



**WYKORZYSTANIE NOWOCZESNYCH METOD W BADANIACH
NIEZAWODNOŚCIOWYCH AMUNICJI EKSPLOATOWANEJ W SZ RP**
**APPLICATION OF MODERN METHODS IN RESEARCH OF EXPLOITATION
AND SERVICE RELIABILITY OF AMMUNITION USED BY THE POLISH
ARMED FORCES**

Agata KAMIĘŃSKA DUDA, Piotr PRASUŁA
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia
Military Institute of Armament Technology

Streszczenie: W artykule przedstawiono wybrane przypadki zastosowania nowoczesnych metod analizy fizykochemicznej (metodę chromatograficzną HPLC oraz termiczną DSC) w badaniach amunicji, w sytuacjach wymagających uzyskania danych identyfikacyjnych substancji nieznanego pochodzenia w krótkim czasie. Artykuł jest kontynuacją badań realizowanych w Zakładzie Badań Materiałów Wybuchowych przedstawionych w pracy „Szczególne przypadki wad materiałów wybuchowych” [1].

Słowa kluczowe: amunicja, olej trotylowy, wypalenie, metoda HPLC, metoda DSC.

1. Wstęp

Jednym z elementów mających wpływ na poziom bezpieczeństwa i niezawodności działania amunicji, znajdującej się w zasobach Sił Zbrojnych RP, której minął okres gwarancji nadany przez producenta, są między innymi badania diagnostyczne amunicji prowadzone w WITU. Konieczność prowadzenia tych badań wynika z potrzeby zapewnienia wysokiego poziomu gotowości bojowej i skuteczności operacyjnej jednostek wojskowych. Jak wiadomo, amunicja oraz każdy jej element składowy ulega procesowi naturalnego starzenia. Procesy te są spowodowane zmianami właściwości fizykochemicznych tych wyrobów zachodzącymi w trakcie ich długoletniego składowania. Dlatego tak istotny jest nadzór nad środkami bojo-

Abstract: The paper presents selected cases of using modern physicochemical analysis methods (HPLC chromatography and thermal DSC methods) for testing ammunition when the identification data of material with unknown origin is required in a short period of time. The following paper is a continuation of the work conducted in Research and Testing Department of High Explosives presented in publication “Particular cases of explosive material defects” [1].

Keywords: ammunition, trinitrotoluene oil, dusting, HPLC method, DSC method.

1. Introduction

Diagnostic testing of ammunition for which manufacturer's warranty period had expired are carried out in the Military Institute of Armament Technology (MIAT) and it is an important factor that defines the level of safety and reliability of ammunition being in the inventory of the Polish Armed Forces. These tests are necessary to provide high level of combat readiness and operational effectiveness for military units. It is well known that the ammunition including its components is subjected to the natural ageing process. These processes are caused by changes of physical-chemical properties occurring in these articles at long term storage. The monitoring over the

wymi, gdyż dzięki temu użytkownik może być pewien, że eksploatowane partie amunicji są bezpieczne i niezawodne w działaniu. Na podstawie dostępnej literatury oraz wieloletnich doświadczeń, w WITU zostały opracowane metody badań, oceny oraz prognozy przydatności amunicji mające na celu bezpieczną jej eksploatację po upływie okresu gwarancji [2]. W trakcie prowadzonych badań diagnostycznych amunicji jednym ze szczególnie niebezpiecznych przypadków jest stwierdzenie obecności na jej elementach nieznanymi substancjami chemicznymi. W takiej sytuacji zachodzi konieczność szybkiej ich identyfikacji oraz określenia źródła pochodzenia. Realizację tego zadania zapewnia zastosowanie specjalistycznej aparatury diagnostycznej. Wybrane dwa przykłady zaistnienia takich sytuacji zostały opisane w artykule.

2. Wybrane przypadki wad materiałów wybuchowych

Pierwszy przypadek dotyczy stwierdzenia obecności pyłu koloru żółtego na wewnętrznych elementach zapalnika artyleryjskiego. Tutaj również należało szybko zidentyfikować wykrytą substancję oraz znaleźć źródło jej pochodzenia. Jednym z zakładanych przypadków było zjawisko tzw. pylenia materiału wybuchowego (tetryl) znajdującego się w zespole pobudzacza badanego zapalnika. Jego przyczyną może być np. nieprawidłowe zaprasowanie materiału wybuchowego w skorupę pocisku lub złe wklejenie kostki materiału wybuchowego w miseczkę pobudzacza (fot. 1,2) [1]. Wypylony w ten sposób materiał wybuchowy dostaje się do wnętrza zapalnika powodując realne zagrożenie dla użytkownika. Wypylenie materiału mogłoby zostać mylnie ocenione, jako powstawanie zanieczyszczeń w procesie tarcia o siebie powierzchni elementów wykonanych np. z mosiądzu lub pokrytych lakierem szelakowym.

Drugi przypadek dotyczy stwierdzenia obecności na niektórych głowicach pocisków wypełnionych trotylem, gęstej, oleistej cieczy, która znajdowała się w miejscu połączenia zapalnika ze skorupą pocisku (fot. 3,4) [1]. Przypuszczalnie wykrytą cieczą mógł być tzw. „olej trotylowy”. Jego obecność na elementach amunicji jest szczególnie niebezpieczna. Sub-

ordnance provides the assurance for the user about the functional safety and reliability of used lots of ammunition. Basing on the accessible literature and many years of experience MIAT has developed methods for testing, evaluation and predicting the suitability of ammunition focused on its safe use after expiring the manufacturer's warranty period [2]. In the course of diagnostic tests of the ammunition there is especially one hazardous case when an unknown chemical compound is found on its parts. In such a case there is a need for its rapid identification and determining the source of its origin. This task can be performed by specialised diagnostic instruments. Two selected examples of these cases are presented in the paper.

