



ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

137605 1. vydání	SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN I. NITROCELULÓZA
-----------------------------------	---

ZAVÁDÍ	STANAG 4178, Ed. 2 TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY OF DELIVERIES OF NITROCELLULOSE FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Zkušební postupy pro hodnocení kvality nitrocelulózy pro dodávky mezi členskými státy NATO
NAHRAZUJE	Tento standard nahrazuje kapitolu 9 v ČOS 137602, 3. vydání, Oprava 2

(VOLNÁ STRANA)

ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD
SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN I. NITROCELULÓZA

Základem pro tvorbu tohoto standardu byl originál následujícího dokumentu:

STANAG 4178, Ed. 2 TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY
OF DELIVERIES OF NITROCELLULOSE FROM ONE
NATO NATION TO ANOTHER
Zkušební postupy pro hodnocení kvality nitrocelulózy
pro dodávky mezi členskými státy NATO

OBSAH

	Strana
1	Předmět standardu 6
2	Nahrazení standardů (norem) 6
3	Související dokumenty 6
4	Zpracovatel ČOS 6
5	Použité zkratky a značky 7
6	Všeobecná ustanovení 8
7	Metody zkoušení 8
7.1	Základní principy 8
7.2	Požadavky na přípravu vzorků 9
7.3	Přehled metod zkoušení 9
7.4	Principy a analytický význam jednotlivých metod zkoušení 12
7.5	Typické rozsahy výsledků zkoušek 19
7.6	Protokol o zkouškách 23
7.7	Bezpečnostní opatření a likvidace zbytků 27
7.8	Management kvality 27
8	Příprava vzorků 32
8.1	Všeobecné zásady 32
8.2	Odstranění přebytečné vody 33
8.3	Sušení nitrocelulózy 33
8.4	Sušení nitrocelulózy do konstantní hmotnosti 34
9	Postupy zkoušek 34
9.1	Vizuální kontrola (Zkouška 1) 34
9.2	Obsah dusíku (Zkouška 2) 35
9.3	Rozpusťnost v éter-alkoholu (Zkouška 3) 45
9.4	Látky nerozpustné v acetonu (Zkouška 4) 51
9.5	Chemická stabilita – stabilitní zkoušky při 132 °C (Zkouška 5) 54
9.6	Chemická stabilita – metylvioletová zkouška při 134,5 °C (Zkouška 6) ... 63
9.7	Stanovení obsahu popela (Zkouška 7) 65
9.8	Stanovení obsahu pískovitých částic (Zkouška 8) 67
9.9	Stanovení obsahu iontových nečistot (Zkouška 9) 69
9.10	Stanovení obsahu olejů a tuků (Zkouška 10) 78
9.11	Stanovení nečistot tepelnými zkouškami (Zkouška 11) 80
9.12	Stanovení viskozity (Zkouška 12) 83

9.13	Rozdělení molekulových hmotností (Zkouška 13)	86
9.14	Stanovení jemnosti (Zkouška 14)	92
9.15	Stanovení aglomerátů (Zkouška 15).....	93
9.16	Další vlastnosti vláken (Zkouška 16)	95
9.17	Stanovení celkového obsahu těkavin (Zkouška 17).....	101
9.18	Stanovení obsahu vody (Zkouška 18)	104
9.19	Stanovení obsahu alkoholu a/nebo vody (Zkouška 19)	108
9.20	Stanovení dalších vlastností nitrocelulózy (Zkouška 20)	112
10	Odchyly od postupů zkoušek u nitrocelulózy s přídavkem křídly	112
10.1	Doplňkové zkoušky	112
10.2	Změny postupů zkoušek	113
10.3	Nepoužitelné postupy zkoušek	114

1 Předmět standardu

ČOS 137605, 1. vydání, zavádí STANAG 4178, Ed. 2 do prostředí ČR. Standard stanovuje jednotné metody zkoušek pro hodnocení kvality nitrocelulózy, která má být použita k výrobě energetických materiálů (výbušnin).

2 Nahrazení standardů (norem)

Tento standard nahrazuje kapitolu 9 v ČOS 137602, 3. vydání, Oprava 2.

3 Související dokumenty

V tomto ČOS jsou normativní odkazy na následující citované dokumenty (celé nebo jejich části), které jsou nezbytné pro jeho použití. U odkazů na datované citované dokumenty platí tento dokument bez ohledu na to, zda existují novější vydání/edice tohoto dokumentu. U odkazů na nedatované dokumenty se používá pouze nejnovější vydání/edice dokumentu (včetně všech změn).

ČOS 137601	– ORGANIZACE A METODY SCHVALOVÁNÍ ZPŮSOBILOSTI VÝBUŠNIN PRO VOJENSKÉ ÚČELY
ČSN EN ISO 5267-1	– VLÁKNINY - STANOVENÍ ODVODŇOVACÍ SCHOPNOSTI - ČÁST 1: METODA SCHOPPER-RIEGLER
ČSN EN ISO 9001:2009	– SYSTÉMY MANAGEMENTU KVALITY – POŽADAVKY
ČSN EN ISO 14446	– POJIVA PRO NÁTĚROVÉ HMOTY – STANOVENÍ VISKOZITY PRŮMYSLOVÝCH ROZTOKŮ NITROCELULÓZY A KLASIFIKACE TĚCHTO ROZTOKŮ
ČSN EN ISO/IEC 17025	– POSUZOVÁNÍ SHODY – VŠEOBECNÉ POŽADAVKY NA ZPŮSOBILOST ZKUŠEBNÍCH A KALIBRAČNÍCH LABORATORŮ
DEFSTAN 13-189	– DETERMINATION OF THE ABEL HEAT TEST OF EXPLOSIVES Abelova tepelná zkouška výbušnin
ISO 5267-2:2001	– PULPS – DETERMINATION OF DRAINABILITY – PART 2: „CANADIAN STANDARD“ FREENESS METHOD Vlákniny – Stanovení odvodňovací schopnosti – Část 2: Metoda rychlosti odvodnění podle kanadského standardu
ISO 23714:2014	– PULPS – DETERMINATION OF WATER RETENTION VALUE (WRV) Vlákniny – Stanovení schopnosti zadržet vodu
TL 1376-0589	– ARBEITSVORSCHRIFTEN FÜR DIE CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON NITROCELLULOSE Pracovní předpisy pro chemické zkoušky nitrocelulózy

4 Zpracovatel ČOS

Vojenský technický ústav, s.p., odštěpný závod VTÚVM, Ing. Lumír Kučera.

5 Použité zkratky a značky

Zkratka	Název v originálu	Český název
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	Atomová absorpční spektroskopie
CSF	Canadian Standard Freeness	Rychlost odvodnění podle kanadského standardu
ČOS		Český obranný standard
ČR		Česká republika
ČSN		Česká technická norma
DEFSTAN	Defence Standard	Obranný standard
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid	Kyselina ethylendiamintetraoctová
EN		Evropská norma
GPC	Gel Permeation Chromatography	Gelová permeační chromatografie
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
IEC	International Electrotechnical Commission	Mezinárodní elektrotechnická komise
ISO	International Standardization Organization	Mezinárodní organizace pro normalizaci
M_n		Početně střední molekulová hmotnost
M_w		Hmotnostně střední molekulová hmotnost
M_z		z-střední molekulová hmotnost
NATO	North Atlantic Treaty Organization	Organizace Severoatlantické smlouvy
NIR	Near Infrared	Blízký infračervený
p.a.		Pro analýzu
SEC	Size Exclusion Chromatography	Molekulová vylučovací chromatografie
s_r		Směrodatná odchylka opakovatelnosti
STANAG	NATO Standardization Agreement	Standardizační dohoda NATO
TL	Technische Lieferbedingungen	Technické dodávací podmínky
UV/VIS	Ultraviolet/Visible	Ultrafialová/viditelná oblast spektra

Zkratka	Název v originálu	Český název
VTÚVM		Vojenský technický ústav výzbroje a munice
°SR	Grade Schopper-Riegler	Stupeň Schopper-Rieglera

6 Všeobecná ustanovení

Tento standard obsahuje postupy zkoušek z hlediska jak závazných (povinné zkoušky), tak volitelných (nepovinné zkoušky) požadavků. Povinné zkoušky se musí provádět pro hodnocení kvality každé série nitrocelulózy použité pro výrobu vojenských výbušných materiálů. Nepovinné zkoušky poskytují dodatečné informace, které mohou (ale nemusí) být jednotlivými členskými státy NATO pokládány za potřebné. Rozsah stanovení volitelných parametrů musí být dohodnut mezi odběratelem a výrobcem a uveden ve smlouvě nebo objednávce.

Standard se nezabývá klasifikací druhů nitrocelulózy ani specifikacemi pro jednotlivé druhy. Tyto záležitosti musí být předmětem dohody mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce; mohou vycházet z národních standardů, ale mají odkazovat (kde je to použitelné) na vlastnosti nitrocelulózy, které jsou hodnoceny za použití postupů zkoušek popsanych dále v textu.

Standard se netýká specifikací a metod zkoušení surovin pro výrobu nitrocelulózy (např. různých druhů celulózy). Ty musí být rovněž, pokud je to považováno za nezbytné, dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem. Rovněž se nezabývá procesy výroby nitrocelulózy (např. způsoby stabilizace, speciálními následnými úpravami jako přidáním křídly). Je-li to pokládáno za potřebné, podrobnosti výrobního postupu se opět dohodnou mezi odběratelem a výrobcem.

7 Metody zkoušení

7.1 Základní principy

V této kapitole jsou popsány postupy zkoušek všech fyzikálně-chemických, tepelných a funkčních vlastností, které jsou v rámci NATO považovány za důležité.

Zkoušky jsou rozčleněny do následujících skupin:

- a) vizuální kontrola,
- b) stanovení základních charakteristik,
- c) stanovení stability,
- d) stanovení čistoty,
- e) stanovení polymerních vlastností,
- f) stanovení kvality vláken,
- g) stanovení obsahu vody a alkoholu,
- h) stanovení dalších vlastností.

Jestliže jsou pro hodnocení téže vlastnosti (obsahu dusíku, rozpustnosti v éter-alkoholu, obsahu vody a alkoholu) uvedeny jako přípustné různé metody zkoušení, může se použít kterákoliv z alternativních metod, pokud ve smlouvě nebo objednávce není uvedeno jinak.

V závislosti na množství uhličitanu vápenatého přítomného v nitrocelulóze mohou být provedeny změny u postupů zkoušek a způsobu výpočtu výsledků.

Ty druhy nitrocelulózy, které nebyly záměrně upraveny přidavkem křídly, mají typický obsah uhličitanu vápenatého menší než 0,1 %. Vliv tak malého množství na výsledky zkoušek je zanedbatelný a nejsou potřebné jejich žádné změny nebo opravy.

Nitrocelulóza, ke které byla v průběhu její výroby přidána křída, obsahuje mnohem větší množství uhličitanu vápenatého (typicky mezi 0,2 % až 0,5 %), které již vyžaduje následující dodatečné zkoušky, úpravy nebo opravy:

- a) stanovení obsahu uhličitanu vápenatého, např. titračním stanovením alkality (Zkouška 9D) nebo spektroskopickou metodou (Zkouška 9E);
- b) opravu výsledku stanovení obsahu dusíku (Zkouška 2) na přítomné množství uhličitanu vápenatého;
- c) použití alternativní Bergmann-Junkovy zkoušky (Zkouška 5B), která zohledňuje obsah uhličitanu vápenatého. Zkoušky 5A a 5C nelze použít;
- d) použití vyšších mezních hodnot pro stanovení obsahu popela (Zkouška 7);
- e) opravu na obsah křídly nebo úpravu postupu pro stanovení rozpustnosti v éter-alkoholu (pouze filtrační metoda – Zkouška 3A) a látek nerozpustných v acetonu (Zkouška 4), ale pouze pokud je filtrace prováděna s použitím filtrů se skleněnými mikrovlákny, které jsou schopny zachytit křídu.

Použitelnost jednotlivých metod zkoušení i nezbytné modifikace pro nitrocelulózu s přidavkem křídly jsou rovněž uvedeny v tabulce 1 a podrobněji popsány v kapitole 5.

7.2 Požadavky na přípravu vzorků

Při dále popisovaných metodách zkoušení je používána nitrocelulóza o dvou různých úrovních vlhkosti (stanoveno titrací dle Karl Fischera):

- a) suchá nitrocelulóza (obsah vlhkosti menší než 1,0 %),
- b) nitrocelulóza vysušená do konstantní hmotnosti (obsah vlhkosti menší než 0,3 %).

Suchá nitrocelulóza se může použít pro všechny metody zkoušení s výjimkou stanovení obsahu dusíku.

Nitrocelulóza vysušená do konstantní hmotnosti se musí použít při stanovení obsahu dusíku, může se však využít pro všechny další metody zkoušení.

Jedinými výjimkami jsou zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A) a Abelova zkouška při 76,6 °C (Zkouška 11B), které mají svou vlastní normu pro sušení.

Doporučené postupy přípravy vzorků pro dosažení požadovaných úrovní vlhkosti jsou popsány v kapitole 8.

7.3 Přehled metod zkoušení

Metody zkoušení pro stanovení vlastností nitrocelulózy jsou shrnuty v tabulce 1 a podrobně popsány v kapitole 7.

TABULKA 1 – Přehled metod zkoušení nitrocelulózy

Číslo zkoušky	Skupina zkoušek / název zkoušky	Povinná	Preferovaná	Modifikace pro nitrocelulózu s přídavkem křídý*
<u>Vizuální kontrola</u>				
1	Vizuální kontrola čistoty			Žádné změny
<u>Základní charakteristiky</u>				
2	Obsah dusíku	X		
2A	Titrace železnatými ionty		X	Oprava
2B	Stanovení analyzátozem dusíku			Oprava
2C	Kalorimetrické stanovení			Oprava
2D	Další metody Devardova metoda Schulze-Tiemannova metoda Nitrometrická metoda			Oprava
3	Rozpuslnost v éter-alkoholu	X		
3A	Filtrační metoda		X	Oprava/Úprava
3B	Odpařovací metoda			Žádné změny
4	Látky nerozpustné v acetonu	X		Oprava/Úprava
<u>Chemická stabilita</u>				
5	Stabilitní zkouška při 132 °C			
5A	Standardní Bergmann-Junkova zkouška		X	Nelze použít
5B	Rozšířená Bergmann-Junkova zkouška		Pro nitrocelulózu s přídavkem křídý	Žádné změny
5C	Bergmann-Junk-Siebertova zkouška			Nelze použít
6	Metylvioletová zkouška při 134,5 °C			Žádné změny
<u>Čistota</u>				
7	Popel			Žádné změny
8	Pískovité částice			Žádné změny
9	Iontové nečistoty			
9A	Iontová chromatografie			Žádné změny
9B	Gravimetrické stanovení obsahu síranů			Žádné změny
9C	Titrační stanovení zbytkové			Žádné změny

Číslo zkoušky	Skupina zkoušek / název zkoušky	Povinná	Preferovaná	Modifikace pro nitrocelulózu s přídatkem křídý*
	kyselosti			
9D	Titrační stanovení alkality			Žádné změny
9E	Spektroskopické stanovení			Žádné změny
10	Obsah olejů a tuků			Žádné změny
11	Stanovení nečistot tepelnými zkouškami			
11A	Zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem			Žádné změny
11B	Abelova zkouška při 76,6 °C			Žádné změny
<u>Polymerní vlastnosti</u>				
12	Viskozita			Žádné změny
13	Rozdělení molekulových hmotností			Žádné změny
<u>Kvalita vláken</u>				
14	Jemnost			Žádné změny
15	Aglomeráty			Žádné změny
16	Další vlastnosti vláken			
16A	Schopnost zadržet vodu			Žádné změny
16B	Odvodňovací schopnost			Žádné změny
16C	Rozdělení délek vláken			Žádné změny
<u>Obsah vody a alkoholu</u>				
17	Celkový obsah těkavin			
17A	Metoda zahřívání v sušárně		X	Žádné změny
17B	Stanovení analyzátozem vlhkosti			Žádné změny
18	Obsah vody			
18A	Titrace dle Karl Fischera		X	Žádné změny
18B	Metoda Karl Fischera se zahříváním vzorku			Žádné změny
19	Obsah alkoholu a/nebo vody			
19A	Plynová chromatografie			Žádné změny
19B	Blízká infračervená spektroskopie			Žádné změny
20	Stanovení dalších vlastností			
20A	Teplota vzbuchu			Žádné změny
20B	Výbuchové teplo			Žádné změny
* „Žádné změny“ znamená, že pro nitrocelulózu s přídatkem křídý může být postup zkoušky použit bez jakýchkoliv úprav nebo oprav.				

7.4 Principy a analytický význam jednotlivých metod zkoušení

7.4.1 Vizuální kontrola (Zkouška 1)

Vizuální kontrolou se zjišťuje přítomnost cizorodých látek a nečistot, která vede ke změně zbarvení nebo jiným vizuálně pozorovatelným abnormalitám.

7.4.2 Obsah dusíku (Zkouška 2)

Energetický obsah nitrocelulózy závisí na rozsahu, v jakém byly nanitrovány hydroxylové skupiny v celulóze. Stanovení obsahu dusíku je tak založeno na zjištění stupně substituce nitroesterovými skupinami.

Tato zkouška je povinná.

Obsah dusíku je vnitřní vlastností nitrocelulózy a může být stanoven různými způsoby. U metod uvedených v tomto standardu bylo potvrzeno, že poskytují srovnatelné výsledky a pro daný účel jsou považovány za rovnocenné. Jako preferovaná a referenční byla zvolena metoda titrace železnatými ionty (Zkouška 2A).

U titrace železnatými ionty (Zkouška 2A) se stupeň nitrace, a tedy obsahu dusíku, stanovuje kyselou hydrolyzou nitroesterových skupin za vzniku dusičnanových iontů a jejich následnou oxidačně-redukční titrací roztokem buď síranu železnatého, nebo síranu železnato-amonného. Tato metoda vyžaduje značné praktické zkušenosti a především přesnou regulaci teploty, ale může poskytnout vysokou shodnost a přesnost. Zatímco roztok síranu železnato-amonného je podstatně stabilnější po delší dobu (méně citlivý ke kyslíku), použití roztoku síranu železnatého přináší zřetelnější bod ekvivalence. Metoda titrace železnatými ionty může být dále zdokonalena nahrazením kombinované elektrody oddělenými elektrodami (elektrodami z ušlechtilých kovů v titrační baňce a v dodávacím systému titračního činidla).

Metoda stanovení analyzátozem dusíku (Zkouška 2B) je založena na využití komerčně dostupných analyzátorů dusíku. V těchto přístrojích je obsah dusíku zjišťován pomocí redukce dusíku v nitrocelulóze na plynný dusík spálením vzorku a následnou redukcí vznikajících oxidů dusíku na dusík. Po odstranění dalších plynných produktů je pak množství samotného dusíku stanoveno detektorem tepelné vodivosti. Tato metoda je velmi rychlá, vysoce automatizovaná a tedy vhodná pro rutinní analýzy velkého množství vzorků nitrocelulózy. Je-li správně provedena kalibrace a samotná zkouška, přesnost a shodnost metody jsou porovnatelné s titrací železnatými ionty.

Kalorimetrické stanovení (Zkouška 2C) vychází ze závislosti výbuchového tepla na obsahu dusíku, což v případě nitrocelulózy platí v plné míře. Tato nepřímá metoda musí být zkalibrována nějakou přímou metodou analýzy obsahu dusíku, přednostně pomocí titrace železnatými ionty. Výhodou kalorimetrického stanovení je použití přibližně desetkrát většího vzorku nitrocelulózy, než je tomu u všech ostatních metod, což umožňuje analýzu reprezentativnějšího množství látky. Kromě toho není založeno na rozpouštění vzorku a je tudíž méně náchylné k chybám vyplývajícím z vlivu aglomerátů nitrocelulózy jako u některých dalších metod zkoušení.

Dalšími třemi spolehlivými a přesnými metodami jsou Devardova metoda, Schulze-Tiemannova metoda a nitrometrická metoda. Ty byly hlavními zkouškami pro stanovení obsahu dusíku v minulosti, ale ve většině případů byly nahrazeny

modernějšími a méně pracnými metodami popsanými výše. Laboratoře, které je ještě používají, v tom mohou pokračovat za předpokladu, že se řídí schválenými postupy (specifikovanými níže) a jsou splněny požadavky na kvalitu uvedené v článku 9.2.1 tohoto standardu.

Při Devardově metodě se obsah dusíku v nitrocelulóze stanoví alkalickou hydrolyzou nitrocelulózy za vzniku dusičnanových iontů, které jsou redukovány Devardovou slitinou na amoniak. Tato metoda zahrnuje několik kroků jako hydrolyzu nitroesterových skupin, redukci dusičnanů na amoniak, předestilování amoniaku do kyseliny sírové a zpětnou titraci přebytku kyseliny roztokem hydroxidu sodného. Musí být prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu v souladu se STANAG 4178, Ed. 1. Je dovoleno využití automatického zařízení pro redukci/destilaci/titraci.

Při Schulze-Tiemannova metodě je nitrocelulóza nejprve vyluhována ve směsi chloridu železnatého a kyseliny chlorovodíkové s následným stanovením množství uvolněných oxidů dusíku. Musí být prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu uvedených v TL 1376-0589.

Při nitrometrické metodě se nitrocelulóza rozloží koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti rtuti a následně se volumetricky stanoví uvolněné plyny. Použití této metody se z důvodu ohrožení zdraví pracovníků důrazně nedoporučuje (musí se manipulovat s velkým množstvím rtuti). Laboratoře mohou zkoušku provádět na své vlastní riziko za podmínky, že bude prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu v souladu se STANAG 4178, Ed. 1.

V současné době jsou ve vývoji další metody stanovení obsahu dusíku, a to vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) a blízká infračervená spektroskopie.

7.4.3 Rozpustnost v éter-alkoholu (Zkouška 3)

Hodnoty rozpustnosti v éter-alkoholu se používají ke kontrole poměru množství pyrocelulózy a střešné bavlny ve směsích nitrocelulózy a čistoty (kvality nitrace) těchto dvou složek. V éter-alkoholu je rozpustná jen nitrocelulóza s obsahem dusíku mezi 10 % a 12,8 %. Z toho vyplývá, že zcela se rozpustí pyrocelulóza (nitrocelulóza s obsahem dusíku menším než 12,7 %), nikoliv však střešná bavlna (nitrocelulóza s obsahem dusíku větším než 13,0 %). Výsledek zkoušky je tedy dobrým indikátorem pro výrobu, ale neukazuje skutečnou zpracovatelnost směsi nitrocelulózy.

Zkouška rozpustnosti v éter-alkoholu je povinná a může být provedena dvěma metodami.

Filtrační metoda (Zkouška 3A) je založena na stanovení části nitrocelulózy, která zůstane nerozpuštěná v éter-alkoholovém rozpouštědle, jejím odfiltrování, následném vysušení a zjištění hmotnosti zbytku. Tato metoda je rychlejší a poněkud přesnější a volí se proto jako preferovaná pro všechny kvalitativní třídy nitrocelulózy.

Odpařovací metoda (Zkouška 3B) je založena na stanovení části nitrocelulózy, která se rozpustí v éter-alkoholovém rozpouštědle. Je použitelná pro střešnou bavlnu, ale není zcela spolehlivá pro směsi (pokud není sedimentace podpořena odstřediváním) a nedoporučuje se pro pyrocelulózu.

7.4.4 Látky nerozpustné v acetonu (Zkouška 4)

Látky nerozpustné v acetonu jsou měřítkem množství nitrocelulózy s nízkým obsahem dusíku (< 10,5 %), které již není dále rozpustné.

Stanovení látek nerozpustných v acetonu je povinné.

Množství látek nerozpustných v acetonu se hodnotí gravimetrickou metodou, při které je část nitrocelulózy, která zůstane nerozpuštěná v acetonovém rozpouštědle, stanovena filtrací, následným vysušením a zjištěním hmotnosti zbytku.

7.4.5 Chemická stabilita (Zkoušky 5 a 6)

Chemická stabilita je nejdůležitější vlastností z hlediska bezpečnosti, protože pomocí ní lze posoudit, zda daná série nitrocelulózy může být bezpečně skladována a přepravována.

Zkoušky chemické stability jsou povinné.

Chemickou stabilitu lze stanovit buď stabilitní zkouškou při 132 °C (varianty Bergmann-Junkovy zkoušky; Zkoušky 5A/5B/5C) jako preferovanou metodou, nebo metylvioleťovou zkouškou při 134,5 °C (Zkouška 6).

Oba typy zkoušek zahrnují značně urychlené stárnutí, čímž je vyvolána zhruba 0,2% až 1,0% konverze nitrocelulózy (úbytek obsahu dusíku v důsledku termolýzy nitroesterových skupin), která je typická pro stabilitní zkoušky výbušnin. Rozsah stárnutí má zásadní důležitost pro získání prognózy stability na dostatečně dlouhou dobu skladování.

Protože oba postupy zkoušek stanovují množství uvolněných oxidů dusíku různými způsoby, poskytují rovněž rozdílné výsledky, na které se z důvodu jednotného hodnocení stability musí také uplatnit rozdílné požadavky.

U stabilitních zkoušek při 132 °C, tj. u standardní Bergmann-Junkovy zkoušky (Zkouška 5A), rozšířené Bergmann-Junkovy zkoušky (Zkouška 5B) a Bergmann-Junk-Siebertovy zkoušky (Zkouška 5C), je vzorek po dobu dvou hodin zahříván ve speciálně konstruované skleněné aparatuře při teplotě 132 °C. Rozsah rozkladu nitrocelulózy se určí absorpcí uvolněných oxidů dusíku ve vodě (nebo v roztoku peroxidu vodíku u Zkoušky 5C) a jejich stanovením titrací hydroxidem sodným. Poněkud odlišné postupy zkoušek se použijí pro nitrocelulózu bez přídavku křídý (Zkouška 5A) a s přídavkem křídý (Zkouška 5B). Bergmann-Junk-Siebertova zkouška (Zkouška 5C) používá mírně upravenou aparaturu. Tyto metody zkoušení jsou náročnější na čas než metylvioleťová zkouška při 134,5 °C, ale umožňují spolehlivější a reprodukovatelnější kvantitativní hodnocení chemické stability. Proto jsou preferovanými metodami.

U metylvioleťové zkoušky při 134,5 °C (Zkouška 6) se vzorek zahřívá ve zkušební zkumavce s proužkem metylvioleťového zkušebního papírku umístěným těsně nad vzorkem. Uvolněné oxidy dusíku reagují s barvivem v papírku a doba do úplné změny barvy indikuje stabilitu nitrocelulózy. Tato metoda je jednoduchá na provedení a rychlá, ale její výsledky mají pouze semikvantitativní charakter, protože pozorování změny zbarvení je subjektivní a kvalita indikátorových papírků se liší v závislosti na dodavateli a době jejich skladování. Příprava a validace papírků je obtížná, náročná na čas a drahá. Kromě toho většina zákazníků vyžaduje použití papírků od jednoho určitého dodavatele. Seznam známých dodavatelů a odkazy na literaturu popisující jejich přípravu a validaci lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha G.

7.4.6 Zkouška čistoty – popel (Zkouška 7)

Stanovení obsahu popela je zkouškou čistoty a dokládá množství nespalitelných nečistot.

Při stanovení obsahu popela je prvním krokem želatinace nebo vyluhování nitrocelulózy, následuje spálení (zpopelnění) při vyšších teplotách a zjištění hmotnosti zbytku jako popela.

7.4.7 Zkouška čistoty – pískovité částice (Zkouška 8)

Stanovení pískovitých částic je zkouškou čistoty a bezpečnosti a vyhledávají se při něm pískovité částice ve zbytku po stanovení obsahu popela (Zkouška 7).

7.4.8 Zkouška čistoty – iontové nečistoty (Zkouška 9)

Pro hodnocení obsahu různých iontových nečistot (aniontů a kationtů) existuje řada metod zkoušení. Veškeré iontové nečistoty lze stanovit iontovou chromatografií (Zkouška 9A). Kyselinu sírovou, sulfoestery nebo celkovou zbytkovou kyselost, které mohou snižovat stabilitu nitrocelulózy, pak gravimetrickým stanovením obsahu síranů (Zkouška 9B) nebo titračním stanovením zbytkové kyselosti (Zkouška 9C). Množství křídly v nitrocelulóze s přidavkem křídly se hodnotí buď titračním stanovením alkality (Zkouška 9D), nebo spektroskopickou metodou (Zkouška 9E).

Iontová chromatografie (Zkouška 9A) je založena na extrakci iontů z nitrocelulózy a následné analýze iontovou chromatografií. Tato metoda hodnotí pouze iontové nečistoty extrahovatelné ve vařící vodě.

Gravimetrické stanovení obsahu síranů (Zkouška 9B) převádí všechny složky obsahující síru na sírany, které jsou pak vysráženy chloridem barnatým. Kvalitní nitrocelulóza má zanedbatelný obsah síry. Tato metoda vyhodnocuje jen přítomnost látek obsahujících síru a neposkytuje údaje o dalších iontových nečistotách.

Metoda titračního stanovení zbytkové kyselosti (Zkouška 9C) je založena na rozpuštění nitrocelulózy v acetonu za účelem uvolnění zbytkové kyselosti vláken, po kterém následuje přidání vody a titrace roztokem hydroxidu sodného. Lze pomocí ní hodnotit pouze kyselé nečistoty v nitrocelulóze a neposkytuje informace o žádných dalších iontových nečistotách.

Titrační stanovení alkality (Zkouška 9D) je založeno na extrakci alkalických látek z nitrocelulózy kyselinou chlorovodíkovou a následné zpětné titraci roztokem hydroxidu sodného. Lze pomocí něj hodnotit pouze alkalické nečistoty v nitrocelulóze a neposkytuje informace o žádných dalších iontových nečistotách.

Při spektroskopickém stanovení (Zkouška 9E) je prvním krokem vyluhování nitrocelulózy v kyselině dusičné, následuje zředění a stanovení vápníku (a případně dalších kationtů) pomocí AAS nebo ekvivalentních spektroskopických metod, jako je např. indukčně vázané plazma – optická emisní spektroskopie.

7.4.9 Zkouška čistoty – obsah olejů a tuků (Zkouška 10)

Obsah olejů a tuků se hodnotí extrakcí vzorku nitrocelulózy dichlormetanem a následným stanovením olejů a tuků obsažených v extraktu odpařením rozpouštědla, vysušením a zjištěním hmotnosti zbytku.

Tato zkouška se často provádí při kontrole nitrocelulózy pro výrobu spalitelných nábojnic.

7.4.10 Zkouška čistoty – stanovení nečistot tepelnými zkouškami (Zkouška 11)

Jak zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A), tak Abelova zkouška při 76,6 °C (Zkouška 11B) jsou závislé na extrémně citlivé reakci oxidačních plynů, jako jsou oxidy dusíku, s jodidem draselným v jodoškrobovém papírku.

Těmito zkouškami lze zjistit nečistoty pouze tehdy, když tyto nečistoty degradují nitrocelulózu a vedou k vývinu oxidů dusíku. Mohou se rovněž použít ke zkouškám čerstvě vyrobené nitrocelulózy z hlediska dostatečnosti čištění (stabilizace) za mírných podmínek sušení ještě předtím, než bude použita vyšší teplota sušení vyžadovaná stabilitními zkouškami uvedenými v článku 7.4.5 tohoto standardu.

Velmi často se vyskytují následující procesy a skutečnosti, které vedou ke změně zbarvení zkušebního papírku a tedy selhání tepelných zkoušek stanovení nečistot:

- a) přítomnost neutralizačních solí, které nebyly při výrobním procesu řádně odstraněny (a tak zvláště zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem se využívá jako citlivý test čistoty pro kontrolní monitorování procesu výroby nitrocelulózy na zbytkové neutralizační soli),
- b) zvýšená rychlost stárnutí v důsledku nedostatečně stabilizované nitrocelulózy,
- c) uvolnění oxidů dusíku, které se nashromáždily v nitrocelulóze během předcházejícího skladování (a tak starší nitrocelulóza často nevyhoví zkoušce při 65,5 °C a/nebo 76,6 °C, zatímco metylvioletová zkouška při 134,5 °C naopak potvrdí dobrou dlouhodobou stabilitu),
- d) uvolnění jiných oxidačních plynů jako chlóru (např. v důsledku použití chlórované vody při výrobě).

Před zkouškou při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem nebo Abelovou zkouškou při 76,6 °C je žádoucí skladovanou nitrocelulózu dodatečně proprat čistou vodou za účelem odstranění nashromážděných oxidů dusíku, aby byly sledovány pouze právě vytvářené oxidy dusíku.

Výsledky získané těmito dvěma zkouškami mají pouze semikvantitativní charakter, protože pozorování změny zbarvení je subjektivní a kvalita indikátorových papírků se liší v závislosti na dodavateli a době jejich skladování. Seznam známých dodavatelů a odkazy na literaturu popisující jejich přípravu a validaci lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha G.

Poslední studie naznačují, že výsledky těchto zkoušek v dostatečné míře nevyhodnotí dlouhodobou stabilitu nitrocelulózy, jak se dříve myslelo. Přesto však zkoušky zůstávají užitečné pro mezioperační kontrolu při výrobě nitrocelulózy (zaručení řádného proprání) a jako rychlý a bezpečný (příprava vzorků i samotné zkoušky se provádějí při mírných teplotách) ověřovací nástroj „přítomnosti něčeho, co je v nitrocelulóze nežádoucí“. Nevyhovující výsledky těchto zkoušek automaticky neznamenají, že příslušná nitrocelulóza je nestabilní, ale mají být podnětem pro další šetření, např. příčin nevyhovění a vlivu na dlouhodobou stabilitu. To může být skutečně např. pátráním po iontových nečistotách (Zkoušky 9A až 9E) nebo zkouškou zadržovaných oxidů dusíku. Dlouhodobá stabilita musí být hodnocena buď stabilitními (tepelnými) zkouškami při 132 °C (Zkoušky 5A/5B/5C), nebo metylvioletovou zkouškou při 134,5 °C (Zkouška 6).

7.4.11 Polymerní vlastnosti – viskozita (Zkouška 12)

Viskozita (Zkouška 12) je měřítkem průměrného stupně polymerizace. Tato zkouška je z hlediska provádění rychlá a jednoduchá a tedy vhodná pro každodenní zkoušky nitrocelulózy. Stanovení vychází z vlivu viskozity roztoku nitrocelulózy na rychlost, se kterou padají ocelové kuličky tímto roztokem.

7.4.12 Polymerní vlastnosti – rozdělení molekulových hmotností (Zkouška 13)

Rozdělení molekulových hmotností (nebo rozdělení stupně polymerizace) je důležitou polymerní vlastností nitrocelulózy, protože ji v určitém rozsahu lze dát do vzájemného vztahu s její zpracovatelností.

Zkouška rozdělení molekulových hmotností (Zkouška 13) využívá chromatografické metody GPC/SEC. Je mnohem dražší a časově náročnější než jednoduchá zkouška viskozity. Kromě toho získání spolehlivých a porovnatelných výsledků vyžaduje od osoby provádějící zkoušku konzistentní postup při interpretaci údajů (nastavení referenční základny a integrace).

Rozdělení molekulových hmotností se stanoví GPC/SEC analýzou roztoku nitrocelulózy za použití detektoru (index lomu nebo UV/VIS) citlivého na koncentraci a polystyrenového standardu. Zkoušku lze použít pro pravidelné kvantitativní hodnocení rozdělení molekulových hmotností. Pro specifická šetření může být potřebná GPC/SEC s dodatečnou viskozometrií a detektory rozptylu světla.

7.4.13 Kvalita vláken – jemnost (Zkouška 14)

Jemnost (Zkouška 14 – sedimentační zkouška) je nepřímým měřítkem délek vláken nitrocelulózy. Je důležitá pro monitorování výrobního procesu (kontrola procesu rozmělnění), přičemž je to metoda levná, rychlá a jednoduchá.

Při zkoušce se měří objem zabraný vlákny nitrocelulózy v její zahuštěné vodné suspenzi.

Použití analyzátorů kvality vláken poskytne více informací než jednoduchá zkouška jemnosti, např. údaje o celkovém rozdělení délek vláken. Analyzátoři jsou běžně využívány v papírenském průmyslu, kde jsou vlákna podstatně delší, ale jejich nejnovější typy mohou rovněž pracovat s krátkými nitrocelulóзовými vlákny. Metoda zkoušení nitrocelulózy s použitím takových přístrojů je uvedena u Zkoušky 16C.

7.4.14 Kvalita vláken – aglomeráty (Zkouška 15)

V závislosti na surovinách a výrobním postupu může nitrocelulóza obsahovat aglomeráty. Zvláště to platí, je-li vyráběna z vrstvené celulózy. Zpracovatelnost nitrocelulózy souvisí s jejím množstvím vyskytujícím se ve formě aglomerátů. Vysoký podíl aglomerátů ukazuje na špatnou zpracovatelnost.

