. Ohjeita tulisi noudattaa aina tarkasti, kun valmistaa käyttövalmista indikaattoriliuosta kiinteästä aineesta. Tässä vaiheessa kontaminaation riski kasvaa.

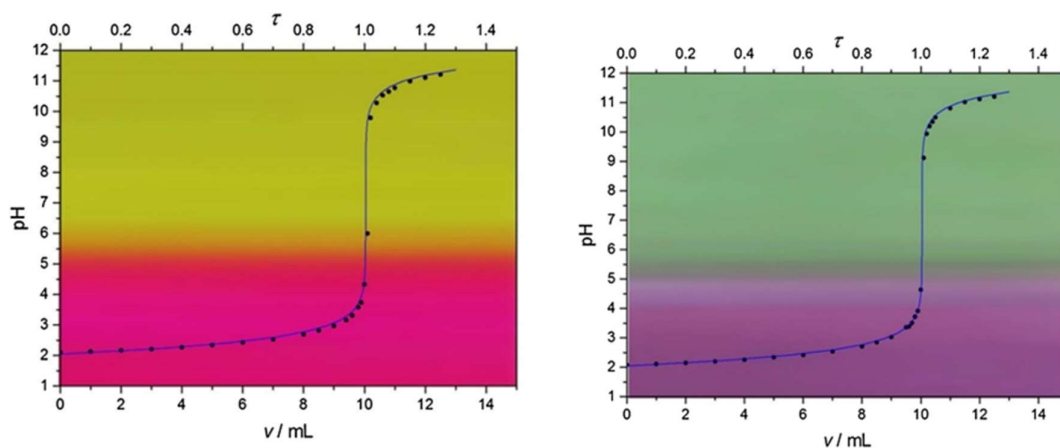
### 7.3.1 Tashiro-indikaattori

Metyylipunaisen indikaattorin värinmuutosalue on pH:lla 4,4 – 6,2 ja sen  $pK_a$ -arvo on 5,0.<sup>44</sup> Se on erittäin yleisesti käytetty indikaattori, kun titrataan vahvoja happoja vahvalla emäksellä. Kirjallisuudessa mainitaan, että sen värinmuutos tapahtuu keltaisen ja punaisen välillä.<sup>49</sup> Parempi väri kuvaamaan metyyli-punaista sen happamassa muodossa olisi fuksianpunainen. Metyylipunaisen keltainen väri katoaa ajan kanssa ja muuttuu takaisin fuksianpunaiseksi, kun ilmassa oleva hiilidioksidi liukenee liuokseen samalla madaltaen sen pH:ta. Kuinka nopeasti tämä hiilidioksidin liukeneminen tutkittavaan liuokseen tapahtuu, riippuu paljon laboratorion ilmasta sekä siitä kuinka voimakasta sekoitusta käytetään. Tästä syystä on helppoa titrata päätepisteen ylitse. Kuvassa 16. on molempien Tashiro-indikaattorin valmistamiseen käytettyjen aineiden rakennekaavat.



Kuva 16. Metyylipunaisen indikaattorin rakennekaava (vas.) sekä sen happamassa että konjugaattiemäksisessä muodossa ja metyleenisinisen rakennekaava (oik.).<sup>44</sup>

Tashiro-indikaattoria käytetään usein metyyli-punaisen sijaan, koska sen värinmuutos on selkeämpi titrauksen päätepisteessä, kuten kuvassa 17. nähdään.<sup>44</sup> Metyleenisininen on väriaine, joka ei ole riippuvainen sitä ympäröivän liuoksen pH:sta. Tashiro-indikaattorilla on sama värinmuutosalue sekä sama happovakio kuin metyyli-punaisella. Lisätty väriaine muuttaa ainoastaan silmällä havaittavan värinmuutoksen violetista vihreäksi. Värinmuutuskohdassa, kun liuoksen pH vastaa indikaattorin  $pK_a$ -arvoa, on liuoksen väri harmaa. Kuitenkin titratessa happamia liuoksia on suositeltavaa, että titrausta jatketaan siihen asti, kunnes ensimmäiset vihreän sävyt ilmestyvät.

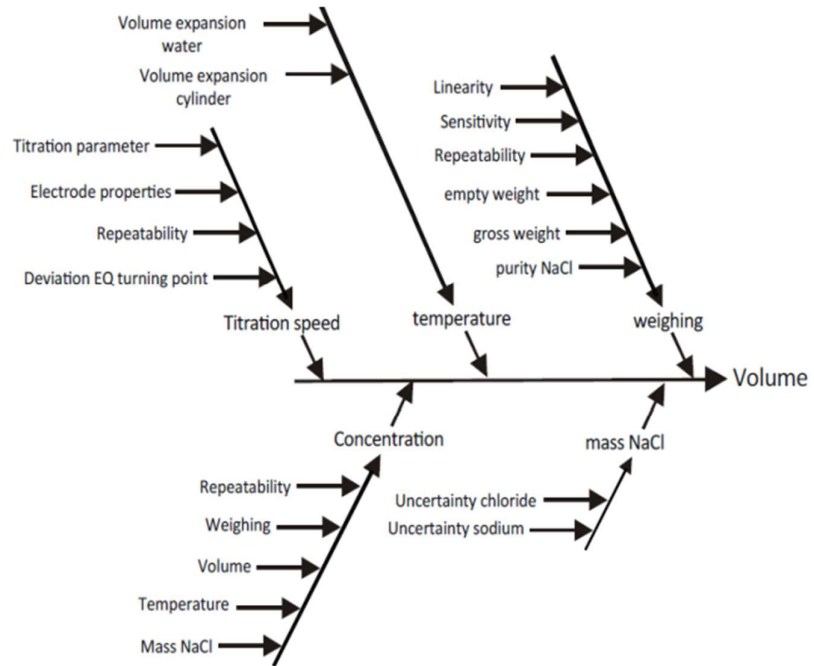


Kuva 17. Titrauskäyrät sekä metyylipunaiselle (vas.) että Tashiro-indikaattorille (oik.), kun 10 ml 0,01 M HCl:a titrataan 0,01 M NaOH:lla.<sup>44</sup>

Metyleenisininen on kuitenkin itsessään erittäin herkkä happikaasulle, joten sitä voidaan käyttää glukoosin kanssa indikaattorina tunnistamaan pieniäkin määriä happea.<sup>50</sup> Tässä reaktiossa glukoosi pelkistää metyleenisinisen sen värittömään muotoon. Tämä muutos tapahtuu hitaasti. Tästä syystä ilmassa oleva happi voi mahdollisesti vaikuttaa indikaattorin käyttäytymiseen. Varsinkin kun huomataan, että indikaattorin värinmuutos tapahtuu värittömän kautta Tashiro-indikaattorille ominaisen harmaan sijaan.

#### 7.4 Titrausvirhe

Titrausmenetelmässä titrauskäyrä on tärkeä osa tulosten arvioimisessa.<sup>40,42,51</sup> Titrauskäyrän muodon tulee olla tasainen ja käyrän ensimmäinen derivaatta tulisi erottua selkeästi. Lisäksi titrauskäyrältä saisi olla havaittavissa vain yksi selkeä huippu. Titrausmenetelmään liittyy virhelähteitä, jotka voivat olla systemaattisia tai satunnaisia. Virhelähteitä voivat olla esimerkiksi: väärin valittu indikaattori; indikaattoria lisätty liian suuri määrä; huono näytteen sekoitus titrauksen aikana; ilmakuplat byretissä, jotka vaikuttavat todelliseen titrantin kulutukseen; titrantin virheellinen konsentraatio; liian nopea titrausnopeus ja näytteen käsittelyssä tapahtuvat virheet. Kuvassa 18. on esitetty kaaviokuva titrauksen virhelähteistä. On myös hyvä muistaa, että ekvivalenttipistettä pidetään ns. todellisena arvona ja titrauksen päätepistettä arviota tästä todellisesta arvosta, johon vaikuttaa näiden virhelähteiden mukaan tuoma epävarmuus.<sup>44</sup>



Kuva 18. Kaavio titrauksen virhelähteistä.<sup>51</sup>

## KOKEELLINEN OSA

### 8 Johdanto

Työn lähtökohtana oli pistooliruudin A Bergmann-Junk -stabiilisuustestin varmentaminen. Asiakkaan rajavaatimus kyseiselle ruutityypille tästä testistä on max. 14 ml 0,01 M NaOH yhtä grammaa ruutia kohden. Tämän rinnalle mahdollisesti otetaan tarkasteluun myös muita stabiilisuustestejä. Taulukkoihin 1, 2 ja 3 on sisällytetty työssä käytetyt reagenssit, laitteet sekä muut laboratoriovälineet.