2. Selected examples of defects in explosives

The first case refers to the presence of yellow dust spotted on internal parts of artillery fuse. The noticed substance had to be identified quickly and the source of its origin indicated. One of assumed cases was a phenomenon of so called dusting of explosive material (tetryl) that is in the initiating system of tested fuse. It may be caused by improper pressing of explosive material into the body of the shell or incorrect sticking a slump of explosive material to the cap if initiator (photograph 1,2) [1]. The explosive material dusted in this way gets inside the fuse what may be hazardous for the user. The dusting of material could be wrongly assessed as a powder created in the process of mutual friction of surfaces made from the brass or covered by shellac.

The second case concerns the presence of a dense oil liquid in some warheads of shells filled with trotyl (TNT) in the place of joining between the fuse and the body of the shell (photographs 3,4) [1]. It was supposed that the spotted oil could be so called „trotyl oil”. Any presence of it on parts of ammunition is especially dangerous. This compound includes 2,4,6-trinitrotoluen and its mono- and dinitro-

stancja ta zawiera 2,4,6-trinitrotoluen oraz jego mono- i dinitro- pochodne, które w trakcie przechowywania w podwyższonej temperaturze mogą ulec wtórnej niekontrolowanej krystalizacji. W przypadku wniknięcia i wykrystalizowania mieszaniny trotylu z mono- i dinitro pochodnymi w połączenie gwintowe zapalnika z korpusem pocisku, w momencie wystrzału lub próbie odkręcenia zapalnika, bodźce mechaniczne oddziałując na te kryształy (uderzenie lub przypadkowe zatarcie) mogą spowodować ich pobudzenie [3]. Prowadzenie dalszych prac badawczych wymagało szybkiej identyfikacji wykrytej cieczy oraz stwierdzenia źródła jej pochodzenia. W tym celu pobrano próbkę cieczy do analizy chemicznej. Następnie na specjalistycznym stanowisku do bezpiecznego demontażu naboju wykręcono zapalnik z pocisku i pobrano próbkę cieczy z wewnętrznej powierzchni pocisku oraz próbkę materiału wybuchowego z głębokości ok. 5 cm od jego powierzchni.

W obydwu przypadkach ze względów bezpieczeństwa należało w krótkim czasie zidentyfikować nieznaną substancję i określić stopień zagrożenia spowodowany jej obecnością.



Fot. 1. Wypylony materiał wybuchowy wokół kanału ogniowego w korpusie zapalnika artyleryjskiego [7]

Photo 1. Dusted explosive material around the firing channel in the body of artillery fuse [7]

3. Wykrywanie nieznanymi substancji – metoda termiczna

Pierwszą z technik zastosowaną do identyfikacji substancji wypylonej oraz wyciekającej z pocisku była różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (*ang. Differential Scanning Calorimetry*). Większość stosowanych metod

derivatives which may be subjected to a secondary spontaneous crystallisation process when stored at increased temperatures. In case if the mixture of TNT with mono- and dinitro- derivatives penetrates and crystallises in a threaded connection between the fuse and the body of the shell then in the moment of firing or unscrewing the fuse the mechanical stimuli acting on those crystals (hitting or a casual friction) may cause their initiation [3]. The continuation of further tests required that the detected liquid had to be quickly identified and the source of its origin indicated. In order to do so a sample of the liquid has been taken to chemical analysis. In the next step on the safe disassembling stand the fuse was unscrewed from the shell and a sample of liquid from the internal part of the shell and explosive material from the depth of 5 cm below its surface were taken.

In both cases the unknown substance had to be identified for safety reasons in a short time with the level of hazard caused by its presence.



Fot. 2. Wypylony materiał wybuchowy wewnątrz kanału ogniowego w główce zapalnika artyleryjskiego [7]

Photo 2. Dusted explosive material inside the firing channel in the cap of artillery fuse [7]

3. Detection of unknown substances – thermal method

The first technique used for identification of substances dusting and leaking from the shell was the differential scanning calorimetry (DSC). Most of used analytical methods is based on the processes

analizy oparta jest na procesach przebiegających w roztworach. Metody analizy termicznej pozwalają na badanie przemian fizykochemicznych lub przebiegu reakcji chemicznych bez konieczności rozpuszczania ciała stałego. Analiza termiczna polega na ogrzewaniu próbki oraz jednoczesnej rejestracji przemian, które zachodzą pod wpływem dostarczonego strumienia ciepła. Podczas ogrzewania może zachodzić szereg przemian fizykochemicznych charakteryzujących daną substancję, takich jak: zmiany stanu skupienia (topnienie, krystalizacja), przemiany fazowe (przemiany polimorficzne) oraz rozkład [4,5].

occurring in solutions. Methods of thermal analysis are used to investigate processes of physical-chemical transition or chemical reactions without preparing solutions of solid bodies. Thermal analysis is based on heating a sample and recording the changes happening in the result of supplied flux of heat. At heating a lot of physical-chemical processes can take place which characterise the specific substance such as: changes of states of aggregation (melting, crystallisation), phase transitions (polymorphic transitions) and decomposition [4,5].



Fot. 3,4. Głowica pocisku odłamkowego z wyciekającą cieczą przed i po odkręceniu zapalnika [7].