Stanovení aglomerátů (Zkouška 15) určuje množství nitrocelulózy přítomné ve formě shluků vláken, které se zachytí na sítích s otvory o velikosti 850 μm , 500 μm a 250 μm (v uvedeném pořadí).

7.4.15 Kvalita vláken – další vlastnosti (Zkouška 16)

Podrobnější znalost vlastností vláken nitrocelulózy může být užitečné v mnoha případech, jako jsou specifické aplikace nitrocelulózy (např. pro spalitelné nábojnice), určení vlivů změn celulóзовé suroviny (např. přechod z lisované bavlny na vrstvenou) nebo výrobních postupů (např. rozmělnování/čištění nitrocelulózy).

Vhodné standardizované zkušební postupy pro hodnocení kvality vláken jsou běžně používány v papírenském průmyslu. O níže uvedených metodách je známo, že jsou vhodné i pro nitrocelulózu a vlákna.

Stanovení schopnosti zadržet vodu (Zkouška 16A) indikuje schopnost vláken vázat vodu a bobtnat. Provádí se umístěním určitého množství vlhkých vláken do odstředivkové zkumavky, která má ve své spodní části filtr. Odstředivka se urychlí, aby se odstranila voda z vnějších povrchů a buněčných dutin vláken. Předpokládá se, že zbývající voda souvisí se submikroskopickými průduchy (póry) ve vláknech. Odstředěná vlákna se zváží, vysuší a opětovně zváží. Hodnota schopnosti zadržet vodu se stanoví jako poměr hmotnosti vody ke hmotnosti sušiny. Zkouška se provádí podle ISO 23714.

Stanovení odvodňovací schopnosti (Zkouška 16B) poskytuje informace o rozsahu, v jakém může být odvodněna zředěná suspenze rozmělněné nitrocelulózy. Odvodňovací schopnost souvisí s povrchovými vlastnostmi a bobtnáním vláken a představuje užitečný ukazatel míry mechanického zpracování (rozmělnění), kterému byla vlákna podrobena. Při provádění zkoušky se do komory s drátěným sítím ve spodní části naplní rozmělněná nitrocelulóza a stanoví se množství a rychlost průtoku vody skrz síto. Zkouška se provádí podle ČSN EN ISO 5267-1 nebo ISO 5267-2.

Zkouška 16C zahrnuje metodu použití analyzátoru kvality vláken pro srovnávací stanovení rozdělení délek vláken nitrocelulózy.

7.4.16 Obsah vody a alkoholu (Zkoušky 17 až 19)

Nitrocelulóza se z bezpečnostních důvodů dopravuje zpravidla ve vlhkém stavu; jako kapalina se používá buď voda, nebo směs alkoholu a vody. Obsah celkových těkavin nebo jednotlivých složek může být stanoven řadou metod uvedených u Zkoušek 17 až 19. Tyto informace, i když nezávazné, jsou jednak důležité pro znalost celkového obsahu nitrocelulózy ve vlhkém vzorku, jednak mají význam z důvodu, že přítomnost nadměrného množství vody nebo organického rozpouštědla může bránit procesu želatinace.

Metody vhodné pro stanovení obsahu vody a/nebo alkoholu v nitrocelulóze lze rozdělit do tří skupin:

- a) pro stanovení celkového obsahu těkavin (Zkoušky 17A a 17B),
- b) pro stanovení obsahu vody (Zkoušky 18A a 18B),
- c) pro stanovení obsahu alkoholu a/nebo vody (Zkoušky 19A a 19B).

Ve skutečnosti je úplná náhrada vody v nitrocelulóze alkoholem velmi obtížná. „Nitrocelulóza zvlhčená alkoholem“ bude téměř jistě obsahovat vodu a má být proto podrobena analýze jak na alkohol, tak na vodu.

U metody zahřívání v sušárně (Zkouška 17A) se celkový obsah těkavin stanovuje gravimetricky zahříváním většího množství nitrocelulózy do konstantní hmotnosti. Slouží jako referenční metoda pro celkový obsah těkavin.

U metody použití analyzátoru vlhkosti (Zkouška 17B) se celkový obsah těkavin stanovuje automaticky analyzátozem vlhkosti, který je kombinací infračerveného nebo halogenového tepelného zdroje a vah.

U metody titrace dle Karl Fischera (Zkouška 18A) se obsah vody stanovuje přímou titrací nitrocelulózy. Slouží jako referenční metoda pro stanovení obsahu vody.

U metody Karl Fischera se zahříváním vzorku (Zkouška 18B) je nádobka obsahující nitrocelulózu zahřívána a unikající těkaviny jsou převáděny do titračního přístroje. Obsah vody se pak stanoví titrací dle Karl Fischera.

U metody plynové chromatografie (Zkouška 19A) se nejprve provede vzorkování těkavin extrakcí nebo vyluhováním nitrocelulózy a následně chromatografická analýza. V závislosti na vybavení a způsobu provedení se stanoví buď obsah vody i alkoholu, nebo pouze obsah alkoholu.

U metody blízké infračervené spektroskopie (Zkouška 19B) se obsah alkoholu a/nebo vody stanoví NIR spektroskopii. Tato rychlá zkouška vyžaduje pečlivou kalibraci NIR spektrometru.

7.4.17 Stanovení dalších vlastností nitrocelulózy (Zkouška 20)

Teplota vzbuchu (Zkouška 20A) nitrocelulózy se stanoví podle postupu uvedeného v ČOS 137601. Při této metodě se vzorek zahřívá ve zkušební trubici (zkumavce) rychlostí 5 °C/min až do jeho vznícení.

Výbuchové teplo (Zkouška 20B) nitrocelulózy je měřítkem její výkonnosti. Jeho stanovení kalorimetrickou metodou je popsáno u Zkoušky 2C.

7.5 Typické rozsahy výsledků zkoušek

Typické rozsahy výsledků zkoušek nitrocelulózy pro vojenské účely jsou uvedeny v tabulce 2. Vzhledem k velké rozmanitosti druhů nitrocelulózy se mohou vyskytnout i výsledky mimo popsané rozsahy.

Podrobnosti k uvádění výsledků zkoušek (včetně výpočtů a jednotek) jsou uvedeny u popisů jednotlivých metod v kapitole 9 tohoto standardu.

Obecně závisí požadavky na druhu nitrocelulózy a předpokládaném použití. Musí být dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě či objednávce. Proto se zde neuvádějí typické hodnoty požadavků.

TABULKA 2 – Typické rozsahy výsledků zkoušek

Číslo zkoušky	Zkouška / druh nitrocelulózy	Typický rozsah	Poznámka
1	Vizuální kontrola čistoty	Vláknitý vzhled, bílé zbarvení; žádné cizorodé látky	
2	Obsah dusíku		
	Pyrocelulóza	11,8 % až 12,8 %	
	Směsi pyrocelulózy a střelné bavlny	12,8 % až 13,3 %	Silná závislost na konkrétním výrobku
	Střelná bavlna	13,3 % až 13,6 %	
3	Rozpustnost v éter-alkoholu		
	Pyrocelulóza	menší než 98,5 % = „mezni“	Ovlivněno především

Číslo zkoušky	Zkouška / druh nitrocelulózy	Typický rozsah	Poznámka
		98,5 % až 99,3 % = „dobrý“	rozpětími rozdělení obsahu dusíku a molekulových hmotností
		větší než 99,3 % = „výborný“	
	Směsi pyrocelulózy a střelné bavlny	20 % až 50 %	Silná závislost na konkrétním výrobku, ovlivněno podílem ve směsi a obsahem dusíku ve střelné bavlně
	Střelná bavlna	větší než 7 % = „mezní“	Ovlivněno především obsahem dusíku
5 % až 7 % = „dobrý“			
menší než 5 % = „výborný“			
4	Látky nerozpustné v acetonu		
Pyrocelulóza	větší než 0,40 % = „mezní“	Ovlivněno především rozpětím rozdělení obsahu dusíku (frakce s obsahem dusíku větším než 10,5 %)	
	0,20 % až 0,40 % = „dobrý“		
	menší než 0,20 % = „výborný“		
Směsi pyrocelulózy a střelné bavlny	větší než 0,30 % = „mezní“		
	0,15 % až 0,30 % = „dobrý“		
	menší než 0,15 % = „výborný“		
Střelná bavlna	větší než 0,20 % = „mezní“		
	0,05 % až 0,20 % = „dobrý“		
	menší než 0,05 % = „výborný“		
5	Stabilitní zkouška při 132 °C		
5A/5B	Bergmann-Junkova zkouška	0,7 ml až 1,12 ml NaOH (0,1M) na 1 g nitrocelulózy nebo 1,0 mg až 1,6 mg N ₂ na 1 g nitrocelulózy nebo 1,5 ml až 2,5 ml NO na 1 g nitrocelulózy	

Číslo zkoušky	Zkouška / druh nitrocelulózy	Typický rozsah	Poznámka
5C	Bergmann-Junk-Siebertova zkouška	6 ml až 12,5 ml NaOH (0,01M) na 1 g nitrocelulózy	
6	Metylvioletová zkouška při 134,5 °C	30 min až 40 min	
7	Popel		
	Nitrocelulóza bez přídavku křídly	0,02 % až 0,20 %	
	Nitrocelulóza s přídavkem křídly	0,15 % až 0,45 %	
8	Pískovité částice	žádný	
9	Iontové nečistoty		
9A	Iontové nečistoty	10 ppm až 200 ppm pro každý: Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	
9B/9C	Sírany / zbytková kyselost	0,01 % až 0,05 % H ₂ SO ₄	
9D/9E	Alkalita/vápník	0,02 % až 0,15 % CaCO ₃	U nitrocelulózy s přídavkem křídly vyšší hodnoty 0,2 % až 0,5 % CaCO ₃
10	Obsah olejů a tuků	0,02 % až 0,05 %	
11	Stanovení nečistot tepelnými zkouškami		
11A	Zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem	35 min až 100 min (pro čerstvě vyrobenou nitrocelulózu)	U skladované nitrocelulózy nižší hodnoty (20 min až 40 min)
11B	Abelova zkouška při 76,6 °C	5 min až 40 min	Obvyklým postupem je zastavení zkoušky po 25 min
12	Viskozita	5 s až 25 s nebo 1 800 cP až 9 200 cP pro většinu nitrocelulóz	Vyšší nebo nižší pro specifické kvalitativní třídy nitrocelulózy

Číslo zkoušky	Zkouška / druh nitrocelulózy	Typický rozsah	Poznámka
13	Hmotnostně střední molekulová hmotnost (M_w)	300 000 Da až 800 000 Da	Vyšší nebo nižší pro specifické kvalitativní třídy nitrocelulózy
14	Jemnost	80 ml až 140 ml	
15	Aglomeráty (větší než 250 μm)	Úroveň aglomerátů: větší než 30 % = „velmi vysoká“ 20 % až 30 % = „vysoká“ 5 % až 20 % = „střední“ menší než 5 % = „nízká“	
16	Další vlastnosti vláken		
16A	Schopnost zadržet vodu	0,15 g až 0,35 g vody na 1 g nitrocelulózy	
16B	Odvodňovací schopnost (rychlost odvodnění podle kanadského standardu)	400 ml CSF až 700 ml CSF pro 2% suspenzi nitrocelulózy	Nižší pro specifické kvalitativní třídy nitrocelulózy (až do 80 ml CSF)
	Odvodňovací schopnost (Schopper-Riegler)	8 °SR až 15 °SR pro 4% suspenzi nitrocelulózy 15 °SR až 30 °SR pro 16% suspenzi nitrocelulózy	Vyšší nebo nižší pro specifické kvalitativní třídy nitrocelulózy
16C	Délka vláken	Typické rozdělení délek vláken: 95 % mezi 0,05 mm a 1,0 mm s maximem mezi 0,4 mm a 0,6 mm	Množství vláken s délkou menší než 0,2 mm se může pohybovat v rozsahu 30 % až 60 %
17	Celkový obsah těkavin	25 % až 35 %	Předpisy pro přepravu vyžadují $\geq 25 \%$
18	Obsah vody	Nitrocelulóza zvlhčená vodou: 25 % až 35 %	
		Nitrocelulóza zvlhčená alkoholem: 2,5 % až 4,0 %	

Číslo zkoušky	Zkouška / druh nitrocelulózy	Typický rozsah	Poznámka
19	Obsah alkoholu	Nitrocelulóza zvlhčená vodou: 0,0 %	
		Nitrocelulóza zvlhčená alkoholem: 20 % až 30 %	
20	Další vlastnosti		
20A	Teplota vzbuchu	180 °C až 190 °C	
20B	Výbuchové teplo	3 400 J/g až 4 600 J/g	Závislé na obsahu dusíku

7.6 Protokol o zkouškách

Výsledky zkoušek vzorku nitrocelulózy se zaznamenávají do protokolu níže uvedeného vzoru. Protokol se vystavuje v jazyce anglickém, není-li dohodnuto jinak. České překlady položek, uvedené kurzívou v závorkách, jsou zmíněny pouze pro informaci.

NITROCELLULOSE TEST REPORT SHEET <i>(Protokol o zkouškách nitrocelulózy)</i>	
Report Reference Number: Pages <i>(Číslo jednací protokolu)</i>	Page 1 of 3 <i>(Strana 1 ze 3)</i>
TEST SITE INFORMATION <i>(Informace o zkušebním pracovišti)</i> Laboratory: <i>(Laboratoř)</i> (Name of laboratory) <i>(Název laboratoře)</i> Country: <i>(Země)</i> POC: (Point of contact) <i>(Odpovědný pracovník)</i> Date: <i>(Datum)</i> (Date that form was completed) <i>(Datum vyhotovení protokolu)</i>	SPECIMEN INFORMATION <i>(Informace o vzorku)</i> Nitrocellulose: <i>(Nitrocelulóza)</i> (Type of nitrocellulose) <i>(Druh nitrocelulózy)</i> Identification: <i>(Identifikace)</i> (Trade name and/or identity code) <i>(Obchodní název a/nebo identifikační kód)</i> Manufacturer: <i>(Výrobce)</i> (Name of manufacturer) <i>(Jméno výrobce)</i> Lot, Batch or Consignment Number: <i>(Číslo série, šarže nebo dodávky)</i> Date of Manufacture or Receipt: <i>(Datum výroby nebo dodání)</i> Special Storage Conditions: <i>(Zvláštní podmínky skladování)</i>
TEST MATERIAL SPECIFICATIONS <i>(Specifikace zkoušeného materiálu)</i>	
TEST RESULTS (Part 1) <i>(Výsledky zkoušek /část 1/)</i>	
<p>All divergences from Standard Procedures (STANAG 4178 Ed. 2) must be stated. The results are reported as mean values when replicates samples were analysed. <i>(Musí být uvedeny všechny odchylky od standardních postupů /STANAG 4178, Ed. 2 – v ČR zavedeno formou ČOS 137605/. Při opakované analýze vzorků se výsledky uvádějí jako střední hodnoty.)</i></p>	
1. Visual Inspection <i>(Vizuální kontrola)</i> (state foreign matter, unusual colour or appearance) <i>(uvést cizorodé látky, neobvyklé zbarvení nebo vzhled)</i>	%
2. Nitrogen Content <i>(Obsah dusíku)</i> % <input type="checkbox"/> Ferrous Ion Titration Method <i>(Titrace železnatými ionty)</i> <input type="checkbox"/> Nitrogen Analyzer Method <i>(Stanovení analyzátozem dusíku)</i> <input type="checkbox"/> Combustion Calorimetry Method <i>(Kalorimetrické stanovení)</i>	<input type="checkbox"/> Devarda's Alloy Method <i>(Devardova metoda)</i> <input type="checkbox"/> Schulze-Tiemann Method <i>(Schulze-Tiemannova metoda)</i> <input type="checkbox"/> Nitrometer Method <i>(Nitrometrická metoda)</i>
3. Ether-Alcohol Solubles % <i>(Rozpustnost v éter-alkoholu)</i> <input type="checkbox"/> Filtration Method <i>(Filtreační metoda)</i>	<input type="checkbox"/> Evaporation Method <i>(Odpařovací metoda)</i>
4. Acetone Insolubles % <i>(Látky nerozpustné v acetonu)</i>	

NITROCELLULOSE TEST REPORT SHEET

(Protokol o zkouškách nitrocelulózy)

Report Reference Number:

Page 2 of 3

Pages

(Číslo jednací protokolu)

(Strana 2 ze 3)

TEST RESULTS (Part 2)

(Výsledky zkoušek /část 2/)

All divergences from Standard Procedures (STANAG 4178 Ed. 2) must be stated. The results are reported as mean values when replicates samples were analysed, except for the heat tests where the minimum test time is reported.

(Musí být uvedeny všechny odchylky od standardních postupů /STANAG 4178, Ed. 2 – v ČR zavedeno formou ČOS 137605/. Při opakované analýze vzorků se výsledky uvádějí jako střední hodnoty s výjimkou tepelných zkoušek, kdy se uvede minimální hodnota doby zkoušky.)

5. Chemical Stability (132 °C Stability Test) (Chemická stabilita /stabilitní zkouška při 132 °C/)

132 °C Bergmann-Junk Test (state Test 5A or Test 5B) ml NaOH

(0,1M)/g

(Bergmann-Junkova zkouška /uvést, zda byla použita Zkouška 5A či 5B/)

132 °C Bergmann-Junk-Siebert Test (Test 5C) ml NaOH

(0,1M)/g

(Bergmann-Junk-Siebertova zkouška /Zkouška 5C/)

6. Chemical Stability (134.5 °C Heat Test) min

(Chemická stabilita /metylvioletová zkouška při 134,5 °C/)

7. Ash (Popel) %

8. Grit (number of particles retained in No. 36 / No. 60 BS sleeve)

/.....

(Pískovité částice – počet částic zadržených na 422µm/251µm sítě)

9. Ionic Impurities (Iontové nečistoty)

Ion Chromatography Method ppm

.....

(Iontová chromatografie)

Sulphate Content; Gravimetric Method %

H₂SO₄

(Gravimetrické stanovení obsahu síranů)

Residual Acidity; Titration Method %

H₂SO₄

(Titrační stanovení zbytkové kyselosti)

Alkalinity; Titration Method % CaCO₃

(Titrační stanovení alkality)

Spectroscopy Method %

.....*(Spektroskopické stanovení)*

10. Oil and Grease Content %

(Obsah olejů a tuků)

11. Detection of Impurities by Heat Tests (Stanovení nečistot tepelnými zkouškami)

65.5 °C Heat Test min

(Zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem)

76.6 °C Abel Heat Test min

(Abelova zkouška při 76,6 °C)

12. Viscosity	Average falling time of balls.....s and/or viscosity cP (<i>Viskozita Průměrná doba pádu kuliček a/nebo viskozita</i>)	
13. Molecular Mass Distribution	(<i>Rozdělení molekulových hmotností</i>)	
$M_n =$	Da	$M_w =$ Da
$M_z =$	Da	$M_w/M_n =$
NITROCELLULOSE TEST REPORT SHEET (<i>Protokol o zkouškách nitrocelulózy</i>)		
Report Reference Number:		Page 3 of 3
Pages (<i>Číslo jednací protokolu</i>)		(Strana 3 ze 3)
14. Fineness	(sedimentation volume of 10 g nitrocellulose) (<i>Jemnost /sedimentační objem 10 g nitrocelulózy/</i>) ml
15. Agglomerates	(total agglomerates in sum of all 3 sieves) (<i>Aglomeráty /celkové aglomeráty na všech 3 sítích/</i>) %
16. Other Fibrous Properties	(state method and result) (<i>Další vlastnosti vláken /uvést metodu a výsledek/</i>)	
TEST RESULTS (Part 3) (<i>Výsledky zkoušek /část 3/</i>)		
<p>All divergences from Standard Procedures (STANAG 4178 Ed. 2) must be stated. The results are reported as mean values when replicates samples were analysed. (<i>Musí být uvedeny všechny odchylky od standardních postupů /STANAG 4178, Ed. 2 – v ČR zavedeno formou ČOS 137605/. Při opakované analýze vzorků se výsledky uvádějí jako střední hodnoty.</i>)</p>		
17. Water and Alcohol Content	(<i>Obsah vody a alkoholu</i>)	
Total Volatile Content	(<i>Celkový obsah těkavin</i>) %
Water Content	(<i>Obsah vody</i>) %
Alcohol content	(<i>Obsah alkoholu</i>) %
<input type="checkbox"/> Oven Method (<i>Metoda zahřívání v sušárně</i>)	<input type="checkbox"/> Moisture Analyzer Method (<i>Stanovení analyzátozem vlhkosti</i>)	
<input type="checkbox"/> Karl-Fischer Titration Method (<i>Titrace dle Karl Fischera</i>)	<input type="checkbox"/> Karl-Fischer Oven Method (<i>Metoda Karl Fischera se zahříváním vzorku</i>)	
<input type="checkbox"/> Gas Chromatography Method (<i>Plynová chromatografie</i>)	<input type="checkbox"/> NIR Spectroscopy Method (<i>NIR spektroskopie</i>)	
18. Temperature of Ignition	(<i>Teplota vzbuchu</i>) °C
19. Heat of Explosion	(<i>Výbuchové teplo</i>) J/g

7.7 Bezpečnostní opatření a likvidace zbytků

Při veškeré manipulaci s nitrocelulózou nebo chemikáliemi se musí používat ochranný štít nebo brýle. Suchá nitrocelulóza, zejména v práškové formě, představuje vážné riziko požáru a výbuchu, a proto musí být přijata všechna nezbytná bezpečnostní opatření. Příprava vzorků k analýze musí být prováděna v místnosti bez otevřeného ohně a vzorky musí být přenášeny z místa na místo velmi opatrně.

Rozsypaná nitrocelulóza a rozlité kapky kyselin musí být okamžitě odstraněny.

Zbytky vzorků a materiálu, které byly použity při zkoušce délek vláken, mají být k následné likvidaci přemístovány v odpadové nádobě obsahující vodu.

Roztoky nitrocelulózy v rozpouštědle mají být k následnému spálení shromažďovány v nádobě na odpadní rozpouštědla.

Zvýšená pozornost má být věnována nitrocelulóze, u které existuje podezření na nestabilitu nebo která nebyla vyrobena řádně zpracovaným, zavedeným a ověřeným výrobním postupem. Takové materiály mají být před započítím obvyklých analýz prověřeny tepelnými zkouškami. Pro tyto účely je vhodná zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A) nebo Abelova zkouška při 76,6 °C (Zkouška 11B), protože se u nich při přípravě vzorků nepoužívá zvýšená teplota, zkoušky se provádějí při mírných teplotách a jsou detekovány veškeré uvolňující se oxidy dusíku. Jestliže čerstvě připravené a pečlivě proprané vzorky nitrocelulózy přesto nevyhoví těmto zkouškám, dá se předpokládat nedostatečná stabilita výrobku. Mnohem větší pozornost musí být věnována případu, kdy se provádějí stabilitní zkoušky nitrocelulózy, u které existuje podezření na nestabilitu, buď stabilitními zkouškami při 132 °C (Zkoušky 5A/5B/5C), nebo metylvioleťovou zkouškou při 134,5 °C (Zkouška 6). Vysušit se má pouze minimální množství vzorku požadované pro zkoušky. Zkušební zařízení má být umístěno za ochranným krytem a použít se má ochrana zraku i sluchu. U stabilitní zkoušky při 132 °C má být zkušební zařízení pravidelně monitorováno a zkumavka vyjmuta z lázně, jakmile je zpozorován zřetelný vývin dýmu. V případě metylvioleťové zkoušky při 134,5 °C mají být zkušební papírky kontrolovány v pětiminutových intervalech, a to od samého začátku až do ukončení zkoušky.

7.8 Management kvality

Zkušební laboratoř musí mít zaveden systém kvality, který zaručuje její požadovanou technickou způsobilost, práci podle uznávaných zásad řízení kvality a tedy schopnost vytvářet technicky správné výsledky. Takové zásady jsou obsaženy např. v platných normách ČSN EN ISO/IEC 17025 nebo ČSN EN ISO 9001.

Zkušební laboratoř musí prokázat, že vyhovuje požadavkům na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků uvedeným v tomto standardu u každé metody pro přípravu vzorků a zkoušení nitrocelulózy. Tyto požadavky jsou popsány v tabulce 3 a kapitolách 8 a 9. Veškeré výsledky obdržené při validacích musí být zdokumentovány a aktualizovány v odpovídajících intervalech, aby byla prokázána trvalá zkušební způsobilost laboratoře. Doporučuje se provádět srovnávací měření mezi různými zkušebními pracovníky.

Shodnost každé metody zkoušení musí být stanovena prostřednictvím směrodatné odchylky opakovatelnosti s_r . Proto musí být vzorek nitrocelulózy analyzován nejméně

dvanáctkrát tímtež pracovníkem, na stejném zařízení a v krátkém časovém období; následuje výpočet střední hodnoty a směrodatné odchylky jednotlivých obdržených hodnot.

Přesnost, pokud je vyžadována, je obvykle dána maximální odchylkou výsledku validované (alternativní) metody od výsledku referenční metody. Proto musí být vzorek nitrocelulózy analyzován nejméně dvanáctkrát oběma metodami. Střední hodnoty dosažené oběma metodami se pak porovnají navzájem. Maximální přípustné rozdíly mezi těmito dvěma středními hodnotami pro akceptaci alternativní metody jsou uvedeny v tabulce 3.

Účelné mohou být i jiné prostředky řízení kvality, např. další validace metod zkoušení nebo zkoušky referenčních vzorků zahrnující diagramy pro řízení kvality.

Všechny chemikálie použité ke zkouškám musí být kvality p.a., není-li uvedeno jinak. Použitá voda musí být čerstvě predestilovaná nebo čerstvě převařená a ochlazená nebo deionizovaná, případně jiná rovnocenné kvality.

Tabulka 3 uvádí pro každou metodu zkoušení minimální požadavky na směrodatné odchylky opakovatelnosti s_r pro úroveň shodnosti „výborná“, „přijatelná“ a „mezní“. Pokud je dosaženo minimálně úroveň „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se standardním počtem opakovaných měření. Jestliže je dosaženo úroveň „mezní“, zkouška se provede s rozšířeným počtem opakovaných měření. Standardní i rozšířené počty opakovaných měření jsou rovněž uvedeny v tabulce 3. Je-li směrodatná odchylka větší než úroveň „mezní“, musí být laboratorní postupy zdokonaleny tak, aby před jejich použitím pro rutinní analýzy bylo dosaženo přinejmenším této úrovně.

Pro stanovení hodnot uváděných v tabulce 3 se vychází ze zásady, že měřicí systém nemá využívat více než 30 % z předepsaného tolerančního rozsahu výsledků (poměr shodnost/tolerance $\leq 0,3$). Celková chyba měření je tedy pro 95% konfidenční interval čtyřnásobkem standardní nejistoty měření. Protože standardní nejistota je rovna směrodatné odchylce dané metody zkoušení dělené druhou odmocninou počtu opakovaných měření, je zřejmé, že opakovaná analýza snižuje celkovou chybu, např. faktorem 1,4 pro dvakrát prováděnou zkoušku nebo faktorem 2 pro čtyřnásobnou zkoušku. Maximální přípustná hodnota směrodatné odchylky metody zkoušení s určitým počtem opakovaných měření je tak pro splnění kritéria pro poměr shodnost/tolerance $\leq 0,3$ dána obecným vztahem:

$$s_{r, \max} = \frac{0,3 \cdot \text{Rozsah} \cdot \sqrt{n}}{4} \quad (1)$$

kde	$s_{r, \max}$	je	maximální přípustná hodnota směrodatné odchylky opakovatelnosti dané metody zkoušení,
	0,3	-	zvolený poměr shodnost/tolerance,
	<i>Rozsah</i>	-	předepsaný rozsah nebo (není-li specifikován) typický rozsah výsledků,
	n	-	počet opakovaných měření,
	4	-	zvolený rozsah rozdělení shodnosti v násobcích směrodatné odchylky.

Podle publikovaných údajů by byl žádoucí poměr shodnost/tolerance $\leq 0,2$ (nebo dokonce až $\leq 0,1$) a konfidenční interval 99,7 % (rozsah rozdělení shodnosti

v násobcích směrodatné odchylky by pak byl roven 6). To však zpravidla není zkušebními metodami analytické chemie dosažitelné.

TABULKA 3 – Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Číslo zkoušky	Název zkoušky nebo kvalitativní parametr	Požadavky na kvalitu / Doporučení			
1	Vizuální kontrola čistoty	Žádné požadavky.			
2	Obsah dusíku	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,010	0,015	0,020
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Max. odchylka od referenční metody 2A: $\pm 0,03$ % abs.			
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Pravidelné zkoušky s referenčním vzorkem. - Diagram kvality faktoru ekvivalence dusíku u Zkoušky 2A. 			
3	Rozpuštěnost v éter-alkoholu				
	<u>Pyrocelulóza</u> (obsah dusíku $\leq 12,75$ %)	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,08	0,11	0,15
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Přípustná pouze Zkouška 3A (filtrační metoda).			
	<u>Směsi nitrocelulózy</u>	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,4	0,6	1,0
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Max. odchylka od referenční metody 3A: $\pm 1,5$ % abs.			
	<u>Střelná bavlna</u> (obsah dusíku $> 13,0$ %)	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,2	0,3	0,5
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Max. odchylka od referenční metody 3A: $\pm 0,5$ % abs.			
	4	Látky nerozpustné v acetonu	Veličina	Výborná	Přijatelná
Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$		% abs.	0,03	0,04	0,06
Počet opakovaných měření			2*	2	4
5	Stabilitní zkouška při 132 °C	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní

Číslo zkoušky	Název zkoušky nebo kvalitativní parametr	Požadavky na kvalitu / Doporučení			
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	ml NaOH (0,1M)	0,03	0,04	0,06
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených ve více laboratořích. - Zaznamenávat teplotu lázně. 			
6	Metylvioleťová zkouška při 134,5 °C	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	min	0,7	1,0	1,4
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích. - Zaznamenávat teplotu lázně. 			
7	Popel	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,03	0,04	0,06
	Počet opakovaných měření		1	2	4
8	Pískovité částice	Žádné požadavky.			
9	Iontové nečistoty	Žádné zvláštní požadavky.			
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Má se provést ověření shodnosti (s_r pro $n = 12$). - Má se provést ověření přesnosti, např. porovnáním různých metod nebo výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích. 			
10	Obsah olejů a tuků	Žádné požadavky.			
11	Tepelné zkoušky při 65,5 °C/76,6 °C	Žádné požadavky týkající se shodnosti.			
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích. - Zaznamenávat teplotu lázně. 			
12	Viskozita	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	s	0,4	0,5	0,8
	Počet opakovaných měření (počet roztoků / kuliček na jeden roztok)		1 / 3	1 / 3	2 / 3

Číslo zkoušky	Název zkoušky nebo kvalitativní parametr	Požadavky na kvalitu / Doporučení			
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích. - Diagram kvality konstanty viskozimetru, jestliže se provádí kalibrace. 			
13	Rozdělení molekulových hmotností	Veličina		Přijatelná	
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% rel.		5	
	Počet opakovaných měření			1 roztok, min. 3 nástřiky	
	Doporučení	- Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích.			
14	Jemnost	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	ml	1,5	2,1	3,0
	Počet opakovaných měření		1	2	4
	Doporučení	- Žádoucí je porovnání výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích.			
15	Aglomeráty (celkové množství)	Typická směrodatná odchylka s_r přibližně 0,5 % abs. pro materiál s max. 5 % celkových aglomerátů.			
16	Další vlastnosti vláken	Žádné zvláštní požadavky.			
	Doporučení	<ul style="list-style-type: none"> - Má se provést ověření shodnosti (s_r pro $n = 12$). - Může se provést ověření přesnosti porovnáním výsledků zkoušek provedených v různých laboratořích. 			
17	Celkový obsah těkavin (≥ 25 %)	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,15	0,2	0,3
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Max. odchylka od referenční metody 17A: $\pm 0,5$ % abs.			
18	Obsah vody (~ 25 %)	Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
	Směrodatná odchylka s_r ; $n = 12$	% abs.	0,15	0,2	0,3
	Počet opakovaných měření		2*	2	4
	Přijatelnost alternativních metod	Max. odchylka od referenční metody 18A: $\pm 0,2$ % / $\pm 0,5$ % abs. pro obsah vody pod 5 % / nad 15 %.			

Číslo zkoušky	Název zkoušky nebo kvalitativní parametr	Požadavky na kvalitu / Doporučení			
		Veličina	Výborná	Přijatelná	Mezní
19	Obsah alkoholu a vody (~ 25 % alkoholu; metody GC/NIR)				
	Směrodatná odchylka s ; $n = 12$	% abs.	0,15	0,2	0,3
	Počet opakovaných měření	Musí být stanoven pro každé konkrétní zařízení tak, aby se dosáhlo přijatelné směrodatné odchylky.			
	Přesnost	Přesnost stanovení alkoholu a vody se může ověřit porovnáním s výsledky Zkoušek 17 a 18.			
20	Další vlastnosti	Žádné zvláštní požadavky.			

* Minimální počet opakovaných měření byl stanoven na 2, a to i v případě, kdy statistické výpočty umožňují pro úroveň shodnosti „výborná“ pouze jediné stanovení.

8 Příprava vzorků

8.1 Všeobecné zásady

8.1.1 Odběr vzorků nitrocelulózy

Vzorky nitrocelulózy mohou být odebírány v různých fázích její výroby, a to ve své originální formě (např. zahuštěná suspenze, nitrocelulóza zvlhčená vodou nebo alkoholem). Před započítáním analýzy budou vzorky vyžadovat předběžnou úpravu.

8.1.2 Odstranění vody a sušení nitrocelulózy

Jestliže vzorek nitrocelulózy obsahuje přebytek vody (např. jde-li o zahuštěnou suspenzi), musí být tento přebytek před sušením odstraněn. Metody jsou popsány v článku 8.2.

Dříve, než bude nitrocelulóza podrobena zkouškám, musí být vysušena na úroveň vlhkosti menší než 1,0 % (měřeno metodou titrace dle Karl Fischera – Zkouška 18A). Vhodné způsoby sušení jsou popsány v článku 8.3. Takto vysušená nitrocelulóza se může použít při všech metodách zkoušení s výjimkou stanovení obsahu dusíku.

Suchá nitrocelulóza se může dále vysušit do konstantní hmotnosti (úroveň vlhkosti menší než 0,3 %; měřeno metodou titrace dle Karl Fischera – Zkouška 18A). Zavedené metody jsou charakterizovány v článku 8.4. Nitrocelulóza vysušená do konstantní hmotnosti musí být použita při stanovení obsahu dusíku, ale může se použít i při dalších metodách zkoušení.

8.1.3 Řízení kvality u metod sušení

U každé zvolené metody sušení se musí před jejím použitím ověřit (verifikovat), zda je u všech předmětných druhů nitrocelulózy dosaženo příslušnou metodou požadované úrovně vlhkosti (< 1,0 % pro suchou nitrocelulózu a < 0,3 % pro nitrocelulózu sušenou do konstantní hmotnosti).

Verifikace se provádí stanovením zbytkového obsahu vody metodou titrace dle Karl Fischera (Zkouška 18A). U nitrocelulózy zvlhčené alkoholem se rovněž stanoví obsah zbytkového alkoholu pomocí plynové chromatografie (Zkouška 19A).

Všechny výsledky výše uvedených verifikací musí být zdokumentovány.

8.1.4 Výjimky

Zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A) a Abelova zkouška při 76,6 °C (Zkouška 11B) mají své vlastní postupy pro sušení vzorků.

8.2 Odstranění přebytečné vody

Pro odstranění přebytečné vody se může použít některá z níže uvedených metod.

8.2.1 Filtrace za podtlaku

Nitrocelulózová vláknina je filtrována za podtlaku s použitím buď filtrační nálevky, nebo křemenného filtračního kelímku.

8.2.2 Stlačení ručním šroubovým lisem

Nitrocelulózová vláknina se umístí mezi dvě vrstvy hustého filtračního papíru, který musí být čistý a bez chemických nečistot, a vloží se pod ruční šroubový lis. Na lisovaný materiál se působí přiměřeným tlakem po dobu tří minut. Může být nezbytné opakované stlačení; předtím se obnoví filtrační papír. Místo lisu mohou být použity ždímací válce.

8.2.3 Odstředění

Zahuštěná suspenze nitrocelulózy se odstředí za vhodných podmínek (např. při 2 000 otáčkách za minutu) v laboratorní odstředivce s odvodňovací vložkou.

8.3 Sušení nitrocelulózy

Pro sušení nitrocelulózy se může použít každá vhodná metoda, u které:

- a) bylo již dříve potvrzeno, že u všech předmětných druhů nitrocelulózy je dosaženo úrovně vlhkosti menší než 1,0 % (měřeno metodou titrace dle Karl Fischera – Zkouška 18A);
- b) je teplota a doba skladování dostatečně nízká, resp. krátká, aby se zabránilo významnému rozkladu nitrocelulózy. Za přijatelné hodnoty se považuje maximální teplota 80 °C s dobou skladování nepřesahující dvě hodiny. Při nižší teplotě jsou přípustné delší doby skladování, např. šest hodin při 70 °C nebo dvacet hodin při 60 °C.