Taulukko 1. Työssä käytetyt reagenssit

Yhdiste	Valmistaja	Pitoisuus	Puhtaus
Tashiro-indikaattori	Valmis liuos		
Natriumhydroksidi NaOH	Merck	1 M	≥ 97 %
Vetyperoksidi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merck	30 %	≥ 30 %
Typpihappo HNO <sub>3</sub>	Merck	65 %	≥ 65 %
pH-puskuri	Merck	pH 4,00 ± 0,02	
pH-puskuri	Merck	pH 7,00 ± 0,02	

Taulukko 2. Työssä käytetyt laitteet

Laite	Merkki
Analyysivaaka	Mettler AE 160
Lämpölevy	ROBAX CERAN 500
Lämpöhaude	OMRON E5CK
pH-mittari	HACH HQ40d multi
Magneettilevy	VWR
AAS	PerkinElmer Atomic Absorption Spectrometer PinAAcle 900F
ICP-OES	PerkinElmer Optical Emission Spectrometer Avio 500

Taulukko 3. Muut käytetyt laboratoriovälineet

Väline	Merkki	Muuta
Mittapipetti 10 ml	BRAND	Toleranssi $\pm$ 0,03 ml
Mittapipetti 50 ml	HIRSCHMANN	Toleranssi $\pm$ 0,05 ml
Mittapipetti 100 ml	HIRSCHMANN	Toleranssi $\pm$ 0,1 ml
Kippipipetti 50 ml	Lenz	
Mittapullo 25 ml	VWR	Toleranssi $\pm$ 0,06 ml
Mittapullo 100 ml	VWR	Toleranssi $\pm$ 0,1 ml
Mittapullo 500 ml	VWR	Toleranssi $\pm$ 0,25 ml
Mittapullo 1000 ml	VWR	Toleranssi $\pm$ 0,4 ml
Byretti 25 ml	HIRSCHMANN	Toleranssi $\pm$ 0,03 ml
Pasteur pipetti 7 ml	VWR	Mitattavissa 3 ml asti
Filtteripaperi	VWR	Nopea läpäisyvauhti, partikkelin retentioaika 12-15 $\mu$ m

## 9 Työn suoritus

### 9.1 Arkistojen lähtötiedot

Työ aloitettiin tutkimalla aikaisemmin tehtyjä Bergmann-Junk testejä A ruudeille. Tulokset olivat yli asiakkaan vaateista, niissä oli suurta hajontaa ja useimmin ensimmäinen rinnakkaistulos toista pienempi, lisäksi oli syntynyt punakaasuja lämmityksen aikana, jonka vuoksi testejä oli keskeytetty. Taulukkoihin 4 ja 5 on kerätty nämä vanhojen Bergmann-Junk – testien tulokset. Liitteessä 1 on koottu kaikki ruutilaji A:lle tehdyt stabiilisuustestit vuodesta 1983 lähtien.

Taulukko 4. Ruutilajille A työohjeiden mukaisesti tehdyt stabiilisuustestien tulokset vuodesta 2000 lähtien

Ruutierä	*L-P (vrk)	*M-V (min)	*B-J (ml)	Holland (%)
62	12	60	18	1,21
64	8	65	16,05	1,29
66	10	70	15,6	0,82
86	9	60	15,5	1
91	7	60	20,3	1,71
103	8	55	24,5	1,98
107	7	65	17,8	1,24
108	7	60	20,15	2,05
111	7	65	21	1,97

\*Lyhenne L-P tarkoittaa Lenze-Pleuss -testiä, M-V metyyli violetti -testiä ja B-J Bergmann-Junk -testiä.

Taulukko 5. Bergmann-Junkin stabiilisuustestiin liittyvien ongelmien selvitykseen tehdyt analyysit ruutilajista A ennen varsinaisen projektin aloitusta

Ruutierä	B-J tulos 1 (ml)	B-J tulos 2 (ml)	Huomioita
86	13,95	13,75	
91	18,05	18,2	
107	14,7	17,15	
108	16,3	17,9	Otettu hauteelta pois 4h 40min kohdalla, koska punakaasu voimakas. Uusinta ei kestänyt. Myöskään uusinta kuivatusta näytteestä (2h 80°C) ei kestä 5h.
69	15	14,9	
69	-	-	Lisäksi 1% kaliumnitraattia. Punakaasuja hyvin vähän 5h hauteella.
-	-	-	Pelkäästään kaliumnitraattia. 5h, ei punakaasuja.
108	17,55	18,45	Näyte käsitelty laboratoriossa. Vähän punakaasuja.
111	13	16,05	
111	18,5	19,2	



Arkistonäytteiden Bergmann-Junk tulokset on ilmoitettu muodossa  $ml\ NO/g$ , joka saadaan laskettua kaavalla 1. Kaavaa on käytetty työohjeen mukaisesti. Työohje löytyy liitteestä 2.

$$\frac{5 \times a \times n \times 22,4}{W} = ml \frac{NO}{g} \text{ ruutia} \quad (1)$$

,jossa

$a = 0,01\ M\ NaOH$  kulutus (ml)

$n = NaOH:n$  normaalisuus (mol)

$W =$  näytemäärä (g)

(typen moolitilavuus on  $22,4\ l/mol$ )

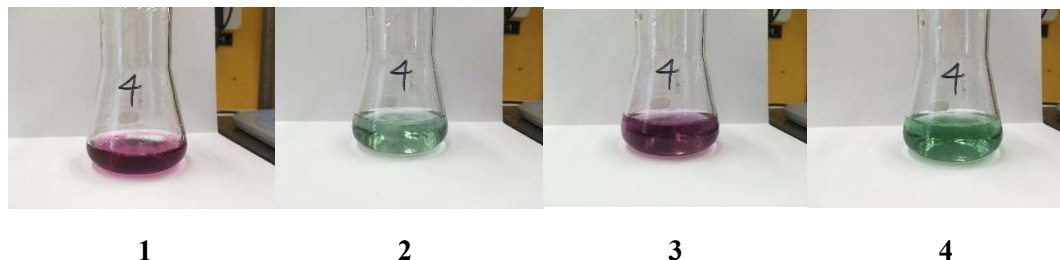
(kerroin 5 juontaa titrattavasta suodosmäärästä)

Asiakkaan kanssa kommunikoinnin helpottamiseksi jatkossa ilmoitetaan Bergmann-Junk tulos ns. raakatuloksena eli suoraan kulunut titrantin määrä millilitroina, joka vastaa lukemaa  $a$  kaavassa 1. Alkuperäisessä vuonna 2001 teetetyssä ruutilajin A kvalifointiraportissakin tulos on ilmoitettu vastaavasti. Tämä on tavallaan myös hämmentävää, koska siinä ei silloin oteta huomioon tarkkaa punnittua ruudin painoa.

Näiden testien pohjalta tutkittiin kyseisten ruutien valmistukseen käytetyille nitroselluloosien massaerille tehtyjä laboratorioanalyysijä. Analyysien perusteella ei pystytty löytämään syytä valmiin ruudin heikkoihin Bergmann-Junk tuloksiin. Eroja ja yhtäläisyyksiä yritettiin löytää nitroselluloosien massaerien tyyppipitoisuuksista, kuitupitoisuuksista, viskositeeteista, stabiilisuuksista ja liukoisuuksista, mutta niistä ei selvinnyt johdonmukaisia yhteenvetoja.

## 9.2 Bergmann-Junk

Työohjeen (kts liite 2) mukaisesti tehtiin testit muutamalle valikoidulle ruudille. Nopeasti huomattiin, että itse testissä on ongelmia. Kuvasta 19. ilmenee, kuinka Tashiro-indikaattorin väri muuttui takaisin alkuperäiseen violettiin, kun sitä lisättiin kaksi tippaa sen jälkeen, kun titraus oli suoritettu ensimmäiseen vihreään värinmuutokseen asti. Tästä syystä jatkossa jokainen rinnakkaisnäyte titrattiin ns. kahteen kertaan ja molemmat tulokset otettiin ylös.



Kuva 19. Tashiro-indikaattorin käyttäytyminen ennen titrauksen aloitusta (1), ensimmäisen titrauksen värinmuutoksen jälkeen (2), indikaattorin lisäyksen jälkeen (3) ja uudelleen titrauksen jälkeen (4).