Photo 3,4. The head of HE shell with leaking liquid before and after unscrewing the fuse [7].

Różnicowa kalorymetria skaningowa jest to metoda oparta o pomiar różnicy energii doprowadzonych do próbki badanej oraz referencyjnej (najczęściej jest to puste naczynko pomiarowe), które są ogrzewane w identycznych warunkach zgodnie z ustaloną szybkością wzrostu temperatury β . Tygłe pomiarowe umieszcza się na dwóch różnych gniazdach w celi pomiarowej kalorymetru i utrzymuje się w jednakowej temperaturze. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury równowaga termiczna pomiędzy naczynkami zostaje zaburzona przez zachodzące przemiany. Układ sterujący odbiera sygnał o różnicy temperatur i urządzenie grzewcze dostarcza do jednego z naczynek niezbędną do skompensowania powstałej różnicy temperatur ilość energii, która odpowiada entalpii zachodzącego procesu [5, 6]. Różnice energii mierzone są najczęściej w funkcji czasu w postaci tzw. krzywych termicznych, na których można wyróżnić kilka ważnych etapów:

- pierwszy - kształtowanie się linii bazowej;
- drugi - rozpoczęcie procesu;
- trzeci - osiągnięcie największej szybkości pro-

Differential scanning calorimetry measures the difference between energies provided to tested and reference (usually it is an empty measurement pot) samples which are heated at the same conditions and temperature rates β . The melting pots are placed in two different sockets of the calorimeter measurement cell and kept in the same temperature. After reaching a suitable temperature level the thermal balance is broken by the undergoing processes. The control unit receives the temperature difference signal and the heating unit provides an amount of energy to one of the pots in order to compensate the existing difference of temperatures which corresponds the enthalpy of undergoing process [5, 6]. The differences of energy are usually measured in the function of the time in the form of so called thermal curves where a few important stages may be observed:

- The first one – forming the base line;
- Second one – start of the process;
- Third one – reaching the greatest rate of

cesu, maksimum piku;
 - czwarty - powrót do stanu równowagi [6].

W badaniach wykorzystano różnicowy kalorymetr skaningowy DSC Q100 firmy TA Instruments wyposażony w zamknięty układ chłodzący RSC (*ang. Refrigerated Cooling System*). Zastosowano następujące parametry prowadzenia analiz DSC: szybkość wzrostu temperatury - 10°C/min, atmosfera gazu obojętnego (azotu) oraz naczynka aluminiowe niehermetyczne.

Na podstawie porównania z bazą wzorców dostępną w bazie danych stwierdzono, iż wypylony materiał to tetryl. Parametry termiczne procesu topnienia oraz rozkładu badanej próbki (temperatury oraz ciepła przemian) odpowiadały wzorcowi tego materiału wybuchowego.

Wyniki analiz DSC próbki żółtego wypylonego materiału oraz wzorca tetrylu przedstawiono w tabeli 1 oraz na wykresie 1.

the process, maximum of peak;
 - Forth one – return to state of equilibrium [6].

The differential scanning calorimeter DSC Q100 of TA Instruments company equipped with refrigerated cooling system (RCS) was used for tests. Following parameters of DSC analysis were used: rate of temperature increase - 10°C/min, inert gas atmosphere (nitrogen) and not hermetic aluminium pots.

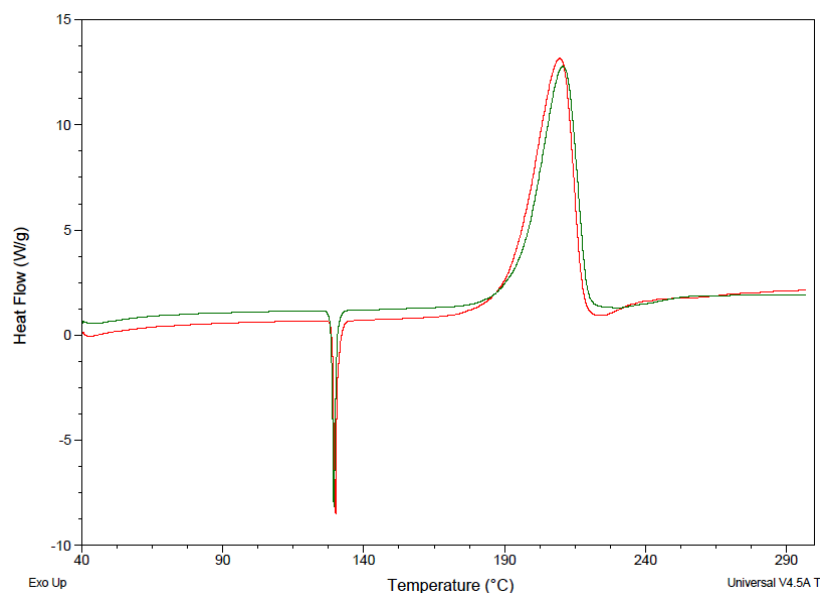
Comparing to the base of references available in the data base it was stated that the dusted material was tetryl. Thermal characteristics of melting process and decomposition of tested sample (temperature and heat of transition) corresponded to the reference of this explosive.

Results of DSC analyses for the sample of yellow dusted stuff and the tetryl reference are presented in table 1 and on the graph 1.

Tabela 1. Wyniki analiz DSC próbki materiału wypylonego oraz wzorca tetrylu.

Table 1. Results of DSC analyses for sample of dusted and reference of tetryl.