Jestliže se po sušení vyskytnou chomáče vláken, je žádoucí jejich rozrušení jemným drhnutím.

Doporučené metody sušení nitrocelulózy a její další skladování jsou popsány v článcích 8.3.1 až 8.3.3.

8.3.1 Sušení v sušárně při teplotě od 60 °C do 80 °C

Vlhká nitrocelulóza se nanese na papírovou nebo hliníkovou podložku (tácek) a suší se v sušárně při teplotě od 60 °C do 80 °C po dobu dvou hodin.

8.3.2 Sušení v horkovzdušné sušárně při 65 °C

Vlhká nitrocelulóza se vloží do válcovitého pouzdra, které je na jedné straně otevřené a na druhé opatřené sítkem (perforací). Pouzdro se umístí do horkovzdušné sušárny, kterou proudí vzduch o teplotě (65 ± 10) °C při tlaku 100 kPa až 200 kPa, a to po dobu nejméně 15 minut.

8.3.3 Skladování suché nitrocelulózy

Vysušená nitrocelulóza se pro další uskladnění přenesse do těsně uzavřené nádoby. Eventuálně může být uložena na papírové podložce uchovávané v sušárně při teplotě 40 °C až 50 °C. Takový materiál je připraven pro použití při analytických stanoveních vyžadujících suchou nitrocelulózu.

8.4 Sušení nitrocelulózy do konstantní hmotnosti

Suchá nitrocelulóza může být dále sušena do konstantní hmotnosti. Pro toto další sušení se může použít každá vhodná metoda, u které:

- a) bylo již dříve potvrzeno, že u všech předmětných druhů nitrocelulózy je dosaženo úrovně vlhkosti menší než 0,3 % (měřeno metodou titrace dle Karl Fischera – Zkouška 18A);
- b) je teplota a doba skladování dostatečně nízká, resp. krátká, aby se zabránilo významnému rozkladu nitrocelulózy. Za přijatelné hodnoty se považuje teplotní rozsah 95 °C až 105 °C (105 °C je doporučováno jako maximum) s dobou skladování nepřesahující dvě hodiny.

Doporučené metody dalšího sušení nitrocelulózy a její skladování jsou popsány v článcích 8.4.1 až 8.4.3.

8.4.1 Sušení v sušárně při 100 °C

Potřebné množství suché nitrocelulózy se vloží do váženky a umístí se do sušárny nastavené na (100 ± 5) °C na dobu 1,5 hodiny.

8.4.2 Sušení ve vakuové sušárně při 65 °C

Potřebné množství suché nitrocelulózy se vloží do váženky a umístí se do sušárny nastavené na (65 ± 5) °C a při tlaku nepřesahujícím 50 hPa se suší po dobu čtyř hodin.

8.4.3 Skladování nitrocelulózy vysušené do konstantní hmotnosti

Okamžitě po vyjmutí ze sušárny se váženka těsně uzavře a umístí se do exsikátoru s vysoušedlem a nechá se vychladnout na teplotu místnosti. Takový materiál je připraven pro použití při analytických stanoveních vyžadujících nitrocelulózu vysušenou do konstantní hmotnosti.

9 Postupy zkoušek

9.1 Vizuální kontrola (Zkouška 1)

9.1.1 Všeobecná ustanovení

9.1.1.1 Význam

Vizuální kontrolou (Zkouška 1) se zjišťuje přítomnost cizorodých látek a nečistot, která se projevuje změnou zbarvení nebo jinými vizuálně pozorovatelnými abnormalitami.

9.1.1.2 Obecné požadavky

Vizuální kontrola nitrocelulózy se provádí u materiálu ve stavu, v jakém byl dodán, před jeho sušením či jakýmkoliv dalším zpracováním.

9.1.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Nejsou žádné požadavky.

9.1.2 Postup zkoušky

Naváží se přibližně 150 g nitrocelulózy a v co nejtenčí vrstvě se rozprostře na čistou desku (stůl) nebo list filtračního papíru.

Nitrocelulóza se pak vizuálně zkontroluje na přítomnost cizorodých látek (kovů, dřeva apod.):

- a) vzorky všech magnetických kovových příměsí se odeberou průchodem čistého magnetu (schopného zvednout kovovou desku o hmotnosti 500 g) nad celou plochou vzorku, přibližně 5 mm nad jeho povrchem. Veškerý přichycený materiál se následně z magnetu odstraní, zjistí se jeho hmotnost a údaj se zaznamená;
- b) nitrocelulóza se vizuálně zkontroluje a pinzetou se z ní vyberou všechny zbývající viditelné nečistoty (např. kousky dřeva) a zaznamená se jejich celková hmotnost. Dále se s přesností na milimetry změří měřítkem (nebo jiným vhodným měřidlem) velikost největší částice zjištěných nečistot a údaj se zaznamená.

Dále se zkontroluje celkový vzhled vzorku. Nitrocelulóza má mít vláknitou strukturu a bílou barvu.

Povaha, hmotnost a velikost všech nečistot, další vizuální abnormality i jakékoliv změny zbarvení musí být uvedeny v protokolu o zkouškách (viz článek 7.6 tohoto standardu).

9.2 Obsah dusíku (Zkouška 2)

9.2.1 Všeobecná ustanovení

9.2.1.1 Význam

Energetický obsah nitrocelulózy závisí na rozsahu, v jakém byly nanitrovány hydroxylové skupiny v celulóze. Stanovení obsahu dusíku je tak založeno na zjištění průměrného stupně substituce nitroesterovými skupinami a tedy energetického obsahu nitrocelulózy.

Tato zkouška je povinná.

Obsah dusíku je vnitřní vlastností nitrocelulózy a může být stanoven různými způsoby.

U metod uvedených v tomto standardu bylo potvrzeno, že poskytují srovnatelné výsledky a pro účely tohoto standardu jsou považovány za rovnocenné. Může se použít kterákoliv z nich za podmínky, že zkušební laboratoř ověřila (verifikovala) splnění požadavků na kvalitu uvedených v článku 9.2.1.3.

Jako preferovaná a referenční byla zvolena metoda titrace železnatými ionty (Zkouška 2A).

Všechny metody pro stanovení obsahu dusíku mohou být použity i pro nitrocelulózu s přísadkou křídly, a to bez změn v postupech zkoušek. Výsledky zkoušek však musí být opraveny podle článku 10.2.1 tohoto standardu.

9.2.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení obsahu dusíku se musí použít pečlivě vysušená nitrocelulóza (s obsahem vlhkosti menším než 0,3 %), protože jinak by došlo k výraznému ovlivnění shodnosti a přesnosti metod zkoušení.

I když je vzorek nitrocelulózy řádně vysušený do konstantní hmotnosti, je výsledná hodnota ovlivněna zbytkovým obsahem těkavin. V nitrocelulóze z dřevné vlákniny zpravidla zůstane ještě kolem 0,1 % zbytkové vody; v nitrocelulóze z bavlny činí tato hodnota kolem 0,2 %. Oprava takové systematické chyby by byla vcelku snadná, ale není do tohoto standardu zahrnuta, protože tato odchylka nebyla nikdy v minulosti brána v úvahu a všechny stávající specifikace jsou založeny na takovýchto „zkreslených“ hodnotách obsahu dusíku.

9.2.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,015 % abs. obsahu dusíku. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,020 % abs. (úroveň „mezí“), provede se zkouška s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přijatelnost alternativních metod / ověření přesnosti. Maximální odchylka výsledku použité metody od výsledku metody referenční (titrace železnatými ionty) nesmí přesáhnout 0,03 % abs. (absolutní hodnoty rozdílu mezi středními hodnotami obsahu dusíku získanými těmito dvěma metodami).

Kvůli vysokým nárokům na kvalitu stanovení obsahu dusíku se doporučují další opatření pro řízení kvality. Stranou se má uložit referenční vzorek nitrocelulózy (kontrolní vzorek z jakékoliv určené výrobní série), který se pak pravidelně analyzuje a výsledky se zaznamenávají do diagramu kvality. V případě metody titrace železnatými ionty (Zkouška 2A) je navíc doporučováno zaznamenat diagram kvality faktoru ekvivalence dusíku.

Všechny výsledky získané z uvedené validace obsahu dusíku se zdokumentují.

9.2.2 Metoda titrace železnatými ionty (Zkouška 2A)

9.2.2.1 Princip metody

U této metody se nitrocelulóza za stálého míchání a chlazení přidává do kádinky obsahující kyselinu sírovou. Doba nezbytná pro rozpuštění nitrocelulózy je přibližně pět minut. Nitroskupiny jsou ze vzorku uvolňovány působením silné kyseliny sírové za tvorby kyseliny dusičné. Ta je pak za chlazení titrována roztokem buď síranu železnatého FeSO_4 , nebo síranu železnato-amonného $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ v kyselině sírové jako titračního činidla. Bod ekvivalence je sledován pomocí systému s detekčními a referenčními oxidačně-redukčními elektrodami. Objem titračního roztoku potřebného k dosažení bodu ekvivalence je měřítkem obsahu dusíku v nitrocelulóze.

Kalibrace se provádí dusičnanem draselným.

9.2.2.2 Charakteristika metody

Tato metoda se při svém správném provedení (pečlivé sušení a vážení, přísná kontrola teploty během titrace) vyznačuje vysokou přesností a shodností výsledků.

Přítomnost aglomerátů nitrocelulózy může přesnost a shodnost zhoršit (kvůli nedostatečnému rozpuštění shluků vláken).

Teplota titračního činidla musí být buď udržována na konstantní hodnotě v rozsahu ± 2 °C s využitím termoregulace byrety či titrační místnosti, nebo objem titračního činidla musí být kompenzován měřením teploty titračního činidla v průběhu každé titrace a opravou jeho objemu na referenční teplotu.

Titrační činidlo. Může se použít jak síran železnatý, tak síran železnato-amonný. Roztok síranu železnato-amonného je podstatně stabilnější po delší dobu (měsíce) a je tak pohodlnější pro práci. Použití roztoku síranu železnatého přináší na druhé straně zřetelnější bod ekvivalence (strmější náběh). Jestliže se použije správné stanovení bodu ekvivalence, nevyskytují se z hlediska shodnosti mezi oběma metodami významnější rozdíly.

Elektrody. Zvolí se vhodná sestava elektrod pro detekci oxidačně-redukční titrace.

Dává se přednost použití automatické titrace před manuální.

9.2.2.3 Chemikálie a činidla

Dusičnan draselný, zvláště čistý (99,99%), práškový, sušený při 135 °C po dobu čtyř hodin.

Kyselina sírová o koncentraci min. 95 %, čistá. Doporučuje se i vyšší obsah kyseliny sírové (přednostně kolem 98 %) pro získání větší přesnosti stanovení.

Destilovaná nebo deionizovaná voda (bez dusíkatých látek a látek s redukčními/oxidačními účinky).

Síran železnatý jako činidlo. 350 g až 400 g heptahydrátu síranu železnatého se rozpustí v 800 ml vody (v případě potřeby se až do úplného rozpuštění může zvýšit teplota). Následně se roztok doplní na celkový objem 2 l pomocí 1 000 ml roztoku připraveného smísením kyseliny sírové a vody v objemovém poměru 1 : 1.

Síran železnato-amonný jako činidlo. Rozpustí se 480 g až 550 g hexahydrátu síranu železnato-amonného v 800 ml vody (v případě potřeby se až do úplného rozpuštění může zvýšit teplota). Následně se roztok doplní na celkový objem 2 l pomocí 1 000 ml roztoku připraveného smísením kyseliny sírové a vody v objemovém poměru 1 : 1.

Titrační roztok se má uchovávat v láhvi z tmavého skla nebo jiným ekvivalentním způsobem. Vzduch musí být z roztoku ihned po jeho přípravě vytěsněn probubláváním dusíkem po dobu nejméně 30 minut. Pro ochranu roztoku před oxidací vzduchem musí být nad jeho povrchem udržována vrstva dusíku nebo přidána vrstva toluenu.

9.2.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Potenciometrické titrační zařízení opatřené:

- a) kalibrovanou byretou (o objemu 10 ml až 25 ml nebo ekvivalentní) třídy přesnosti B s náplní titračního činidla. Pro dosažení dostatečné přesnosti se musí vzít v úvahu vliv teploty na přesný objem titračního činidla. Z tohoto důvodu musí být buď teplota titračního činidla udržována na konstantní hodnotě v rozsahu ± 2 °C s využitím termoregulace byrety či titrační místnosti, nebo se použije teplotní korekce roztoku, a to tak, že odečtený

objem titračního roztoku se opraví na teplotu 20 °C s využitím multiplikativního teplotního opravného faktoru FT založeného na lineárním vztahu $FT = a + b \times T$, v daném případě FT (na 20 °C) = 1,0112 - 0,00056 × „teplota titračního činidla ve °C“. Tento faktor byl verifikován měřeními hustoty roztoků síranů železnatého a železato-amonného, připravených výše uvedeným způsobem, a byl shledán platným v rozsahu teplot 15 °C až 30 °C. Pokud se momentálně nepoužívá, má být konec pipety z důvodu ochrany proti ucpání opatřen čepičkou nebo ponořen do čisté zředěné (25%) kyseliny sírové;

- b) titrační nádobkou s vhodným mícháním (magnetickým nebo tyčovým) a termoregulací s termometrem nebo teplotními snímači pro sledování teploty. Takovou nádobkou je obvykle vysoká skleněná nebo jednorázová kádinka o objemu 75 ml až 150 ml. Objem kádinky je obvykle určen typem použitého titrátoru. Protože přidání titračního činidla do nádoby má exotermický charakter a samotné činidlo je citlivé na teplotu, musí být titrační kádinka opatřena chladicím pláštěm napojeným na externí kryostat nebo umístěna do ledové (nebo jiné chladicí) lázně, aby se teplota titrační nádoby udržela v předepsaném rozmezí;
- c) detekční a referenční elektrodou, které jsou vhodné pro detekci oxidačně-redukční titrace. Zpravidla se používají tři různé sestavy:
- platinová detekční elektroda a Ag/AgCl referenční elektroda v titrační kádince;
 - kombinovaná elektroda v titrační kádince (platinová detekční elektroda a Ag/AgCl referenční elektroda sloučené do jedné);
 - oddělené elektrody, kdy je platinová detekční elektroda umístěná v titrační kádince a kovová (obvykle zlatá nebo platinová) detekční elektroda je pevně instalovaná v přívodním systému titračního činidla, přičemž titrační činidlo funguje jako referenční etalon bez solného můstku (můstkem je špička byrety). Toto uspořádání brání znehodnocení referenčního systému.
- U prvních dvou jmenovaných sestav musí být roztok elektrolytu pravidelně obměňován.
- Když se elektrody nepoužívají, mají být uchovávány ponořené v kádince s čistou zředěnou (25%) kyselinou sírovou. Elektrody z ušlechtilých kovů mohou být rovněž po vysušení uloženy na vzduchu;
- d) titrační procesor pro titrace s indikací bodu ekvivalence v mV nebo pH-metr schopný měřit bod ekvivalence při ruční titraci v rozmezí ±1 000 mV.

9.2.2.5 Postup zkoušky

Níže popsáný postup se použije jak pro kalibraci (stanovení faktoru ekvivalence) dusičnanem draselným, tak pro stanovení obsahu dusíku v nitrocelulóze. Kalibrace má být prováděna pravidelně.

Část kyseliny sírové o objemu 50 ml až 125 ml se nalije do čisté a suché titrační kádinky. Je-li to nezbytné, připojí se tyčové míchadlo.

Odváží se 0,25 g až 0,50 g vzorku dusičnanu draselného nebo nitrocelulózy vysušené do konstantní hmotnosti a přidá se do titrační kádinky (eventuálně se vloží

do kádinky před kyselinou sírovou). Hmotnost vzorku se označí jako W_{KNO_3} nebo W_{NC} a zaznamená se zaokrouhlena na nejbližší 0,1 mg.

Titrace se provádí automatickou nebo manuální metodou. Metoda titrace musí vyhovovat následujícím obecným požadavkům:

- spustí se míchadlo a nastaví tak, aby promíchávání bylo intenzivní, ale nezpůsobovalo vír, který by mohl zavádět do roztoku vzduch. Míchání musí trvat po celou dobu titrace;
- titrační kádinka musí být po celou dobu titrace chlazena a/nebo vybavena termoregulací;
- titrační činidlo se automaticky nebo manuálně přidává tak, aby se teplota titračního prostředí pohybovala kolem 25 °C. Je důležité minimalizovat výskyt dlouhých časových period (typicky delších než 30 s), po které by teplota přesáhla hodnotu 25 °C, ale i kratších intervalů (typicky delších než 10 s) s teplotou titrační nádoby překračující 35 °C. Teplota nesmí v žádném případě přesáhnout 40 °C. Aby se zajistilo, že je teplota udržována v požadovaném rozpětí, musí být během manuální titrace důsledně sledováno její kolísání. U automatické titrace se monitorování teploty nevyžaduje, pokud je automatický titrátor naprogramován tak, aby přidávání titračního činidla probíhalo takovou rychlostí, při které se udržuje teplota v titrační kádince v požadovaném rozmezí;
- vzorek musí být před dosažením bodu ekvivalence úplně rozpuštěný. Doba rozpouštění bude ovlivněna především kvalitou promíchávání, velikostí vzorku, teplotou titračního prostředí a přítomností aglomerátů ve vzorku. Promíchávání má být co nejintenzivnější, ale bez vzniku vírů. Při teplotách pod přibližně 5 °C bude nitrocelulóza potřebovat k rozpuštění mnohem delší dobu. Při přítomnosti aglomerátů ve vzorku může být před sušením potřebné jejich rozmělnění s použitím homogenizátoru nebo míchacího zařízení;
- bodu ekvivalence musí být dosaženo pomalu (s přírůstkem max. 0,01 ml) a trvale (10 s nebo déle). Stanovená metoda bodu ekvivalence poskytuje této titraci nejlepší shodnost a přesnost. Nastavení bodu ekvivalence se musí provést experimentálně, protože je závislé na typu použitých elektrod.

Na konci titrace se zaznamená objem titračního činidla v ml jako $V_{T KNO_3}$ nebo $V_{T NC}$ (s použitou teplotní korekcí, je-li to potřebné).

9.2.2.6 Výpočty

Faktor ekvivalence dusíku F roztoku se vypočítá z výsledku titrace dusičnanu draselného (KNO_3) následovně:

$$F = \frac{\text{g (N)}}{\text{ml (T)}} = \frac{W_{KNO_3} \times 0,13853}{V_{T KNO_3}} \quad (2)$$

kde	F	je	faktor ekvivalence dusíku [g dusíku / ml titračního činidla],
	N	-	dusík,
	T	-	titrační činidlo,
	W_{KNO_3}	-	hmotnost dusičnanu draselného [g],
	$V_{T KNO_3}$	-	objem titračního činidla při titraci kalibračního vzorku [ml],

0,13853 - poměr molekulových hmotností dusíku a dusičnanu draselného [1].

Obsah dusíku ve vzorku (ve hmotnostních %, zaokrouhloeno na nejbližší 0,01 %) se vypočítá na základě titrace nitrocelulózy ze vztahu:

$$\text{Obsah dusíku [\%]} = 100 \times \frac{V_{TNC} \times F}{W_{NC}} \quad (3)$$

kde V_{TNC} je objem titračního činidla při titraci vzorku nitrocelulózy [ml],
 F - faktor ekvivalence dusíku [g dusíku / ml titračního činidla],
 W_{NC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy [g].

9.2.3 Metoda stanovení analyzátozem dusíku (Zkouška 2B)

9.2.3.1 Princip metody

Metoda stanovení analyzátozem dusíku je založena na využití komerčně dostupných analyzátozem dusíku, u kterých je obsah dusíku určován spálením vzorku v peci při asi 950 °C za přítomnosti kyslíku a následnou redukcí oxidů dusíku na dusík. Po odstranění dalších plynných produktů absorpcí je pak množství samotného dusíku stanoveno detektorem tepelné vodivosti. Obsah dusíku se uvádí ve hmotnostních % porovnáním plochy pod píkem signálu vzorku a plochy pod píkem signálu známého standardního materiálu.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.2.3.2 Charakteristika metody

Tato metoda je velmi rychlá, vysoce automatizovaná a vhodná pro rutinní analýzy velkého počtu vzorků nitrocelulózy.

Protože není založena na rozpouštění vzorku, je méně náchylná k chybám, které by mohly vzniknout v důsledku výskytu aglomerátů nitrocelulózy jako při některých jiných metodách zkoušek.

Pro získání nezbytné shodnosti a přesnosti se vyžaduje pečlivá kalibrace a správné provedení předepsaných činností.

Je-li tato metoda použita laboratoří poprvé, doporučuje se, aby výsledky získané analyzátozem dusíku byly verifikovány alternativním analytickým postupem, přednostně titrací železnatými ionty.

9.2.3.3 Chemikálie a činidla

Kyslík (pro spálení vzorku), chemicky čistý nebo ekvivalentní, bez obsahu dusíku.

Helium (nosný plyn), chemicky čistý nebo ekvivalentní, bez obsahu dusíku.

Metanol, bezvodý, čistoty p.a. nebo ekvivalentní.

Certifikované kalibrační standardy, což jsou organické sloučeniny dusíku jako EDTA, difenylmočovina (karbanilid) nebo standardy aminokyselin o vysoké čistotě. Anorganické látky jako dusičnan draselný nejsou pro analýzu s využitím spalování vhodnými referenčními materiály, protože za daných podmínek nedochází k jejich úplnému rozkladu.

Standardní vzorek nitrocelulózy, je-li vyžadován, u něhož byl obsah dusíku stanoven referenční metodou (titrací železnatými ionty).

9.2.3.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Přístroj pro elementární analýzu / analyzátor dusíku schopný stanovit dusík v organických vzorcích s vysokou přesností a shodností.

9.2.3.5 Příprava a kalibrace přístroje

Přístroj se připraví k činnosti v souladu s instrukcemi uvedenými v návodu k použití (kontrola přívodu plynů, provedení předepsané údržby, kontrola netěsností apod.). Přístroj musí být dostatečně zahřátý a stabilizovaný.

Pro ověření funkčnosti přístroje se do malých staniolových kapslí naváží dva vzorky kalibračního standardu (např. EDTA) o hmotnosti $(0,200 \pm 0,005)$ g s přesností na nejbližší 0,1 mg. Horní okraj fólie se zkroutí, aby se kalibrační standard utěsnil. Uzavřené kapsle se pak umístí do dvou sousedních pozic vzorkového karuselu a provede se analýza obsahu dusíku.

Slepé stanovení dusíku pro určení základní úrovně přístroje (analytický cyklus bez vzorku v peci) se provede tak, že se slepý vzorek analyzuje až do dosažení stabilní hladiny (stabilizovaného stavu) – hodnoty obsahu dusíku mají dosáhnout stabilního rozmezí $\pm 0,005$ % dusíku. Poté se analyzuje dalších tři až pět vzorků a s využitím těchto údajů se stanoví hodnota pro slepý vzorek.

Kalibrace se provede tak, že se analyzuje tři až pět standardních vzorků (např. EDTA) a výsledky se využijí pro korekci odchylky přístroje (kalibraci). Hmotnost standardních vzorků má odpovídat předpokládanému obsahu dusíku ve zkoušeném druhu nitrocelulózy. Optimální hmotnost standardních vzorků pro různé kvalitativní třídy nitrocelulózy se určí při nastavení metody (zpravidla je to 0,20 g až 0,22 g EDTA). Navážení standardních vzorků do staniolové fólie, uzavření (utěsnění) fólie a analýza obsahu dusíku jsou popsány v úvodních částech tohoto článku.

Pro doplňkovou kontrolu kalibrace se do malých staniolových kapslí naváží tři vzorky difenylmočoviny nebo standardního vzorku nitrocelulózy o hmotnosti $(0,160 \pm 0,005)$ g s přesností na nejbližší 0,1 mg. U nitrocelulózy se do každé kapsle přidá $(0,32 \pm 0,03)$ g bezvodého metanolu. Horní okraj fólie se zkroutí, aby se vzorek utěsnil. Uzavřené kapsle se pak umístí do vzorkového karuselu a provede se analýza obsahu dusíku. Předpokládá se, že přístroj pracuje správně, jestliže naměřený obsah dusíku je v rozmezí 0,05 % abs. ze stanoveného obsahu dusíku v difenylmočovine (přibližně 13,20 %) nebo v rozmezí 0,02 % abs. obsahu dusíku stanoveného u standardního vzorku nitrocelulózy při použití referenční metody.

9.2.3.6 Postup zkoušky

Do staniolových kapslí se pro požadovaný počet opakovaných měření (obvykle 7 až 9) odváží s přesností na nejbližší 0,1 mg vždy $(0,160 \pm 0,005)$ g nitrocelulózy vysušené do konstantní hmotnosti.

Na horní povrch vzorku nitrocelulózy se rovnoměrně přidá $(0,32 \pm 0,03)$ g bezvodého metanolu, aby se snížila rychlost hoření a přístroj tak mohl spolehlivě reagovat.

Horní okraj staniolové fólie se okamžitě po přidání metanolu zkroutí a tím se nitrocelulóza a metanol v kapsli utěsní.

Kapsle se vzorkem se ručně ve směru své podélné osy stlačí tak, aby se nerozmačkala v podávacím mechanismu vzorkového karuselu a napomohlo se zvlhčení všech vláken vzorku nitrocelulózy metanolem.

Uzavřené kapsle se pak umístí do vzorkového karuselu a provede se analýza obsahu dusíku.

9.2.3.7 Uvádění výsledků zkoušky

Obsah dusíku ve vzorku se uvádí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 %.

9.2.4 Metoda kalorimetrického stanovení (Zkouška 2C)

9.2.4.1 Princip metody

Kalorimetrické stanovení vychází ze vztahu mezi výbuchovým teplem a obsahem dusíku. V případě nitrocelulózy jsou tyto veličiny vzájemně silně závislé.

Tato nepřímá metoda musí být zkalibrována přímou metodou analýzy obsahu dusíku, přednostně titrací železnatými ionty.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.2.4.2 Charakteristika metody

Výhodou kalorimetrického stanovení je použití přibližně desetkrát většího množství vzorku než u všech ostatních metod, což umožňuje analýzu reprezentativnějšího vzorku.

Kromě toho není tato metoda založena na rozpouštění vzorku, proto je méně náchylná k chybám, které mohou z důvodu přítomnosti aglomerátů nitrocelulózy vzniknout u některých dalších metod zkoušek.

Pro dosažení nezbytné shodnosti a přesnosti je nezbytné věnovat maximální pozornost všem detailům provozu kalorimetru.

9.2.4.3 Chemikálie a činidla

Dusík, čistoty větší než 99,995 %, obsahující max. 0,01 % kyslíku.

Kyslík, čistoty 99,99 %.

Tablety kyseliny benzoové, standardní výhřevnosti, přezkoušené.

Kalibrační vzorky nitrocelulózy: nejméně sedm různých vzorků nitrocelulózy s různým obsahem dusíku pokrývajících co možná nejrovnoměrněji celý rozsah měření (např. od 12,2 % do 13,5 %). Obsah dusíku kalibračních vzorků musí být důkladně stanoven přímou metodou, přednostně referenční metodou (titrací železnatými ionty).

9.2.4.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Adiabatický spalovací kalorimetr se schopností spálení odváženého pevného vzorku v kalorimetrické bombě naplněné dusíkem nebo kyslíkem a ponořené

do odměřeného množství vody v adiabatické komoře, přičemž musí být zaznamenáván nárůst teploty s přesností 0,001 °C nebo vyšší.

Kalorimetrická bomba o objemu přibližně 200 ml.

9.2.4.5 Základní kalibrace kalorimetru

Jestliže je to nezbytné pro použitý kalorimetr, musí se před kalibrací pomocí vzorků nitrocelulózy provést základní kalibrace kalorimetru za účelem stanovení vodní hodnoty (faktoru) kalorimetru. Základní kalibrace se má provádět nejméně dvakrát ročně nebo po každé opravě kalorimetru, která by mohla kalibraci ovlivnit.

Vodní hodnota kalorimetru se stanoví měřením nárůstu teploty v systému způsobeného spálením známého množství standardní kyseliny benzoové v atmosféře čistého kyslíku. To se provede postupem doporučeným pro daný přístroj.

Po základní kalibraci je kalorimetrický systém způsobilý pro přímé určení hodnoty výbuchového tepla z hmotnosti vzorku a zjištěného nárůstu teploty.

9.2.4.6 Kalibrace stanovení obsahu dusíku v nitrocelulóze

Kalibrace stanovení obsahu dusíku v nitrocelulóze se provádí pouze jednou, ale má být každý rok potvrzena paralelní analýzou nejméně tří různých sérií nitrocelulózy (vysušené do konstantní hmotnosti) kalorimetrickou metodou a zároveň metodou referenční.

Měření se u každého kalibračního vzorku nitrocelulózy musí provést nejméně čtyřikrát.

U každého měření se kalorimetrická bomba nejdříve vyčistí a připraví se připojením zapalovacího drátku do držáku kelímku pod hlavou bomby. Přibližně 4 g vzorku, zváženého s přesností na 0,1 mg, se volně (bez zhutňování) vloží do bomby. Toto množství nitrocelulózy vyplní nejen kelímek, ale pokryje i spodní část bomby, čímž zajistí kontakt mezi zapalovacím drátkem a vzorkem. Bomba se poté těsně uzavře, dvakrát se profoukne dusíkem, naplní se dusíkem pod tlakem 2,5 MPa a nakonec se vloží do kalorimetru. Kalorimetrické měření se pak buď jen spustí (v automatickém režimu), nebo se provede manuálně postupem doporučeným pro daný přístroj. Tímto se získá hodnota výbuchového tepla pro každý kalibrační vzorek.

Vypočítá se odpovídající lineární nebo nelineární kalibrační regresní křivka, která popisuje vztah hodnot takto stanoveného výbuchového tepla a známých hodnot obsahu dusíku. Jestliže se použije lineární kalibrační funkce ($\% \text{ dusíku} = a + b \times \text{výbuchové teplo}$), pak jsou přibližné hodnoty 5,0 % dusíku pro a a 0,0018 % dusíku / J pro b . To znamená, že typická chyba 10 J/g ve výsledcích výbuchového tepla má za následek chybu 0,018 % v obsahu dusíku.

9.2.4.7 Měření vzorků nitrocelulózy

Před zahájením měření se musí kalorimetr zahřát v pohotovostním režimu po dobu nejméně 15 minut (naplněný vodou, je-li to nutné) a pak se přezkouší na shodnost a přesnost. U přesnosti se ověření provede čtyřnásobným stanovením výbuchového tepla buď standardní kyseliny benzoové, nebo referenční střeliviny. Jestliže se střední hodnota a směrodatná odchylka tohoto čtyřnásobného měření nachází v určitých mezích, mohou měření zkušebních vzorků pokračovat. U referenční střeliviny se střední hodnota nesmí lišit od referenční hodnoty o více než ± 10 J/g a směrodatná odchylka nesmí překročit hodnotu 10 J/g.

Na konci každé série zkoušek mají být překontrolovány funkční parametry kalorimetru a absence systematických odchylek jeho výstupních hodnot, a to dalším opakovaným měřením referenčního vzorku s použitím stejného limitu pro střední hodnotu, jak je popsáno výše.

Měření zkušebních vzorků nitrocelulózy se provádí obdobně jako u kalibračních vzorků (viz článek 9.2.4.6). Každý zkušební vzorek nitrocelulózy (vysušený do konstantní hmotnosti) musí být měřen dvakrát. Pokud směrodatná odchylka výsledného výbuchového tepla překročí 10 J/g, musí se provést ještě třetí měření.

9.2.4.8 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah dusíku ve vzorku se uvádí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 % a stanoví se vložení střední hodnoty výbuchového tepla vzorku do kalibrační funkce (případně se odečte z kalibrační křivky).

9.2.5 Další metody (Zkouška 2D)

9.2.5.1 Devardova metoda

U Devardovy metody se obsah dusíku v nitrocelulóze stanoví alkalickou hydrolyzou nitrocelulózy za vzniku dusičnanových iontů, které jsou následně redukovány Devardovou slitinou na amoniak. Tato metoda zahrnuje několik kroků jako hydrolyzu nitroesterových skupin, redukci dusičnanů na amoniak, předestilování amoniaku do kyseliny sírové a zpětnou titraci přebytku kyseliny roztokem hydroxidu sodného.

Zkouška musí být prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu uvedených ve STANAG 4178, Ed. 1. Je dovoleno využití automatického zařízení pro redukci/destilaci/titraci.

9.2.5.2 Schulze-Tiemannova metoda

Při Schulze-Tiemannova metodě je nitrocelulóza nejprve vyluhována ve směsi chloridu železnatého a kyseliny chlorovodíkové s následným stanovením množství uvolněných oxidů dusíku.

Zkouška musí být prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu uvedených v TL 1376-0589.

9.2.5.3 Nitrometrická metoda

Při nitrometrické metodě se nitrocelulóza rozloží koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti rtuti a následně se volumetricky stanoví uvolněné plyny.

Použití této metody se z důvodu bezpečnosti práce důrazně nedoporučuje (musí se manipulovat s velkým množstvím rtuti).

Laboratoře mohou zkoušku provádět na své vlastní riziko za podmínky, že bude prováděna za použití činidel, přístrojů, postupu a výpočtu uvedených ve STANAG 4178, Ed. 1.

9.3 Rozpustnost v éter-alkoholu (Zkouška 3)

9.3.1 Všeobecná ustanovení

9.3.1.1 Význam

Rozpustností v éter-alkoholu se rozumí procentuální podíl nitrocelulózy, který je rozpustný v éter-alkoholovém rozpouštědle.

Hodnoty rozpustnosti v éter-alkoholu se používají ke kontrole:

- a) poměru množství pyrocelulózy a střelné bavlny ve směsích nitrocelulózy,
- b) čistoty pyrocelulózy (potenciální kontaminace nitrocelulózou s vysokým stupněm nitrace během zpracování),
- c) kvality nitrace pyrocelulózy nebo střelné bavlny (nehomogenní nitrace může vést ke snížení rozpustnosti pyrocelulózy a naopak ke zvýšení rozpustnosti střelné bavlny).

Provedení této zkoušky je povinné.

Hodnoty rozpustnosti v éter-alkoholu se nedají určit s velkou přesností.

K dispozici jsou dvě kvantitativní metody: filtrační metoda (Zkouška 3A), která stanovuje podíl nerozpuštěné nitrocelulózy, a odpařovací metoda (Zkouška 3B) stanovující podíl rozpuštěné nitrocelulózy. Použita může být kterákoliv z těchto dvou metod za podmínky, že zkušební laboratoř pro příslušný druh nitrocelulózy ověřila (verifikovala) splnění požadavků na kvalitu uvedených v článku 9.3.1.3.

Filtrační metoda je rychlejší, poskytuje poněkud větší shodnost a byla proto vybrána jako preferovaná metoda pro všechny druhy nitrocelulózy.

Odpařovací metoda je použitelná pro střelnou bavlnu, není plně spolehlivá pro směsi nitrocelulózy (pokud není sedimentace vynucená odstředováním) a nedoporučuje se pro pyrocelulózu.

Pro nitrocelulózu s přídavkem křídly může být bez změn zkušebních postupů použita odpařovací metoda. U filtrační metody se při použití filtru ze skleněných mikrovláken (zachycuje se na něm křída) vyžaduje oprava na obsah křídly nebo úprava postupu zkoušky.

9.3.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení rozpustnosti v éter-alkoholu se použije nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

Kvalita obou rozpouštědel (dietyléteru a etylalkoholu) může podstatným způsobem ovlivnit výsledek zkoušky. Odchylky od požadavků na jejich čistotu, uvedených ve člancích 9.3.2.3 a 9.3.3.3 (jiné koncentrace, přítomnost denaturačního rozpouštědla v etylalkoholu, další stabilizátory či inhibitory peroxidů v dietyléteru), jsou přípustné pouze v případě, když jsou dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce.

Mnoho dodavatelů nitrocelulózy používá rozpouštědla ze sousedících zařízení pro výrobu střeliv, kde tato rozpouštědla jsou destilována a/nebo denaturována na místě, takže mají různou kvalitu. Kromě toho existuje mnoho komerčních kvalitativních tříd obou rozpouštědel, které se mohou v různých zemích lišit. V některých zemích může být rovněž obtížné získat absolutní etylalkohol bez

denaturační látky. U dietyléteru může být inhibice tvorby peroxidů (jako bezpečnostního požadavku) docíleno různými aditivami/stabilizátory.

9.3.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Všechny výsledky níže uvedených validací rozpustnosti v éter-alkoholu se zdokumentují.

9.3.1.3.1 Rozpustnost pyrocelulózy (obsah dusíku od 10,0 % do 12,75 %)

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,11 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,15 % abs. (úroveň „mezí“), Zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přijatelnost alternativních metod. Přípustná je pouze filtrační metoda (Zkouška 3A).