Kirjallisuutta tutkimalla yritettiin selvittää ja myös yliopiston henkilöstöltä tiedusteltiin, onko tähän ilmiöön pH-titrauksen aikana törmätty. Mistään ei löytynyt vastaavia tuloksia kyseiselle eikä muillekaan vastaaville indikaattoreille. Tästä syystä päätettiin lisätä pH-mittarin käyttö titrauksen seurantaan sekä ekvivalenttipisteen mittaamiseen.

Myös rinnakkaisten näytteiden hajonnan suuruus ihmetytti. Taulukossa 6 on esitetty näytteiden rinnakkaiset Bergmann-Junk tulokset sekä niiden keskihajonta. Rinnakkaisista näytteistä saatujen tulosten suuren hajonnan vuoksi nostimme mitattavien rinnakkaisten määrän neljään näytteeseen tämän projektin ajaksi. Normaalisti testissä on mitattu kaksi rinnakkaista näytettä.

Taulukko 6. Ruutilajin A Bergmann-Junk testin tulokset 2 - 4 näytteen keskiarvoina kolmen tipan ja 5 tipan Tashiro-indikaattorin lisäyksen jälkeen, lasketut keskihajonnat ja selitys miksi mikäkin ruutierä oli testeihin valittu mukaan

Ruutierä	Miksi ruutierä valittu	B-J tulos 3 tippaa (ml)	B-J tulos 5 tippaa (ml)	Keskihajonta 3 tippaa	Keskihajonta 5 tippaa
86	Mennyt aiemmin testistä läpi	10,85	15,73	0,78	0,67
86	Selvitettiin indikaattorin määrän vaikutusta	16,15	17,65	3,04	1,20
113	Uusin A ruutilajin erä	13	14,37	2,21	2,08
102	Korkea K-pitoisuus ja korkea L-P	13,69	16,38	1,03	1,49
111	Asiakas oli teettänyt oman labratestin tästä erästä	18,03	18,59	0,69	0,86
111	Tehtiin uudestaan, ilman titrauskäyrän mittausta	15,76	17,53	1,85	1,93
109	Korkea K-pitoisuus ja korkea L-P	13,01	17,79	2,75	3,52

Titrauksien aikana heräsi epäily, voisiko titrausnopeudella olla vaikutusta saatuun tulokseen. Tämä testattiin titraamalla uudestaan erä 111 ja huomiota kiinnitettiin erityisesti siihen, että titrausnopeus olisi kaikilla rinnakkaisilla näytteillä sama. Mittauksen perusteella Bergmann-Junk tulokset saatiin hyväksyttävälle tasolle ja keskihajontakin pieneni huomattavasti. Tulokset tästä on taulukossa 7.

Taulukko 7. Ruutilajin A Bergmann-Junk testin tulokset keskiarvona kolmen tipan ja 5 tipan Tashiro-indikaattorin lisäyksen jälkeen ja lasketut keskihajonnat

Ruutierä	Miksi ruutierä valittu	B-J tulos 3 tippaa (ml)	B-J tulos 5 tippaa (ml)	Keskihajonta 3 tippaa	Keskihajonta 5 tippaa
111	Mitataan titrausnopeuden vaikutus	9,80	13,54	0,19	0,09

Kun selvisi, että titrausnopeudella on vaikutusta titraustulokseen, alettiin titrausta suorittaa jatkossa ”vakiovauhdilla” noin yksi tippa per sekunti. Näin titrattuna, rinnakkaisten tulosten keskihajonta oli aina < 1. Taulukossa 8. on vielä tulokset näistä A ruutilajille tehdyistä Bergmann-Junk testeistä ja selitys, miksi mikäkin erä on testeihin mukaan valittu.

Taulukko 8. Ruutilajin A rinnakkaiset Bergmann-Junk testin tulokset ja laskettu keskihajonta ”vakiovauhdilla” titrattuna

Ruuti -erä	Miksi ruutierä valittu	B-J tulos 3 tippaa (ml)	B-J tulos 5 tippaa (ml)	Keskihajonta 3 tippaa	Keskihajonta 5 tippaa
75	Korkea L-P	9,08	10,73	0,2	0,47
112	Korkea L-P	9,64	13,26	0,34	0,43
66	Matala K-pitoisuus, korkea L-P ja ennen prosessimuutosta	8,89	11,49	0,29	0,68
69	Ref.ruuti ja ennen prosessimuutosta	8,65	12,05	0,21	0,97
95	Korkea L-P, prosessimuutoksen jälkeen, mutta ennen lisäainelisäyksiä	10,71	14,08	0,18	0,26
84	Ennen prosessimuutosta ja käytetty $\beta$ suolaa	8,75	11,59	0,04	0,24
87	Prosessimuutoksen jälkeen ja käytetty $\alpha$ suolaa	9,75	13,68	0,16	0,16
82	Ennen prosessimuutosta ja käytetty $\alpha$ suolaa	8,56	11,61	0,09	0,11

80	Ennen prosessimuutosta ja käytetty $\beta$ suolaa	9,10	12,45	-	-
93	Matala K-pitoisuus, korkea L-P ja prosessimuutoksen jälkeen	8,3	12,4	-	-
101	Korkea L-P ja suolan määrä mitattu	9,29	13,15	0,24	0,45
102	Mitataan myös titrauskäyrä, suoritetaan titraus hitaasti, korkea suola ja korkea L-P	8,84	12,08	0,20	0,41
86	Mitataan myös titrauskäyrä, suoritetaan titraus hitaasti, matala suola	9,15	13,26	0,19	0,58
113	Mitataan myös titrauskäyrä	8,48	11,58	0,05	1,28

Kaikista mittauksista täytettiin kyseistä projektia varten tehty lomake (kts. liite 3), johon merkittiin päivämäärä, ruutilaji, ruutierä, tarkasti punnittujen ruutinäytteiden massat, kellonajat, mahdolliset punakaasujen muodostumiset sekä niiden voimakkuus sekä merkki, jos tästä on otettu kuva. Lisäksi titrausvaiheessa merkittiin lomakkeeseen titrauksen aloituksen kellonaika, lisätyn indikaattorin määrä tipoissa, kuluneen titrantin määrä (ml) sekä pH-lukema sillä hetkellä. Lomakkeeseen merkittiin myös, minkä väriseksi liuos muuttui ensimmäisen titrauksen jälkeen, kun indikaattoria lisättiin.

Kaikille tutkimukseen valituille ruutinäytteille täytettiin samalla myös titrauskäyrän mittaamiseen tehty lomake (kts. viite 4), johon merkittiin päivämäärä, ruutilaji, ruutierä, kellonaika, titrantin määrä ja sitä vastaava pH-lukema sekä merkintä, milloin värinmuutos tapahtui.

### 9.3 Tutkitut ruudit

Testattaviksi eriksi ruutilajista A (pistooliruuti) valikoitiin ensin sen mukaan, missä L-P testin tulos oli vähintään 10 vrk, ja mitä näytteitä arkistosta vielä löytyi. Tutkimusten edetessä näytteitä otettiin silmällä pitäen suolan valmistajan vaihdoksia sekä prosessimuutoksen ajankohtaa. Koska Bergmann-Junk menetelmänä ei toimi kemiallisesti oikein ruutilajille A, jatkossa keskitymme tutkimaan pH-mittarin avulla mitattuun ekvivalenttipisteeseen ja sen

muutoksiin eri ruutierien välillä. Tällä tavoin voimme varmemmin selvittää, onko stabiilisuudessa todellisuudessa tapahtunut muutoksia ruutierien välillä. Taulukkoon 9. on koottu kaikki ruutilajin A erille teetetyt Bergmann-Junk testit, mutta tuloksina ilmoitetaan vain ekvivalenttipisteeseen asti tarvittava titrantin määrä (ml). Tämä tulos olisi kemiallisesti ajateltuna oikea, jos menetelmä toimisi ilman häiriöitä.

Taulukko 9. Kaikki ruutilajille A teetetyt Bergmann-Junk testit, tulokset ilmoitettu ekvivalenttipisteeseen asti tarvittavan titrantin määränä (ml).

Ruutierä	B-J tulos ekvivalenttipisteessä (ml)
66	14,4
69	15,65
75	14,45
80	19,1
81	16,4
84	17,2
86	16,9
87	18,25
93	16,7
95	20,45
101	21
102	20
109	20,3
111	18,3
112	19,4
113	16,05

Valmistimme myös koeruudin B, joka vastasi ruutilajia A, josta stabilisaattori oli vaihdettu. Tällä halusimme varmistaa, että käytetty stabilisaattori ei häiritse Tashiro-indikaattoria titrauksen aikana. Ruutilajista B mitatut tulokset löytyvät taulukosta 10. Näiden tulosten perusteella voitiin todeta, että koska sekä saadut Bergmann-Junk tulokset sekä titrantin kulutus

ekvivalenttipisteessä olivat samaa luokkaa ruutilajin A tulosten kanssa, niin valmistuksessa käytettävä stabilisaattori ei häiritse Tashiro-indikaattoria.