Nazwa próbki <i>Name of the sample</i>	Topnienie / <i>Melting</i>			Rozkład / <i>Decomposition</i>		
	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Q [J/g]	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Q [J/g]
Materiał wypylony <i>Dusted stuff</i>	128,5	129,5	-89,9	194,5	210,8	1100
Wzorec tetrylu <i>Reference of tetryl</i>	128,9	130,1	-92,8	191,8	209,6	1256



Wykres 1. Krzywe DSC, linia czerwona – wzorec tetrylu, linia zielona – materiał wypylony [7]
 Graph 1. DSC graphs, red line – reference of tetryl, green line – dusted stuff [7]

W drugim z rozpatrywanych przypadków, w celu wstępnej identyfikacji cieczy o nieznanym pochodzeniu wyciekającej z głowicy pocisku, pobrano trzy próbki do badań z różnych miejsc, a następnie poddano je analizie.

Próbka 1 – to próbka pobrana z zewnętrznej powierzchni pocisku,

Próbka 2 – to próbka pobrana z wewnętrznej powierzchni pocisku,

Próbka 3 – to próbka materiału wybuchowego pobrana z głębokości około 5 cm od jego powierzchni.

Po przeprowadzeniu analizy krzywych DSC uzyskanych z pobranych próbek stwierdzono, iż próbka 1 zaczyna topić się w temperaturze około 70°C, próbka 2 topi się już w temp. 72,5 °C, natomiast temperatura topnienia próbki związku pobranego z wewnątrz pocisku (około 5 cm w głąb) wynosi 75°C. Wyniki uzyskanych analiz DSC tych próbek przedstawiono w tabeli 2 oraz na wykresach 2-4.

Analiza uzyskanych danych pozwala na stwierdzenie, iż materiał poddany badaniom nie odpowiada wzorcowi trotylu. Wszystkie próbki wykazują obniżoną temperaturę procesu topnienia, co sugeruje, iż badane mieszaniny zawierają dużo zanieczyszczeń, prawdopodobnie pochodnych trotylu. Na wszystkich krzywych widoczny jest jeden „szeroki” pik topnienia, którego przesunięcie w kierunku niższych temperatur (w porównaniu do czystego trotylu) sugeruje obecność innych substancji w badanych materiałach. Odniesienie do wyników analiz HPLC (tab. 3,4) pozwala stwierdzić, iż wraz ze spadkiem zawartości TNT w badanych próbkach następuje obniżenie wartości temperatur topnienia ww. mieszanin.

In the second case that is considered here for the initial identification of the liquid of unknown origin leaking from the head of the shell three testing samples were taken from different places and next they were subjected to analysis.

Sample 1 – taken from external surface of the shell,

Sample 2 – taken from internal surface of the shell,

Sample 3 – sample of explosive material taken from the depth of ca. 5 cm below the surface.

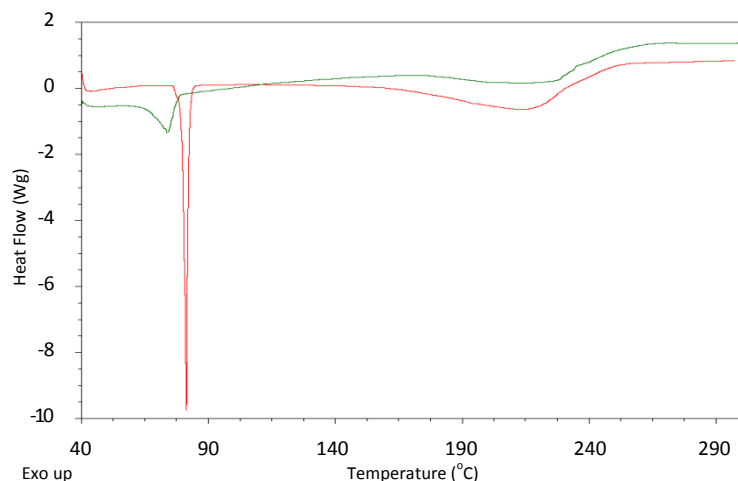
When the DSC graphs of taken samples were studied it was stated that sample No 1 starts melting at ca. 70°C, sample No 2 melts at 72.5 °C, whereas the melting temperature of the sample taken from the inside of the shell (about 5 cm in depth) is 75°C. The results of DSC analyses for these samples are presented in table 2 and on graphs 2-4.

The analysis of received data proves that tested stuff does not match to the reference of TNT. All samples indicate the lowered melting temperatures what may suggest that tested mixtures are impured probably by derivates of TNT. All graphs have a “wide” peak of melting that is shifted towards the lower temperatures (comparing to pure TNT) what suggests the presence of other stuff in tested samples. The reference to results of HPLC analyses (tab 3,4) proves that according to the reduction of percentage of TNT in tested samples the melting temperature of these mixtures decreases.

Tabela 2. Wyniki analiz DSC próbek pobranych z głowic oraz wzorca trotylu

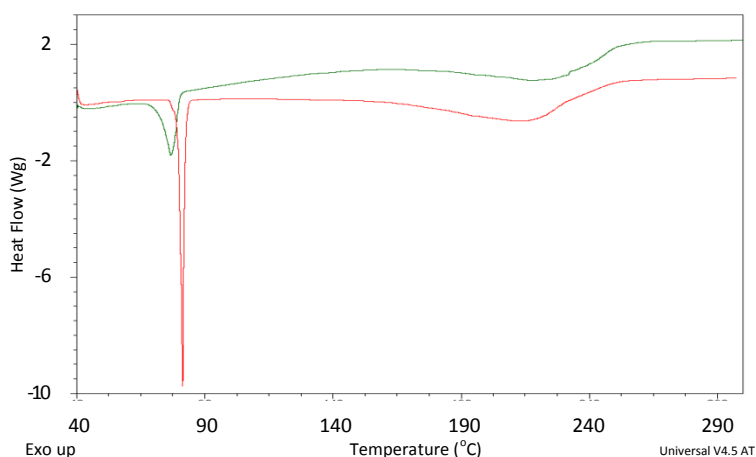
Table 2. Results of DSC analyses for samples taken from the shell and TNT reference