9.3.1.3.2 Rozpustnost směsí nitrocelulózy a rovnoměrně nitrované nitrocelulózy (obsah dusíku od 12,75 % do 13,0 %)

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,6 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 1,0 % abs. (úroveň „mezí“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přijatelnost alternativních metod / ověření přesnosti. Střední hodnoty rozpustnosti v éter-alkoholu získané filtrační metodou (referenční metoda) a odpařovací metodou (alternativní metoda) se nemají lišit o více než 1,5 % abs.

9.3.1.3.3 Rozpustnost střečné bavlny (obsah dusíku větší než 13,0 %)

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,3 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,5 % abs. (úroveň „mezí“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přijatelnost alternativních metod / ověření přesnosti. Střední hodnoty rozpustnosti v éter-alkoholu získané filtrační metodou (referenční metoda) a odpařovací metodou (alternativní metoda) se nemají lišit o více než 0,5 % abs.

9.3.2 Filtrační metoda (Zkouška 3A)

9.3.2.1 Princip metody

Nitrocelulóza je rozpouštěna v éter-alkoholovém rozpouštědle daného složení při definované teplotě (20 ± 5) °C. Nerozpouštěná část nitrocelulózy se pak vyhodnotí odfiltrováním, následným sušením a určením hmotnosti zbytku.

Postup zkoušky je podobný jako u Metody B uvedené ve STANAG 4178, Ed. 1, čl. 4.9.

9.3.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá.

U kvalitativních tříd nitrocelulózy s neobvyklými charakteristikami rozpouštění, např. v důsledku velmi vysokého obsahu aglomerátů nebo nezvykle širokého rozdělení

obsahu dusíku, může být nezbytné použít zvláštní úpravu postupu, např. rozmělnění vzorku nebo prodloužení doby rozpouštění.

Kritickým krokem je filtrace:

- a) zásadní je použití předepsaného typu filtru, protože pokud nerozpuštěný podíl nitrocelulózy obsahuje malá nebo dokonce částečně koloidní vlákna, tak ta mohou projít filtrem s většími póry a tím ovlivnit výsledek zkoušky. Proto se musí použít filtry s dostatečně malou velikostí pórů. Doporučují se filtry ze skleněných mikrovláken s pórovitostí menší než 3 μm . Jiné typy filtrů, např. křemenné nebo Goochovy kelímky s pórovitostí G4, G3 nebo dokonce G2 se nedoporučují – jejich použití je povoleno pouze v případě, kdy je dohodnuto mezi odběratelem a výrobcem a uvedeno ve smlouvě nebo objednávce;
- b) některé druhy nitrocelulózy mají tendenci ucpávat filtr a mohou vyžadovat použití předfiltračních pomůcek, jako je např. keramická vlna, k zamezení příliš dlouhé doby filtrace (ta nemá přesáhnout 2 minuty);
- c) je důležité pečlivě přenést veškerý pevný obsah rozpouštěcí baňky do kelímku a poté řádně propláchnout vnitřek baňky čerstvým promývacím rozpouštědlem. Až je přenesení hotovo, kelímek se má za podtlaku dostatečně promýt čerstvým promývacím rozpouštědlem, aby se odstranil veškerý zbývající éter-alkoholový roztok obsahující rozpuštěnou nitrocelulózu.

9.3.2.3 Chemikálie a činidla

Etylalkohol, čistý. Doporučený obsah mezi 94,7 obj. % až 96,4 obj. % (nebo mezi 92,0 hm. % až 94,7 hm. %), bez přidaného denaturačního činidla. Jestliže smluvní dohoda nebo zákonné předpisy požadují užití jiné kvalitativní třídy etylalkoholu a/nebo použití denaturační látky, musí se zdokumentovat obsah alkoholu, stejně jako druh a obsah denaturačního činidla.

Dietyléter, nejméně 99%, čistý nebo ekvivalentní čistoty (je-li to požadováno, pak s 2 % etylalkoholu jako stabilizátoru a/nebo 10 ppm butylhydroxytoluenu jako inhibitoru) nebo podle požadavků smluvní dohody.

Promývací rozpouštědlo, směs (v objemovém poměru 2 : 1) dietyléteru a etylalkoholu.

9.3.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Baňka (obvykle Erlenmeyerova) o objemu mezi 250 ml až 300 ml, uzavřená zátkou odolnou vůči rozpouštědлу.

Mechanická třepačka.

Filtrační kelímek skládající se z Goochova nebo křemenného kelímku s filtrem ze skleněných mikrovláken a předfiltrační pomůckou (je-li vyžadována):

- a) Goochův nebo křemenný kelímek je nezbytný pouze jako podpurný prostředek pro filtr ze skleněných mikrovláken, proto se může použít kelímek jakékoliv pórovitosti. Doporučují se kelímky hrubé nebo G2 s pórovitostí 40 μm až 60 μm , vnitřním průměrem 42 mm a objemem 50 ml;

- b) filtr ze skleněných mikrovláken s pórovitostí menší než 3 μm (typu Whatman 934/AH nebo ekvivalentní, typicky o průměru 42,5 mm pro 50ml kelímek), umístěný v kelímku drsnou stranou nahoru;
- c) pokud je to potřebné, pokryje se horní strana filtru ze skleněných mikrovláken předfiltrační pomůckou, jejíž funkcí je oddálit ucpání filtru. Účinnými pomůckami mohou být:
- vlákna z křemičitanu hlinitého pro Goochovy kelímky, typu Sigma-Aldrich / Fluka 06416 nebo ekvivalentní;
 - vlákna z oxidu hlinitého pro Goochovy kelímky, typu Merck 1.15754 nebo ekvivalentní;
 - žáruvzdorné keramické filtry, jako je např. Kaowool od firmy Thermal Ceramics. Takové materiály jsou dostupné pouze s délkami vláken několik centimetrů, které se musí zkrátit na vhodný rozměr (na průměrnou délku vláken kolem 1 mm). Připraví se suspenze dlouhých keramických vláken ve vodě a jejich délka se zkrátí pomocí laboratorního nebo ručního řezacího/míchacího přístroje. Musí se dát pozor na to, aby nedošlo k přílišnému zkrácení vláken, protože tak by předfiltrační pomůcka ztratila svou schopnost chránit filtr ze skleněných mikrovláken. Malá část vodné suspenze keramických vláken pak může být za podtlaku přenesena na horní část filtru, čímž tam vytvoří filtrační rohož silnou asi 1 cm. Jestliže se mají použít keramická vlákna ošetřená lubrikačními prostředky, musí se před jejich použitím lubrikanty extrahovat vymytím promývacím rozpouštědlem.

Takto připravený kelímek se promyje 50 ml promývacího rozpouštědla a poté se vysuší v sušárně při teplotě 65 °C až 105 °C po dobu nutnou k dosažení konstantní hmotnosti. Nakonec se kelímek ochladí na teplotu okolí a až do okamžiku použití se uchová v exsikátoru.

Podtlaková filtrační nálevka opatřená adaptérem pro filtrační kelímek.

Stříčka.

Laboratorní sušárna udržující teplotu 65 °C až 105 °C.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.3.2.5 Postup zkoušky

Do baňky se odváží přibližně 1 g suché nitrocelulózy a s přesností na nejbližší 0,1 mg se zaznamená jako W_{NC} .

Do baňky se přidá 75 ml etylalkoholu a vše se ručně protřepe, aby veškerá nitrocelulóza byla provlhčená.

Pak se do baňky přidá 150 ml dietyléteru, baňka se uzavře a třepe se minimálně dvě hodiny při teplotě okolí (20 \pm 5) °C na mechanické třepačce. Přítomnost aglomerátů může vyžadovat delší doby rozpouštění.

Suchý filtrační kelímek se zváží na analytických váhách a s přesností na nejbližší 0,1 mg se zaznamená jako W_{FC1} .

Kelímek se vloží do filtrační nálevky vybavené odpovídajícím držákem kelímku. Použije se mírný podtlak. Kapalina nad usazeninou se zdekantuje do kelímku, kam se pak s pomocí promývacího rozpouštědla ve stříčce kvantitativně převede

i zbývající nitrocelulóza. Poté se kelímek alespoň třikrát promyje promývacím rozpouštědlem. Filtrační kelímek musí být ponechán ve vakuu, aby se odpařila většina rozpouštědel.

Následně se kelímek suší v sušárně při teplotě 65 °C až 105 °C po dobu nutnou k dosažení konstantní hmotnosti.

Vysušený kelímek se ochladí v exsikátoru na teplotu okolí.

Nakonec se kelímek zváží na analytických vahách a hmotnost se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamená jako W_{FC2} .

9.3.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Rozpustnost nitrocelulózy v éter-alkoholu se uvádí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší procento a stanoví se z přírůstku hmotnosti kelímku:

$$\text{Rozpustnost v éter-alkoholu [\%]} = 100 \times \left\{ 1 - \frac{(W_{FC2} - W_{FC1})}{W_{NC}} \right\} \quad (4)$$

kde W_{FC1} je hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],
 W_{FC2} - hmotnost filtračního kelímku a nerozpuštěné nitrocelulózy [g],
 W_{NC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy [g].

9.3.3 Odpařovací metoda (Zkouška 3B)

9.3.3.1 Princip metody

Nitrocelulóza se rozpustí v éter-alkoholovém rozpouštědle daného složení při definované teplotě (20 ± 5) °C. Po sedimentaci nerozpuštěného podílu se stanovení rozpuštěné frakce nitrocelulózy provede odebráním poměrné části čiré kapaliny nad usazeninou, následným odpařením rozpouštědla a nakonec určením hmotnosti zbytku.

Postup zkoušky je podobný jako u metody popsané ve STANAG 4178, Ed. 1, článek 4.2 až 4.6.

9.3.3.2 Charakteristika metody

Odpařovací metoda je z hlediska provedení obtížnější a časově náročnější než metoda filtrační.

Nejkritičtějším krokem této metody je sedimentace. Její dřívější varianty používaly krátké doby usazování kolem 30 minut mající za následek neúplnou sedimentaci a tudíž nevyrovnané výsledky (protože v posuzované kapalině jsou obsaženy nejen rozpuštěné podíly, ale i část nerozpuštěných složek). Proto zde popisovaná odpařovací metoda si stanovuje jako podmínku úplné usazení nerozpustných podílů, což vyžaduje buď mnohem delší doby usazování, nebo přednostně urychlenou sedimentaci pomocí odstředivky.

9.3.3.3 Chemikálie a činidla

Etylalkohol, čistý. Doporučený obsah mezi 94,7 obj. % až 96,4 obj. % (nebo mezi 92,0 hm. % až 94,7 hm. %), bez přidaného denaturačního činidla. Jestliže smluvní dohoda nebo zákonné předpisy požadují užití jiné kvalitativní třídy etylalkoholu a/nebo použití denaturační látky, musí se zdokumentovat obsah alkoholu, stejně jako druh a obsah denaturačního činidla.

Dietyléter, nejméně 99%, čistý nebo ekvivalentní čistoty (je-li to požadováno, pak s 2 % etylalkoholu jako stabilizátoru a/nebo 10 ppm butylhydroxytoluenu jako inhibitoru) nebo podle požadavků smluvní dohody.

9.3.3.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Baňka nebo odstředivková zkumavka o objemu 250 ml až 300 ml, uzavřená zátkou odolnou vůči rozpouštědлу.

Mechanická třepačka.

Odstředivka, je-li požadována.

Odpařovací nádobka, např. kovová nádobka (o přibližné výšce 50 mm a průměru 90 mm) nebo 125ml Erlenmeyerova baňka nebo ekvivalentní.

Vyhřívaná plocha o teplotě 50 °C až 100 °C nebo sušárna s teplotou (65 ± 5) °C.

Laboratorní sušárna s teplotou (100 ± 5) °C nebo (135 ± 5) °C.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.3.3.5 Postup zkoušky

Do baňky (nebo do odstředivkové zkumavky, jestliže se sedimentace provádí za pomoci odstředování) se odváží přibližně 2 g suché nitrocelulózy. Její hmotnost se zaznamená s přesností na nejbližší 0,1 mg jako W_{NC} .

Do baňky (nebo odstředivkové zkumavky) se přidá 75 ml etylalkoholu, vše se uzavře zátkou odolnou vůči rozpouštědлу a ručně protřepe, aby veškerá nitrocelulóza byla provlhčená.

Potom se do baňky (nebo odstředivkové zkumavky) přidá 150 ml dietyléteru, baňka se uzavře a třepe se minimálně dvě hodiny při teplotě okolí (20 ± 5) °C na mechanické třepačce. Přítomnost aglomerátů může vyžadovat delší doby rozpouštění.

Baňka (nebo odstředivková zkumavka) se vyjme z třepačky. Nerozpuštěná nitrocelulóza se nechá usadit buď stáním po dobu nejméně 12 hodin, nebo přednostně odstředěním. V druhém případě se odstředivková zkumavka umístí do odstředivky a odstředování probíhá až do okamžiku, kdy se nerozpuštěná nitrocelulóza zcela usadí, což v závislosti na typu odstředivky vyžaduje přibližně 2 500 otáček/min až 4 000 otáček/min po dobu 5 min až 15 min.

Suchá odpařovací nádobka se zvaží na analytických vahách a hodnota se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamená jako W_{FC1} .

50ml poměrná část čiré kapaliny nad usazeninou se pomocí odměrného válce nebo pipety odebere a přenesení do odpařovací nádoby.

Odpařovací nádobka včetně svého obsahu se umístí na vyhřívanou plochu o teplotě 50 °C až 100 °C nebo do sušárny s teplotou (65 ± 5) °C na dobu nejméně 5 minut pro odpaření části dietyléteru. Pak se pomalým přidáváním 10 ml destilované vody při ručním protřepávání vysráží nitrocelulóza. Následně se obsah na vyhřívané ploše odpaří do sucha.

Odpařovací nádobka se přenese do sušárny a suší se po dobu 1,5 hodiny při teplotě $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$, případně po dobu 30 minut při teplotě $(135 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Poté se ochladí v exsikátoru na teplotu okolí.

Na závěr se odpařovací nádobka zváží na analytických vahách a hmotnost se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamená jako W_{FC2} .

Slepé stanovení se musí provést vždy při změně rozpouštědla. Použijí se při něm stejné poměry chemických činidel i stejné postupy a operace jako při analýze vzorku. Jakýkoliv zbytek získaný při slepém stanovení se musí odečíst od zbytku zjištěného při samotném stanovení.

9.3.3.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Rozpustnost nitrocelulózy v éter-alkoholu se uvádí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší procento a stanoví se z přírůstku hmotnosti odpařovací nádoby:

$$\text{Rozpustnost v éter-alkoholu [\%]} = 100 \times 4,5 \times \frac{(W_{FC2} - W_{FC1})}{W_{NC}} \quad (5)$$

kde	W_{FC1}	je	hmotnost prázdné odpařovací nádoby [g],
	W_{FC2}	-	hmotnost odpařovací nádoby a nitrocelulózy [g],
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
	4,5	-	koeficient poměrného množství odebrané kapaliny (225 ml / 50 ml) [1].

9.4 Látky nerozpustné v acetonu (Zkouška 4)

9.4.1 Všeobecná ustanovení

9.4.1.1 Význam

Látkami nerozpustnými v acetonu se rozumí procentuální podíl nitrocelulózy, který je nerozpustný v acetonovém rozpouštědle.

Stanovení látek nerozpustných v acetonu je zkouškou kvality a čistoty. Je měřítkem množství nitrocelulózy s nízkým obsahem dusíku. K obsahu látek nerozpustných v acetonu se připočítávají rovněž jiné nerozpustné látky jako anorganické nečistoty.

Provedení této zkoušky je povinné.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je v případě filtrace pomocí filtru ze skleněných mikrovláken, který zadržuje křídu, nezbytná oprava na obsah křídly nebo úprava postupu zkoušky.

9.4.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení látek nerozpustných v acetonu se použije nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

Výsledek zkoušky může být podstatným způsobem ovlivněn kvalitou obou rozpouštědel (acetonu a etylalkoholu), proto je použití rozpouštědel pouze stanovené kvality zásadní. Odchytky od požadavků na jejich čistotu, uvedených ve článku 9.4.2.3 (jiné koncentrace / obsahy vody, přítomnost denaturačního rozpouštědla v etylalkoholu), jsou přípustné pouze v případě, když jsou dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce.

Mnoho dodavatelů nitrocelulózy používá rozpouštědla ze sousedících zařízení pro výrobu střelivin, kde tato rozpouštědla jsou destilována a/nebo denaturována na místě, takže mají různou kvalitu. Kromě toho existuje mnoho komerčních kvalitativních tříd obou rozpouštědel, které se mohou v různých zemích lišit. V některých zemích může být rovněž obtížné získat absolutní etylalkohol bez denaturační látky.

9.4.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,04 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,06 % abs. (úroveň „mezí“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními. Pokud se u určité nitrocelulózy hodnota látek nerozpustných v acetonu trvale nachází daleko pod určenou mezí a jestliže stanovená směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r nepřesahuje 0,03 % abs. (úroveň „výborná“), je přípustné provést analýzu formou jediného stanovení.

Přesnost. Ověření přesnosti není u této zkoušky nezbytné.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení látek nerozpustných v acetonu, se zdokumentují.

9.4.2 Zkušební metoda

9.4.2.1 Princip metody

Nitrocelulóza se rozpustí při definované teplotě $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ v acetonovém rozpouštědle. Všechny látky, které jsou nerozpustné v acetonu, se pak vyhodnotí filtrací, následným vysušením a stanovením hmotnosti zbytku.

Postup zkoušky je podobný jako u stanovení celkových nerozpustných látek, které je první částí Metody B popsané ve STANAG 4178, Ed. 1, článek 5.2.

9.4.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá.

Kritickým krokem je filtrace, při které je nezbytné použít stanovený typ filtru. Jestliže nerozpuštěná část nitrocelulózy obsahuje malá nebo dokonce částečně koloidní vlákna, může dojít k jejich průchodu přes větší póry filtru a tedy ovlivnění výsledku zkoušky. Proto se musí použít filtry s dostatečně malými póry. Doporučují se filtry ze skleněných mikrovláken s pórovitostí menší než $3\ \mu\text{m}$. Jiné typy filtrů, např. křemenné nebo Goochovy kelímky s pórovitostí G4, G3 nebo dokonce G2 se nedoporučují – jejich použití je povoleno pouze v případě, kdy je dohodnuto mezi odběratelem a výrobcem a uvedeno ve smlouvě nebo objednávce.

9.4.2.3 Chemikálie a činidla

Etylalkohol, čistý. Doporučený obsah mezi 94,7 obj. % až 96,4 obj. % (nebo mezi 92,0 hm. % až 94,7 hm. %), bez přidaného denaturačního činidla. Jestliže smluvní dohoda nebo zákonné předpisy požadují užití jiné kvalitativní třídy etylalkoholu a/nebo použití denaturační látky, musí se zdokumentovat obsah alkoholu, stejně jako druh a obsah denaturačního činidla.

Aceton, nejméně 99%, čistý nebo ekvivalentní čistoty (v případě nutnosti filtrovaný), případně podle požadavků smluvní dohody.

9.4.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Baňka (obvykle Erlenmeyerova) o objemu mezi 250 ml až 300 ml, uzavřená zátkou odolnou vůči rozpouštědлу.

Mechanická třepačka.

Filtrační kelímek skládající se z Goochova nebo křemenného kelímku s filtrem ze skleněných mikrovláken a předfiltrační pomůckou (je-li vyžadována):

- a) Goochův nebo křemenný kelímek je nezbytný pouze jako podpůrný prostředek pro filtr ze skleněných mikrovláken, proto se může použít kelímek jakékoliv pórovitosti. Doporučují se kelímky hrubé nebo G2 s pórovitostí 40 μm až 60 μm , vnitřním průměrem 42 mm a objemem 50 ml;
- b) filtr ze skleněných mikrovláken s pórovitostí menší než 3 μm (typu Whatman 934/AH nebo ekvivalentní, typicky o průměru 42,5 mm pro 50ml kelímek), umístěný v kelímku drsnou stranou nahoru;
- c) pokud je to potřebné, pokryje se horní strana filtru ze skleněných mikrovláken předfiltrační pomůckou, jejíž funkcí je oddálit ucpání filtru. Účinnými pomůckami mohou být:
 - vlákna z křemičitanu hlinitého pro Goochovy kelímky, typu Sigma-Aldrich / Fluka 06416 nebo ekvivalentní;
 - vlákna z oxidu hlinitého pro Goochovy kelímky, typu Merck 1.15754 nebo ekvivalentní;
 - žáruvzdorné keramické filtry, jako je např. Kaowool od firmy Thermal Ceramics. Takové materiály jsou dostupné pouze s délkami vláken několik centimetrů, které se musí zkrátit na vhodný rozměr (na průměrnou délku vláken kolem 1 mm). Připraví se suspenze dlouhých keramických vláken ve vodě a jejich délka se zkrátí pomocí laboratorního nebo ručního řezacího/míchacího přístroje. Musí se dát pozor na to, aby nedošlo k přílišnému zkrácení vláken, protože tak by předfiltrační pomůcka ztratila svou schopnost chránit filtr ze skleněných mikrovláken. Malá část vodné suspenze keramických vláken pak může být za podtlaku přenesena na horní část filtru, čímž tam vytvoří filtrační rohož silnou asi 1 cm. Jestliže se mají použít keramická vlákna ošetřená lubrikačními prostředky, musí se před jejich použitím lubrikanty extrahovat vmytím promývacím rozpouštědlem.

Takto připravený kelímek se promyje 50 ml promývacího rozpouštědla a poté se vysuší v sušárně při teplotě 65 °C až 105 °C po dobu nutnou k dosažení konstantní hmotnosti. Nakonec se kelímek ochladí na teplotu okolí a až do okamžiku použití se uchová v exsikátoru.

Podtlaková filtrační nálevka opatřená adaptérem pro filtrační kelímek.

Stříčka.

Laboratorní sušárna udržující teplotu 65 °C až 105 °C.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.4.2.5 Postup zkoušky

Do baňky se odváží přibližně 2 g suché nitrocelulózy. Její hmotnost se zaznamená s přesností na nejbližší 0,1 mg jako W_{NC} .

Přidá se 10 ml etylalkoholu (pro rovnoměrné zvlhčení materiálu) a pak 150 ml acetonu. Baňka se těsně uzavře zátkou odolnou vůči rozpouštědlu.

Baňka se třepe při teplotě okolí (20 ± 5) °C na mechanické třepačce až do doby, kdy je rozpouštění ukončeno (obvykle alespoň 30 minut). Přítomnost aglomerátů může vyžadovat delší doby rozpouštění.

Roztok v baňce se před filtrací může nechat usadit po dobu 15 min až 30 min. Urychlí to filtraci, ale nezmění výsledek.

Suchý filtrační kelímek se zváží na analytických vahách a s přesností na nejbližší 0,1 mg se zaznamená jako W_{FC1} .

Kelímek se vloží do filtrační nálevky vybavené odpovídajícím držákem kelímku. Použije se mírný podtlak. Roztok se vlije do kelímku. Veškerý zbytek v baňce se přenesení do kelímku pomocí několikerého vypláchnutí malým množstvím acetonu. Filtrační kelímek musí být ponechán ve vakuu, aby se odpařila většina rozpouštědel.

Následně se kelímek suší v sušárně při teplotě 65 °C až 105 °C po dobu nutnou k dosažení konstantní hmotnosti.

Vysušený kelímek se ochladí v exsikátoru na teplotu okolí.

Nakonec se kelímek zváží na analytických vahách a hmotnost se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamená jako W_{FC2} .

9.4.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Látky nerozpustné v acetonu se uvádí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 % a stanoví se z přírůstku hmotnosti kelímku:

$$\text{Látky nerozpustné v acetonu [\%]} = 100 \times \frac{(W_{FC2} - W_{FC1})}{W_{NC}} \quad (6)$$

kde W_{FC1} je hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],
 W_{FC2} - hmotnost filtračního kelímku a nitrocelulózy [g],
 W_{NC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy [g].

9.5 Chemická stabilita – stabilitní zkoušky při 132 °C (Zkouška 5)

9.5.1 Všeobecná ustanovení

9.5.1.1 Význam

Chemická stabilita je nejdůležitější vlastností z hlediska bezpečnosti, protože ukazuje, zda daná série nitrocelulózy může být bezpečně skladována a přepravována, nebo nikoliv.

Provedení této zkoušky je povinné.

Chemická stabilita může být stanovena buď jednou ze stabilitních zkoušek při 132 °C (zkoušky typu Bergmann-Junk – Zkoušky 5A/5B/5C), nebo metylvioleťovou zkouškou při 134,5 °C (Zkouška 6).

Stabilitní zkoušky při 132 °C umožňují spolehlivější a reprodukovatelnější kvantitativní hodnocení chemické stability než metylvioleťová zkouška při 134,5 °C.

Rozdíly mezi jednotlivými stabilitními zkouškami při 132 °C jsou uvedeny v tabulce 4 a popsány níže.

U všech tří variant stabilitní zkoušky při 132 °C se vzorek zahřívá při této teplotě ve speciálně konstruované skleněné aparatuře po dobu dvou hodin. Rozsah rozkladu nitrocelulózy se měří prostřednictvím absorpce uvolněných oxidů dusíku ve vodě (nebo u Zkoušky 5C v roztoku peroxidu vodíku) a jejich stanovením titrací hydroxidem sodným. Zkoušky 5A a 5B se liší použitými postupy titrace. Bergmann-Junk-Siebertova zkouška využívá mírně upravenou aparaturu. Dalšími charakteristickými rysy jsou:

- a) metoda přímé titrace (Zkouška 5A) je variantou Bergmann-Junkovy zkoušky, která je snadnější a má lepší shodnost, ale protože nemá opravu na neutralizační účinek uhličitanu vápenatého, dá se použít pouze pro nitrocelulózu bez přídavku křídly – pro tuto aplikaci je to však metoda preferovaná;
- b) metoda zpětné titrace (Zkouška 5B) je propracovanější variantou Bergmann-Junkovy zkoušky. Obsahuje opravu na neutralizační účinek uhličitanu vápenatého v nitrocelulóze formou dodatečné analýzy nezahřívajícího vzorku, přičemž zahřívání i nezahřívání vzorek jsou analyzovány přídavkem přebytku kyseliny chlorovodíkové a následnou zpětnou titrací roztokem hydroxidu sodného. Tato metoda se musí použít pro nitrocelulózu s přídavkem křídly, ale lze ji využít i pro běžnou nitrocelulózu, a to s ekvivalentními výsledky jako u Zkoušky 5A;
- c) Bergmann-Junk-Siebertova zkouška (Zkouška 5C) je, bez ohledu na odlišnou skleněnou aparaturu a kapalinový uzávěr, velmi podobná Zkoušce 5A. Obě zkoušky používají metodu přímé titrace, nejsou použitelné pro nitrocelulózu s přídavkem křídly a poskytují podobné výsledky.

TABULKA 4 – Stabilitní zkoušky při 132 °C

Parametr	Zkouška 5A Standardní Bergmann-Junkova zkouška	Zkouška 5B Rozšířená Bergmann-Junkova zkouška	Zkouška 5C Bergmann-Junk- Siebertova zkouška
Související standard	STANAG 4178, Ed. 1		TL 1376-0589
Hloubka ponoření zkumavky	150 mm		200 mm
Absorpční zařízení	Válcovité skleněné duté nástavce s víčky		Skleněné kulovité nástavce
Kapalinový uzávěr absorpčního zařízení	20 ml vody		50 ml vody s 3% H ₂ O ₂
Zahřívání vzorky	Ano	Ne	Ano
Titrační postup	Přímá titrace hydroxidem sodným	Přidání HCl, zpětná titrace hydroxidem sodným	Přímá titrace hydroxidem sodným
Použitelnost pro druhy nitrocelulózy	Pouze bez přídavku křídly	Všechny	Pouze bez přídavku křídly

9.5.1.2 Obecné požadavky

Pro stabilitní zkoušku při 132 °C se musí použít nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

9.5.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Protože výsledky zkoušek jsou silně závislé na zkušební teplotě, má být teplota zkušebního termostatu pravidelně kontrolována (a v případě nutnosti korigována) teploměrem kalibrovaným certifikovanou laboratoří.

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí u stabilitní zkoušky při 132 °C překročit 0,04 ml 0,1M roztoku NaOH na 1 g nitrocelulózy. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,06 ml 0,1M roztoku NaOH na 1 g nitrocelulózy (úroveň „mezní“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přesnost. Protože přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná, je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení chemické stability, i záznamy o zkušební teplotě se zdokumentují.

9.5.2 Stabilitní zkoušky při 132 °C – Bergmann-Junkovy zkoušky (Zkoušky 5A/5B)

9.5.2.1 Chemikálie a činidla

Nereaktivní komerčně dodávaný tuk nebo tuk připravený rozpuštěním 35 g parafinového vosku v 65 g rozehřátého kapalného parafinu a následným ochlazením takto vzniklé směsi.

Standardní titrační roztok 0,1M (nebo 0,01M pro Zkoušku 5A při manuální titraci se standardní byretou) hydroxidu sodného se stanoveným faktorem, aby byla získána přesná molarita M_{NaOH} .

Standardní titrační roztok 0,1M kyseliny chlorovodíkové (pouze pro Zkoušku 5B).

Vhodný pH indikátor (při použití manuální titrace), např. metyloranž, metylčerven, bromthymolová modř nebo směsný indikátor Tashiro.

9.5.2.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Temperační olejová (nebo jiná kapalinová) lázeň nebo temperační kovový blok (termostat) mající schopnost udržet teplotu ve zkumavkách pro zkoušky stability na hodnotě $(132 \pm 0,2)$ °C. Teplota lázně musí být sledována kalibrovaným teploměrem nebo termočlánkem (s přesností 0,1 °C), který je umístěn ve zkumavce naplněné inertním materiálem (např. pískem) a zkumavka je vložena do jedné z teploměrných jímek. Vnitřní průměr každé teploměrné jímy v aparatuře je $(20,5 \pm 0,5)$ mm. Hloubka ponoření zkušebních zkumavek je 150 mm. Lázeň musí být umístěna v bezpečnostním boxu s ochranným krytem. Pro vyjmutí zkumavek z lázně se doporučuje použití mechanického dálkově ovládaného zařízení. Seznam

známých dodavatelů zkušebních termostatů lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

Zkumavky pro zkoušky stability, vyrobené z bezbarvého tepelně odolného skla, s vnitřním průměrem přibližně 17 mm, vnějším průměrem 19 mm a délkou 350 mm, opatřené absorpčními nastavci a víčky (viz obrázek 1). Seznam známých dodavatelů skleněného vybavení pro tepelné zkoušky lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

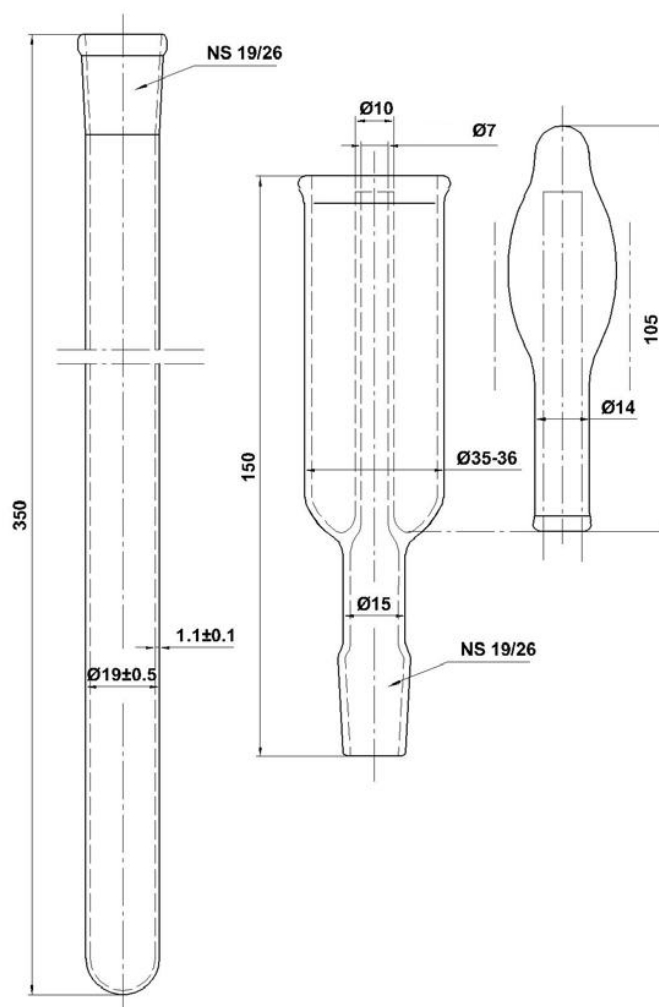
Násypka; kovová nálevka s dlouhým stonkem (k zamezení elektrostatických výbojů).

Zátky ze silikonového kaučuku do zkušebních zkumavek.

Skleněná nálevka o průměru přibližně 80 mm, s papírovým filtrem nebo vatou.

Kónické titrační (Erlenmeyerovy) baňky o objemu 100 ml až 300 ml v závislosti na použité metodě zkoušení.

Titrační byreta o objemu 10 ml až 25 ml nebo automatické potenciometrické titrační zařízení s elektrodou na měření pH a kalibrovanou byretou třídy A (pro Zkoušku 5A přednostně mikrobyrety 1 ml až 5 ml, pro Zkoušku 5B standardní byrety 10 ml až 25 ml).



Rozměry jsou uvedeny v mm, hodnoty \varnothing vyjadřují vnější průměry.

OBRÁZEK 1 – Zkumavka pro Bergmann-Junkovu zkoušku při 132 °C včetně absorpčního nastavce a víčka

9.5.2.3 Postup pro Zkoušku 5A (standardní Bergmann-Junkova zkouška)

Je zakázáno dotýkat se vzorku a vnitřku zkumavek holýma rukama.

Zkouška se provádí paralelně ve dvou zkušebních zkumavkách.

Dvě části vzorku nitrocelulózy, každá o hmotnosti $(2 \pm 0,01)$ g, se přenesou do zkušebních zkumavek, nejlépe pomocí násypky. S každou zkumavkou se jemně poklepe, aby se vzorek srovnal, a veškerý materiál ulpívající na stěnách zkumavek se setře dolů. Pokud nitrocelulóza zaujímá větší výšku než 5 cm, stlačí se na tuto výšku pomocí dřevěné tyčky s plochým koncem nebo skleněné tyčinky.

Spoje těchto dvou zkumavek se namažou nereaktivním tukem a zasunou se do nich absorpční nástavce s víčky. Nástavce se utěsní pomocí 25 ml vody. Voda se nesmí dostat do zkumavek, jejich obsah musí zůstat suchý.

Obě zkumavky se vloží do lázně a udržují se na teplotě $(132 \pm 0,2)$ °C po dobu dvou hodin, pokud dříve nedojde ke zřetelnému vývinu dýmu. V takovém případě se zkouška okamžitě zastaví a zaznamená se doba jejich zahřívání.

Zkumavky se pak opatrně vyjmou z lázně, nejlépe pomocí nějakého mechanického zařízení, a nechají se nejméně 15 minut vychladit za ochranným krytem. Při chlazení se voda vtáhne dovnitř zkumavek.

Ze zkumavek se odstraní absorpční nástavce a voda z nástavců se kvantitativně přelije do titrační baňky; nástavec a víčko se vypláchnou vodou. Do každé zkumavky se přidá přibližně 20 ml vody. Zkumavky se zazátkují a obsah se důkladně protřepe.

Do filtračních nálevek se vloží vatová ucpávka, ucpávka se promyje vodou, obsah zkumavek se spláchne na filtry a filtrát se přes vatovou ucpávku přefiltruje do příslušných titračních baněk. Nitrocelulóza ve filtračních nálevkách se důkladně promyje vodou.

Roztoky v baňkách se pak titrují roztokem hydroxidu sodného (0,1M při automatické potenciometrické titraci a 0,01M při ruční titraci) do bodu ekvivalence, který je detekován buď potenciometricky (při automatické titraci), nebo barevnou změnou přidaného pH indikátoru.

Velikost objemu 0,1M standardního roztoku hydroxidu sodného v mililitrech se zaznamená jako V_{NaOH} . Množství mililitrů 0,1M roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného na jeden gram nitrocelulózy se vypočítá ze vzorce:

$$\text{ml } 0,1\text{M NaOH} / 1 \text{ g nitrocelulózy} = 5 \times V_{NaOH} \times M_{NaOH} \quad (7)$$

kde M_{NaOH} je molární koncentrace roztoku hydroxidu sodného [mol/l],
 V_{NaOH} - objem spotřebovaného roztoku hydroxidu sodného [ml],
5 - 10 / hmotnost části vzorku nitrocelulózy = 10/2 g = 5 [g⁻¹]
(10 je konverzní faktor pro uvádění výsledků v ml 0,1M roztoku NaOH místo 1M roztoku NaOH).

9.5.2.4 Postup pro Zkoušku 5B (rozšířená Bergmann-Junkova zkouška)

Je zakázáno dotýkat se vzorku a vnitřku zkumavek holýma rukama.