Taulukko 10. Ruutilajin B rinnakkaiset Bergmann-Junk testin tulokset, laskettu keskihajonta sekä titrantin kulutus mitatussa ekvivalenttipisteessä (ml)

Ruutilaji ja -erä	B-J tulos 3 tippaa (ml)	B-J tulos 5 tippaa (ml)	Keskihajonta 3 tippaa	Keskihajonta 5 tippaa	Titranin kulutus ekvivalenttipisteessä (ml)
B 1	9,08	12,35	0,1	0,42	20,8

Testejä tehtiin myös ruutilajille D (kivääriruuti). Haluttiin tutkia, käyttäytyykö menetelmä kyseisellä ruutilajilla yhtä ongelmallisesti kuin A ruudeilla. Kun selvisi, että stabiilisuustesti toimii tälle ruutilajille normaalisti, niin suoritettiin kattavampi mittaussarja keskittyen ruutijyvän koon vaikutuksesta Bergmann-Junk –testin tulokseen käyttäen kivääriruutilajeja D, E, F ja G. Nämä ruutilajit on nimetty pienimmästä jyvistä isoimpaan. Mittaussarjan tulokset löytyvät taulukosta 11. Tulosten perusteella voitiin havaita, että yleisesti on mahdollista linjata, että isommalla jyväkoolla saadaan matalampi Bergmann-Junk tulos. Itse menetelmän toimivuus kyseisille ruudeille voitiin varmistaa sillä, että saadut Bergmann-Junk tulokset vastasivat titrantin kulutusta ekvivalenttipisteissä.

Taulukko 11. Ruutilajien D, E, F ja G Bergmann-Junk testin tulos keskiarvona, laskettu keskihajonta sekä titrantin kulutus mitatussa ekvivalenttipisteessä (ml)

Ruutilaji ja -erä	B-J tulos (ml)	Keskihajonta	Titranin kulutus ekvivalenttipisteessä (ml)
D 1	24,99	0,9	24,5
E 1	19,1	1,43	18,7
F 1	33,7	1,62	32
G 1	12,14	0,78	11,5

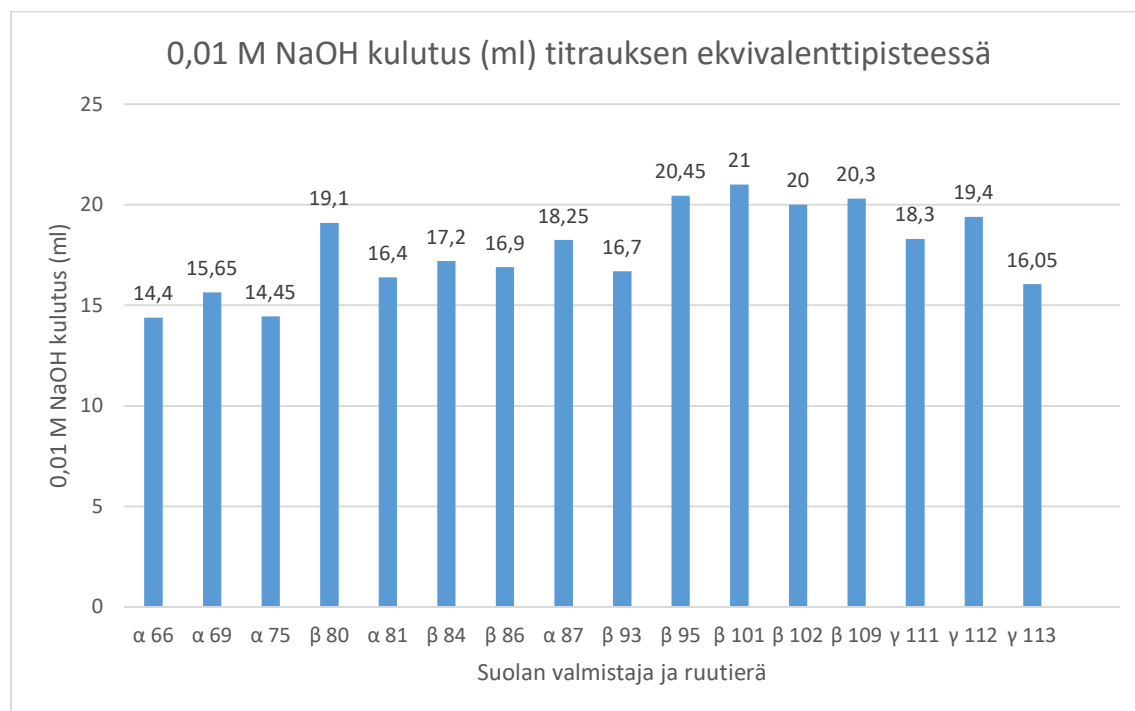
Ruudeista analysoitiin suolan määrä kaliumpitoisuutena, jotta voitiin selvittää, onko sillä vaikutusta Bergman-Junk testiin ja siitä saatuihin tuloksiin. Taulukossa 12 on ruutilajeille A, D, E, F ja G suoritettujen AAS-mittausten tulokset yhdessä stabiilisuustestien kanssa. Tuloksista voitiin päätellä, että valmiiseen ruutiin jäävällä suolan määrällä ei ole vaikutusta saatuihin Bergmann-Junk tai Lenze-Pleuss tuloksiin.

Taulukko 12. Ruutilajien A, D, E, F ja G AAS-mittausten tulokset yhdessä stabiilisuustestien kanssa

Ruutilaji ja -erä	Kalium-pitoisuus (%)	B-J tulos ekvivalenttipisteessä (ml)	L-P
A 66	0,01	14,4	10
A 69	0,02	15,65	8
A 75	0,02	14,45	12
A 86	0,02	16,9	9
A 93	0,02	16,7	10
A 95	0,04	20,45	10
A 101	0,03	21	10
A 102	0,15	20	12
A 109	0,06	20,3	10
A 111	0,03	18,3	7
A 112	0,03	19,4	10
A 113	0,03	16,05	7
D 1	0,17	24,5	18
E 1	0,15	18,7	13
F 1	0,17	32	26
G 1	0,13	11,5	20



Vaikka itse suolan määrällä valmiissa ruudissa ei näytä olevan vaikutusta saatuun Bergmann-Junk tulokseen, niin tutkimuksen edetessä pystyttiin havaitsemaan tietynlaisia trendejä eri suolan valmistajien välillä. Tutkimuksessa oli mukana ruutilajin A valmistukseen käytettävää kaliumnitraattia yhteensä kolmelta eri valmistajalta. Nämä valmistajat on nimetty  $\alpha$ ,  $\beta$  ja  $\gamma$ . Kuvassa 18 on havainnointu, kuinka mitattu titrantin kulutus (ml) ekvivalenttipisteessä muuttuu riippuen suolan valmistajasta. Kuvaajan perusteella voidaan aika varmaksi todeta, että valmistajan  $\beta$  suolalla valmistetut ruudit tuottavat Bergmann-Junk testissä suodokseen liukenevia typen oksideja enemmän kuin  $\alpha$  ja  $\gamma$  valmistajien suolalla valmistetut ruudit. Poikkeuksena  $\alpha$  valmistajan suolalla valmistettu ruutierä 87 sekä  $\gamma$  valmistajan suolalla valmistettu ruutierä 112, joilla on Bergmann-Junk –testin mukaan enemmän suodokseen liuenneita typen oksideja kuin muutamalla valmistajan  $\beta$  suolalla valmistetuilla ruutierillä. Ekvivalenttipiste määritettiin vain kerran jokaisesta näytteestä pH-mittarilla mitatun titrauskäyrän avulla. Ruudille  $\gamma$  111 tehtiin toinen Bergmann-Junk –testi sekä suodokselle ekvivalenttipisteen varmistusmittaus, jolla selvitettiin titrauskäyrän käytön luotettavuus. Ensimmäisen testin tulos oli 18,3 ml ja toisen 18,0 ml, jolloin titrauskäyrän käyttöä voitiin pitää luotettavana.