Nazwa próbki <i>Name of the sample</i>	Topnienie / <i>Melting</i>			Rozkład / <i>Decomposition</i>		
	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Q [J/g]	T _{onset} [°C]	T _{max} [°C]	Q [J/g]
Próbka 1 <i>Sample 1</i>	69,7	74,4	-43,2	177,8	228,3	-180,1
Próbka 2 <i>Sample 2</i>	72,5	76,9	-64,9	189,5	226,6	-193,2
Próbka 3 <i>Sample 3</i>	74,8	78,5	-83,6	189,9	233,9	-245,5
Wzorzec trotylu <i>Reference of TNT</i>	80,0	81,4	-111,1	159,4	215,4	-364,1



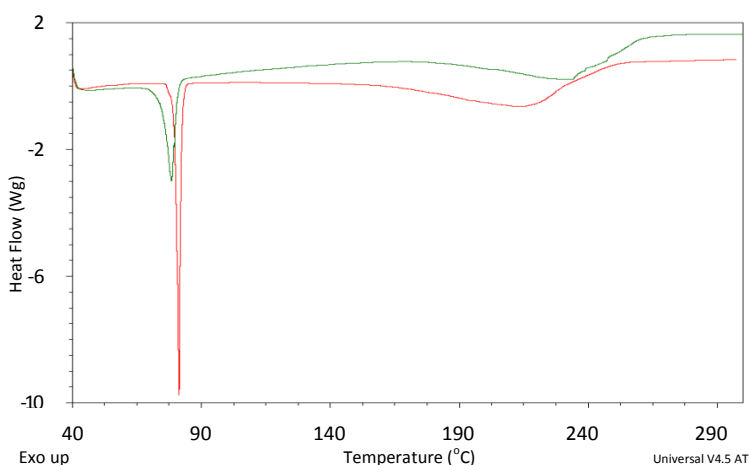
Wykres 2. Krzywe DSC, linia czerwona – wzorzec trotylu, linia zielona – materiał stanowiący próbkę 1 [7]

Graph 2. DSC graphs, red line - TNT reference, green line – sample No 1[7].



Wykres 3. Krzywe DSC, linia czerwona – wzorzec trotylu, linia zielona – materiał stanowiący próbkę 2 [7]

Graph 3. DSC graphs, red line - TNT reference, green line – sample No 2[7]



Wykres 4. Krzywe DSC, linia czerwona – wzorzec trotylu, linia zielona – materiał stanowiący próbkę 3 [7]

Graph 4. DSC graphs, red line - TNT reference, green line – sample No 3[7]

Analiza DSC pozwala jedynie na wstępne stwierdzenie, iż badane próbki zawierają mieszaninę związków o podobnych właściwościach termicznych, ale nie dające wyraźnych pików topnienia na krzywych termicznych. Dopiero metoda HPLC pozwala na ich dokładne określenie jakościowe oraz ilościowe.

4. Wykrycie nieznanymi substancji chemicznych – metoda chromatograficzna

Do identyfikacji substancji znajdującej się na zewnętrznej powierzchni pocisku oraz wyciekającej z pocisku, najlepszą dostępną w WITU techniką okazała się wysokosprawna chromatografia cieczowa – HPLC. Jest to fizykochemiczna metoda rozdzielania składników jednorodnych mieszanin w wyniku różnego podziału pomiędzy fazą ruchomą i nieruchomą układu chromatograficznego. Fazą ruchomą jest eluent np. woda, metanol, acetonitryl, tetrahydrofuran lub mieszaniny dwu- lub więcej składnikowe, natomiast fazą stacjonarną, na której zachodzi podział jest krzemionka ze związanymi z nią grupami o określonych właściwościach chemicznych np. C18, CN, C8 itp. (kolumna chromatograficzna). Taki układ faz nazywamy odwróconym i jest on najczęściej stosowany do podziału wielu substancji chemicznych o różnych właściwościach. Po podziale na kolumnie chromatograficznej analizowana substancja trafia do detektora, który następnie przekazuje sygnał do rejestratora (komputera), gdzie jest zapisywany w postaci pików.

W przypadkach stwierdzonych przez nas wykorzystano aparat do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) firmy Waters Alliance wyposażony w detektor PDA z oprogramowaniem Empower wers.2. Analizę wykonano na kolumnie chromatograficznej firmy Waters Symmetry LC 18, 4,6 μm * 75mm, 50 mm, używając jako eluentu fazę ruchomą acetonitryl: woda.

Do analiz w przypadku podejrzenia obecności „oleju trotylowego” pobrano następujący materiał badawczy:

Próbka 1 – to próbka pobrana z zewnętrznej powierzchni pocisku,

Próbka 2 – to próbka pobrana z wewnętrznej powierzchni pocisku,

Próbka 3 – to próbka materiału wybuchowego pobrana z głębokości około 5 cm od jego powierzchni.

DSC analysis is useful for initial findings that may prove the presence of mixtures in tested samples possessing similar thermal properties but without clear melting points on thermal graphs. Only HPLC method may be used to measure accurately the quantities and qualities of these substances.