Zkouška se provede paralelně se dvěma částmi vzorku nitrocelulózy, které jsou zahřívány při 132 °C, a se dvěma slepými vzorky nitrocelulózy, které jsou ponechány na teplotě okolí.

Čtyři části vzorku nitrocelulózy, každá o hmotnosti $(2 \pm 0,01)$ g, se přenesou do zkušebních zkumavek, nejlépe pomocí násypky. S každou zkumavkou se jemně poklepe, aby se vzorek srovnal, a veškerý materiál ulpívající na stěnách zkumavek se setře dolů. Pokud nitrocelulóza zaujímá větší výšku než 5 cm, stlačí se na tuto výšku pomocí dřevěné tyčky s plochým koncem nebo skleněné tyčinky.

Dvě z těchto zkumavek se odloží stranou pro slepé stanovení.

Spoje dvou zkušebních zkumavek se namažou nereaktivním tukem a zasunou se do nich absorpční nástavce s víčky. Nástavce se uzavřou pomocí 25 ml vody. Voda se nesmí dostat do zkumavek, jejich obsah musí zůstat suchý.

Obě zkumavky se vloží do lázně a udržují se na teplotě $(132 \pm 0,2)$ °C po dobu dvou hodin, pokud dříve nedojde ke zřetelnému vývinu dýmu. V takovém případě se zkouška okamžitě zastaví a zaznamená se doba zahřívání.

Zkumavky se pak opatrně vyjmou z lázně, nejlépe pomocí nějakého mechanického zařízení, a nechají se nejméně 15 minut vychladit za ochranným krytem. Při chladnutí se voda vtáhne dovnitř zkumavek.

Ze zkušebních zkumavek se odstraní absorpční nástavce a voda z nástavců se kvantitativně přelije do titrační baňky; nástavec a víčko se vypláchnou vodou.

Do všech zkušebních zkumavek i zkumavek se slepými vzorky se přidá 5 ml 0,1M kyseliny chlorovodíkové a přibližně 20 ml vody. Zkumavky se zazátkují a obsah se protřepává po dobu tří minut.

Do čtyř filtračních nálevek se vloží vatová ucpávka, ucpávka se promyje vodou, obsah zkumavek se spláchne na filtry a filtrát se přes vatovou ucpávku přefiltruje do příslušných titračních baněk. Nitrocelulóza ve filtračních nálevkách se důkladně promyje vodou.

Roztoky v baňkách se pak titrují 0,1M roztokem hydroxidu sodného do bodu ekvivalence, který je detekován buď potenciometricky (při automatické titraci), nebo barevnou změnou přidaného pH indikátoru. Objem standardního roztoku hydroxidu sodného v ml se zaznamená jako V_S pro zahřívání vzorky a V_B pro nezahřáté slepé vzorky.

Množství mililitrů 0,1M roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného na jeden gram nitrocelulózy se vypočítá ze vzorce:

$$\text{ml } 0,1\text{M NaOH} / 1 \text{ g nitrocelulózy} = 5 \times M_{\text{NaOH}} \times (V_S - V_B) \quad (8)$$

kde	M_{NaOH}	je	molární koncentrace roztoku hydroxidu sodného [mol/l],
	V_S	-	objem roztoku hydroxidu sodného pro zahřívání vzorek [ml],
	V_B	-	objem roztoku hydroxidu sodného pro nezahřátý slepý vzorek [ml],
	5	-	10 / hmotnost části vzorku nitrocelulózy = 10/2 g = 5 [g ⁻¹] (10 je konverzní faktor pro uvádění výsledků v ml 0,1M roztoku NaOH místo 1M roztoku NaOH).

9.5.2.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Chemická stabilita nitrocelulózy může být uváděna jako množství mililitrů 0,1M roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného na jeden gram nitrocelulózy, jako miligramy dusíku uvolněného z jednoho gramu vzorku nebo jako mililitry oxidů dusíku uvolněných z jednoho gramu vzorku.

Jako výsledek zkoušky se primárně uvádí množství mililitrů 0,1M roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného na jeden gram nitrocelulózy se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 ml.

Množství miligramů dusíku uvolněného z jednoho gramu nitrocelulózy (zaokrouhleno na nejbližší 0,01 %) se vypočítá podle vzorce:

$$\text{mg dusíku} / 1 \text{ g nitrocelulózy} = \text{ml } 0,1\text{M NaOH} / \text{g nitrocelulózy} \times 1,4 \quad (9)$$

kde 1,4 je $0,1 \times$ molekulová hmotnost dusíku = 1,4 [mg/mmol] (vychází se z předpokladu, že oxidy dusíku se uvolňují jako NO; 1 ml 0,1M roztoku NaOH je pak ekvivalentní 0,1 mmol NO neboli 1 mmol = 1,4 mg dusíku).

Množství mililitrů oxidů dusíku uvolněných z jednoho gramu nitrocelulózy (objem při 0 °C a 101,3 kPa) se vypočítá ze vztahu:

$$\text{ml NO} / 1 \text{ g nitrocelulózy} = \text{ml } 0,1\text{M NaOH} / \text{g nitrocelulózy} \times 2,24 \quad (10)$$

kde 2,24 je $0,1 \times 22,4 \text{ ml/mmol} = 2,24 \text{ [ml/mmol]}$ (vychází se z předpokladu, že oxidy dusíku se uvolňují jako NO a že NO je ideálním plynem; 1 mol ideálního plynu zaujímá při 0 °C a 101,3 kPa objem 22,4 l; 1 ml 0,1M NaOH odpovídá 0,1 mmol NO).

9.5.3 Stabilitní zkouška při 132 °C – Bergmann-Junk-Siebertova zkouška (Zkouška 5C)

9.5.3.1 Chemikálie a činidla

Nereaktivní komerčně dodávaný tuk.

Peroxid vodíku, 3% vodný roztok.

Standardní titrační roztok 0,1M (nebo 0,01M při manuální titraci se standardní byretou) hydroxidu sodného se stanoveným faktorem, aby byla získána přesná molarita M_{NaOH} .

Směsný pH indikátor Tashiro (pro manuální titraci), připravený rozpuštěním 100 mg metylčerveně a 50 mg metylenmodři ve 100 ml 98% etylalkoholu.

9.5.3.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Temperační olejová (nebo jiná kapalinová) lázeň nebo temperační kovový blok (termostat) mající schopnost udržet teplotu ve zkumavkách pro zkoušky stability na hodnotě $(132 \pm 0,2) \text{ } ^\circ\text{C}$. Teplota lázně musí být sledována kalibrovaným teploměrem nebo termočlánkem (s přesností 0,1 °C), který je umístěn ve zkušební zkumavce naplněné inertním materiálem (např. pískem) a zkumavka je vložena

do jedné z teploměrných jímek. Vnitřní průměr každé teploměrné jímký v aparatuře je 20 mm. Hloubka ponoření zkušebních zkumavek je 200 mm. Lázeň musí být umístěna v bezpečnostním boxu s ochranným krytem. Pro vyjmutí zkumavek z lázně se doporučuje použití mechanického dálkově ovládaného zařízení. Seznam známých dodavatelů zkušebních termostátů lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

Zkumavky pro zkoušky stability vyrobené z bezbarvého tepelně odolného skla, s vnitřním průměrem přibližně 17,6 mm, vnějším průměrem 19 mm a délkou 270 mm, opatřené kulovitými nástavci a skleněnými zátkami s otvory (viz obrázek 2). Seznam známých dodavatelů skleněného vybavení pro tepelné zkoušky lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

Násypka; kovová nálevka s dlouhým stonkem (k zamezení elektrostatických výbojů).

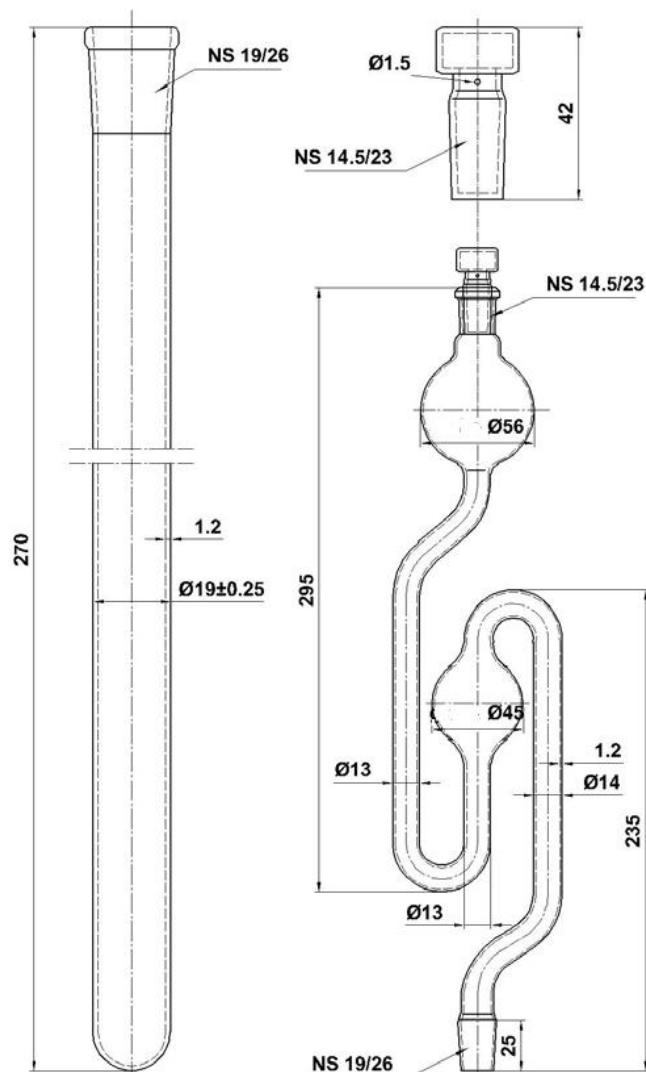
Skleněné zátky bez otvorů.

Skleněné nálevky s papírovým filtrem.

Pipety 25 ml.

Kónické titrační (Erlenmeyerovy) baňky o objemu přibližně 150 ml až 200 ml.

Titrační byreta o objemu 10 ml až 25 ml nebo automatické potenciometrické titrační zařízení s elektrodou na měření pH a kalibrovanou byretou třídy A (přednostně mikrobyreta 2 ml až 5 ml).



Rozměry jsou uvedeny v mm, hodnoty Ø vyjadřují vnější průměry.

OBRÁZEK 2 – Zkumavka pro Bergmann-Junk-Siebertovu zkoušku při 132 °C

9.5.3.3 Postup zkoušky

Je zakázáno dotýkat se vzorku a vnitřku zkumavek holýma rukama.

Zkouška se provede paralelně se dvěma částmi vzorku nitrocelulózy.

Dvě části vzorku nitrocelulózy, každá o hmotnosti $(2 \pm 0,01)$ g, se přenesou do zkušebních zkumavek, nejlépe pomocí násypky.

Spoje dvou zkušebních zkumavek se namažou nereaktivním tukem a zasunou se do nich nástavce. Nástavce se utěsní pomocí 50 ml 3% roztoku peroxidu vodíku. Roztok se nesmí dostat do zkumavek, jejich obsah musí zůstat suchý. Nástavce se volně uzavřou nenamazanými skleněnými zátkami s otvory, které mají zamezit úbytku roztoku v důsledku jeho přetečení. Otvor v zátku brání nárůstu tlaku v nástavci.

Obě zkumavky se vloží do lázně a udržují se na teplotě $(132 \pm 0,2)$ °C po dobu dvou hodin, pokud dříve nedojde ke zřetelnému vývinu dýmu. V takovém případě se zkouška okamžitě zastaví a zaznamená se doba zahřívání.

Zkumavky se pak opatrně vyjmou z lázně, nejlépe pomocí nějakého mechanického zařízení, a nechají se nejméně 15 minut vychladit za ochranným krytem. Při chladnutí se roztok vtáhne do vnitřku zkumavek.

Zátky s otvory se nahradí standardními zátkami bez otvorů. Roztok se pak střídavě přelévá mezi zkumavkou a nástavcem za neustálého protřepávání a naklápění po dobu tří až pěti minut. Potom se roztok co nejuplněji přelije bez demontáže skleněné aparatury do zkumavky. Opatrně se odstraní zátky, aby se zkontroloval zápach oxidů dusíku. Jestliže se žádný zápach nezjistí, nástavec může být ze zkumavek odstraněn.

Roztok z každé zkumavky se společně se zbývajícím roztokem z příslušného nástavce přefiltruje přes papírový filtr do baňky.

25 ml každého filtrátu se odpipetuje do příslušných titračních baněk.

Roztoky v baňkách se následně titrují roztokem hydroxidu sodného (0,1M při automatické potenciometrické titraci a 0,01M při manuální titraci) do bodu ekvivalence, který je detekován buď potenciometricky (při automatické titraci), nebo barevnou změnou přidaného pH indikátoru. Objem standardního roztoku hydroxidu sodného v ml se zaznamená jako V_{NaOH} .

9.5.3.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Při Bergmann-Junk-Siebertově zkoušce se chemická stabilita nitrocelulózy uvádí jako množství mililitrů 0,01M roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného na jeden gram nitrocelulózy se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 ml a vypočítá se podle vzorce:

$$\text{ml } 0,01\text{M NaOH} / 1 \text{ g nitrocelulózy} = 100 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH} \quad (11)$$

kde M_{NaOH} je molární koncentrace roztoku hydroxidu sodného [mol/l],
 V_{NaOH} - objem spotřebovaného roztoku hydroxidu sodného [ml],
 100 - 100 × poměrná část objemu filtrátu (50 ml / 25 ml) / hmotnost části vzorku nitrocelulózy = 100 × 2/2 g = 100 [g⁻¹]
 (100 je konverzní faktor pro uvádění výsledků v ml 0,01M roztoku NaOH místo 1M roztoku NaOH).

9.6 Chemická stabilita – metylvioleťová zkouška při 134,5 °C (Zkouška 6)

9.6.1 Všeobecná ustanovení

9.6.1.1 Význam

Metylvioleťová zkouška při 134,5 °C (Zkouška 6) je alternativní metodou pro hodnocení chemické stability nitrocelulózy, přestože je poněkud méně spolehlivá a reprodukovatelná než metody stabilitní zkoušky při 132 °C.

Tato zkouška je použitelná i pro nitrocelulózu s přidavkem křídly.

9.6.1.2 Obecné požadavky

Pro zkoušku se musí použít nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

9.6.1.3 Požadavky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Protože výsledky zkoušky jsou silně závislé na zkušební teplotě, má být teplota zkušebního termostatu pravidelně kontrolována (a v případě nutnosti korigována) teploměrem kalibrovaným certifikovanou laboratoří.

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí u zkoušky překročit 1,0 minuty (pro hodnocení shodnosti se doba zkoušky odečítá každou minutu). Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma opakovanými měřeními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 1,4 minuty (úroveň „mezní“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními.

Přesnost. Protože přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná, je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení chemické stability, a záznamy o zkušební teplotě se zdokumentují.

9.6.2 Zkušební metoda

9.6.2.1 Princip metody

Vzorek nitrocelulózy ve zkušební zkumavce, která má ke své vrchní části přichycený metylvioletový indikátorový papírek, je zahříván na 134,5 °C. Uvolněné oxidy dusíku reagují s papírkem. Doba do úplné změny zbarvení papírku na lososově růžové indikuje stabilitu nitrocelulózy.

9.6.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá, ale získané výsledky jsou pouze semikvantitativní – jednak proto, že pozorování změny zbarvení indikátorových papírků je subjektivní, jednak proto, že kvalita papírků kolísá v závislosti na dodavateli a změnách v průběhu skladování.

Z výše uvedených důvodů mají být podrobnosti týkající se indikátorových papírků dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce. Seznam známých dodavatelů indikátorových papírků pro tepelné zkoušky lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha G.

9.6.2.3 Chemikálie a činidla

Standardizovaný metylvioletový indikátorový papírek, přibližně 70 mm dlouhý a 20 mm široký.

9.6.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Temperační olejová (nebo jiná kapalinová) lázeň nebo temperační kovový blok (termostat) mající schopnost udržet teplotu ve zkumavkách pro zkoušky stability na hodnotě $(134,5 \pm 0,5)$ °C. Teplota lázně musí být sledována kalibrovaným teploměrem nebo termočlánkem (s přesností 0,1 °C), který je umístěn ve zkušební zkumavce naplněné inertním materiálem (např. pískem) a vložené do jedné z teploměrných jímek. Vnitřní průměr každé teploměrné jímký v aparatuře musí být $(19 \pm 0,5)$ mm. Hloubka ponoření zkušebních zkumavek musí být taková, aby

nepřečnívaly o více než 7 mm nad hladinu lázně. Seznam známých dodavatelů zkušebních termostatů lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

Zkumavky pro zkoušky stability vyrobené z bezbarvého tepelně odolného skla, s vnitřním průměrem přibližně 15 mm, vnějším průměrem 18 mm a délkou 290 mm. Seznam známých dodavatelů skleněného vybavení pro tepelné zkoušky lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha H.

Násypka; kovová nálevka s dlouhým stonkem (k zamezení elektrostatických výbojů).

Korkové zátky, každá s jedním odvzdušňovacím otvorem o průměru 4 mm (příp. jiným otvorem se stejnou plochou průřezu).

9.6.2.5 Postup zkoušky

Je zakázáno dotýkat se vzorku a vnitřku zkumavek holýma rukama, při přípravě vzorku se mají použít rukavice.

Zkouška se provede paralelně se dvěma částmi vzorku nitrocelulózy.

Dvě části vzorku nitrocelulózy, každá o hmotnosti $(2,5 \pm 0,01)$ g, se přenesou do zkušebních zkumavek, nejlépe pomocí násypky. S každou zkumavkou se jemně poklepe, aby se vzorek srovnal, a veškerý materiál ulpívající na stěnách zkumavek se setře dolů. Pokud nitrocelulóza zaujímá větší výšku než 5 cm, stlačí se na tuto hodnotu pomocí dřevěné tyčky s plochým koncem nebo skleněné tyčinky.

Do každé zkumavky se vertikálně umístí indikátorový papírek tak, aby jeho spodní konec byl 25 mm nad vzorkem. Zkumavky se pak uzavřou korkovými zátkami.

Obě zkumavky se vloží do lázně a udržují se na teplotě $(134,5 \pm 0,5)$ °C až do ukončení zkoušky.

Pro stanovení doby zkoušky se indikátorové papírky kontrolují po prvních dvaceti minutách pobytu vzorků v lázni a pak každých pět minut až do ukončení zkoušky.

Při každé kontrole změny zbarvení indikátorových papírků se zkumavky zpola vyzvednou z lázně a po kontrole se rychle vrátí zpět. Jestliže se zbarvení papírku v kterékoliv zkumavce změní na lososově růžové, zkouška se považuje za ukončenou. Zaznamená se doba zkoušky (např. jestliže se fialové zbarvení papírku úplně nezmění během 25 minut, ale dojde k tomu za 30 minut, doba zkoušky se zaznamená jako 30 minut).

Je-li dosaženo uvedeného koncového bodu změny zbarvení na lososově růžové u kteréhokoliv indikátorového papírku, zkouška se zastaví.

9.6.2.6 Uvádění výsledků zkoušky

Chemická stabilita nitrocelulózy se uvádí jako nejkratší zjištěná doba zkoušky v minutách.

9.7 Stanovení obsahu popela (Zkouška 7)

9.7.1 Všeobecná ustanovení

9.7.1.1 Význam

Popel je definován jako zbytek po spálení nitrocelulózy a následném zpopelnění/přežhání při zvýšených teplotách.

Stanovení obsahu popela je zkouškou čistoty a vypovídá o obsahu nespalitelných nečistot.

Provedení této zkoušky není povinné.

Je popsána pouze jedna metoda pro stanovení obsahu popela, která však může mít několik možných způsobů želatínace/vyluhování a spálení/zpopelnění/přežhání nitrocelulózy.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je možno standardní metodu stanovení obsahu popela (Zkouška 7) použít bez změn zkušebního postupu. Má však být aplikována poněkud vyšší maximální přípustná mezní hodnota obsahu popela.

9.7.1.2 Obecné požadavky

Pro zkoušku se musí použít nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

9.7.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 0,04 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma stanoveními. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,06 % abs. (úroveň „mezní“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními. Pokud směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r nepřesahuje 0,03 % abs. (úroveň „výborná“), je přípustné provést analýzu formou jediného stanovení.

Přesnost. Ověření přesnosti není u této zkoušky nezbytné.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení obsahu popela, se zdokumentují.

9.7.2 Zkušební metoda

9.7.2.1 Princip metody

Při stanovení obsahu popela je prvním krokem želatínace nebo vyluhování nitrocelulózy, následuje spálení a zpopelnění/přežhání při vyšších teplotách a zjištění hmotnosti zbytku jako popela.

Metoda je převzata ze STANAG 4178, Ed. 1, článek 2.2.

9.7.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá.

9.7.2.3 Chemikálie a činidla

Tekutý parafin (nebo jiný vhodný materiál pro želatínaci nitrocelulózy, např. 5% ricinový olej v acetonu, nebo vhodný materiál pro vyluhování nitrocelulózy, např. 65% kyselina dusičná).

9.7.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Kelímek nebo platinová miska.

Bunsenův kahan.

Muflová pec s teplotou (800 ± 50) °C, je-li potřebná.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.7.2.5 Postup zkoušky

Odváží se přibližně 2 g suché nitrocelulózy a vzorek se vsype do temperovaného kelímku o hmotnosti W_1 . Hmotnost vzorku se označí jako W_{NC} a zaznamená se zaokrouhlena na nejbližší 0,01 g.

Pro želatinaci nitrocelulózy se přidá dostatečně tekutý parafin (nebo jiný vhodný materiál – viz čl. 9.7.2.3). Směs se pozvolna zahřívá Bunsenovým kahanem až do svého vznícení. Poté se směs nechá vyhořet bez dalšího vnějšího zahřívání, až zůstane jen zuhelnatělý zbytek. Během zahřívání je nutné se vyhnout rozstříkání kapalin. Alternativně může být nitrocelulóza vyluhována v kelímku kyselinou dusičnou. Přebytek kyseliny se pak odstraní zahřátím např. v sušárně nebo na topné desce. Dále je směs ohřívána Bunsenovým kahanem. Je třeba dát pozor, aby se směs nevznítla, čímž by došlo ke ztrátám popela.

Uhlíkaté zbytky se přežihají Bunsenovým kahanem a kelímek se nakonec vloží na jednu hodinu do muflové pece s teplotou $(800 \pm 50) ^\circ\text{C}$. Alternativně může být přežihání prováděno Bunsenovým kahanem až do okamžiku, kdy nejsou zaznamenány žádné další změny v obsahu kelímku.

Následně se kelímek přenese do exsikátoru, kde se ochladí na teplotu okolí a pak se zváží (hmotnost W_2).

Při každé změně chemických činidel se musí provést slepé stanovení, a to za stejných podmínek jako u vzorku nitrocelulózy. Jakýkoliv zbytek popela u slepého stanovení musí být odečten od množství popela zjištěného při stanovení jeho obsahu ve vzorku.

9.7.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah popela v nitrocelulóze (ve hmotnostních %, zaokrouhleno na nejbližší 0,01 %) se vypočítá z přírůstku hmotnosti kelímku podle vzorce:

$$\% \text{ popela} = 100 \times \frac{(W_2 - W_1)}{W_{NC}} \quad (12)$$

kde W_1 je hmotnost prázdného kelímku [g],
 W_2 - hmotnost kelímku a popela [g],
 W_{NC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy [g].

9.8 Stanovení obsahu pískovitých částic (Zkouška 8)

9.8.1 Všeobecná ustanovení

Obsah pískovitých částic je definován jako množství minerálních látek nerozpustných v horké koncentrované kyselině chlorovodíkové i horkém koncentrovaném hydroxidu sodném, které neprojdou sítem o velikosti ok 0,251 mm nebo ekvivalentním. Stanovuje se ve zbytku po stanovení obsahu popela.

Stanovení obsahu pískovitých částic je zkouškou čistoty a bezpečnosti.

Provedení této zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přídavkem křídly je možno metodu stanovení obsahu pískovitých částic (Zkouška 8) použít bez změn zkušební postupu.

9.8.2 Zkušební metoda

9.8.2.1 Princip metody

Pro stanovení pískovitých částic se zbytek po stanovení obsahu popela nejprve zahřívá s kyselinou chlorovodíkovou, zfiltruje se a spálí, pak se zahřívá s roztokem hydroxidu sodného, zfiltruje a opět spálí. Nakonec se proseje pro stanovení velikosti, množství a charakteru zachycených částic.

Metoda je převzata ze STANAG 4178, Ed. 1, kapitola 3.

9.8.2.2 Chemikálie a činidla

Kyselina chlorovodíková, koncentrovaná.

Hydroxid sodný, 50% roztok.

9.8.2.3 Přístroje a zařízení

Vodní lázeň o teplotě bodu varu nebo parní lázeň nebo topná deska.

Filtrační papír o průměru 9 cm.

Laboratorní sušárna s teplotou $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Bunsenův kahan.

Dvě síta o průměru přibližně 5 cm a velikosti ok 0,422 mm, resp. 0,251 mm.

9.8.2.4 Postup zkoušky

Zbytek po stanovení obsahu popela (Zkouška 7) se vyluhuje v koncentrované kyselině chlorovodíkové na vroucí vodní lázni (nebo parní lázni nebo topné desce). Nerozpustný podíl se nechá usadit.

Kyselina se zředí stejným objemem vody a zdekantuje přes filtrační papír. Nerozpustné částice se následně spláchnou na tento filtr a nádoba i filtr se promyjí horkou vodou.

Filtrační papír se zachycenými částicemi se vloží do původní nádobky, vysuší v sušárně při $(100 \pm 5) ^\circ\text{C}$ a poté se spálí a přežihá pomocí Bunsenova kahanu až do odstranění organických částic.

Pokud po spálení zbývá významné množství nerozpustného podílu, zbytek se pro odstranění lehkých křemičitých látek zahřívá po dobu 10 minut s 10 ml vroucího 50% roztoku hydroxidu sodného.

Roztok se následně zředí a nerozpustný podíl pískovitých částic se separuje opatrnou dekantací, dalším zředěním a filtrací. Částice se spláchnou na filtrační papír a promývají se tak dlouho, až jsou prosté alkálií.

Filtr s částicemi se vrátí do nádoby a spálí pomocí Bunsenova kahanu.

Pomocí jemného štětečku z velbloudí srsti se pískovité částice smetou a prosejí na síť s velikostí ok 0,422 mm a následně na síť s velikostí 0,251 mm.

9.8.2.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah pískovitých částic se uvádí jako množství a charakter částic zachycených na každém síti.

9.9 Stanovení obsahu iontových nečistot (Zkouška 9)

9.9.1 Všeobecná ustanovení

9.9.1.1 Význam

V nitrocelulóze mohou být přítomny různé druhy iontových nečistot.

Všechny metody zkoušení, popsané v této části standardu, mohou být považovány za zkoušky čistoty.

Provedení této zkoušky není povinné.

Pro hodnocení obsahu různých iontových nečistot (aniontů a kationtů) existuje řada metod zkoušení. Pro analýzu nitrocelulózy jsou považovány za relevantní následující metody:

- a) metoda iontové chromatografie (Zkouška 9A), která může být použita pro hodnocení řady různých iontových nečistot, které jsou extrahovatelné horkou vodou (okludované, obtížně rozpustné nebo chemicky vázané nečistoty mohou zůstat nezjištěné);
- b) metoda gravimetrického stanovení obsahu síranů (Zkouška 9B), která vyhodnocuje jen přítomnost látek obsahujících síru (kyselina sírová / sulfoestery);
- c) metoda titračního stanovení zbytkové kyselosti (Zkouška 9C) pro hodnocení celkových zbytkových kyselin;
- d) metoda titračního stanovení alkality (Zkouška 9D) vyhodnocuje celkové zbytkové alkálie. Může být použita pro stanovení množství uhličitanu vápenatého v nitrocelulóze s přidavkem křídly;
- e) metoda spektroskopického stanovení (Zkouška 9E) je schopná stanovit širokou škálu prvků. Může být použita pro hodnocení množství uhličitanu vápenatého v nitrocelulóze s přidavkem křídly.

Všechny metody stanovení obsahu iontových nečistot mohou být u nitrocelulózy s přidavkem křídly využity bez změn zkušebních postupů.

9.9.1.2 Obecné požadavky

Pro zkoušku se musí použít nitrocelulóza vysušená na obsah vlhkosti menší než 1,0 %.

9.9.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Nejsou žádné zvláštní požadavky.

U všech metod analýzy obsahu iontových nečistot má být přinejmenším stanovena shodnost jako směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy. Je-li to možné a vhodné, má být ověřena rovněž přesnost, např. srovnáním metod nebo zkouškami provedenými v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení obsahu iontových nečistot, se zdokumentují.

9.9.2 Metoda iontové chromatografie (Zkouška 9A)

9.9.2.1 Princip metody

Metoda iontové chromatografie je založena na extrakci iontových nečistot z nitrocelulózy vařící vodou, následované filtrací a analýzou pomocí iontové chromatografie.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.9.2.2 Charakteristika metody

Iontová chromatografie je přímou a citlivou metodou pro stanovení několika různých iontových nečistot najednou. Je vhodná pro sledování dostatečného proprání nitrocelulózy i kvality vody použité ve výrobním procesu.

Metoda je použitelná jak pro aniontové, tak kationtové nečistoty, které potřebují různé rozdělovací podmínky (kolonu a eluční činidlo). Moderní iontová chromatografie umožňuje současné stanovení aniontů a kationtů.

Iontovou chromatografií lze vyhodnotit pouze iontové nečistoty, které jsou extrahovatelné vařící vodou – okludované, obtížně rozpustné nebo chemicky vázané nečistoty mohou zůstat nezjištěny.

Jestliže mají být stanovována malá množství sodíku, mají být učiněna opatření, aby se zamezilo jakékoliv kontaminaci sodíkem. Ta zahrnují použití jak čisté vody a chemikálií, tak plastových součástí místo skleněných.

9.9.2.3 Chemikálie a činidla

Deionizovaná voda (nebo ekvivalentní kvality) s ověřeným obsahem iontů menším než 1 mg/l u všech složek a měrným odporem 18 MΩ × cm nebo menším.

Vhodné víceiontové standardní roztoky obsahující všechny analyzované ionty (např. primární aniontový standard s bromidy, chloridy, fluoridy, dusičnany, dusitany, fosforečnany, sírany a/nebo primární kationtový standard s ionty vápníku, hořčíku, sodíku, draslíku, lithia, amoniaku).

9.9.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Systém iontové chromatografie vhodný pro separaci (rozdělení) a detekci všech analyzovaných iontů, např. s kolonou Dionex AS14 či AS15 pro anionty a/nebo Dionex CS16 pro kationty nebo ekvivalentními kolonami a předřazenými kolonami od jiných dodavatelů (předřazené nebo ochranné kolony jsou standardním doporučeným zařízením pro ochranu separační kolony před jemnými částicemi ve vzduchu a organickými látkami).

Vhodný systém sběru a zpracování dat.

Kádinky o objemu 400 ml nebo podobné.

Odměrné baňky o objemu 200 ml.

Nálevky s bezpopelným filtračním papírem.

Písková lázeň, topná deska nebo ekvivalentní zařízení.

9.9.2.5 Postup zkoušky

Do kádinky se odváží přibližně 5 g suché nitrocelulózy a s přesností na nejbližší 1 mg se zaznamená jako W_{NC} . Připraví se rovněž prázdná kádinka pro slepé stanovení (vyžaduje se pro ujištění, že chemikálie, rozpouštědla, filtrační prostředky, skleněná aparatura apod. neobsahují ionty). Musí se dát pozor, aby se vzorek či voda neznečistily žádnými cizími ionty.

Do baněk se přidá přibližně 150 ml deionizované vody a zahřejí se k bodu varu vody. Var musí trvat 60 minut.

Směs voda/nitrocelulóza se pak přefiltruje přes nálevku s bezpopelným filtračním papírem do 200ml odměrné baňky (objem roztoku $V_S = 0,2$ l). Před doplněním baňky na požadovaný objem se filtr propláchne deionizovanou vodou. Odměrná baňka se zazátkuje a důkladně se protřepe.

Systém iontové chromatografie se kalibruje pomocí víceiontových standardů s nastavením na stejný rozsah jako u zkoušených vzorků a s použitím certifikovaných hodnot koncentrací standardů (v mg/l).

Vzorky se následně analyzují kalibrovaným systémem iontové chromatografie. Slepé vzorky nesmí vykazovat žádný významný obsah iontů (musí být menší než 1 mg/l). Koncentrace všech analyzovaných iontů v extraktech nitrocelulózy se zaznamenají v mg/l a označí se jako C_i .

9.9.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah každého z analyzovaných iontů v nitrocelulóze (v ppm = mg na 1 kg nitrocelulózy) se vypočítá následovně:

$$\text{ppm iontu } i = 1\,000 \times \frac{C_i \times V_S}{W_{NC}} \quad (13)$$

kde	C_i	je	koncentrace iontu i v roztoku extraktu [mg/l],
	V_S	-	objem roztoku [l] – zde 0,2 l
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
	1 000	-	konverzní faktor (mg/g \rightarrow ppm) = 1 000 [ppm·g/mg].

9.9.3 Metoda gravimetrického stanovení obsahu síranů (Zkouška 9B)

9.9.3.1 Princip metody

Metoda gravimetrického stanovení obsahu síranů je založena na vyluhování nitrocelulózy v kyselině dusičné, oxidaci složek obsahujících síru na sírany, vysrážení síranů chloridem barnatým a filtraci/vysušení/přežihání/zvážení vzniklého síranu barnatého.

9.9.3.2 Charakteristika metody

Tato metoda zkoušení je pracná a náročná na čas.

9.9.3.3 Chemikálie a činidla

Kyselina dusičná o koncentraci přibližně 65 hm. %.

Kyselina chlorovodíková, koncentrovaná, o koncentraci přibližně 37 hm. %.

Chlorečnan sodný, p.a.

Kyselina chlorovodíková o koncentraci 10 obj. %.

Chlorid barnatý, 10% roztok.

9.9.3.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Kádinka o objemu přibližně 400 ml.

Písková lázeň nebo topná deska.

Filtrační nálevka s papírovým filtrem.

Porcelánový filtrační kelímek P2 nebo platinová miska.

Laboratorní sušárna s teplotou (100 ± 5) °C.

Muflová pec s teplotou (800 ± 50) °C nebo Bunsenův kahan.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.9.3.5 Postup zkoušky

Do kádinky se odváží přibližně 5 g suché nitrocelulózy a s přesností na nejbližší 1 mg se zaznamená jako W_{NC} . Přidá se 50 ml kyseliny dusičné a směs se pomalu zahřívá na pískové lázni nebo topné desce, dokud se veškerá nitrocelulóza nerozpustí a nepřestanou se vyvíjet nitrózní plyny.

Během přibližně pěti minut se do roztoku postupně a po malých množstvích přidá ($1 \pm 0,1$) g chlorečnanu sodného a roztok se pak odpaří do sucha. Zbytek se nechá ochladit. Přidá se 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 0,5 g chlorečnanu sodného a vše se opět odpaří do sucha. Odpařování se zopakuje s dalšími 20 ml kyseliny chlorovodíkové a 0,5 g chlorečnanu sodného.

Zůstatek se rozpustí v malém množství vody a přefiltruje se do kádinky, aby se odstranily stopy nerozpustných látek. Filtrát se poté zředí vodou na objem 200 ml. Přidají se 3 ml kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 10 obj. % a vše se zahřeje k bodu varu. Do vařícího roztoku se pomalu přidává 10 ml horkého roztoku chloridu barnatého. Var pokračuje během přidávání a pak dalších pět minut. Sraženina se může nechat usadit přes noc.

Sraženina se přenese do zváženého porcelánového filtračního kelímku (jeho hmotnost se zaznamená jako W_1) a promývá se horkou vodou až do odstranění chloridů. Kelímek se pak suší v sušárně při 100 °C po dobu jedné hodiny, přežihá se v muflové peci při 800 °C po dobu 30 minut, nechá se 20 minut vychladit v exsikátoru a zváží se (hmotnost se zaznamená jako W_2). Eventuálně se roztok přefiltruje přes papírový filtr a sraženina se promývá se horkou vodou až do odstranění chloridů. Papír se sraženinou se vysuší v sušárně, přenese se na zváženou platinovou misku (její hmotnost je zaznamenána jako W_1) a pozvolně se žihá Bunsenovým kahanem (aby zuhelnatěl bez vzplanutí) do konstantní hmotnosti W_2 .

Při každé změně chemických činidel se musí provést slepé stanovení, a to za stejných podmínek jako u vzorku nitrocelulózy. Jakýkoliv zůstatek u slepého stanovení musí být odečten od jeho velikosti zjištěné při stanovení ve vzorku.