Kuva 18. Pylväskuvaaja, joka havainnoi kuluneen titrantin kulutusta, jossa ekvivalenttipiste saavutetaan, kun ruutierän valmistuksessa on käytetty eri valmistajien suolaa.

Testi suoritettiin myös vastaaville kilpailijaruudeille H ja I kahdelta eri valmistajalta, jotta voitiin selvittää menetelmän toimivuutta pistooliruudeille yleisesti. Molemmista sekä Rottweilin että Vectanin valikoimista valittiin saatavuuden mukaan lähimpänä koostumuksiltaan ja ominaisuuksiltaan Vihtavuoren ruutilajia A vastaavat ruudit. Taulukossa 13 on saadut tulokset, jotka osoittivat menetelmän olevan käyttökelpoisen kyseisille ruutityypeille, ei vain Vihtavuoren ruudeille. Tulosten perusteella voitiin siis todeta, että koska sekä saadut Bergmann-Junk tulokset sekä titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä olivat samaa luokkaa ruutilajin A tulosten kanssa, niin menetelmänä Bergmann-Junk testi ei ole sopiva pistooliruudeille. Huomion arvoista on, että ruutilaji I oli muihin pistooliruuteihin verrattuna suurempi jyväkooltaan. Siitä syystä on mahdollista, että sen titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä oli matalampi verrattuna ruutilajiin H.

Taulukko 13. Ruutilajin H ja I Bergmann-Junk testin tulokset, laskettu keskihajonta ja mitattu titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä

Ruutilaji ja -erä	B-J tulos (ml)	Keskihajonta	Titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä (ml)
H 1	9,49	0,06	22,1
I 1	9,65	0,37	16,05

#### 9.4 Prosessimuutos

Tutkittaessa vanhoja stabiilisuustestien tuloksia voitiin havaita selkeä trendi muutoksista tuloksissa vuosia sitten tehdyn prosessimuutoksen jälkeen. Esimerkiksi ennen prosessimuutosta Lenze-Pleuss testien tulokset ruutityypille A olivat useimmiten 10 vrk tai yli ja Holland-testin painonmenetysprosentti on ollut lähellä 1 %. Tehdyn prosessimuutoksen jälkeen nämä arvot ovat muuttuneet Lenze-Pleuss testin osalta 7 vrk ja Holland-testin tulos on noussut 2 %. Tästä syystä prosessia muutettiin takaisin lähemmäs sitä, mitä se oli ennen alkuperäistä muutosta. Ruutilajia A ei ollut projektin alussa menossa tuotannossa, niin valitsimme tähän testiin seuraavana tuotantoon olevan ruutilajin C, joka on myös pistooliruuti. Ruutilajin C prosessimuutokseen liittyvät tulokset on esitetty taulukossa 14. Ruutierät on merkitty siten, että ruuti C 1-1 vastaa nykyisellä prosessilla valmistettua ruutia ja ruuti C 1-2 prosessimuutoksen

jälkeen valmistettua ruutia. Vertaamalla näiden ruutien titrantin kulutusta ekvivalenttipisteessä voidaan havaita prosessimuutoksella olevan positiivinen vaikutus nykyiseen verrattuna. Prosessimuutokseen liittyvien testien titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä ei ole vertailukelpoinen muista ruudeista suoritettujen testien kanssa, koska näistä ruudeista näytteet on otettu tuotantoprosessin välistä, kun taas muut projektissa testattujen ruutien näytteet on otettu valmiista lopputuotteista.

Taulukko 14. Ruutilajin C valmistukseen tehdyn prosessimuutoksen tulokset

Ruutilaji ja -erä	B-J tulos (ml)	Keskihajonta	Titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä (ml)
C 1-1	10,72	0,06	24,6
C 1-2	9,25	0,41	22,8

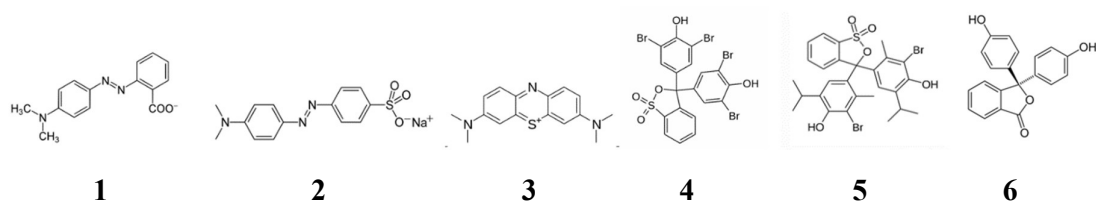
Koska prosessimuutoksella havaittiin olevan positiivinen vaikutus ruudin titrantin kulutukseen ekvivalenttipisteessä Bergmann-Junk testissä ruutilajilla C, se haluttiin toisintaa asiakkaalle menevälle ruutilajille A. Ruutilajin A prosessimuutokseen liittyvät tulokset on esitetty taulukossa 15. Ruutierät on merkitty siten, että ruuti A 114-1 vastaa nykyisellä prosessilla valmistettua ruutia ja ruuti A 114-2 prosessimuutoksen jälkeen valmistettua ruutia. Samanlainen positiivinen vaikutus prosessimuutoksella pystytään havaitsemaan tarkastelemalla ruutien titrantin kulutusta ekvivalenttipisteessä nykyiseen verrattuna.

Taulukko 15. Ruutilajin A valmistukseen tehdyn prosessimuutoksen tulokset

Ruutilaji ja -erä	B-J tulos (ml)	Keskihajonta	Titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä (ml)
A 114-1	12,66	0,21	32,65
A 114-2	8,90	0,18	27,25

## 9.5 Indikaattoritesti

Kuuden eri indikaattorin käyttäytymistä testattiin Bergmann-Junk testissä, jotta päästäisiin kiinni siihen, mikä mahdollisesti häiritsee Tashiro-indikaattoria titrausvaiheessa. Testiin valitut indikaattorit määräytyivät pitkälti sen mukaan, mitä Vihtavuoren tehtaan laboratorioissa oli työn suorituksen aikana käytössä tai saatavilla varastossa valmiina. Kuvassa 19 on esitetty kuusi valittua indikaattoria rakennekaavoineen. Tashiro-indikaattorin valmistukseen on käytetty metyyliipunaista ja metyleenisinistä.












Kuva 19. Testiin valittujen indikaattoreiden rakennekaavat. Indikaattorit vasemmalta oikealle ovat metyyliipunaista (1), metyylioranssi (2), Tashiron metyleenisininen (3), bromfenolisininen (4), bromtymolisininen (5) ja fenoliftaleiini (6).

Tehdyistä testeistä voitiin päätellä, että näillä metyyliipohjaisilla indikaattoreilla väri muuttui liian alhaisessa pH:ssa, kun taas muilla testiin valituilla indikaattoreilla värinmuutos tapahtui oikeaan aikaan niille määritetyissä pH-ikkunoissa.<sup>52</sup> Indikaattoreiden värinmuutosta voi seurata taulukoista 16 ja 17.

Taulukko 16. Metyyliipohjaisten indikaattoreiden vertailu ruutityypin A Bergmann-Junk testissä

Indikaattori	3 tippaa indikaattoria	1. titraus	2 tippaa lisää indikaattoria	Huomioita
Tashiro				Värinmuutos pH 2,3 → väärä
Metyyliipunaista				Värinmuutos pH 2,4 → väärä
Metyylioranssi				Värinmuutos pH 2,3 → väärä

Taulukko 17. Muiden saatavilla olevien indikaattoreiden vertailu ruutityypin A Bergmann-Junk testissä

Indikaattori	3 tippaa indikaattoria	1. titraus	2 tippaa lisää indikaattoria	Huomioita
Bromfenolisininen				Värimuutos pH 4,5 → oikea
Bromtymolisininen				Värimuutos pH 7,0 → oikea
Fenoliftaleiini				Värimuutos pH 8,2 → oikea

Eräs selitys havaitulle ilmiölle, jossa metyylipohjaiset indikaattorit muuttavat väriä liian alhaisessa pH:ssa, voisi johtua jonkin metalli-ionin kompleksinmuodostuksesta indikaattorin kanssa. Tämä kompleksinmuodostus siis havaittiin indikaattorin värimuutoksena. Tätä selitystä tuki se, että havaittu vihreä väri ei ollut sama matalassa pH:ssa kuin ekvivalenttipisteessä, vaan sen sävy jäi hieman vaaleammaksi. Tästä syystä seuraavaksi päätimme tutkia mitä alkuaineita ruudista löytyy.