4. Detection of unknown chemical substances – chromatographic method

The best technique accessible in MIAT for identification of the stuff spotted on the external surface of the shell and leaking out of it proved to be the highly efficient liquid chromatography – HPLC. It is a physico-chemical method for separating components of homogeneous mixtures in the result of different division between the moving and stationary phases of the chromatographic system. The moving phase is eluant like water, methanol, acetonitrile, tetrahydrofuran or mixtures consisting of two- and more- components and the stationary phase on which the division takes place is the silica with the combining groups possessing specific chemical properties e.g. C18, CN, C8 etc. (chromatographic column). Such arrangement of phases is called as the reversed one and it is usually used to separate many chemical substances with different properties. After division in the chromatographic column the analysed substance is transferred to the detector that sends the signal to a recorder (computer) where it is put in a file.

In analysed cases the highly professional liquid chromatography (HPLC) apparatus of Waters Alliance company equipped with PDA detector and Empower vers.2 software was used. The analysis was carried out in the chromatographic column of Waters Symmetry LC 18, 4.6 μm *75mm, 50 mm by using in the form of eluant acetonitrile moving phase: water.

Following testing material was taken for analyses if the presence of “TNT oil” was suspected:

Sample 1 – taken from external surface of the shell,

Sample 2 – taken from internal part of the shell,

Sample 3 – taken from explosive material in

ca. 5 cm depth.

This material in amount of ca. 500 mg was

Materiał ten w ilości około 500 mg pozyskano z kilku partii pocisków, w których zidentyfikowany został wyciek. Następnie substancję poddano analizie HPLC-PDA w wyżej wymienionych warunkach.

Na podstawie wykonanych analiz związków pobranych z obiektów badawczych, porównując względne czasy retencji oraz widma UV 1, 2 wybranych wzorców materiałów wybuchowych, przeanalizowano wykresy 5, 6, 7 i stwierdzono, iż na ich powierzchni znajduje się trotyl w ilości przedstawionej w tabeli 3 oraz jego pochodne, w tym 2,4-dinitrotoluen w ilości przedstawionej w tabeli 4.

received from a few lots of projectiles for which the leaking was identified. In the next step the substance was subjected to HPLC-PDA analysis in above mentioned conditions.

Basing on performed analyses of compositions taken from tested objects and comparing the relative times of retention and spectra of UV 1, 2 for selected patterns of explosive materials the graphs 5, 6 and 7 were analysed and it was stated that TNT was present in amounts presented in table 3 and its derivatives including 2,4-dinitrotoluen in quantities presented in table 4.

Tabela 3. Wyniki analizy zawartości trotylu w pocisku.

Table 3. Results of analysis for presence of TNT in the shell.

Próba / Sample	Zawartość trotylu [%] Percentage of TNT
Próbka 1/ Sample 1	24,9
Próbka 2/ Sample 2	62,9
Próbka 3/ Sample 3	77,6

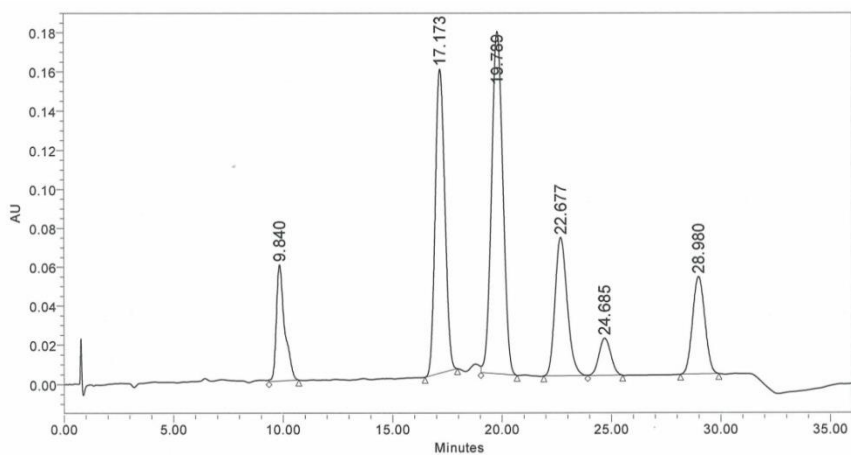
Tabela 4. Wyniki analizy czystości trotylu w pocisku

Table 4. Results of analysis on purity of TNT in the shell

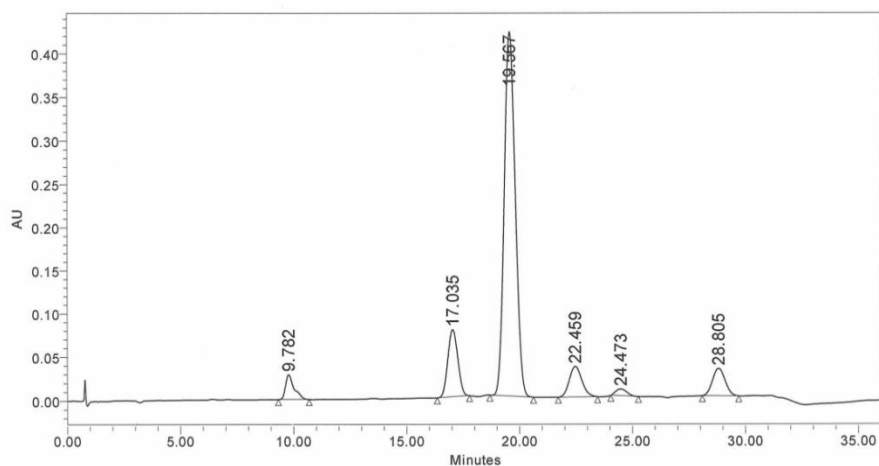
Próba Sample	Zawartość zanieczyszczeń [%] /Percentage of impurities				
	Inne zanieczyszczenia (w tym mono- i dinitrotolueny) Other impurities (including mono- and di-nitrotoluen)				2,4-DNT
Próbka 1/Sample 1	6,2	10,7	2,4	7,6	19,3
Próbka 2/Sample 2	2,9	6,8	1,2	4,2	9,7
Próbka 3/Sample 3	2,1	3,3	0,9	2,4	6,5