9.9.3.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah síranů v nitrocelulóze (jako kyselina sírová, ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 %) se vypočítá následovně:

$$\% \text{ síranů (jako H}_2\text{SO}_4) = 42,02 \times \frac{(W_2 - W_1)}{W_{NC}} \quad (14)$$

kde W_1 je hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],
 W_2 - hmotnost filtračního kelímku a síranu barnatého [g],
 W_{NC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
42,02 - 100 % × molekulová hmotnost H_2SO_4 / molekulová hmotnost
 $\text{BaSO}_4 = 100 \% \times 98,08 \text{ g/mol} / 233,39 \text{ g/mol}$ [1].

9.9.4 Metoda titračního stanovení zbytkové kyselosti (Zkouška 9C)

9.9.4.1 Princip metody

Metoda titračního stanovení zbytkové kyselosti je založena na rozpuštění nitrocelulózy v acetonu za účelem uvolnění zbytkové kyselosti vláken, po kterém následuje přidání vody a titrace roztokem hydroxidu sodného.

9.9.4.2 Charakteristika metody

Metoda se zpravidla používá pouze v případě, kdy nitrocelulóza nevyhoví stabilitní zkoušce. Pak může pomoci určit možné příčiny tohoto stavu.

Metoda je z hlediska provedení poměrně snadná.

Velmi malý obsah zbytkové kyselosti, který je obvykle přítomný i ve stabilní nitrocelulóze, nemůže být stanoven zcela přesně.

9.9.4.3 Chemikálie a činidla

Standardní titrační 0,01M roztok hydroxidu sodného se stanoveným faktorem, aby byla získána přesná molarita M_{NaOH} .

Etylalkohol, čistý nebo ekvivalentní čistoty.

Aceton, čistý nebo ekvivalentní čistoty.

Vhodný pH indikátor, např. metyloranž, metylčerveň nebo směsný indikátor Tashiro (metylenmodř a metylčerveň v poměru 10 : 3).

9.9.4.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 1 mg nebo vyšší.

Titrační baňka o objemu přibližně 250 ml.

Odměrné válce, objem 25 ml a 250 ml.

9.9.4.5 Postup zkoušky

Do titrační baňky se odváží přibližně 2 g suché nitrocelulózy (s přesností na nejbližší 1 mg se zaznamená jako W_{NC}) a zvlhčí se pomocí 10 ml etylalkoholu.

Přidá se 150 ml acetonu a směs se míchá až do úplného rozpuštění nitrocelulózy. Poté se za stálého míchání po kapkách přidá 15 ml vody a míchání pokračuje až do opětovného rozpuštění vysrážené nitrocelulózy.

Slepé stanovení se provede stejným způsobem, pouze se vynechá vzorek.

Roztoky v obou baňkách (se vzorkem a pro slepé stanovení) se titrují 0,01M roztokem hydroxidu sodného do bodu ekvivalence, který je detekován barevnou změnou přidaného pH indikátoru. Zaznamenají se objemy roztoku hydroxidu sodného v ml spotřebované při titraci vzorku (označen jako V_S) a při slepém stanovení (označen jako V_B).

9.9.4.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah zbytkové kyselosti v nitrocelulóze (ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 %) se vypočítá následovně:

$$\% \text{ kyselosti (jako H}_2\text{SO}_4) = 4,9 \times \frac{(V_S - V_B) \times M_{NaOH}}{W_{NC}} \quad (15)$$

kde	M_{NaOH}	je	molární koncentrace roztoku hydroxidu sodného [mol/l],
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
	V_S	-	objem roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného při titraci vzorku [ml],
	V_B	-	objem roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	4,9	-	100 % × molekulová hmotnost $\text{H}_2\text{SO}_4 / (2 \times 1\,000) = 100 \% \times 98,08 \text{ g/mol} / 2\,000$ (faktor 2 představuje poměr stechiometrických oxidačních stupňů kyseliny sírové a hydroxidu sodného, činitel 1 000 je konverzní faktor pro převod litrů na mililitry).

9.9.5 Metoda titračního stanovení alkality (Zkouška 9D)

9.9.5.1 Princip metody

Metoda titračního stanovení alkality je založena na extrakci alkálií z nitrocelulózy kyselinou chlorovodíkovou, po níž následuje zpětná titrace roztokem hydroxidu sodného.

9.9.5.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá.

9.9.5.3 Chemikálie a činidla

Standardní titrační roztok 0,1M kyseliny chlorovodíkové.

Standardní titrační roztok 0,1M hydroxidu sodného se stanoveným faktorem pro získání přesné molarity M_{NaOH} .

Vhodný pH indikátor (při použití manuální titrace), např. metyloranž, metylčerveň nebo směsný indikátor Tashiro (metylenmodř a metylčerveň v poměru 10 : 3).

9.9.5.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Skleněný válec s pryžovou zátkou nebo skleněná láhev s těsným šroubovacím uzávěrem, objem přibližně 200 ml.

Pipety, objem 50 ml.

Kádinky, objem 250 ml nebo 300 ml.

Nálevka se suchým papírovým filtrem nebo suchou vatovou ucpávkou.

Kónické titrační (Erlenmeyerovy) baňky o objemu 100 ml.

Titrační byreta nebo automatické potenciometrické titrační zařízení s elektrodou na měření pH.

9.9.5.5 Postup zkoušky

Do skleněné láhve nebo skleněného válce se odváží přibližně 5 g suché nitrocelulózy (s přesností na nejbližší 1 mg se zaznamená jako W_{NC}). Pipetou se přidá 50 ml kyseliny chlorovodíkové a 50 ml vody. Válec nebo láhev se uzavře a směs se během jedné hodiny občas potřepe. Potom se nitrocelulóza nechá usadit. Čistá kapalina nad usazeninou se přefiltruje přes suchý filtrační papír nebo suchou vatovou ucpávku do suché kádinky nebo baňky. Prvních několik málo mililitrů filtrátu se vylije. Dvacet mililitrů ze zůstatku se odpipetuje do titrační baňky.

Slepé stanovení se provede stejným způsobem, pouze se vynechá vzorek.

Roztoky v obou baňkách (se vzorkem a pro slepé stanovení) se titrují 0,01M roztokem hydroxidu sodného do bodu ekvivalence, který je detekován potenciometricky (při automatické titraci) nebo barevnou změnou přidaného pH indikátoru. Zaznamenají se objemy roztoku hydroxidu sodného v ml spotřebované při titraci vzorku (označen jako V_S) a při slepém stanovení (označen jako V_B).

9.9.5.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah alkality v nitrocelulóze (jako uhlíčan vápenatý, ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 %) se vypočítá následovně:

$$\% \text{ alkality (jako CaCO}_3) = 25,02 \times \frac{(V_B - V_S) \times M_{NaOH}}{W_{NC}} \quad (16)$$

kde	M_{NaOH}	je	molární koncentrace roztoku hydroxidu sodného [mol/l],
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
	V_S	-	objem roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného při titraci vzorku [ml],
	V_B	-	objem roztoku hydroxidu sodného spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	25,02	-	100 % × poměrná část objemu filtrátu (100 ml / 20 ml) × molekulová hmotnost CaCO ₃ / (2 × 1 000) (faktor 2 představuje poměr stechiometrických oxidačních stupňů uhlíčitanu vápenatého a kyseliny chlorovodíkové, čísel 1 000 je konverzní faktor pro převod litrů na mililitry).

9.9.6 Metoda spektroskopického stanovení (Zkouška 9E)

9.9.6.1 Princip metody

Metoda spektroskopického stanovení (Zkouška 9E) je založena na vyluhování nitrocelulózy v kyselině dusičné, následovaném zředěním a stanovením vápníku (a v případě požadavku i dalších prvků) atomovou absorpční spektroskopií AAS

(v závislosti na požadované citlivosti se použije plamenová nebo elektrotermická atomizace) nebo ekvivalentními spektroskopickými metodami, jako je indukčně vázané plazma – optická emisní spektroskopie.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.9.6.2 Charakteristika metody

Tato metoda je pracnějšší než titrační stanovení alkality, ale umožňuje rozlišení mezi různými prvky.

Popsaný postup popisuje stanovení prvků vápníku, sodíku, draslíku, hořčíku a železa použitím AAS s plamenovou atomizací. Pro stanovení jiných prvků a/nebo použití jiných spektroskopických metod je nezbytné přizpůsobení (úprava) této metody.

Do všech roztoků se pro potlačení ionizace (a tedy zlepšení citlivosti metody) přidává chlorid cesný. Mohou existovat případy, kdy přídavek této látky není nutný.

Jestliže mají být stanovována malá množství sodíku, mají se učinit opatření k zamezení jakékoliv kontaminace sodíkem. Ta zahrnují použití jak čisté vody a chemikálií, tak plastových součástí místo skleněných.

9.9.6.3 Chemikálie a činidla

Kyselina dusičná o koncentraci přibližně 65 hm. %, p.a.

Chlorid cesný, p.a., 1% roztok ve vodě.

Ředící roztok: 20 ml 65% kyseliny dusičné a 4 ml 1% roztoku chloridu cesného se doplní destilovanou vodou na objem 1 000 ml.

Standardní roztok pro AAS: 0,100% roztok vápenatých iontů (nebo jiných, které se stanovují).

9.9.6.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Erlenmeyerova baňka o objemu přibližně 50 ml.

Dávkovač nebo pipeta o objemu 10 ml (pro kyselinu dusičnou).

Písková lázeň nebo topná deska.

Odměrná baňka o objemu 250 ml.

Mikropipeta o objemu 1 ml.

Dilutor (objemová ředička) pro ředění vzorku a standardního roztoku, eventuálně pipety a odměrné baňky.

9.9.6.5 Postup zkoušky

Zkouška se provede paralelně se třemi částmi vzorku nitrocelulózy.

Do Erlenmeyerových baněk se odváží tři části vzorku suché nitrocelulózy, každá o hmotnosti přibližně 0,5 g. Hmotnosti se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamenají jako W_{NC} . Do každé baňky se přidá přibližně 10 ml kyseliny dusičné. Směs se pomalu zahřívá na pískové lázni nebo topné desce, až se nitrocelulóza rozpustí a přestanou se vyvíjet nitrózní plyny. Roztoky se nechají ochladit na teplotu okolí. Každý roztok se pomocí destilované vody kvantitativně převede do odměrné baňky; do každé se pak pipetou přidá 1 ml roztoku chloridu cesného. Baňky

se následně doplní destilovanou vodou na objem 250 ml, který se zaznamená jako V_S ($V_S = 0,25$ l).

Vzorek pro slepé stanovení se připraví stejným způsobem, pouze se vynechá vzorek.

Kalibrační roztoky pro stanovení prvku musí pokrývat předpokládaný rozsah koncentrací analyzovaného vzorku a nesmí přesahovat lineární rozsah přístroje. Pro stanovení vápníku se připraví kalibrační roztoky s obsahem vápníku 0,2 mg/l, 0,5 mg/l, 1,0 mg/l a 2,0 mg/l zředěním standardního roztoku ředicím roztokem v poměru 1 : 5 000, 1 : 2 000, 1 : 1 000 a 1 : 500. Čistý ředicí roztok se používá jako kalibrační roztok s obsahem daného prvku 0 mg/l.

Spektrometr se obsluhuje v souladu s návodem k použití. Pro AAS s plamenovou atomizací se jako palivo do hořáku použije kombinace acetylen-vzduch a jako zdroj elektromagnetického záření výbojka s dutou katodou specifickou pro daný prvek. Vhodné vlnové délky jsou 422,7 nm pro vápník, 589,0 nm pro sodík, 766,5 nm pro draslík, 285,2 nm pro hořčík a 248,3 nm pro železo. Hořák a výbojka musí být v činnosti po dobu nejméně 15 minut před nastavením hořáku do polohy pro maximální intenzitu signálu.

Přístroj se zkalibruje nejméně trojnásobným proměřením každého z pěti kalibračních roztoků. Z hodnot absorbance u všech pěti kalibračních vzorků se stanoví odpovídající lineární nebo nelineární regresní kalibrační křivka (zpravidla tak přímo učiní software zabudovaný ve spektrometru).

Potom jsou nejméně třikrát proměřeny všechny tři roztoky vzorku i vzorek pro slepé stanovení. Jestliže se hodnoty absorbance nacházejí nad rozsahem kalibrace, vzorky se musí ještě dále zředit ředicím roztokem a znovu změřit (toto dodatečné zředění musí být zohledněno u hodnoty V_S – např. stanovení vápníku v nitrocelulóze s přídavkem křídly obvykle vyžaduje další zředění 1 : 1 mající za následek změnu této veličiny na $V_S = 0,5$ l). Koncentrace vápníku (nebo jiného prvku) v roztocích vzorku může být odečtena přímo z kalibrační křivky jako C_i v mg/l.

9.9.6.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah analyzovaného prvku v procentech se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ prvku } i = 0,1 \times \frac{C_i \times V_S}{W_{NC}} \quad (17)$$

kde	C_i	je	koncentrace prvku i v roztoku vzorku [mg/l],
	V_S	-	celkový objem roztoku [l] – zde 0,25 l,
	W_{NC}	-	hmotnost části vzorku nitrocelulózy [g],
	0,1	-	100 % / konverzní faktor $g \rightarrow mg = 100 \% / 1\,000$.

Jestliže se v nitrocelulóze stanovuje obsah vápníku (jako uhličitán vápenatý ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 %) a celkový objem roztoku vzorku V_S je 0,25 l, pak se schéma výpočtu zjednoduší na:

$$\% \text{ vápníku (jako CaCO}_3) = 0,0624 \times \frac{C_{Ca}}{W_{NC}} \quad (18)$$

kde	C_{Ca}	je	koncentrace vápníku v roztoku vzorku [mg/l],
	W_{NC}	-	hmotnost části vzorku nitrocelulózy [g],

$$0,0624 \quad - \quad 100 \% \times 0,25 \text{ l} \times \text{molekulová hmotnost uhličitanu vápenatého} / (\text{konverzní faktor } g \rightarrow mg \times \text{molekulová hmotnost vápníku}) = 100 \% \times 0,25 \text{ l} \times 100,09 \text{ g/mol} / (1\,000 \times 40,08 \text{ g/mol}).$$

9.10 Stanovení obsahu olejů a tuků (Zkouška 10)

9.10.1 Všeobecná ustanovení

9.10.1.1 Význam

V minulosti byla zaznamenána kontaminace nitrocelulózy oleji a/nebo tuky.

Stanovení obsahu olejů a tuků je zkouškou čistoty.

Tato zkouška není povinná, provádí se zpravidla pouze v případě, kdy je podezření na takovou kontaminaci.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je možno metodu stanovení obsahu olejů a tuků (Zkouška 10) použít bez změn zkušebního postupu.

9.10.1.2 Obecné požadavky

Stanovení obsahu olejů a tuků se provádí u materiálu ve stavu, v jakém byl dodán, před jeho sušením či jakýmkoliv dalším zpracováním. Eventuálně může být nitrocelulóza vysušena při teplotě okolí, ale ne při vyšší teplotě, aby nedošlo k úbytku znečišťujících látek.

Všechny části skleněné aparatury, včetně filtračního zařízení, musí být důkladně očištěny propláchnutím dichlormetanem a před použitím zkontrolovány, zda jsou čisté. I velmi malé úrovně kontaminace (v miligramech) mohou mít zásadní vliv na konečné výsledky zkoušky.

9.10.2 Zkušební metoda

9.10.2.1 Princip metody

Obsah olejů a tuků se vyhodnocuje extrakcí vzorku nitrocelulózy dichlormetanem a následným stanovením olejů a tuků obsažených v extraktu odpařením rozpouštědla, vysušením a zvážením zůstatku.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.10.2.2 Charakteristika metody

Jako gravimetrická metoda není Zkouška 10 ani zcela specifická (dichlormetanem jsou extrahovány i jiné organické látky včetně nitrocelulózy s nízkou molekulovou hmotností, které pak způsobují chybné pozitivní výsledky), ani velmi citlivá (malá množství olejů a/nebo tuků je i přes pečlivou práci obtížné stanovit).

Jestliže existuje podezření na chybné pozitivní výsledky, je žádoucí další šetření. Zůstatek po extrakci dichlormetanem má být buď přímo analyzován infračervenou spektroskopií, nebo dále extrahován hexanem s následným odpařením rozpouštědla, zvážením a infračervenou spektroskopickou analýzou obou zůstatků. Získaná infračervená spektra umožňují snadné rozlišení mezi nitrocelulózou s nízkou molekulovou hmotností (nejintenzivnější absorpce při $1\,655 \text{ cm}^{-1}$, $1\,280 \text{ cm}^{-1}$, $1\,055 \text{ cm}^{-1}$ a 835 cm^{-1} ; pouze slabá absorpce v oblasti $3\,100 \text{ cm}^{-1}$ až $2\,700 \text{ cm}^{-1}$)

a oleji/tuky (převládající absorpce v oblasti $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ až $2\ 700\text{ cm}^{-1}$; časté maximum kolem $2\ 930\text{ cm}^{-1}$).

9.10.2.3 Chemikálie a činidla

Dichlormetan, čistý.

9.10.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Váhy s miskou bez závěsu, s přesností 10 mg nebo vyšší.

Kádinky o objemu přibližně 400 ml (pro odpařování).

Tři kádinky se pro každý zkoušený vzorek nitrocelulózy musí vytemperovat tak, že se vloží do sušárny a udržují se po dobu nejméně dvou hodin na teplotě $(70 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pak se vyjmou ze sušárny a až do použití se uloží v exsikátoru.

Skleněné nebo polyetylenové nádoby s víčkem, o objemu přibližně 500 ml.

Volumetrický dávkovač nebo 200ml pipeta (na dichlormetan).

Mechanická třepačka.

Stříčka (na dichlormetan).

Skleněné nálevky s papírovým filtrem.

Písková lázeň, topná deska nebo parní lázeň.

Laboratorní sušárna s teplotou $(70 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.10.2.5 Postup zkoušky

Do dvou skleněných nebo polyetylenových nádobek se odváží části vzorku vlhké nitrocelulózy, každá o hmotnosti $(35,00 \pm 1,00)$ g. Hmotnosti se s přesností na nejbližší 0,01 g zaznamenají jako W_{NC} .

Do každé nádoby se za použití volumetrického dávkovače nebo pipety přidá 200 ml dichlormetanu a nádoby se pečlivě uzavřou víčky.

Do třetí nádoby se přidá 200 ml dichlormetanu pro slepé stanovení.

Zkoušené vzorky i vzorek pro slepé stanovení se důkladně třepou po dobu 30 min až 35 min v mechanické třepačce. Energické protřepání je klíčovým prvkem pro zajištění řádného kontaktu nitrocelulózy zvlhčené vodou s dichlormetanem. V opačném případě dojde k podstatnému kolísání hodnot výsledků zkoušky.

Po protřepání se nádoby přemístí do digestoře, kde se pomalu odstraní víčka a uvolní se tak tlak uvnitř.

Tři odpařovací kádinky se zváží na analytických vahách. Hmotnosti se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamenají jako W_{S1} (pro vzorky) a W_{B1} (pro slepý vzorek). Kádinky se pak umístí pod skleněné nálevky s papírovým filtrem.

Obsah nádobek se kvantitativně přenesou do příslušných nálevek a všechny tři vzorky se filtrují, dokud filtrát nepřestane odkapávat.

Kádinky se umístí na horký povrch (pískovou lázeň, topnou desku) nebo na parní lázeň uvnitř digestoře a obsah se odpařuje do sucha. Pak se přenesou do sušárny

a suší se po dobu 30 minut při teplotě $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Následně se nechají v exsikátoru ochladit na teplotu okolí.

Na závěr se odpařovací kádinky zvaží na analytických vahách. Hmotnosti se s přesností na nejbližší 0,1 mg zaznamenají jako W_{S2} (vzorky) a W_{B2} (slepý vzorek).

9.10.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah olejů a tuků se uvádí ve hmotnostních procentech a vypočítá se podle vzorce:

$$\% \text{ olejů a tuků} = 100 \times \frac{[(W_{S2} - W_{S1}) - (W_{B2} - W_{B1})]}{W_{NC} \times [1 - (Tk/100)]} \quad (19)$$

kde	W_{NC}	je	hmotnost části původního vzorku vlhké nitrocelulózy [g],
	W_{S1}	-	počáteční hmotnost kádinky pro vzorek [g],
	W_{S2}	-	konečná hmotnost kádinky se vzorkem [g],
	W_{B1}	-	počáteční hmotnost kádinky pro slepý vzorek [g],
	W_{B2}	-	konečná hmotnost kádinky se slepým vzorkem [g],
	Tk	-	celkový obsah těkavin ze Zkoušky 17 [%].

9.11 Stanovení nečistot tepelnými zkouškami (Zkouška 11)

9.11.1 Všeobecná ustanovení

9.11.1.1 Význam

Jak zkouška při $65,5 ^\circ\text{C}$ s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A), tak Abelova zkouška při $76,6 ^\circ\text{C}$ (Zkouška 11B) jsou založeny na extrémně citlivé reakci oxidačních plynů, jako jsou např. oxidy dusíku, s jodidovým iontem na kousku papíru napuštěném jodidem draselným a škrobem (Abelův indikátorový papírek).

Obě zkoušky se mohou využít jako nepřímé zkoušky nečistot, ale pouze tehdy, když tyto nečistoty degradují nitrocelulózu a v důsledku toho dochází k vývinu oxidů dusíku.

Stanovení nečistot tepelnými zkouškami není povinné.

Získané výsledky mají pouze semikvantitativní charakter – jednak proto, že pozorování změny zbarvení indikátorových papírků je subjektivní, jednak proto, že kvalita papírků kolísá v závislosti na dodavateli a změnách v průběhu skladování.

Výsledky uvedených dvou zkoušek nejsou vzájemně porovnatelné, protože se provádějí při různých teplotách.

U nitrocelulózy s přídavkem křídý je možno obě metody stanovení nečistot tepelnými zkouškami (Zkoušky 11A a 11B) použít bez změn zkušebních postupů.

9.11.1.2 Obecné požadavky

Obě tepelné zkoušky používají své vlastní postupy sušení:

- u zkoušky při $65,5 ^\circ\text{C}$ s jodoškrobovým papírkem se sušení provádí na parní lázni při teplotě $40 ^\circ\text{C}$ až $45 ^\circ\text{C}$ s pěti vzorky o různých úrovních vlhkosti,
- u Abelovy zkoušky při $76,6 ^\circ\text{C}$ se vzorky suší přes noc na vzduchu při teplotě $(23 \pm 3) ^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu menší než 50 %.

Odchytky od těchto specifikovaných způsobů sušení jsou přípustné pouze v případě, když jsou dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce.

9.11.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Protože výsledky zkoušek jsou silně závislé na zkušební teplotě, musí být teplota zkušebního termostatu pravidelně kontrolována (a v případě nutnosti korigována), přednostně teploměrem kalibrovaným certifikovanou laboratoří.

Shodnost. Nejsou žádné požadavky týkající se směrodatné odchytky opakovatelnosti.

Přesnost. Protože přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná, je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení nečistot tepelnými zkouškami (včetně záznamů týkajících se zkušebních teplot), se zdokumentují.

9.11.2 Zkouška při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (Zkouška 11A)

9.11.2.1 Princip metody

U zkoušky s jodoškrobovým papírkem se vzorek nitrocelulózy zahřívá ve zkušební zkumavce při teplotě 65,5 °C. Zaznamená se doba, za kterou uvolněné oxidy dusíku reagují s jodoškrobovým indikátorovým papírkem (vytvoří se hnědé proužky).

9.11.2.2 Chemikálie a činidla

Standardizovaný jodoškrobový papírek, přibližně 25 mm dlouhý a 10 mm široký. Protože výsledky zkoušky jsou závislé na výrobcí a stáří použitého indikátorového papírku, mají být podrobnosti o něm dohodnuty mezi odběratelem a výrobcem nitrocelulózy a uvedeny ve smlouvě nebo objednávce. Seznam známých dodavatelů indikátorových papírků pro tepelné zkoušky lze nalézt ve STANAG 4178, Ed. 2, Příloha G.

Směs glycerol/voda, obsah glycerolu 50 obj. %.

9.11.2.3 Přístroje a zařízení

Parní lázeň s teplotou 40 °C až 45 °C.

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Zkušební zkumavky pro stabilitní zkoušky.

Zkumavky pro zkoušky stability vyrobené z bezbarvého tepelně odolného skla, s vnitřním průměrem přibližně 13 mm, vnějším průměrem 16 mm a délkou 140 mm.

Korková zátka, těsně zapadající, skrz kterou prochází utěsněná skleněná tyčinka opatřená platinovým držákem. Držák se zhotoví zkroucením přibližně 50 mm platinového drátku do spirály složené ze dvou závitů. Jako náhradní řešení lze použít držák z nerezové oceli o jmenovitém průměru 1,3 mm (nerezový svařovací drát s háčkem na konci). Takový držák, zasunutý skrz špičku plastové mikropipety a standardní pryžovou zátku s jedním otvorem, umožňuje snadné nastavení výšky.

Temperační olejová (nebo jiná kapalinová) lázeň nebo temperační kovový blok (termostat) mající schopnost udržet teplotu ve zkumavkách pro zkoušky stability

na hodnotě $(65,5 \pm 0,5)$ °C. Teplota lázně musí být sledována kalibrovaným teploměrem nebo termočlánkem (s přesností 0,1 °C), který je umístěn přímo v jedné z teploměrných jímek. Vnitřní průměr každé teploměrné jímky v aparatuře musí být $(17 \pm 0,5)$ mm. Hloubka ponoření zkušebních zkumavek je 57 mm. Lázeň se umístí tak, aby indikátorové papírky byly osvětleny jasným odraženým světlem, a ne světlem slunečním.

9.11.2.4 Postup zkoušky

Je zakázáno dotýkat se vzorku a vnitřku zkumavek holýma rukama.

Sušení vzorku. Jestliže nitrocelulóza obsahuje velký nadbytek vody, její část o hmotnosti asi 50 g se vymačká v čistém plátně nebo ve ždímacím válci. Koláč se z plátna pečlivě setře, přičemž nesmí přijít do styku s rukama. Pak se materiál rozprostře na čisté papírové podložky a vysuší na parní lázni při 40 °C až 45 °C. Potřebnou dobu sušení je možno zkrátit foukáním předem vyčištěného (filtrovaného) vzduchu při teplotě okolí po dobu přibližně 10 minut přes nádobku se vzorkem nitrocelulózy ve vhodném držáku. V sušení se pokračuje až do dosažení požadovaného vyhovujícího obsahu vlhkosti, při kterém ve zkušebních zkumavkách s pěti vzorky dochází ke kondenzaci vlhkosti ve snižujícím se rozsahu, pohybujícím se od značného množství v první zkumavce k žádnému ve zkumavce páté, jak zkouška postupuje. Vhodný stav nitrocelulózy u prvního vzorku je indikován tím, že nitrocelulóza se při roztírání lepí na stěrku nebo na hedvábný papír ovinutý kolem prstů.

Příprava vzorků ve zkumavkách. Odváží se vzorek o hmotnosti $(1,3 \pm 0,01)$ g a přenesení se do zkumavky prostřednictvím papírového válce vloženého do vzdálenosti max. 5 cm od jejího dna; válec se odstraní až po úpravě vzorku. Sušení nitrocelulózy pokračuje a v intervalech čtyř až pěti minut se vyberou další vzorky, dokud není připraveno všech pět zkumavek. Nitrocelulóza v každé zkumavce se stlačí dolů nebo protřepe, až zabírá prostor do 40 mm ode dna. Rovněž se připraví zkumavka pro slepé stanovení bez nitrocelulózy. Všechny zkumavky se pak uzavřou korkovou zátkou opatřenou indikátorovým papírkem, přičemž horní polovina každého papírku se před vložením mezi závity spirály platinového držáku (nebo do sestavy nerezového držáku) upevněného v zátce navlhčí směsí glycerol/voda.

Zkumavky se vloží do lázně a udržují se na teplotě $(65,5 \pm 0,5)$ °C až do ukončení zkoušky.

Jak zkoušky postupují, musí být dělicí čára mezi vlhkou a suchou částí indikátorového papírku udržována na úrovni spodní hranice povlaku vlhkosti na stěně zkumavky (nedodržení tohoto pravidla může mít za následek chybné stanovení doby zkoušky). První výskyt změny zbarvení vlhké částí indikátorového papírku se u každé zkumavky považuje za konec zkoušky a minimální obdržená hodnota doby zkoušky musí být považována za výsledek zkoušky vzorku. Jakákoliv změna zbarvení, která není větší než změna zjištěná ve stejné době u slepého stanovení, musí však být ignorována.

9.11.2.5 Uvádění výsledků zkoušky

Výsledek zkoušky při 65,5 °C s jodoškrobovým papírkem (doba do změny zbarvení indikátorového papírku) se uvádí v minutách.

9.11.3 Abelova zkouška při 76,6 °C (Zkouška 11B)

9.11.3.1 Princip metody

U Abelovy zkoušky při 76,6 °C se vzorek nitrocelulózy zahřívá ve zkušební zkumavce při teplotě 76,6 °C. Zaznamená se doba, za kterou uvolněné oxidy dusíku reagují s jodoškrobovým indikátorovým papírkem (vytvoří se hnědé proužky).

Metoda je popsána v DEFSTAN 13-189 a STANAG 4178, Ed. 1, kapitola 10.

9.11.3.2 Popis metody

Zkušební metoda se musí provádět s použitím chemikálií, činidel, přístrojového vybavení, postupu a uvádění výsledků, jak je uvedeno v DEFSTAN 13-189.

Použit se může pouze standardizovaný jodoškrobový papírek dodávaný společností QinetiQ Ardeer. Výroba těchto papírků je patentovaným procesem QinetiQ Ardeer, který pro zajištění jejich konzistentní citlivosti zahrnuje kalibraci standardní stříelivinou.

9.12 Stanovení viskozity (Zkouška 12)

9.12.1 Všeobecná ustanovení

9.12.1.1 Význam

Viskozita, která se uvádí v centipoisech (cP), je měřítkem průměrného stupně polymerizace, který sám o sobě může být považován za nejdůležitější polymerní vlastnost nitrocelulózy. Do určité míry koreluje s její zpracovatelností.

Provedení této zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přísadkou křídla je možno uvedenou metodu stanovení viskozity použít bez změn zkušební postupu.

9.12.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení viskozity se musí použít vysušená nitrocelulóza s obsahem vlhkosti menším než 1,0 %.

9.12.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí u typických směsí nitrocelulózy překročit 0,5 s. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita s jedním stanovením. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,8 s (úroveň „mezí“), zkouška se provede s nejméně dvěma opakovanými měřeními. Každé stanovení / opakované měření znamená měření zvlášť připraveného roztoku s alespoň třemi ocelovými kuličkami padajícími roztokem, čímž se získají nejméně tři údaje o době pádu pro každý vzorek.

Přesnost. Protože přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná, je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Jestliže se provádí kalibrace viskozimetru, doporučuje se získané hodnoty konstanty viskozimetru K zaznamenat v diagramu kvality.

Veškeré výsledky, získané při uvedené validaci stanovení viskozity, se zdokumentují.

9.12.2 Zkušební metoda

9.12.2.1 Princip metody

Viskozita se stanovuje měřením doby potřebné pro vertikální pád ocelových kuliček střední velikosti definovanou výškou sloupce roztoku nitrocelulózy o definované hustotě a teplotě.

9.12.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá a je tak vhodná pro každodenní zkoušky většiny kvalitativních tříd nitrocelulózy.

Některé kvalitativní třídy nitrocelulózy, např. určené pro lakové prachy nebo dvousložkové tuhé pohonné hmoty, mohou mít tak nízkou viskozitu, že doba pádu kuliček je velmi krátká (pod 5 s) a nemůže být stanovena s dostatečnou přesností. V takovém případě není popsána zkušební metoda vhodná a měla by se použít alternativní zkouška viskozity, např. Höpplerovým viskozimetrem dle ČSN EN ISO 14446.

9.12.2.3 Chemikálie a činidla

Etylalkohol, čistý. Doporučený obsah mezi 94,7 obj. % až 96,4 obj. % (nebo mezi 92,0 hm. % až 94,7 hm. %), bez přidaného denaturačního činidla. Jestliže smluvní dohoda nebo zákonné předpisy požadují užití jiné kvalitativní třídy etylalkoholu a/nebo použití denaturační látky, musí se zdokumentovat obsah alkoholu, stejně jako druh a obsah denaturačního činidla.

Aceton, nejméně 99%, čistý nebo ekvivalentní čistoty, případně podle požadavků smluvní dohody.

9.12.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Baňky o objemu 250 ml nebo 300 ml s těsnicí zátkou.

Míchací zařízení schopné takového promíchávání, že materiál bude v zařízení spíše protékat, než se mísit se vzduchem (např. otáčející se kotouč s nádobkou upevněnou pod úhlem 45° k rovině otáčení).

Kuličkový viskozimetr (nebo schválený rovnocenný). Viskozimetr se skládá ze skleněné trubice o délce 356 mm a vnitřním průměru 25 mm. Je-li použita otevřená trubice, pak její spodní konec je uzavřen těsnicí zátkou odolnou vůči rozpouštědlu. Přibližně 50 mm od každého konce jsou na trubici vyryty dva kroužky vytvářející dvě rysky ve vzájemné vzdálenosti 254 mm.

Ocelové ložiskové kuličky o průměru 7,93 mm až 7,95 mm a hmotnosti 2,025 g až 2,045 g.

Termostat s vodní lázní schopný udržet teplotu lázně na hodnotě $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$. V lázni může být umístěno i více viskozimetrů.

Stopky nebo jiné časoměrné zařízení s rozlišením 0,1 s nebo vyšším, případně světelná hradla vhodná pro měření doby pádu kuliček.

9.12.2.5 Kalibrace

Pro kalibraci kuliček se trubice viskozimetru naplní referenčním olejem nebo roztokem o známé viskozitě (cukr, glycerol apod.), vloží se do lázně udržované

na teplotě $(25 \pm 0,2)$ °C a temperuje se až do ustálení teploty obsahu viskozimetru. Kuličky se poté nechají postupně padat trubicí viskozimetru a zaznamenává se doba t průchodu mezi oběma vyrytými ryskami.

Následně se vypočítá konstanta viskozimetru K pomocí vzorce:

$$K = \frac{\eta_{ref}}{t \times (\rho_S - \rho_{ref})} \quad (20)$$

kde	K	je	konstanta viskozimetru [cP·ml/s·g],
	η_{ref}	-	viskozita referenčního roztoku [cP],
	t	-	doba pádu kuličky [s],
	ρ_S	-	hustota kuliček při 25 °C [g/ml],
	ρ_{ref}	-	hustota referenčního roztoku při 25 °C [g/ml].

K vlastní zkoušce se vybere jedna kulička, která se pečlivě proměří a zváží. Další kuličky musí mít přibližně stejnou hmotnost a musí být zkalibrovány dle uvedeného postupu. Při zkoušce mohou být použity pouze ty kuličky, které mají konstantu K v rozmezí ± 5 % od první vybrané kuličky.

9.12.2.6 Postup zkoušky

Do baňky se vloží část vzorku suché nitrocelulózy o hmotnosti $(20 \pm 0,01)$ g. Přidá se 20 g (nebo 25 ml) etylalkoholu a směs se pozvolna protřepe, aby došlo k jejímu důkladnému zvlhčení. Pak se přidá 160 g (nebo 206 ml) acetonu a nádobka se uzavře těsnicí zátkou. Nádobka se přichytí k míchacímu zařízení a vše se promíchává až do vzniku vizuálně homogenního roztoku (typická doba míchání je kolem čtyř hodin).

Spodní konec trubice se v případě potřeby těsně uzavře zátkou odolnou vůči rozpouštědlu. Trubice se naplní roztokem nitrocelulózy až do výšky minimálně 25 mm nad horní rysku. Horní část se uzavře zátkou, aby se zabránilo odpařování acetonu v průběhu následujících kroků. Pro dosažení rovnováhy se poté trubice na dobu nejméně jedné hodiny vloží do lázně s teplotou udržovanou na $(25 \pm 0,2)$ °C.

Pokud není lázeň průhledná, tak se po skončení temperování trubice vyjme z lázně, otře do sucha a uchytí ve vhodném stojanu do vertikální polohy.

Je-li lázeň průhledná, zkouška se provede s trubicí ponořenou do této lázně.

Horní zátka se odstraní a vrchní část roztoku nitrocelulózy v acetonu se promíchá skleněnou tyčinkou pro ujistění, že se během temperování nevytvořila na jeho povrchu pevná krusta.

Dvě nebo více kalibrovaných ocelových kuliček se z místa co nejbližšího hladině roztoku nechají jednotlivě padat roztokem a stopkami se zaznamenává doba průchodu mezi horní a dolní ryskou.

V případě potřeby se musí upravit osa trubice, aby kuličky padaly jejím středem, čímž se prokáže její požadovaná vertikální poloha.

Zaznamená se aritmetický průměr (v sekundách) dob potřebných k pádu kuliček od horní rysky po spodní rysku na válci.