## 9.6 ICP-OES

Koostumuksen analysointiin valittiin ruudit selvittämään, mikä epäpuhtaus saattaa häiritä Bergmann-Junk testissä titraukseen käytettävän Tashiro-indikaattorin toimintaa. Tarkastelussa oli siis ruutilajin A ja E välinen ero koostumuksessa sekä Bergmann-Junk testistä saadun suodoksen koostumus ruutilajista A. Semikvantitatiivinen analyysi suoritettiin Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksella yhdessä ohjaaja Ari Väisäsen kanssa 22.4.2021 käyttäen multistandardeja. Menetelmällä tarkasteltavia alkuaineita oli yhteensä 40. Muutamille analysoiduille alkuaineille mitattiin suuri suhteellinen virhe. Tästä syystä kyseiset alkuaineet on jätetty vertailusta pois, kun tarkasteltiin pitoisuuksia eri ruudeissa.

### 9.6.1 Ruutien esikäsittely

100 ml dekantterilasiin punnittiin analyysivaa'alla tarkasti 100 mg tutkittavaa ruutia. Dekantterilasiin lisättiin 15 ml 65 % HNO<sub>3</sub>, laitettiin keittolevyllä ja kuumennettiin, kunnes näyte oli täysin liuennut. Dekantterilasi otettiin pois levyllä ja liuos jäädytettiin huoneenlämpötilaan. Tämän jälkeen liuos siirrettiin vedellä huuhdellen 100 ml:n mittapulloon. Liuos suodatettiin suodatinpaperia käyttäen, jolloin typpihappoon liukenematon grafiitti saatiin poistettua. Lopuksi mittapullo täytettiin vedellä merkkiin asti. Näin toimittiin ruutien A 111 ja E 1 kanssa.

Bergmann-Junk testin ohjeiden mukaisesti suodoksesta otettuun näytteeseen punnittiin 5 g ruutia A 114 ja mitattiin laitteistoon 50 ml 3 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Näytettä lämmitettiin hauteella 132 °C lämpötilassa viisi tuntia ja jäähdytyksen jälkeen suoritettiin näytteelle ravistelu ja suodatus. Syntynyt näyte siirrettiin mittapulloon odottamaan mittausta.

### 9.6.2 Mittaustulokset

Tuloksia tulkittaessa keskityttiin sellaisten alkuaineiden pitoisuuksiin, joissa ruutilajin A vastaavan alkuaineen pitoisuus oli suurempi kuin ruutilajin E. Tämä siksi, kuten ennemmin jo olimme selvittäneet, on epäpuhtaus nimenomaan ruutilajissa A muttei ruutilajissa E. Taulukossa 18 on Bergmann-Junk testiä mahdollisesti häiritsevät alkuaineet pitoisuuksineen. Mittaustulokset kokonaisuudessaan löytyy liitteestä 5.

Suurin yksittäisen alkuaineen pitoisuusero mitattiin piille. Pii on yleinen aine maankuoressa ja siksi pidetään todennäköisenä, että näyte on saattanut kontaminoitua joko säilytyksen tai valmistuksen aikana. Jos kontaminaatiota ei kuitenkaan ollut tapahtunut, niin piitä voidaan pitää vaihtoehtona Tashiro-indikaattoria häiritseväksi alkuaineeksi. Rikkiä käytetään nitroselluloosan valmistuksessa ja sitä löytyy myös luonnosta. Booria taas on saattanut liueta laboratorion lasitavaroista. Booria käytetään myös veden pehmentämiseen. Petrokemian ja kemian teollisuus käyttää titaania putkistoissa ja tuotantovälineissä, joista sitä on voinut liueta ruutiin valmistusvaiheessa. Alumiini-, kupari- ja rautapitoisuudet voidaan selittää suurella veden käytön määrällä tuotantovaiheessa.

Taulukkoon 19 on merkitty Bergmann-Junk suodoksesta mitatut alkuaineet, jotka ruutilajien A ja E erojen perusteella voisivat häiritä Tashiro-indikaattorin toimintaa. Ruudin A 114 Bergmann-Junk suodoksesta mitatut alkuaineepitoisuudet löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä

6. Yhteenvetona alkuaineet, jotka ovat mahdollisia epäiltyjä Bergmann-Junk testissä käytetyn Tashiro-indikaattorin värinmuutoksen syynä liian happamassa liuoksessa, ovat Al, Cu, Fe, B, S ja Si.

Taulukko 18. Ruutilajien A ja E ICP-OES:lla mitatut alkuainepitoisuudet

Ruutilaji ja -erä	Al (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	In (mg/kg)	B (mg/kg)	Mo (mg/kg)	S (mg/kg)	Si (mg/kg)	Ti (mg/kg)
A 111	135	37	32	17	128	11	206	5104	2
E 1	97	12	13	10	80	1	127	217	< 1

Taulukko 19. Ruutilajin A Bergmann-Junk suodoksesta ICP-OES:lla mitatut alkuainepitoisuudet

Ruutilaji ja -erä	Al (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	B (mg/kg)	S (mg/kg)	Si (mg/kg)
A 114	1	5	1	3	4	1

## Yhteenveto

Yhteenvetona projektista voidaan sanoa, että Bergmann-Junk testi ei toimi kemiallisesti oikein Vihtavuoren pistooliruudeille. Myös vastaavissa kilpailijaruudeissa ilmenee sama ongelma. Titrausnopeutta säätelemällä voidaan vaikuttaa paljonkin Bergmann-Junk tulokseen. Näin ollen, suorittamalla titrausosio testistä hitaasti, kaikki erät saadaan menemään asiakkaan vaateeseen. Tämä tapa toimia on työohjeen mukainen ja yleisesti hyväksytty tapa suorittaa titraus. Tulos ei kuitenkaan silloin anna meille ruudin stabiilisuudesta oikeaa tietoa. Samanlaista ilmiötä Bergmann-Junk testiä tehtäessä ei havaita nitroselluloosalla. Tämä on todella positiivinen asia, sillä Vihtavuoressa Bergmann-Junk testi on pääasiassa käytössä tutkittaessa nimenomaan nitroselluloosan stabiilisuutta. Kemiallisesti oikean tuloksen mittausta varten otettiin käyttöön rinnalle myös pH-mittari seuraamaan saadun tuloksen pH-arvoa sekä mittaamaan ruutinäytteen titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä. Titrantin kulutusta ekvivalenttipisteessä seuraamalla pystyttiin todentamaan prosessimuutoksen sekä suolan valmistajan merkitykset.

Bergmann-Junk testissä käytetyn Tashiro-indikaattorin värinmuutoksen syytä liian happamassa liuoksessa ei tiedetä. ICP-OES –mittauksen avulla saimme kuitenkin lyhennettyä mahdollisten epäiltyjen listaa häiritsevien alkuaineiden osalta seuraaviin alkuaineisiin: Al, Cu, Fe, B, S ja Si. Projektissa onnistuttiin siinä, mitä siltä lähdettiin lähtökohtaisesti hakemaan eli varmistamaan, että seuraavan ruutilajin A erän Bergmann-Junk tulos saatiin testissä menemään asiakkaan asettamaan vaateeseen. Juurisyy, miksi Tashiro-indikaattori ei toimi oletetulla tavalla kyseisessä stabiilisuustestissä, ei tosiaan tämän projektin aikana selvinnyt. Tämän selvittäminen voisi olla seuraava askel, jos tutkimusta haluttaisiin vielä jatkaa. Tämä voisi olla hyvinkin mielenkiintoista ja osaltaan tärkeääkin selvittää, sillä vastaavasta ilmiöstä ei ole tullut ollenkaan tieteellisiä julkaisuja vastaan. Jo pelkästään se, että paljon käytetyn kemiallisen mittaamenetelmän toimivuutta joutuu kyseenalaistamaan, on itsellä edelleen valtava ihmetyksen aihe.



## Kirjallisuuslähteet

1. Paananen E. *Messinkihylsyisten keskisytytyspatruunoiden jälleenlataus*. 5. painos. Porvoo: Bookwell Oy; 2011.
2. Groupe SNPE. *An introduction to energetic materials*. s. 4, 8, 11, 15, 17
3. Botelho, Fernanda Diniz; Galante, Erick Braga Ferrão and Mendes, Álvaro José Boareto. Characteristics and Manufacture of Spherical Smokeless Powders. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2015; vol 7; 4. painos.
4. Vihtavuori TechTeam. Tech Blog: Powder Grain Shapes.  
<https://www.vihtavuori.com/tech-blog-powder-grain-shapes/> Päivitetty 2018. Viitattu 16.11, 2021.
5. Northrop DM. Gunshot residue analysis by micellar electrokinetic capillary electrophoresis: Assessment for application to casework. *Forensic Science*. 2001; vol 46: s. 549-559.
6. Nammo Lapua Oy. *Reloading manual*. 4. painos. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy; 2006.
7. Alen, Raimo. *Kokoelma orgaanisia yhdisteitä*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy; 2009; s. 472, 988, 991-992.
8. Balsler, K., Lutz, H., Eicher, T., Wandel, M., Astheimer, H-J., Steinmeier, H. ja Allen, J. M. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. KGaA Weinheim, Saksa: Wiley-VCH GmbH Co.; 2000.