Do analiz w przypadku wypylenia pobrano materiał z wewnątrz główki zapalnika (fot. 2). Niewielką ilość (około 1,00 mg) zebranego materiału rozpuszczono w acetonitrylu i poddano analizie w wyżej wymienionych warunkach. Na podstawie wykonanych porównań z bazą danych wzorców oraz widmami UV materiałów wybuchowych okazało się, iż materiałem znajdującym się w główce zapalnika jest tetryl. Wyniki analizy w postaci widm oraz nałożonego chromatogramu wzorca tetrylu oraz badanej próbki przedstawiono na wykresie 8.

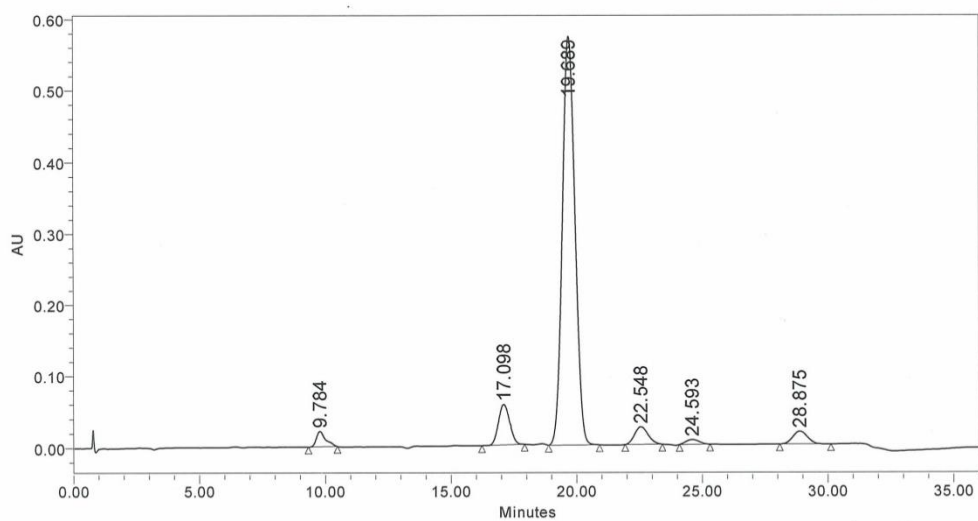
In the case of dusting the material for testing was taken from inside part of fuse cap (photo 2). Small amount of the material (ca. 1.00 mg) was dissolved in acetonitril and analysed in the above mentioned conditions. Basing on the comparisons with the data base of references and UV spectra of explosive materials it has proved that the material in the cap of the fuse was tetryl. The results of analysis in the spectral form compared with the chromatogram of tetryl reference and tested sample are presented in graph 8.



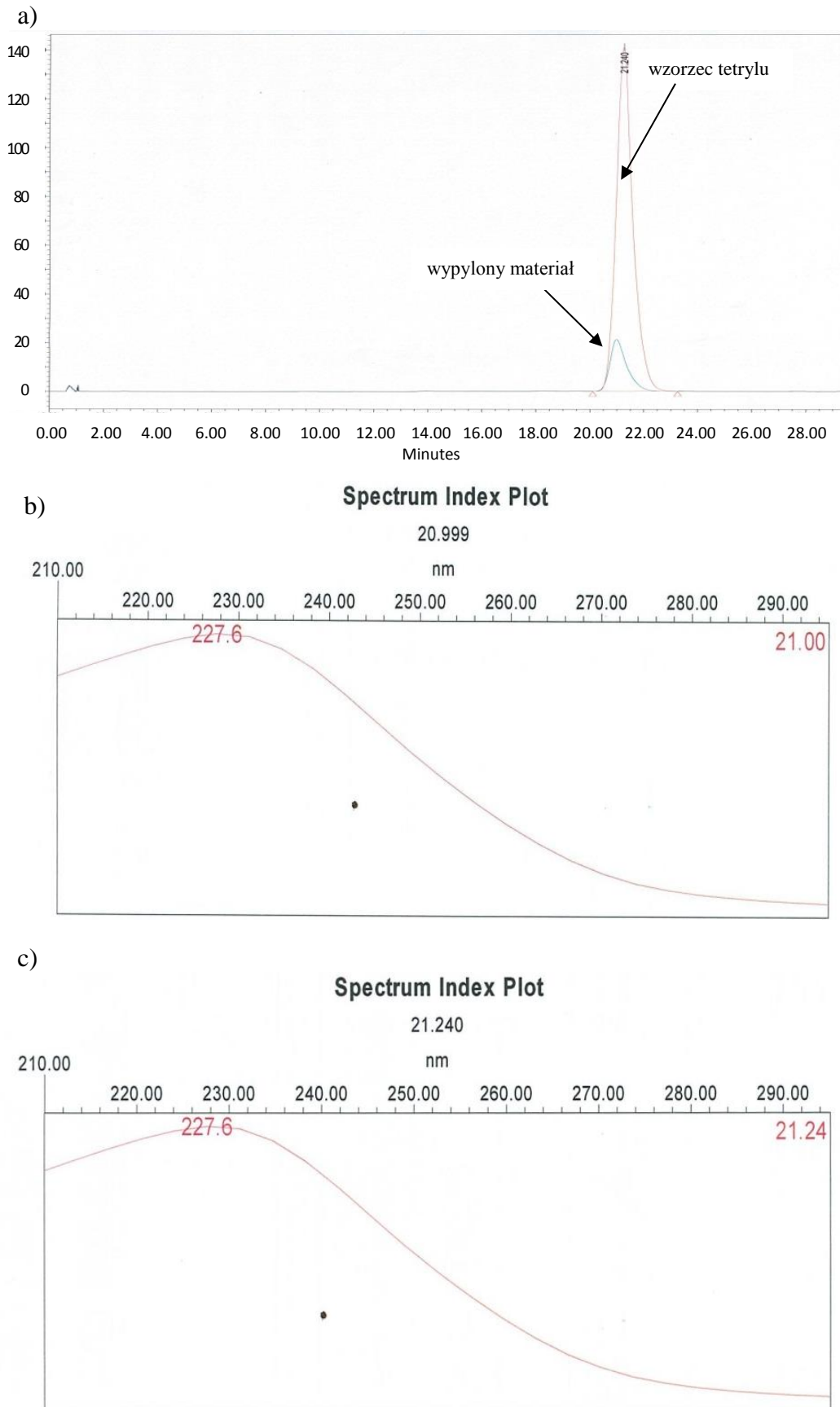
Wykres 5. Wynik w postaci chromatogramu materiału stanowiącego próbkę 1
Graph 5. Result in the form of chromatogram for the sample No 1 material