9.12.2.7 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Viskozita nitrocelulózy se uvádí v centipoisech se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 cP a vypočítá se z průměrného času dle vzorce:

$$\text{viskozita } \eta = t \times K \times (\rho_S - \rho_L) \quad (21)$$

kde	η	je	viskozita roztoku nitrocelulózy [cP],
	K	-	konstanta viskozimetru [cP·ml/s·g],
	t	-	průměrná doba pádu kuličky [s],
	ρ_S	-	hustota kuliček při 25 °C [g/ml],
	ρ_L	-	hustota kapaliny při 25 °C [g/ml], (typická hodnota je 0,82 g/ml pro 10% roztok nitrocelulózy ve směsi aceton/etylalkohol).

Alternativně může být výsledek uváděn jako průměrná doba pádu v sekundách. Potom není vyžadována žádná konstanta viskozimetru K , ale přesto musí být kuličky podrobeny kalibraci.

9.13 Rozdělení molekulových hmotností (Zkouška 13)

9.13.1 Všeobecná ustanovení

9.13.1.1 Význam

Rozdělení molekulových hmotností (nebo rozdělení stupně polymerizace) je důležitou polymerní vlastností nitrocelulózy.

Popisovaná metoda (Zkouška 13), založená na chromatografických metodách GPC/SEC, neposkytuje absolutní hodnoty molekulových hmotností – všechny výsledky jsou vztaženy k použitému kalibračnímu standardu.

Na rozdíl od zkoušky viskozity stanovuje tato metoda rozdělení stupně polymerizace. Tato informace může přispět k pochopení fyzikálních vlastností nitrocelulózy a látek obsahujících nitrocelulózu.

Provedení této zkoušky není povinné.

Pro stanovení rozdělení molekulových hmotností je uvedena pouze jedna metoda, kterou je možno bez změn zkušebního postupu použít i u nitrocelulózy s přidavkem křídly.

Metoda je velmi vhodná pro srovnávací zkoušky v rámci jedné laboratoře. Při požadavku na porovnání mezi různými laboratořemi musí být všechny kroky daného postupu, zvláště příprava vzorků (způsob a doba sušení a rozpouštění) a uspořádání zkoušky (kolony, kalibrační standard, typ detektoru), ve všech laboratořích totožné.

9.13.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení rozdělení molekulových hmotností se má použít vysušená nitrocelulóza s obsahem vlhkosti menším než 1,0 %. Sušení má probíhat za mírných podmínek, aby se minimalizovala degradace nitrocelulózy (a tak zmenšení molekulové hmotnosti). Pro srovnávací zkoušky v různých laboratořích se musí použít vždy stejný způsob sušení; doporučuje se sušit jeden gram vlhkého vzorku na papírové podložce v sušárně s teplotou 60 °C po dobu dvou hodin.

9.13.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Před zahájením zkoušek nitrocelulózy se musí ověřit správná funkce přístroje měřením nejméně jednoho certifikovaného polystyrenového standardu. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobného měření certifikovaného polystyrenového standardu nesmí u hmotnostně střední molekulové hmotnosti M_w a polydisperzity M_w/M_n překročit 5 %. Z hlediska přesnosti metody má být získaná hodnota M_w v rozmezí ± 5 % certifikované hodnoty.

Shodnost u zkoušení nitrocelulózy. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobného stanovení hmotnostně střední molekulové hmotnosti M_w stejného vzorku nitrocelulózy nesmí překročit 5 %.

Přesnost u zkoušení nitrocelulózy. Protože neexistuje žádný standard nitrocelulózy, přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná a je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané při uvedené validaci stanovení rozdělení molekulových hmotností, se zdokumentují.

9.13.2 Zkušební metoda

9.13.2.1 Princip metody

Pro kvantitativní stanovení rozdělení molekulových hmotností ve vztahu k danému standardu (např. polystyrenu) se používá GPC/SEC analýza roztoku nitrocelulózy využívající koncentrační detektor (refraktometrický nebo UV/VIS).

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.13.2.2 Charakteristika metody

Zkouška je dražší a časově náročnější než jednoduchá zkouška viskozity, ale poskytuje další informace, které mohou souviset s fyzikálními vlastnostmi nitrocelulózy a látek obsahujících nitrocelulózu.

Kromě toho zkouška rozdělení molekulových hmotností vyžaduje konzistentní přístup obsluhy při vyhodnocení dat (nastavení základní linie a integraci), aby se získaly spolehlivé a porovnatelné výsledky. Zkouška se může použít pro pravidelné vyhodnocování rozdělení molekulových hmotností nitrocelulózy.

Protože GPC/SEC separační metoda je citlivá na teplotu, mají být kolony a především detektory (hlavně refraktometrické) udržovány na stejné konstantní teplotě. Jestliže se jako rozpouštědlo použije tetrahydrofuran, pak má být použita teplota o přibližně 5 °C až 10 °C vyšší než teplota v laboratoři (typicky 35 °C).

Rozdělení molekulových hmotností je charakterizováno statistickými momenty rozdělení. Typicky se používají tři, které jsou definovány jako:

$$\begin{array}{ll} \text{početně střední molekulová hmotnost} & M_n = \sum C_i / (\sum C_i / M_i), \\ \text{hmotnostně střední molekulová hmotnost} & M_w = \sum C_i M_i / \sum C_i, \\ \text{z-střední molekulová hmotnost} & M_z = \sum C_i M_i^2 / \sum C_i M_i, \end{array}$$

kde C_i je koncentrace molekul o molekulové hmotnosti M_i v distribučním intervalu i .

Pro charakterizaci rozdělení molekulových hmotností jsou potřebné všechny tři momenty. M_n je citlivý na frakci s nízkou molekulovou hmotností, M_w na frakci se střední molekulovou hmotností a M_z na frakci s vysokou molekulovou hmotností.

Kvůli větším podílům složek s nízkou a vysokou molekulovou hmotností může být u nitrocelulózy rozdělení molekulových hmotností velmi široké. Šířka rozdělení je vyjádřena polydisperzitou (poměrem M_w/M_n). Tato vlastnost je do určité míry v korelaci se zpracovatelností nitrocelulózy a ovlivňuje vlastnosti vyráběných výbušných látek.

9.13.2.3 Chemikálie a činidla

Tetrahydrofuran, čistoty chemikálie pro HPLC, stabilizovaný butylhydroxytoluenem v doporučené koncentraci 100 ppm. Pro zajištění konzistentních podmínek stanovení molekulové hmotnosti má být koncentrace butylhydroxytoluenu udržována na konstantní úrovni, přípustné jsou hodnoty nižší než 250 ppm. Může se použít i nestabilizovaný tetrahydrofuran (zejména při UV/VIS detekci), ale je třeba zabránit nárůstu koncentrace peroxidu. Koncentrace stabilizátoru má vliv na vypočtená rozdělení molekulových hmotností, a proto má být pečlivě kontrolována. Pro porovnávací zkoušky v různých laboratořích musí být druh stabilizátoru a jeho obsah stejné.

Kalibrační standardy – minimálně osm různých certifikovaných a úzce rozdělených polystyrenových standardů pro rozsah od méně než 1 000 daltonů (Da) až po více než 1 000 000 daltonů.

Certifikovaný polystyrenový standard se širokým rozdělením molekulových hmotností.

9.13.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 1 mg nebo vyšší.

Zařízení pro GPC/SEC (včetně HPLC pumpy, injektoru nebo automatického vzorkovače a ohříváče kolony) s koncentračním detektorem (refraktometrickým nebo UV/VIS) schopným řízení teploty.

Kolony, jejichž zvolené uspořádání musí oddělit/odlišit úzce rozdělené polystyrenové standardy (viz článek 9.13.2.3). Doporučuje se použít dvě sériově napojené kolony s náplní polystyren-divinylbenzen (délka 30 cm, směsná pórovitost 10 μ m). Jsou možná i jiná uspořádání kolon, např. více než dvě kolony se směsnou pórovitostí nebo nejméně tři kolony s různými pórovitostmi (např. 10⁶ Å + 10⁵ Å + 10³ Å).

Baňky, uzavřené zátkami, vyrobené z tmavého skla.

9.13.2.5 Kalibrace

Systém GPC/SEC musí být podroben kalibraci za použití úzce rozdělených polystyrenových standardů.

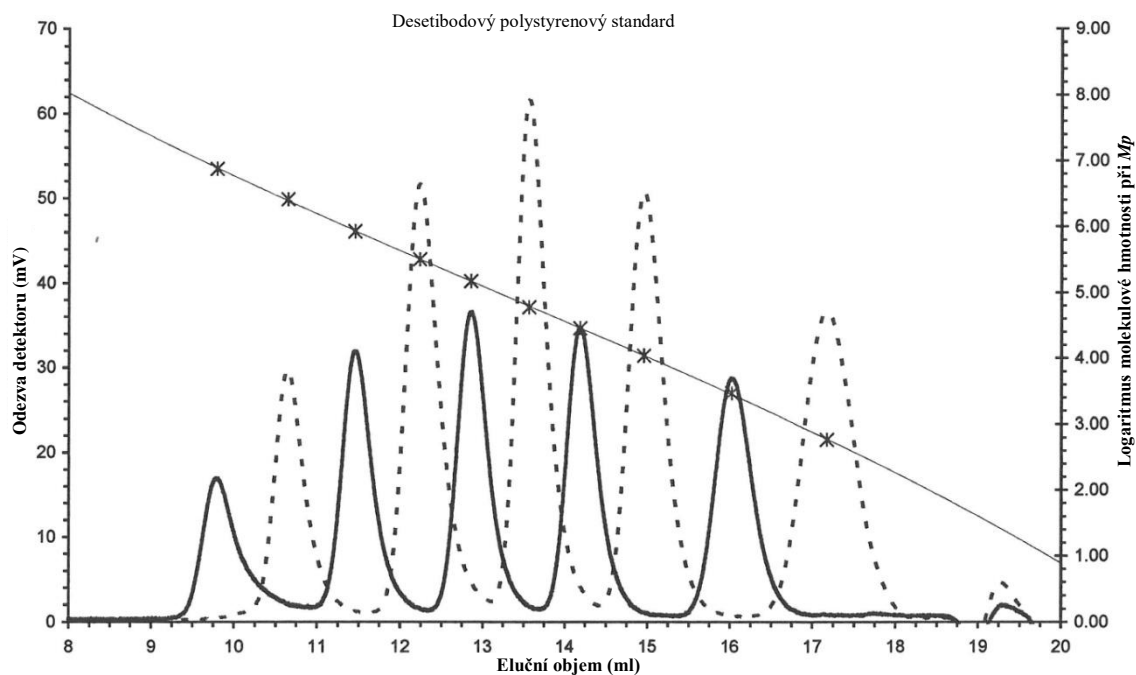
Vztah elučního objemu při maximu píku M_p každého standardu a molekulové hmotnosti se zjistí z vytvořeného kalibračního grafu (křivky) závislosti M_p na retenčním času t_R .

Má se provést nejméně osmibodová kalibrace za použití polystyrenových standardů s úzkou polydisperzitou a známou koncentrací (doporučuje se 1,5 mg/ml). Ty mají pokrýt rozsah molekulových hmotností typických pro nitrocelulózu (s typickým $M_p = 580$ Da až 7 500 000 Da) a mají být v mezích dynamického rozsahu kolon.

Standards mají být začleněny do jedné řady společně se vzorky nitrocelulózy.

Kalibrační křivka se má řídit přibližně lineárním vztahem (doporučuje se využití polynomů prvního nebo třetího řádu).

Na obrázku 3 je znázorněno překrytí dvou refraktometrických chromatogramů, každého s pěti rozdílnými certifikovanými úzce rozdělenými polystyrenovými standardy pro kalibraci. Výsledné kalibrační body jsou popsány pomocí polynomu třetího řádu.



OBRÁZEK 3 – Překrytí dvou refraktometrických chromatogramů při kalibraci

Do validace kalibrace má být začleněn certifikovaný polystyrenový standard s širokým rozdělením molekulových hmotností. Jeho rozdělení molekulových hmotností má být stanoveno z kalibračního grafu. Hodnoty M_n a M_w a polydisperzity M_w/M_n mají s tolerancí $\pm 5\%$ odpovídat certifikovaným hodnotám.

9.13.2.6 Postup zkoušky

Připraví se roztok suché nitrocelulózy v tetrahydrofuranu o koncentraci $(1,5 \pm 0,02)$ mg/ml, např. odvážením (375 ± 5) mg suché nitrocelulózy do baňky, přidáním 220 g (nebo 250 ml) tetrahydrofuranu a uzavřením baňky zátkou.

Roztok nitrocelulózy se má nechat odstát při teplotě okolí (20 °C až 25 °C) s pravidelným (denním) protřepáním, a to až do úplného rozpuštění. Doba do úplného rozpuštění (jak je indikována např. konstantní plochou píku nebo konstantní molekulovou hmotností) se mezi jednotlivými kvalitativními třídami nitrocelulózy liší a musí pro ně být stanovena zvlášť. U nitrocelulózy pro lakové prachy může být potřebných až sedm dní.

Rychlejší způsoby rozpouštění se mohou použít za podmínky, že se prokáže dosažení ekvivalentních výsledků. V některých případech se ukázala jako vhodná metoda založená na míchání magnetickým míchadlem za zvýšené teploty (přibližně 40 °C) po dobu kratší než jedna hodina.

Vzorky nitrocelulózy a polystyrenové standardy se potom vloží do odpovídajících vialek a analyzují se přístrojem pro GPC/SEC s kolonami a detektory při zkušební teplotě. U uspořádání se dvěma kolonami se doporučuje rychlost průtoku elučního činidla (tetrahydrofuranu) 1 ml/min a objem nástřiku vzorku 100 μ l.

Musí se provést minimálně tři opakované nástřiky; pro zlepšení reprodukovatelnosti se doporučuje více opakovaných měření.

9.13.2.7 Vyhodnocení dat a uvádění výsledků zkoušky

Pro standardy i vzorky má být sestrojena základní linie mezi dvěma plochými oblastmi křivky obklopujícími pík.

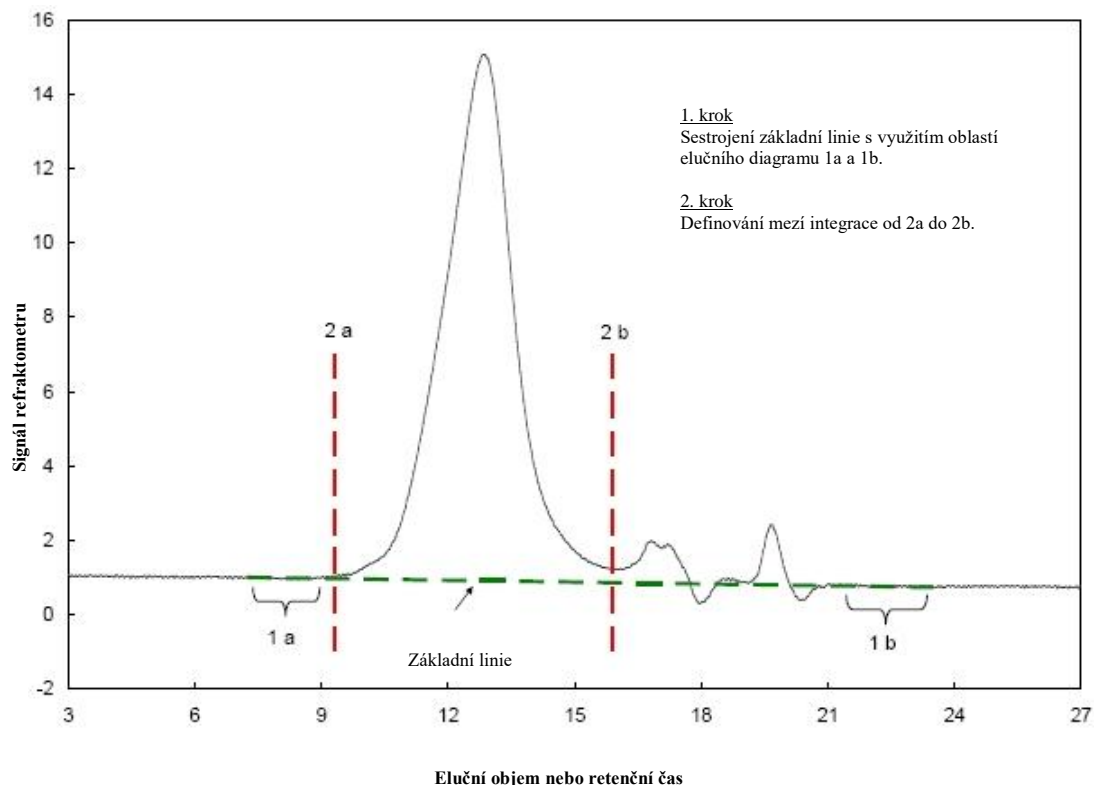
Zvláštní pozornost má být věnována umístění základní linie a mezím integrace (viz obrázek 8). U vysokých molekulových hmotností se doporučuje použít mez integrace vycházející z 1 % výšky píku (na obrázku 4 označeno jako bod 2a); poloha meze integrace u nízkých molekulových hmotností (na obrázku 4 označeno jako 2b) je vázána na retenční čas, který odpovídá molekulovým hmotnostem polymerních složek (např. v rozmezí 1 500 Da až 4 000 Da, které odpovídá množství od 5 až 6 do 14 až 15 glykosidových jednotek s obsahem dusíku 12,6 hm. %). Mez integrace na straně nízkých molekulových hmotností se nesmí překrývat s nastavením základní linie. To nastává v případě, kdy se chromatogram nevrací na základní linii před tzv. elučními píky na konci chromatogramu, a může to mít větší význam při analýze vzorků staré nitrocelulózy se zvýšeným podílem produktů o nízké molekulové hmotnosti.

Příklad detailů sestrojení základní linie jsou znázorněny na obrázku 5. Před jejím nastavením má být zprůměrováním potlačen šum, a to v obou oblastech nastavení. Pokud toho software není schopen, má být základní linie nastavena na bod chromatogramu, který se stanoví jako střední poloha amplitudy šumového signálu.

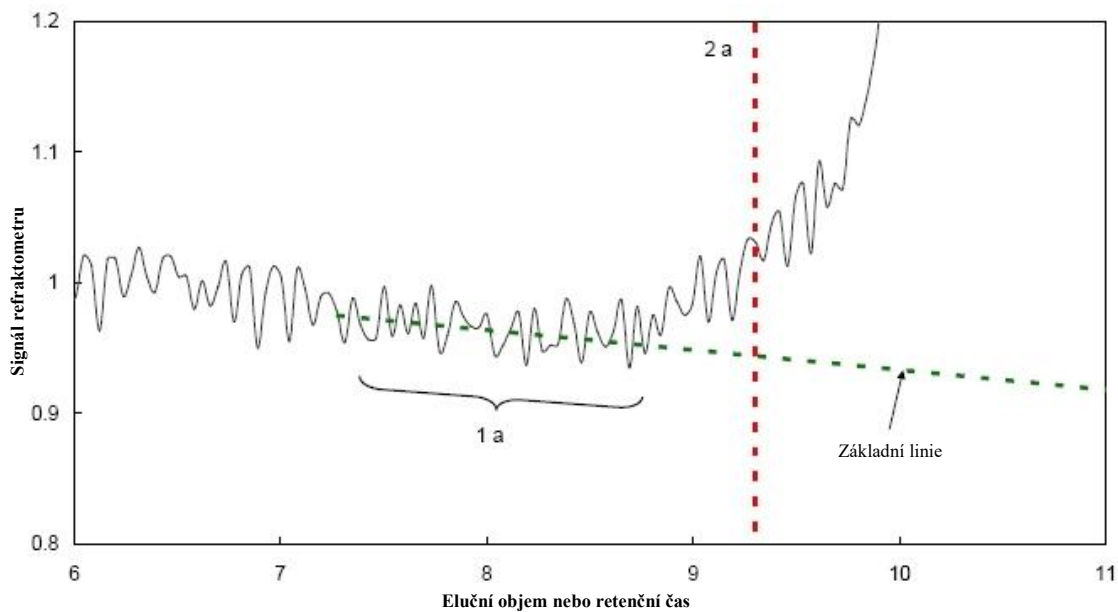
V některých případech nemusí software GPC/SEC umožňovat nezávislé nastavení základní linie a mezí integrace. Proto se při pořizování GPC/SEC softwaru důrazně doporučuje zvolit ten, který poskytuje možnost takového nezávislého nastavení.

Rozdělení molekulových hmotností se uvádí v hodnotách M_n , M_w , M_z a polydisperzity M_w/M_n .

Mají být uvedeny všechny relevantní parametry zkoušky, především z hlediska přípravy vzorků (způsob sušení a rozpouštění, doba a teplota) a uspořádání zkoušky (separační kolony, kalibrační standard, typ detektoru), a rovněž podrobnosti o vyhodnocení dat (metoda integrace).



OBRÁZEK 4 – Dvoustupňový postup vyhodnocení dat



OBRÁZEK 5 – Podrobnosti sestavení základní linie

9.14 Stanovení jemnosti (Zkouška 14)

9.14.1 Všeobecná ustanovení

9.14.1.1 Význam

Jemnost je nepřímým měřítkem délek vláken nitrocelulózy.

Tato zkouška, někdy označovaná též jako sedimentační, je důležitá pro monitorování výrobního procesu (kontrola procesu rozmělnění).

Provedení zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přísadkou křídla je možno uvedenou metodu stanovení jemnosti použít bez změn zkušební postupu.

9.14.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení jemnosti se musí použít vysušená nitrocelulóza s obsahem vlhkosti menším než 1,0 %.

9.14.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy nesmí u typických směsí nitrocelulózy překročit 1,5 ml. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita s jedním stanovením. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 2,1 ml, zkouška se provede s nejméně dvěma opakovanými měřeními.

Přesnost. Protože přesnost těchto zkoušek může být v rámci jedné laboratoře jen obtížně kontrolovatelná, je žádoucí provést porovnávací zkoušky v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané při uvedené validaci stanovení jemnosti, se zdokumentují.

9.14.2 Zkušební metoda

9.14.2.1 Princip metody

Stanovení jemnosti (Zkouška 14) je založeno na vytvoření vodné suspenze nitrocelulózy s následným usazením vláken v odměrném válci a zaznamenání objemu zabraného vláknem nitrocelulózy po předepsané době usazování.

Postup zkoušky odpovídá stanovení velikostí/délek vláken sedimentační metodou popsanou v kapitole 6 STANAG 4178, Ed. 1.

9.14.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá a je tak vhodná pro každodenní zkoušky nitrocelulózy.

9.14.2.3 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Odměrné válce o objemu 250 ml, zazátkované, s dělením po 2 ml.

9.14.2.4 Postup zkoušky

Do odměrného válce se odváží ($10 \pm 0,01$) g suché nitrocelulózy.

Přidá se 100 ml až 150 ml destilované vody. Odměrný válec se uzavře zátkou a energicky se protřepává vertikálními pohyby po dobu nejméně 30 sekund. Může se použít rotační válcové míchadlo s přibližně 14 až 20 otáčkami za minutu po dobu nejméně 15 minut, přičemž tento způsob poskytuje lepší shodnost výsledků než ruční protřepávání.

Pak se zátka odstraní a společně s vnitřními stěnami válce se omývá vodou, dokud objem suspenze nedosáhne 250 ml. Zátka se vrátí na původní místo a obsah válce se nechá jednu hodinu odstát.

Po odstání se odečte objem zabraný nitrocelulózou (v mililitrech).

9.14.2.5 Uvádění výsledků zkoušky

Výsledek stanovení jemnosti se uvádí jako objem v mililitrech (se zaokrouhlením na nejbližší ml).

9.15 Stanovení aglomerátů (Zkouška 15)

9.15.1 Všeobecná ustanovení

9.15.1.1 Význam

Zkouškou může být stanovena část nitrocelulózy, která je přítomná ve formě aglomerátů.

Provedení této zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přídatkem křídly je možno uvedenou metodu stanovení aglomerátů použít bez změn zkušebního postupu.

9.15.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení aglomerátů se zpravidla používá vysušená nitrocelulóza s obsahem vlhkosti menším než 1,0 %. Další možností je provedení zkoušky s vlhkou nitrocelulózou; v takovém případě se však musí výsledek opravit na obsah vlhkosti.

9.15.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Nejsou žádné zvláštní požadavky.

Doporučuje se však vyhodnocení shodnosti metody jako směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy. Pro materiál s celkovým obsahem aglomerátů do 5 % má být typická hodnota s_r kolem 0,5 % abs.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení aglomerátů, se zdokumentují.

9.15.2 Zkušební metoda

9.15.2.1 Princip metody

Při stanovení aglomerátů se nitrocelulóza protřepe ve vodě, aglomeráty se přecedí přes síto, promyjí, vysuší a zváží.

9.15.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá a je tak vhodná pro každodenní zkoušky nitrocelulózy.

9.15.2.3 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Baňka o objemu 125 ml, opatřená zátkou (např. Erlenmeyerova).

Síta s velikostí ok 850 μm , 500 μm a 250 μm , zasouvateľná.

Navařovací lodičky nebo kelímky, které vydrží sušení.

Laboratorní sušárna s teplotou od 65 °C do 105 °C.

Exsikátor.

9.15.2.4 Postup zkoušky

Do baňky se odváží přibližně 5 g nitrocelulózy (mokrý nebo suchý). Hmotnost se s přesností na nejbližších 10 mg zaznamená jako W_{NC} .

Do baňky se přidá 50 ml vody, baňka se uzavře a důkladně ručně protřepe.

Síta se sestaví tak, že dole je síto s velikostí ok 250 μm , uprostřed s velikostí ok 500 μm a nahoře s velikostí ok 850 μm .

Veškerá suspenze nitrocelulózy se pomocí vody přelije na horní síto, které se pak důkladně promyje postřikem (sprchováním) vodou až do vymizení známek přítomnosti vláken na jeho povrchu nebo do doby, kdy se s pokračujícím promýváním už množství vláken nemění. Tato doba má být u nejčastěji zkoušených druhů nitrocelulózy ověřena. Bylo např. zjištěno, že při použití typické sprchové hlavice jsou pro mnoho druhů nitrocelulózy dostatečné doby promývání dvě minuty pro horní síto, čtyři minuty pro prostřední síto a šest minut pro spodní síto.

Horní síto se pak odstraní a odloží stranou. Promývací procedura se obdobně opakuje i u zbylých sít.

Aglomeráty nitrocelulózy zbylé na sítích se pomocí vody soustředí na jedno místo síta, opatrně se přenesou do navařovacích lodiček nebo kelímků, které byly předem zváženy a jejich hmotnost zaznamenána s přesností na nejbližších 10 mg jako W_{LK1} , W_{LK2} a W_{LK3} .

Navařovací lodičky nebo kelímky s aglomeráty se pak suší v sušárně s teplotou od 65 °C do 105 °C po dobu nutnou k dosažení konstantní hmotnosti. Následně se ochladí v exsikátoru a zváží s přesností na nejbližší 0,1 mg. Hmotnosti se zaznamenají jako W_{LK1+A} , W_{LK2+A} a W_{LK3+A} .

9.15.2.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Jestliže byla použita vlhká nitrocelulóza, musí se nejdříve provést oprava na celkový obsah těkavin:

$$W_{DryNC} = W_{NC} \times \left(1 - \frac{Tk}{100}\right) \quad (22)$$

kde	W_{DryNC}	je	hmotnost suché nitrocelulózy [g],
	W_{NC}	-	celková hmotnost (vlhké) nitrocelulózy [g],
	Tk	-	celkový obsah těkavin ze Zkoušky 17 [%].

Procentuální obsah aglomerátů vláken na každém síti je:

$$\% \text{ aglomerátů vláken na síti } i = 100 \times \left(\frac{W_{LK_{i+A}} - W_{LK_i}}{W_{DryNC}} \right) \quad (23)$$

kde W_{DryNC} je hmotnost suché nitrocelulózy [g],
 $W_{LK_{i+A}}$ - hmotnost navažovací lodičky/kelímku s aglomeráty ze síti i [g],
 W_{LK_i} - hmotnost prázdné navažovací lodičky/kelímku pro aglomeráty ze síti i [g].

Celkový procentuální obsah aglomerátů vláken je součtem podílů ze všech tří sítí. Tento součet se uvádí jako aglomeráty nitrocelulózy ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 1 % pro hodnoty větší než 5 % nebo na nejbližší 0,1 % pro hodnoty 5 % a menší.

9.16 Další vlastnosti vláken (Zkouška 16)

9.16.1 Všeobecná ustanovení

9.16.1.1 Význam

Podrobnější znalost vlastností vláken nitrocelulózy může být užitečná v mnoha případech, jako je např. specifické použití materiálu pro spalitelné nábojnice, zkoumání vlivů změn u celulózy jako výchozího materiálu nebo modifikací výrobního procesu.

Vhodné standardizované zkušební postupy pro hodnocení kvality vláken se běžně používají v papírenském průmyslu. O některých z nich je známo, že jsou použitelné i pro vlákna nitrocelulózy:

- stanovení schopnosti zadržet vodu (Zkouška 16A) umožňuje indikovat schopnost vláken vázat vodu a bobtnat;
- stanovení odvodňovací schopnosti (Zkouška 16B) poskytuje informace o rozsahu, v jakém může být odvodněna zředěná suspenze rozmělněné nitrocelulózy. Odvodňovací schopnost souvisí s povrchovými vlastnostmi a bobtnáním vláken a představuje užitečný ukazatel míry mechanického zpracování (rozmělnění), kterému byla vlákna podrobena;
- rozdělení délek vláken (Zkouška 16C), jak se stanovuje analyzátozem kvality vláken, poskytuje podrobnější informace o účinnosti rozmělnění než nepřímé stanovení jemnosti (Zkouška 14).

Provedení této zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přídavkem křídly je možno uvedené metody použít bez změn zkušební postupu.

9.16.1.2 Obecné požadavky

Pokud není stanoveno jinak, musí se pro tyto zkoušky použít vysušená nitrocelulóza s obsahem vlhkosti menším než 1,0 %.

9.16.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Nejsou žádné zvláštní požadavky.

Doporučuje se však vyhodnocení shodnosti metody jako směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy. Pokud je to možné a použitelné, má být ověřena rovněž přesnost, např. srovnáním metod nebo porovnávacími zkouškami v různých laboratořích.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace metod stanovení dalších vlastností vláken, se zdokumentují.

9.16.2 Stanovení schopnosti zadržet vodu (Zkouška 16A)

9.16.2.1 Princip metody

Stanovení se provede vložением určitého množství vlhkých vláken do odstředivkové zkumavky, která má ve své spodní části filtr. Odstředivka se urychlí, aby se odstranila voda z vnějších povrchů a buněčných dutin vláken. Předpokládá se, že zbývající voda souvisí se submikroskopickými průduchy (póry) ve vláknech. Odstředěná vlákna se zváží, vysuší a opětovně zváží. Hodnota schopnosti zadržet vodu se stanoví jako poměr hmotnosti vody ku hmotnosti sušiny.

9.16.2.2 Provedení zkoušky

Zkušební metoda se musí provádět s použitím chemikálií, činidel, přístrojového vybavení, postupů a výpočtů, jak je uvedeno v ISO 23714.

9.16.3 Stanovení odvodňovací schopnosti (Zkouška 16B)

9.16.3.1 Princip metody

Při zkoušce se do komory s drátěným sítem ve spodní části naplní rozmělněná nitrocelulóza a stanoví se množství a rychlost průtoku vody skrz síto. Výsledek může být vyjádřen ve stupních Schopper-Rieglera ($^{\circ}\text{SR}$) nebo jako rychlost odvodnění podle kanadského standardu (CSF).

9.16.3.2 Provedení zkoušky

Zkušební metoda se musí provádět s použitím chemikálií, činidel, přístrojového vybavení, postupů a výpočtů, jak je uvedeno buď v ČSN EN ISO 5267-1, nebo v ISO 5267-2.

U většiny vzorků nitrocelulózy může být koncentrace vlákniny 0,2 %, jak ji předpokládá ČSN EN ISO 5267-1, pro dosažení rozmezí spolehlivých výsledků (od 10 $^{\circ}\text{SR}$ do 90 $^{\circ}\text{SR}$) příliš nízká. Proto se doporučuje buď zvýšit koncentraci vlákniny na hodnotu 0,4 % až 2 %, nebo zvýšit přesnost měření hmotnosti místo objemu přebytku vody. Podobně se při stanovení podle ISO 5267-2 typicky použije koncentrace vlákniny 2,0 % místo 0,3 %.

9.16.4 Rozdělení délek vláken (Zkouška 16C)

9.16.4.1 Princip metody

Zkouška rozdělení délek vláken se provede tak, že se z vláken nitrocelulózy připraví zředěná vláknina ve vodě s přísadkou detergentu a následně se komerčním analyzátozem kvality vláken změří jejich délky. Takto získané údaje se pak analyzují.

Analyzátozy kvality vláken jsou určeny k charakterizaci různých tvarových částic (včetně vláken) zachycením obrazů průtokové komůrky a jejich analýzou snímkem po snímku. Obraz je vytvářen zdrojem stroboskopického světla, který promítá světlo skrz průtokovou komůrku a vytváří obrysy proudících vláken, které jsou snímány digitální kamerou s vysokým rozlišením.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.16.4.2 Charakteristika metody

Jakmile je zkouška jednou zavedena do praxe, pak je z hlediska provádění snadná a rychlá.

Vzorek není třeba pro měření sušit nebo stabilizovat. Proto mohou být analyzovány vzorky nitrocelulózy z různých fází výroby.

Množství potřebné pro analýzu je malé (několik miligramů), analýza je automatizovaná.

Metoda umožňuje vizualizaci tvaru a velikosti materiálu snímek po snímku tak, jak je analyzován, a tedy ověření správné funkce přístroje.

Použití obrazové analýzy zajišťuje získání dvourozměrné tvarové informace, která je důležitá pro charakterizaci nesférických vláken.

9.16.4.3 Chemikálie a činidla

Destilovaná voda.

Neiontový detergent, Tween-80 nebo obdobný.

9.16.4.4 Přístroje a zařízení

Analýzátor kvality vláken s rychlým sběrem dat, schopný měřit vláknité částice o délce 20 μm až 2 500 μm , např. Beckman-Coulter RapidVUE (typický rozsah 20 μm až 2 500 μm) nebo Ankersmid EyeTech (typický rozsah 2 μm až 6 000 μm).

9.16.4.5 Postup zkoušky

9.16.4.5.1 Kalibrace

Kalibrace přístroje je zpravidla provedena již ve výrobním závodě a počet mikrometrů na pixel je nastaven tak, aby bylo dosaženo přesného vyhodnocení velikosti měřených vláken. Verifikace se může provést použitím standardních mikrokuliček a mřížek jedné velikosti. K ověření přesnosti přístroje může být navíc v nepravidelných intervalech provedena analýza standardních stabilních a inertních vzorků.

9.16.4.5.2 Stanovení prahové hodnoty

Prahová hodnota může významným způsobem ovlivnit výsledky, zvláště pokud kontrast mezi vlákny a pozadím není ostrý. Práh musí být optimalizován tak, aby byl maximálně eliminován šum pozadí bez narušení nebo odstranění (vyloučení) vláken. Může být specifikován adaptivní práh (procentuální podíl pozadí) redukující chyby spojené s měnicí se intenzitou světla. Nastavení se může provést analýzou standardních vzorků.

9.16.4.5.3 Další nastavení zkoušky

Pro zvýšení přesnosti měření jsou kromě jiných obvykle povoleny následující nastavení zkoušky:

- a) nezapočítávají se neostrá vlákna,
- b) nezapočítávají se vlákna, která se dotýkají okraje snímku,
- c) nezapočítávají se vlákna, která se vzájemně dotýkají,
- d) nezapočítávají se vlákna, která se na snímcích opakují,

e) pro vyloučení aglomerátů se mohou vyřadit některé formy vláken.

9.16.4.5.4 Příprava vzorků

Při přenášení nitrocelulózy do analyzátoru je důležité zajistit, aby nedošlo k oddělení jemných (krátkých) vláken od hrubých (dlouhých).

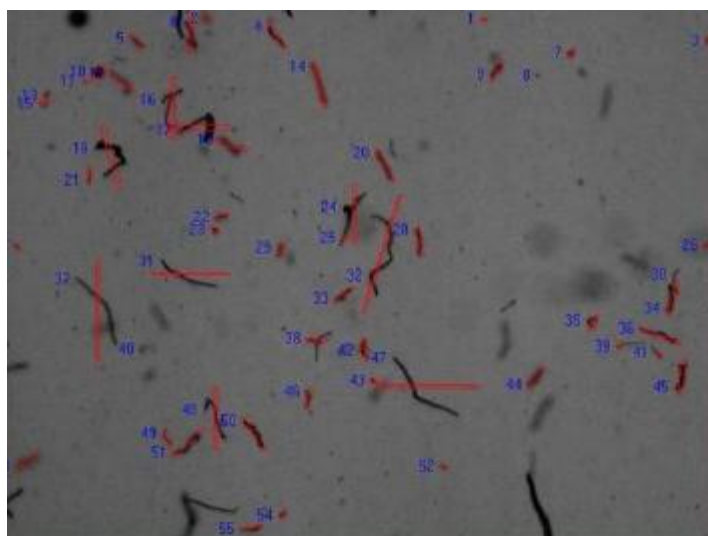
U nitrocelulózy zvlhčené vodou se má použít hustší kaše nitrocelulózy (ne vodou zředěný preparát), která se přenese spíše laboratorní lžičkou než pipetou.