9. Fernández de la Ossa, Á., López-López, M., Torre, M. ja García-Ruiz, C. Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011; vol 30.
10. Quinchon J, Tranchant J. *Nitrocelluloses the materials and their applications in propellants, explosives and other industries*. Hemel Hemstead, Englanti: Ellis Horwood Limited; 1989.
11. Vuori S. *Eri-laisten selluloosamateriaalien nitraaminen ja karakterisointi*. Jyväskylän yliopisto; 2016. Pro Gradu
12. Suomen Kemian Seura Räjähdeyhdistys. *Räjähdekirja*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy; 2005.
13. Headquarters Department of the Army. Military Explosives. Washington, DC. *Technical Manual*. TM 9-1300-214; 1984; s. 2-2, 5-7, 8-2,27,28,33, 9-7,10, 13-5-11.
14. Köhler J, Meyer R. *Explosives*. 4th ed. Weinheim, Saksa: VCH; 1993.
15. Heramb, Robert M.; McCord, Bruce R. The Manufacture of Smokeless Powders and their Forensic Analysis: A Brief Review. *Forensic Science Communications*. 2002; vol 4; 2. painos.
16. Urbanski, Tadeusz. *Chemistry and Technology of Explosives*. Puola: PWN - Polish Scientific Publisher. 1967; vol 3; s. 528.
17. Turner EN, Trimpe MA. Prevalence of GSR on the hands of police officers. Kansas City, NIJ trace evidence symposium; 2011.

18. Laakkonen, Kari. Savuttomien ruutien stabiliteetti ja korkeaenergistien N-ruutien pintakäsittelyaineiden kvantitatiivinen määrittäminen. Oulun Yliopisto; 1992; s. 40. Pro Gradu.
19. Mendonça-Filho LG, Rodrigues RLB, Rosato R, Galante EBF, Nichele J. Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: Toxicity, performance, and erosivity. *Journal of Energetic Materials*. 2019; vol 37.
20. Vihtavuori Oy. *Reloading guide for centerfire cartridges*. Nammo Group; 2021; s. 15-19, 60.
21. Nammo Vihtavuori Oy. *Vihtavuori brand book*. s. 36.
22. Lumia, J.; Pursiainen, J. Eräiden uusien räjähdysaineiden ja ruutien teknologiasta. *Puolustusvoimien Tutkimuskeskuksen 74. vuosipäivän seminaarijulkaisu*. Lakiala; 1993; s.59-63
23. Lindner, Victor. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Explosives and propellants. New York, John Wiley & Sons Inc.; 1996; vol 19; ed 4; s. 69, 86-88.
24. Urbanski, Tadeusz. *Chemistry and Technology of Explosives*. New York, Pergamon press. 1984; vol 4; s. 602, 625.
25. Nammo Vihtavuori Oy. Kaliumin/kalsiumin määrittäminen ruudista AAS:lla (K-1-VRI-1). *Työohje*. 2021.
26. Nammo Vihtavuori Oy. Koostumus ruudista nestekromatografisesti (Koostumus-2-Vri-1). *Työohje*. 2021.
27. Talvitie, Marko. *Polyadipaattipehmittimien analysointi nitroselluloosapohjaisista matriiseista*. Jyväskylän yliopisto; 2009. Pro Gradu.

28. Reardon, MR; MacCrehan, WA and Rowe, WF. Comparing the Additive Composition of Smokeless Gunpowder and Its Handgun-fired Residues. *ASTM International*. 2000; vol 45; 6. painos.
29. Espinoza, Edgard O'N; Thornton, John I. Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives. *Analytica Chimica Acta*. 1994; vol 288; painos 1-2; s. 57-69.
30. West, C.; Baron, G. and Minet, J.-J. Detection of gunpowder stabilizers with ion mobility spectrometry. *Forensic Science International*. 2007; vol 166; painos 2-3; s. 91-101.
31. de Perre C, Corbin I, Blas M, McCord BR. Separation and identification of smokeless gunpowder additives by capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*. 2012; vol 1267; s. 259-265.
32. Bohn MA. NC-based energetic materials - stability, decomposition, and ageing. Englanti, ICT. 2007.
33. Nammo Vihtavuori Oy. Kemiallinen stabiliteetti titrimetrisesti (bergmann-junk) stabiliteetti-3-vri-6. *Työohje*. 2017.
34. Martin G, Barbour W. *Industrial nitrogen compounds and explosives*. Westminster, Englanti: Crosby Lockwood and Son; 1915.
35. Li Z. Application of methyl-violet test in storage stability of propellants. *Semantic Scholar*. 2006.
36. Nammo Vihtavuori Oy. Stabiliteetti-3-vri-4 stabil.ruudille lämmittämällä 100C:Ssa (lenze-pleuss). *Työohje*. 2017.

37. Klemola O, Nousiainen M. *Puolustustutkimuksen vuosikirja 2018*. Riihimäki: Puolustusvoimat; 2018.
38. Kroschwitz JI. *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*. 5. painos. New York: Wiley; 2000.
39. OVA-ohje: Vetyperoksidi. <http://www.ttl.fi/ova/vetyperoksidi.html>. Päivitetty 2015. Viitattu 28.6, 2021.
40. Hillenrich J, Peters J. *Titration handbook - theory and practice of titration*. Saksa: SI Analytics; 2018.
41. Tro, Nivaldo J. *Chemistry A molecular approach*. 2. painos. New Jersey: Pearson Education, Inc.; 2011.
42. Camões MF, Hibbert DB, Christian GD. Mass and volume in analytical chemistry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2018; vol 90: s. 563-603.
43. Mettler T. *Titration theory - basics of titration*. Sveitsi: Mettler Toledo AG Analytical; 2009.
44. Kahlert H, Meyer G, Albrecht A. Colour maps of acid–base titrations with colour indicators: How to choose the appropriate indicator and how to estimate the systematic titration errors. *ChemTexts*. 2016;2(2): s. 1-28.
45. Dean J.R. Dean, Jones A.M., Holmes D., Reed R., Jones A., Wayers J. *Practical skills in chemistry*. 2. painos. Harlow, Englanti: Pearson; 2011.
46. Korhonen, Lassi. *Elinympäristöön liittyvä analytiikka yliopisto-opetuksessa*. Jyväskylän yliopisto; 2014. Pro Gradu

47. Lehtiniemi, Kalle; Turpeenoja, Leena. *Abi kemia*. 1. painos. Otava; 2007.
48. Bishop E. *Indicators*. 1. painos. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig: Pergamon Press; 1972.
49. Sabnis, R. W. *Handbook of acid-base indicators*. Boca Raton: CRC Press; 2007.
50. Yang F, Zhang Z, Yang C. A laboratory demonstration for the estimation of the percentage of oxygen in air. *Journal of Laboratory Chemical Education*. 2017; vol 5: s. 116-119.
51. Cordon C. *Optimum parameters for the titration II: Recognition of the correct equivalence point*. Sveitsi: Mettler Toledo UserCom; 2014.
52. Science Notes: pH Indicator Chart – Colors and Ranges. <https://sciencenotes.org/ph-indicator-chart-colors-and-ranges/>. Päivitetty 2020. Viitattu 10.12, 2021.