Wykres 6. Wynik w postaci chromatogramu materiału stanowiącego próbkę 2
Graph 6. Result in the form of chromatogram for the sample No 2 material



Wykres 7. Wynik w postaci chromatogramu stanowiącego próbkę 3
Graph 7. Result in the form of chromatogram for the sample No 3 material



Wykres 8. Wynik analizy a) nałożony chromatogram wzorca tetrylu i substancji badanej
b) widmo UV materiału pobranego z wnętrza zapalnika, c) widmo UV wzorca tetrylu
Graph 8. Results of analysis: a) comparison of tetryl and tested substance chromatographs, b) UV spectrum of the stuff taken from the fuse inside, c) UV spectrum of tetryl reference

5. Podsumowanie

Wykonanie powyższych analiz pozwoliło na podjęcie decyzji dotyczących tych partii pocisków, w których wykryto nieprawidłowości. Zarówno w przypadku tzw. „oleju trotylowego” jak i wypylenia tetrylu w zapalniku mogłoby dojść do niekontrolowanego zadziałania amunicji, co z kolei miałyby katastrofalne skutki dla użytkownika. Dzięki nowoczesnym technikom analitycznym byliśmy w stanie wykonać analizy z niewielkiej ilości pobranego materiału szybko i wiarygodnie.

Wnioski

1. Analizy HPLC oraz DSC okazały się najlepszymi niezależnymi metodami analitycznymi przydatnymi do szybkiej i dokładnej identyfikacji substancji chemicznych.
2. W celu zapewnienia wysokiej wiarygodności wyników badań, w WITU stosowane są dwie niezależne uzupełniające się metody badawcze.
3. Nowoczesne techniki badawcze, jakimi dysponuje WITU, zapewniają bezpieczeństwo prowadzonych badań diagnostycznych amunicji.

Literatura / Literature

- [1] Bogdan Krysiński, Agata Kamińska Duda, „Szczególne przypadki wad materiałów wybuchowych”, *Problemy Techniki i Uzbrojenia Zeszyt 130 nr2/2014*, 59-65,
- [2] Dariusz Ampuła, Jan Figurski, *Wykorzystanie funkcji niezawodności w systemie oceny magazynowej amunicji*, *Problemy Techniki i Uzbrojenia*, 2006 r.,
- [3] M. Budnikow, N. Lewkowicz, I. Bystrow, W. Sirotinski, B. Szetner, *Materiały Wybuchowe i elaboracja*, 136-137, 1955,
- [4] W. Przygocki, „*Metody fizyczne badania polimerów*”, PWN, Warszawa, 1990,
- [5] W. Zielenkiewicz, „*Pomiary efektów cieplnych, metody i zastosowania*”, Centrum Upowszechniania Nauki PAN, 2000, 144-147,
- [6] Z. Sierpiński, *Wykłady z przedmiotu „Instrumentalne metody badawcze”*, AGH, Kraków, 2012,
- [7] Zdjęcia, termogramy, chromatogramy – archiwum oraz opracowania własne WITU/ Zakład Badań Materiałów Wybuchowych.

5. Summary

The performance of the above analyses has helped to take relevant decisions concerning these lots of ammunition with detected defects. In both cases of “trotyl oil” and dusting tetryl in the fuse an uncontrolled initiation of ammunition could happen with unpredictable consequences for the user. Thanks to modern techniques of analysis the tests of small amounts of taken material were carried out in effective and reliable way.

Conclusions

1. The analyses HPLC and DSC have proved to be the best independent analytical methods for quick and accurate identification of chemical substances.
2. In order to perform tests with great level of reliability two independent and mutually complementing testing methods are used in MIAT.
3. Modern testing methods which are in disposal of MIAT secure a high level of safety at diagnostic tests of ammunition.