## LIITE 1

Ruutierä	L-P (vrk)	M-V (min)	B-J (ml)	Holland (%)	Huomioita
1	7	65	15,5		
2	10	60	12,25		
3	10	60	16,35		
4	7	60	18,8		
5	9	65			
6	9	65			
7	10	60			
8	7	60			
9	7	65			
10	9	65			
11	7	55			
12	8	65			
13	7	70			
14	7	75			
15	7	70			
16	8	80			
17	7	85			
18	8	80			
19	7	80			
20	8	75	11,9	0,15	
21	7	70			
22	10	70	11,56	0,11	
23	7	120	14,73	0,19	
24	8	75			
25	7	70			
26	9	65			
27	8	85	14,02	0,48	
28	7	60			
29	8	70			
30	7	65			
31	8	60			

32	11	60	6,81	0,92	B-J 3h
33	6	65	7,36	1,06	B-J 3h
34	7	60			
35	7	55			
36	8	55			
37	8	65			
38	7	60			
39	8	60			
40	7	60			
41	9	75			
42	9	70			
43	10	70			
44	7	60			
45	8	60			
46	9	60			
47	9	65			
48	8	60	8,33	0,17	B-J 3h
49	9	60			
50	8	60			
51	11	55			
52	10	60			
53	7	55			L-P otettu ennemmin pois pitkän vapaan vuoksi
54	39	55			
55	10	55			
56	9	50			
57	14	60			
58	12	65			
59	9	65			
60	10	65			
61	10	60			
62	12	60	18	1,21	
63	10	70			
64	8	65	16,05	1,29	



65	10	65			
66	10	70	15,6	0,82	
67	8	60	8,55	1,02	B-J 3h
68	8	65	20,78	0,82	B-J 3h
69	8	65			
70	8	70			
71	9	65			
72	8	60			toinen L-P erittäin voimakas
73	7	70			
74	7	55			
75	12	70			
76	7	55			
77	8	60			
78	7	70			
79	7	70			
80	8	60			
81	10	60			
82	10	65			
83	9	80			haihtuma 1,14%
84	7	60			
85	9	70			
86	9	60	15,5	1	
87	9	65			
88	10	65			
89	>90	65			
90	8	65			
91	7	60	20,3	1,71	
92	8	60			
93	10	65			
94	7	65			
95	10	55			
96	8	55			
97	7	60			
98	7	60			

99	7	50		
100	10	60		
101	10	60		
102	12	65		
103	8	55	24,5	1,98
104	7	60		
105	7	60		
106	8	55		
107	7	65	17,8	1,24
108	7	60	20,15	2,05
109	10	60		
110	8	65		
111	7	65	21	1,97
112	10	55		
113	7	65		
114	7	60	8,5	2,03

**Stabiliteetti-3-Vri-6****Kemiallinen stabiliteetti titrimetrisesti (Bergman-Junk)****1.SOVELTUVUUS**

Tämä menetelmä soveltuu nitroselluloosamassan ja N-ruudin stabiliteetin määrittämiseen (Bergmann-Junk).

**2.PERIAATE**

Kemiallinen stabiliteetti määritetään asidimetrisellä menetelmällä. Näytettä kuumennetaan määrätty aika vakioämpötilassa  $+132^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Poikkeuksena N-500 sarjan ruudit, jotka kuumennetaan  $+115^{\circ}\text{C}+0,5^{\circ}\text{C}$ :ssa. Muodostuneet typen oksidit absorboidaan vetyperoksidiin ja titrataan 0,01-M natriumhydroksidilla.

**3.ANALYYSIAIKA**

Työ/kokonaisaika

Selluloosaniitraatti 1 h/6 h kuivauksineen

N-ruudit 1 näyte 1 h /6 h

N-ruudit 3 näytettä 2 h/7 h

**4.REAGENSIT**

vetyperoksidi; 3 %

natriumhydroksidi: 0,01-M

Tashiro-indikaattori: 100 mg metyyliipunaista + 50 mg metyleenisinistä liuotetaan 100 ml:aan 96 % etanolia.

**5.LAITTEET**

Lämpöhaude

Liitteen mukaiset vesilukot + koeputket, liite 1

**6.NÄYTTEENOTTO**

Tuotanto-osasto

**7.SUORITUS**

Selluloosaniitraattia kuivataan vähintään 2 h  $+50^{\circ}\text{C}$ :ssa ja 1 h 15 min  $+100^{\circ}\text{C}$ :ssa. Punnitaan tarkasti noin 2 g kuivaa selluloosaniitraattia putkeen. Ruutia punnitaan tasan 5 g. Absorptioputkeen (vesilukkoon) laitetaan 50 ml 3 % vetyperoksidia. Putket vesilukkoineen laitetaan hauteeseen, jonka lämpötila on säädetty vaadittuun lämpötilaan (katso tarkastusohje "yhteenveto asiakaskohtaisista lisävaatimuksista ruudelle") ja vesilukko suljetaan korkilla, jossa on reikä paineen purkautumista varten. Putkien annetaan olla hauteessa seuraavasti: selluloosaniitraatti 2 h ja N-ruudit 5 h, nostetaan hauteesta ja annetaan jäähtyä vähintään 15 min. Vaihdetaan reiälliset korkit umpinaiisiin ja ravistellaan putkia niin, että liuos menee vesilukon putkiin. Ravistelu aika tulee olla vähintään 3 - 5 min. Välittömästi ravistelun jälkeen suodatetaan putkessa ja mahdollisesti vesilukossa olevan neste. Suodoksesta otetaan 10 ml näytettä ja titrataan 0,01-M NaOH:lla indikaattorina Tashiro. Värimuutos: sinipunainen --> vihreä.

**8.TULOSTUS**

$$\frac{5 * a * n * 22,4}{W} = \text{ml NO/g ruutia tai selluloosanitraattia}$$

a = 0,01 M NaOH kulutus (ml)

n = NaOH:n normaalisuus (mol/l)

W = näytemäärä (g)

(typen moolitilavuus on 22,4 l/mol)

(kerroin 5 juontaa titrattavasta suodosmäärästä)

tai tulos voidaan ilmoittaa suoraan myös titrantin kulutuksena yhtä näytegrammaa kohden: a ml 0,01 M NaOH/ g näytettä. Huom!  
Jos näytemäärä on 5 g ja suodosta titrataan 10 ml (kokonaistilavuus 50 ml) niin kertoimet kumoavat toisensa eivätkä näy kaavassa.  
Jos näytemäärä onkin 2 g ja suodosta titrataan 10 ml (kokonaistilavuus 50 ml) niin silloin titrantin kulutus tulee kertoa kertoimella 5/2 jotta tulos voidaan ilmoittaa muodossa a ml 0,01 M NaOH /g näytettä.

### 9.kirjallisuus

Bofors Analytical Methods of Powers and Explosives

STANAG 4178 Ed2

### 10.suojaimet

Suojalasi (Epästabiilien massojen esim. koemassat kohdalla kasvosuojain)

## BERGMANN-JUNK

PÄIVÄMÄÄRÄ: \_\_\_\_\_ RUUTILAJI: \_\_\_\_\_ RUUTIERÄ: \_\_\_\_\_

- Punnittu: 1. \_\_\_\_\_ g  
 2. \_\_\_\_\_ g  
 3. \_\_\_\_\_ g  
 4. \_\_\_\_\_ g

- Laitettu hauteelle klo \_\_\_\_\_ Kuvat (x)

- 2 h kohdalla \_\_\_\_\_

- 3 h kohdalla \_\_\_\_\_

- 4 h kohdalla \_\_\_\_\_

- 5 h kohdalla \_\_\_\_\_

- Otettu pois hauteelta klo \_\_\_\_\_ Värimuutos (\*)

- Näyte 1 klo \_\_\_\_\_ 3 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_

- Näyte 2 klo \_\_\_\_\_ 3 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_

- Näyte 3 klo \_\_\_\_\_ 3 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_

- Näyte 4 klo \_\_\_\_\_ 3 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_  
 5 tip \_\_\_\_\_ ml pH \_\_\_\_\_

\* Liuoksen väri \_\_\_\_\_



## LIITE 5

Alkuaine (mg/kg)	Al	Ba	Bi	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
A 111	134,861	9,607	968,513	395,209	3,27	7,318	37,373	31,917
E 1	97,487	8,744	940,801	414,062	4,344	5,928	12,049	13,456

Alkuaine (mg/kg)	In	K	Mg	Na	Ni	Sr	Zn
A 111	17,046	461,393	32,576	416,737	3,297	2,402	44,571
E 1	9,975606	2883,39	32,656	675,333	5,468	2,121	29,55

Alkuaine (mg/kg)	B	Mo	P	S	Si	Ti	Zr
A 111	128,003	10,505	3,8066	206,402	5103,662	1,707	6,271
E 1	79,317	0,612838	101,221	127,019	217,454	0,359	7,132

## LIITE 6

Alkuaine (mg/kg)	Al	Bi	Ca	Cu	Fe	K	Mg
A 114	1,315	2,100	4,863	1,112	0,811	20,950	0,759

Alkuaine (mg/kg)	Na	B	S	Si
A 114	10,274	2,752	3,533	1,240