U suché nitrocelulózy se malé množství vzorku potřebné pro analyzátor vsype do kádinky o objemu 50 ml až 100 ml, přidá se několik mililitrů vody a celá dávka se přenese do zásobníku analyzátoru. Potřebné množství suché nitrocelulózy je možno zjistit při nastavení zařízení.

Pokud je třeba usnadnit oddělení vláken, může se do suspenze nitrocelulózy v kádince přidat detergent.

9.16.4.5.5 Měření

Měření se musí provádět v souladu s instrukcemi výrobce zařízení. Obvykle se nejdříve vysuší a vypláchne zásobník na vzorek. Musí se ověřit kvalita (hodnota) pozadí a čistota průtokové komůrky. Potom se přenese potřebné množství vzorku do zásobníku a zahájí se jeho měření se sběrem dat. Zpravidla má být pro získání spolehlivého vyhodnocení rozdělení délek vláken změřeno od 30 000 do 50 000 vláken. Na obrázku 6 je snímek vláken nitrocelulózy s přiřazenými délkami, jak byl pořízen analyzátozem kvality vláken.

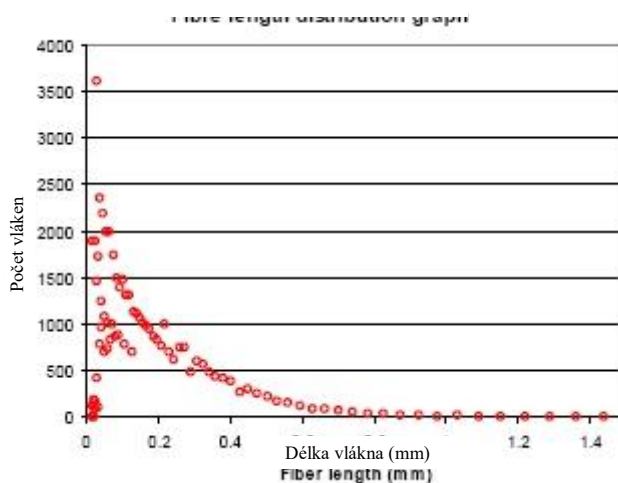


OBRÁZEK 6 – Měření délek vláken

9.16.4.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

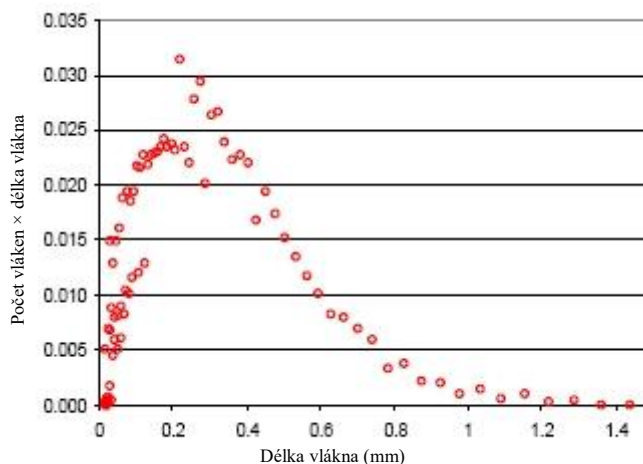
Rozdělení délek vláken není normální a jeho geometrické znázornění nemá tvar Gaussovy křivky, ale spíše je zkosené směrem k menším délkám, což je důsledkem fragmentace vláken během výroby vlákniny. Rozdělení délek vláken není jen měřítkem samotných délek, ale i obsahu jemných frakcí. Hodnota průměrné délky může vést k chybným závěrům, protože dva vzorky vlákniny s identickou průměrnou délkou mohou obsahovat různé podíly krátkých a dlouhých vláken. Nejběžnější definicí rozdělení délek vláken je délkově vážené rozdělení. Jestliže vzorek obsahuje vysoký podíl jemných a krátkých vláken, což je v zásadě případ nitrocelulózy pro vojenské použití, není normální rozdělení případné.

V prvním kroku se uvedou data (délka/počet vláken) formou tabulky nebo grafu (viz obrázek 7).



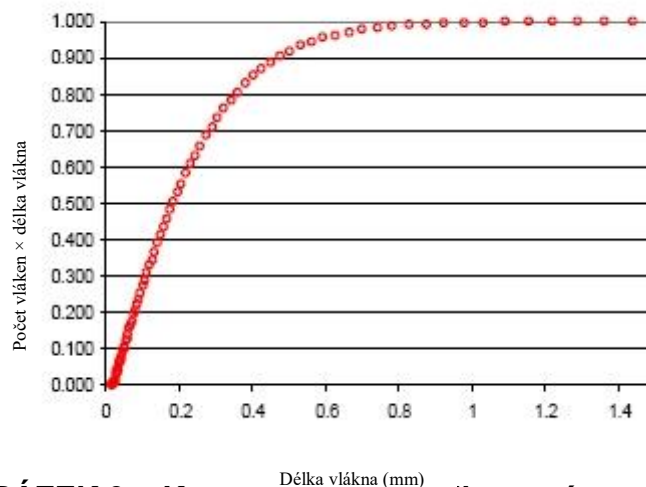
OBRÁZEK 7 – Grafické znázornění rozdělení délek vláken

Rozdělení délek vláken se pak normalizuje vynásobením každého počtu vláken jejich příslušnou délkou. Získané normalizované vážené rozdělení délek vláken je znázorněno na obrázku 8.



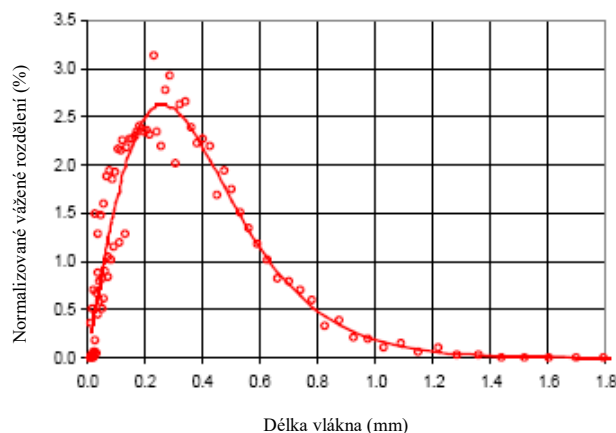
OBRÁZEK 8 – Graf normalizovaného váženého rozdělení délek vláken

Normalizované vážené rozdělení délek vláken se zobrazí v kumulativní formě, viz obrázek 9. Kumulativní znázornění neukazuje rozptyl viditelný u křivek nekumulativního rozdělení a může tedy být mnohem snadněji sestrojeno.



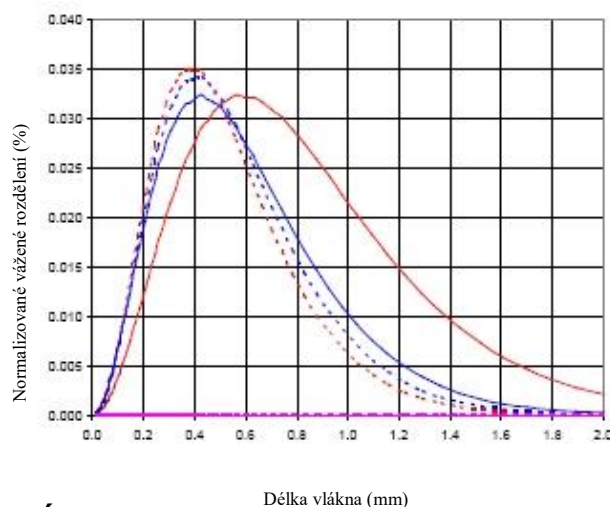
OBRÁZEK 9 – Kumulativní normalizované rozdělení

K obdrženému kumulativnímu rozdělení je pak nalezena nejlepší aproximace pomocí vhodného empirického modelu (tzv. fitování); ověřeno bylo použitím sigmoidální (esovitě) křivky sestavené na základě Boltzmannovy funkce – regrese Boltzmannovou (sigmoidální) funkcí. Výsledek této aproximace se zobrazí ve formě křivky a porovná s původními údaji v nekumulativním normalizovaném váženém rozdělení délek, viz obrázek 10.



OBRÁZEK 10 – Porovnání regrese s původními údaji

Regresní (fitovaná) křivka je považována za hlavní výsledek zkoušky rozdělení délek vláken. Tato křivka může být použita k porovnání rozdělení délek vláken různých vzorků (viz obrázek 11) a k provádění jiných výpočtů.



OBRÁZEK 11 – Porovnání čtyř různých vzorků

Kromě toho může být vypočítána délkově vážená průměrná délka vláken:

$$L_{iw} = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i} \quad (24)$$

kde L_{iw} je délkově vážená průměrná délka vláken [mm],
 l_i - délka identifikovaného vlákna [mm],
 n_i - počet vláken s délkou l_i [1].

9.17 Stanovení celkového obsahu těkavin (Zkouška 17)

9.17.1 Všeobecná ustanovení

9.17.1.1 Význam

Celkový obsah těkavin je součtem obsahu vody a alkoholu v nitrocelulóze.

Z bezpečnostních důvodů musí být nitrocelulóza přepravována a skladována ve vlhkém stavu. Hodnocení celkového obsahu těkavin je potřebné pro zjištění této vlhkosti.

Provedení této zkoušky není povinné.

Pro stanovení celkového obsahu těkavin v nitrocelulóze se používají metody:

- zahřívání v sušárně (Zkouška 17A) – preferovaná a referenční metoda,
- stanovení analyzátořem vlhkosti (Zkouška 17B).

Alternativně může být celkový obsah těkavin vypočten jako součet obsahů vody a alkoholu, jak jsou stanoveny Zkouškami 18 a 19.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je možno uvedené metody použít bez změn zkušebního postupu.

9.17.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení celkového obsahu těkavin se použije vlhká nitrocelulóza ve stavu, v jakém byla dodána.

9.17.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy (s celkovým obsahem těkavin minimálně 25 %) nesmí překročit 0,2 % abs. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma stanoveními u jednoho vzorku. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,3 % abs. (úroveň „mezní“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními u téhož vzorku. Pokud jsou prováděny zkoušky mnoha vzorků jedné výrobní série a jestliže směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r nepřekračuje 0,3 % abs., je přípustná pouze jediná analýza každého z těchto vzorků.

Přijatelnost alternativních metod / ověření přesnosti. Jako referenční byla zvolena metoda zahřívání v sušárně (Zkouška 17A) a její výsledky jsou považovány za přesné. Alternativní metody, včetně stanovení analyzátořem vlhkosti (Zkouška 17B), jsou přijatelné pouze tehdy, když se prokáže, že jejich výsledky se liší max. o $\pm 0,5$ % abs. od výsledků dosažených metodou zahřívání v sušárně.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace metod stanovení celkového obsahu těkavin, se zdokumentují.

9.17.2 Metoda zahřívání v sušárně (Zkouška 17A)

9.17.2.1 Princip metody

U metody zahřívání v sušárně se celkový obsah těkavin stanovuje gravimetricky na základě zahřívání většího množství nitrocelulózy při teplotě od 65 °C do 105 °C po dobu, která je postačující pro dosažení konstantní hmotnosti.

9.17.2.2 Charakteristika metody

Metoda je z hlediska provedení snadná a rychlá.

Jako u všech metod se sušením nitrocelulózy v sušárně je při nastavení tohoto typu zařízení zásadní hledisko bezpečnosti – musí se dodržet malý rozsah teplot a použít co nejmenší množství nitrocelulózy.

9.17.2.3 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 10 mg nebo vyšší.

Navážovací lodička nebo miska o průměru přibližně 150 mm, které mohou pojmout minimálně 15 g vzorku nitrocelulózy.

Laboratorní sušárna nebo parní komora s teplotou od 65 °C do 105 °C.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.17.2.4 Postup zkoušky

Na předem vysušenou misku (nebo navážovací lodičku) se naváží 5 g až 15 g vlhké nitrocelulózy (obsahující vodu a/nebo alkohol). Hmotnost se zaznamená s přesností na nejbližších 10 mg jako W_{WetNC} .

Miska se vzorkem se suší v sušárně nebo parní komoře při teplotě od 65 °C do 105 °C po dobu potřebnou pro dosažení konstantní hmotnosti.

Poté se miska se vzorkem vyjme a nechá se vychladit při teplotě okolí v exsikátoru.

Nakonec se miska se vzorkem zváží s přesností na nejbližších 10 mg a hmotnost se zaznamená jako W_{DryNC} .

9.17.2.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Celkový obsah těkavin v nitrocelulóze ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 % se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ celkových těkavin} = 100 \times \frac{(W_{WetNC} - W_{DryNC})}{W_{WetNC}} \quad (25)$$

kde W_{WetNC} je původní hmotnost vzorku vlhké nitrocelulózy [g],
 W_{DryNC} - hmotnost vzorku nitrocelulózy po vysušení do konstantní hmotnosti [g].

9.17.3 Metoda stanovení analyzátozem vlhkosti (Zkouška 17B)

9.17.3.1 Princip metody

U této metody je celkový obsah těkavin stanovován automaticky pomocí analyzátoru vlhkosti, který je kombinací infračerveného nebo halogenového zdroje tepla a vah.

9.17.3.2 Charakteristika metody

Metoda může poskytnout rychlé výsledky celkového obsahu těkavin s přijatelnou přesností.

Zařízení musí být naprogramováno tak, aby zahřívalo komůrku se vzorkem na příslušnou teplotu a vysoušelo vzorek, dokud je pozorován zjiitelný úbytek hmotnosti.

Existuje řada typů takového zařízení, přičemž každý má své vlastní specifické konstrukční řešení a používá jiný software pro sledování teploty. Proto uvedená metoda nepředepisuje pro stanovení vlhkosti konkrétní teplotní podmínky. Ty se považují za akceptovatelné, je-li prokázáno, že dosažené výsledky se liší maximálně o $\pm 0,5$ % abs. od hodnot zjištěných metodou zahřívání v sušárně (Zkouška 17A). Vzorek nitrocelulózy nesmí být vystaven teplotě vyšší než 105 °C. Zvolené teplotní podmínky musí splňovat místní bezpečnostní požadavky založené na množství nitrocelulózy vkládaném do analyzátoru, konstrukci přístroje a kritériích vlivu zkoušky na okolní prostředí.

Obdobné zásady platí pro množství nitrocelulózy vložené do analyzátoru. Komůrka pro vzorek nesmí být přeplněna, mezi vzorkem a zdrojem tepla musí zůstat dostatečný prostor, protože jinak by během zkoušky mohlo dojít ke vznícení nitrocelulózy. Některé přístroje umožňují použít pouze kolem 1 g vzorku, jiné až 10 g.

9.17.3.3 Přístroje a zařízení

Analyzátor vlhkosti s infračerveným nebo halogenovým zdrojem tepla.

9.17.3.4 Postup zkoušky

Přístroj se naprogramuje tak, aby zahříval komůrku se vzorkem na zvolenou teplotu a vysoušel vzorek, dokud je pozorován zjiitelný úbytek hmotnosti.

Váhy se vyváží (vytárují) a vloží se na ně minimálně 1 g (nejlépe 2 g až 10 g) vlhké nitrocelulózy. Po zaznamenání hmotnosti se komůrka uzavře a zahájí se zkouška. Vzorek se pak suší až do doby, kdy už není pozorován žádný úbytek hmotnosti.

9.17.3.5 Uvádění výsledků zkoušky

Uvádí se celkový obsah těkavin v nitrocelulóze ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 % tak, jak je přímo odečten z analyzátoru vlhkosti.

9.18 Stanovení obsahu vody (Zkouška 18)

9.18.1 Všeobecná ustanovení

9.18.1.1 Význam

U nitrocelulózy zvlhčené vodou má být obsah vody totožný s celkovým obsahem těkavin.

U nitrocelulózy zvlhčené alkoholem má být obsah vody nízký, protože jeho příliš vysoká hodnota zhoršuje proces želatinace při následné výrobě střelivin.

Provedení této zkoušky není povinné.

Pro stanovení obsahu vody v nitrocelulóze se používají metody:

- a) metoda titrace dle Karl Fischera (Zkouška 18A) – preferovaná a referenční metoda,
- b) metoda Karl Fischera se zahříváním vzorku (Zkouška 18B).

Alternativně může být u Zkoušek 18A a 18B (při aplikaci ekvivalentních analytických postupů) místo titrace použita coulometrie dle Karl Fischera.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je možno uvedené metody použít bez změn zkušebního postupu.

9.18.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení obsahu vody se použije vlhká nitrocelulóza ve stavu, v jakém byla dodána.

9.18.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost. Typickými přijatelnými úrovněmi směrodatné odchylky opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy jsou 0,2 % abs. pro nitrocelulózu s obsahem vody kolem 25 % a 0,1 % abs. pro nitrocelulózu s obsahem vody kolem 5 % nebo nižším. Jestliže je dosaženo úrovně „přijatelná“, může být daná metoda zkoušení použita se dvěma stanoveními u jednoho vzorku. Pokud je s_r větší, ale nepřesahuje 0,3 % abs. pro nitrocelulózu s obsahem vody kolem 25 % a 0,15 % abs. pro nitrocelulózu s obsahem vody kolem 5 % nebo nižším (úroveň „mezní“), zkouška se provede s nejméně čtyřmi opakovanými měřeními u téhož vzorku. Pokud jsou prováděny zkoušky mnoha vzorků jedné výrobní série a jestliže směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r nepřekračuje 0,3 % abs., je přípustná pouze jediná analýza každého z těchto vzorků.

Přesnost. Přesnost stanovení obsahu vody může být při analýze nitrocelulózy zvlhčené vodou ověřena srovnáním s metodou stanovení celkového obsahu těkavin. Průměrný obsah vody zjištěný metodami Karl Fischera se má lišit maximálně o $\pm 0,5$ % abs. od průměrného celkového obsahu těkavin zjištěného metodou zahřívání v sušárně (Zkouška 17A). Předpokládá se, že výsledky metod Karl Fischera budou poněkud vyšší než u metody zahřívání v sušárně z důvodu zbytku vody, který zůstává ve vzorku sušeném v sušárně.

Přijatelnost alternativních metod. Titrace dle Karl Fischera byla pro stanovení obsahu vody zvolena jako referenční metoda. Alternativní metody, včetně metody Karl

Fischera se zahříváním vzorku (Zkouška 18B), jsou přijatelné pouze tehdy, když je prokázáno, že jejich průměrné výsledky jsou u nitrocelulózy s obsahem vody kolem 25 % v rozmezí $\pm 0,5$ % a u nitrocelulózy s obsahem vody kolem 5 % nebo nižším v rozmezí $\pm 0,2$ % od výsledků titrace dle Karl Fischera.

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace metod stanovení obsahu vody, se zdokumentují.

9.18.2 Metoda titrace dle Karl Fischera (Zkouška 18A)

9.18.2.1 Princip metody

U této metody je obsah vody stanovován přímou titrací nitrocelulózy dle Karl Fischera. Zkouška je referenční metodou pro stanovení obsahu vody.

9.18.2.2 Charakteristika metody

Tato zkušební metoda je v analytické chemii klasická a je rozsáhle zdokumentována.

Některé chemické látky mohou vyvolat rušivé reakce s roztokem Karl Fischera. Tento jev je dobře znám a k eliminaci nebo redukci těchto zdrojů chyb jsou dostupná modifikovaná činidla. U čisté nitrocelulózy se rušivé reakce nepředpokládají.

Pro ochranu rozpouštědla, vzorků a zařízení před vzdušnou vlhkostí je důležité používat správnou laboratorní praxi. Při analýze stopových množství vody má titrace dle Karl Fischera tendenci vykazovat vyšší hodnoty výsledků než metoda Karl Fischera se zahříváním vzorku, protože Karl Fischerův roztok bude buď rozpouštět, nebo prosycovat pevnou fázi a dostane se k zachycené nebo okludované vodě, která není při metodě se zahříváním vzorku započítávána.

9.18.2.3 Chemikálie a činidla

Karl Fischerův jednosložkový nebo dvousložkový titrační roztok (činidlo).

Metanol, bezvodý (nebo dvousložkové rozpouštědlo).

9.18.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Karl Fischerův titrátor s byretou třídy A naplněnou Karl Fischerovým jednosložkovým nebo dvousložkovým titračním roztokem a titrační nádobkou chráněnou před vzdušnou vlhkostí vysoušecí trubicí nebo ekvivalentním způsobem. Byreta, zásobní nádoba a jejich vzájemné spoje musí být vysušeny až na mez citlivosti detekce přístroje.

Baňka (obvykle Erlenmeyerova) o objemu 125 ml, uzavřená zátkou odolnou vůči rozpouštědlu.

Exsikátor s vysoušedlem (např. silikagelem nebo chloridem vápenatým).

9.18.2.5 Postup zkoušky

Příprava rozpouštědla k titraci. Do titrační nádoby se nalije bezvodý metanol (nebo dvousložkové rozpouštědlo), přičemž množství rozpouštědla závisí na velikosti titrační nádoby. Nádobka musí být poté okamžitě uzavřena.

Standardizace (stanovení titru). Standardizace Karl Fischerova titračního roztoku se provede podle postupu doporučeného pro daný titrátor, tedy použitím vinanu sodného nebo destilované vody pro stanovení vodního ekvivalentu titračního činidla W_E .

Příprava vzorku. Baňka se vyjme z exsikátoru, zazătkuje a vytáruje se na analytických váhách. Do baňky se odváží přibližně 5 g nitrocelulózy, důkladně se uzavře a zváží se s přesností na nejbližší 1 mg. Hmotnost se zaznamená jako W_{NC} . Pak se odstraní zátko a pomocí odměrné pipety se přidá přiměřené množství bezvodého metanolu pro titraci. Pipeta se musí předem pročistit odstraněním prvního objemu metanolu, který mohl absorbovat určité množství vlhkosti ze vzduchu. Baňka se těsně uzavře a přidávaný metanol se zváží s přesností na 1 mg. Zjištěná hmotnost se zaznamená jako W_{MeOH} . Obsah se pak míchá při teplotě okolí po dobu nejméně 45 minut. Roztok metanolu pro slepé stanovení se připraví obdobným postupem.

Analýza vzorku. Roztok vzorku se zhomogenizuje energickým protřepáním. Skleněnou nebo jednorázovou 10ml injekční stříkačkou bez jehly se odebere 5ml alikvotní podíl homogenizovaného vzorku. Injekční stříkačka se vzorkem se vytáruje na analytických váhách. Celý vzorek se musí rychle přenést do rozpouštědla připraveného k titraci. Injekční stříkačka se poté opětovně zváží s přesností na nejbližší 1 mg a rozdíl hmotností se zaznamená jako W_{Aliq} . Roztok se titruje do příslušného bodu ekvivalence (typicky 20 sekund nebo déle). Je-li titrátor vybaven kompenzací driftu, pak je typické dosažení bodu ekvivalence po 10 sekundách se zastavením driftu při hodnotě 10 l/min. Přidaný objem činidla se měří s přesností na nejbližší 0,01 ml a zaznamená se jako R_2 . Slepý roztok metanolu se analyzuje stejným postupem.

9.18.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah vody v alikvotním podílu vzorku ($\% H_2O_{Aliq}$) se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ vody v alikvotním podílu} = 0,1 \times \frac{R_2 \times W_E}{W_{Aliq}} \quad (26)$$

kde	W_E	je	vodní ekvivalent titračního činidla [mg H_2O / ml],
	R_2	-	objem Karl Fischerova roztoku [ml],
	W_{Aliq}	-	hmotnost alikvotního podílu vzorku [g],
	0,1	-	100 % / konverzní faktor $g \rightarrow mg = 100 \% / 1\,000$.

Obsah vody v nitrocelulóze se vypočítá ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 % podle rovnice:

$$\% \text{ vody v nitrocelulóze} = \frac{\{\% H_2O_{Aliq} \times (W_{NC} + W_{MeOH})\} - (\% H_2O_{blank} \times W_{MeOH})}{W_{NC}} \quad (27)$$

kde	W_{NC}	je	hmotnost nitrocelulózy při přípravě vzorku [g],
	W_{MeOH}	-	hmotnost metanolu při přípravě vzorku [g],
	$\% H_2O_{Aliq}$	-	obsah vody v alikvotním podílu vzorku [%],
	$\% H_2O_{blank}$	-	obsah vody ve slepém roztoku metanolu [%].

U programovatelného automatického titrátoru se k nahrazení výše uvedených výpočtů provede doporučený postup pro ekvivalentní výpočet.

9.18.3 Metoda Karl Fischera se zahříváním vzorku (Zkouška 18B)

9.18.3.1 Princip metody

Při metodě Karl Fischera se zahříváním vzorku je nádobka obsahující nitrocelulózu nejprve zahřívána a unikající těkaviny jsou převáděny do titračního zařízení. Obsah vody se pak stanoví titrací dle Karl Fischera s využitím článku 9.18.2 tohoto standardu. Může být rovněž stanoven celkový obsah těkavin, a to zjištěním hmotnosti nádoby před vypuzením těkavin a po něm.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.18.3.2 Charakteristika metody

Metoda je jednoduchá z hlediska provedení a v porovnání se Zkouškou 18A šetří náklady na rozpouštědlo.

9.18.3.3 Chemikálie a činidla

Karl Fischerův jednosložkový nebo dvousložkový titrační roztok (činidlo).

Metanol, bezvodý (nebo dvousložkové rozpouštědlo).

9.18.3.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Karl Fischerův přístroj pro stanovení vody s termostatem a titrátorem.

Skleněná nádobka (vialka) s víčkem (pro Karl Fischerův přístroj pro stanovení vody).

9.18.3.5 Postup zkoušky

Karl Fischerův přístroj pro stanovení vody se připraví v souladu s postupem uvedeným v návodu k použití. Ten obvykle zahrnuje přidání/výměnu rozpouštědla (metanolu při použití jednosložkového titračního roztoku, jinak Karl Fischerova dvousložkového rozpouštědla), přípravu rozpouštědla k titraci a standardizaci (stanovení titru) Karl Fischerova titračního roztoku.

Na analytických váhách se vytáruje čistá a suchá skleněná nádobka (vialka) včetně víčka. Do nádoby se naváží přiměřené množství nitrocelulózy. Toto množství může být závislé na velikosti nádoby, obsahu vlhkosti a síle Karl Fischerova titračního roztoku; typická hodnota je od 0,5 g do 1 g nitrocelulózy. Nádobka se zváží s přesností na nejbližší 1 mg a hmotnost se zaznamená jako W_{NC} .

Po očištění okraje se nádobka utěsní krimpovacím víčkem.

Nádobka se vzorkem se přenese do Karl Fischerova přístroje s termostatem nastaveným na 135 °C. Po spuštění přístroje dochází k jejímu automatickému zahřívání v termostatu, dokud není titrace považována za ukončenou (obvykle 15 minut nebo méně).

Jestliže se má stanovit i celkový obsah těkavin, smí se nádobka se vzorkem před svým opětovným zvážením po dobu několika minut ochlazovat.

9.18.3.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah vody v nitrocelulóze se vypočítá ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,01 % ze vztahu (pokud není automaticky vypočítán přístrojem):

$$\% \text{ vody} = 0,1 \times \frac{R_2 \times W_E}{W_{NC}} \quad (28)$$

kde	W_E	je	vodní ekvivalent titračního činidla [mg H ₂ O / ml],
	R_2	-	objem Karl Fischerova roztoku [ml],
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g],
	0,1	-	100 % / konverzní faktor g → mg = 100 % / 1 000.

9.19 Stanovení obsahu alkoholu a/nebo vody (Zkouška 19)

9.19.1 Všeobecná ustanovení

9.19.1.1 Význam

Moderní analytické metody umožňují u vlhké nitrocelulózy současně stanovit jak obsah alkoholu, tak obsah vody. Schválenými metodami jsou:

- plynová chromatografie (Zkouška 19A),
- blízká infračervená spektroskopie (Zkouška 19B).

Provedení této zkoušky není povinné.

U nitrocelulózy s přidavkem křídly je možno uvedené metody použít bez změn zkušebního postupu.

9.19.1.2 Obecné požadavky

Pro stanovení obsahu alkoholu a vody se použije vlhká nitrocelulóza ve stavu, v jakém byla dodána.

9.19.1.3 Požadavky zkoušky na kvalitu vzhledem ke shodnosti a přesnosti výsledků

Shodnost stanovení celkového obsahu těkavin (alkoholu + vody) a obsahu vody – viz články 9.17.1.3 a 9.18.1.3 tohoto standardu.

Shodnost stanovení obsahu alkoholu – směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r dvanáctinásobné analýzy téhož vzorku nitrocelulózy (s přibližným obsahem alkoholu 25 %) – nesmí překročit 0,2 % abs. pro úroveň „přijatelná“ a 0,3 % abs. pro úroveň „mezní“.

Aby bylo dosaženo přijatelné hodnoty směrodatné odchylky, musí být pro každé konkrétní zařízení stanoven nezbytný počet opakovaných měření.

Přesnost současného stanovení obsahu alkoholu a vody může být překontrolována srovnáním s výsledky stanovení celkového obsahu těkavin (Zkouška 17) a obsahu vody (Zkouška 18).

Veškeré výsledky, získané z uvedené validace stanovení obsahu alkoholu a vody, se zdokumentují.

9.19.2 Metoda plynové chromatografie (Zkouška 19A)

9.19.2.1 Princip metody

U metody plynové chromatografie se provede nejprve vzorkování těkavin extrakcí nitrocelulózy a následně chromatografická analýza. V závislosti na vybavení a způsobu provedení se stanoví buď obsah alkoholu i vody, nebo pouze obsah alkoholu.

9.19.2.2 Charakteristika metody

Plynová chromatografie je dostatečně zavedenou a citlivou metodou pro stanovení obsahu několika různých těkavin najednou.

Popsaná metoda, používající plynový chromatograf s detektorem tepelné vodivosti, umožňuje stanovení obsahu jak alkoholu, tak vody (a jiných těkavých látek, jsou-li přítomny). Pokud se stanovuje pouze alkohol, může se použít přístroj s plamenově ionizačním detektorem, který je mnohem citlivější k organickým látkám, ale nelze jím stanovit vodu.

9.19.2.3 Chemikálie a činidla

Isopropylalkohol, čistý, vysušený uskladněním nad přibližně dvoucentimetrovou vrstvou čerstvě připravených molekulových sít (obsah vlhkosti se zkontroluje plynovou chromatografií a musí být menší než 0,01 %).

Kalibrační vzorky etylalkoholu a vody (a/nebo eventuálně jiných těkavých látek přítomných ve vzorku) v isopropylalkoholu, pokrývající předpokládaný rozsah analyzovaných obsahů z hlediska hmotnostní koncentrace. Musí být uskladněny v těsně uzavřených láhvích uložených v chladničce a použít se mohou do jednoho měsíce od data jejich přípravy.

9.19.2.4 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg nebo vyšší.

Plynový chromatograf s detektorem tepelné vodivosti a kolonou vhodnou pro oddělení vody, etylalkoholu a isopropylalkoholu.

Vhodný systém sběru a zpracování dat.

Skleněná nádobka s uzávěrem (pro plynový chromatograf).

Baňka (např. Erlenmeyerova) o objemu 125 ml, uzavřená zátkou.

Byreta o objemu 50 ml nebo volumetrický dávkovač.

Mechanická třepačka.

9.19.2.5 Postup zkoušky

Do baňky se odměří 50 ml vysušeného isopropylalkoholu a baňka se okamžitě uzavře.

Baňka se položí na váhy a vytáruje se. Vloží se do ní přibližně 5 g nitrocelulózy a baňka se opět okamžitě uzavře. Stanoví se hmotnost vzorku, která se označí jako W_{NC} a zaznamená se zaokrouhlena na nejbližší 1 mg. Eventuálně může být vzorek zvážen na vytárované navažovací misce (lodičce) a poté přidán do extrakční baňky.

Zazátkovaná baňka se třepe jednu hodinu při teplotě okolí v mechanické třepačce. Poté se obsah baňky několikrát rozvíří a nechá se 30 minut usadit. Podíl kapaliny se bez narušení vrstvy usazených látek přelije do nádobky automatického vzorkovače. Nádobka se naplní přibližně do tří čtvrtin svého objemu a těsně se uzavře.

Kalibrace. Systém plynového chromatografu se zkalibruje proměřením kalibračních vzorků v přístroji.

Analýza. Vzorky jsou analyzovány kalibrovaným systémem plynového chromatografu. Koncentrace etylalkoholu a vody (a eventuálně jiných těkavých látek) v extraktu nitrocelulózy jsou získány jako hmotnostní koncentrace C_i .

9.19.2.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah etylalkoholu a vody (a eventuálně jiných těkavých látek) v nitrocelulóze se vypočítá jako hmotnostní koncentrace se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 % ze vztahu:

$$\% \text{ těkaviny}_i = \frac{C_i \times V_S}{W_{NC}} \quad (29)$$

kde	C_i	je	koncentrace těkaviny i v extraktu [%],
	V_S	-	objem extrakčního rozpouštědla [ml] – zde 50 ml,
	W_{NC}	-	hmotnost vzorku nitrocelulózy [g].

9.19.3 Metoda blízké infračervené (NIR) spektroskopie

9.19.3.1 Princip metody

U této metody se obsah alkoholu a/nebo vody stanoví nepřímo NIR spektroskopií. Zkouška vyžaduje pečlivou kalibraci NIR spektrometru přesnou referenční metodou.

Jedná se o novou metodu, jinde dosud nestandardizovanou.

9.19.3.2 Charakteristika metody

Jakmile je NIR spektroskopie jednou zavedena do praxe a zkalibrována, pak se stává velmi rychlou a levnou metodou hodnocení obsahu alkoholu a vody.

NIR spektra jsou velmi složitá, skládají se z mnoha širokých, vzájemně se překrývajících absorpčních pásů, které nemohou být jednoznačně přiřazeny konkrétním chemickým látkám. Proto musí být požadovaná chemická informace extrahována z kompletního spektra sofistikovanými statistickými metodami (kalibrace při více vlnových délkách, použití tzv. chemometrického softwaru).

Protože do NIR spektra nepřispívají jen obě analyzované sloučeniny (alkohol a voda), ale i matiční látka (chemické složení a makroskopické vlastnosti nitrocelulózy), musí kalibrační vzorky obsáhnout všechny různé druhy nitrocelulózy (s ohledem na surovinu, obsah dusíku, vlastnosti vláken) i rozsah analyzovaných koncentrací alkoholu a vody. Jsou-li analyzovány vzorky s vlastnostmi/koncentracemi mimo kalibrovaný rozsah, může to vést k chybným výsledkům (vhodný kalibrační software je zpravidla schopný identifikovat takové anomální vzorky).

Z výše uvedených důvodů jsou pro získání spolehlivých výsledků nezbytná následující opatření:

- a) pečlivá kalibrace metody NIR spektroskopie,
- b) náležitá validace kalibračního modelu,
- c) pravidelné systémové kontroly přístroje,
- d) pravidelné ověřování predikce NIR spektroskopie (kontrola kvality paralelní analýzou stejného vzorku prostřednictvím NIR spektroskopie a referenční metody).

9.19.3.3 Přístroje a zařízení

NIR spektrometr pokrývající rozsah vlnových délek od přibližně 1 000 nm do 2 200 nm.

Detektor difuzní reflektance pro NIR spektrometr určený pro použití s práškovými vzorky.

Systém analýzy dat včetně kalibračního softwaru, pokud možno přizpůsobený pro NIR kalibraci při více vlnových délkách, nebo vhodný statistický software (např. analýza hlavních komponent nebo použití metody parciálních nejmenších čtverců).

Uzavíratelný zásobník na vzorek nitrocelulózy (např. plastový sáček, baňka, nádobka s víčkem).

9.19.3.4 Příprava a použití NIR spektrometru

Spektrometr se připravuje k analýze a obsluhuje v souladu s návodem k použití vydaným výrobcem.

Před samotným použitím je žádoucí nechat přístroj po dobu deseti až patnácti minut zahřát.

Jestliže byl přístroj po nějakou dobu ve vypnutém stavu, má se vždy provést test způsobilosti systému a měření spektra referenčního standardu přístroje. V průběhu nepřetržitého provozu se má pro potvrzení správné funkce NIR spektrometru každé čtyři hodiny měřit referenční spektrum a každých dvanáct hodin (nebo dle doporučení výrobce přístroje) se má opakovat test způsobilosti systému.

Spektrum vzorku nitrocelulózy může být jednoduše získáno zatlačením NIR detektoru do vzorku v zásobníku (nebo přitlačením zásobníku se vzorkem k pevně instalovanému NIR detektoru) a spuštěním režimu záznamu spektra v přístroji. Doba trvání zpracování spektra závisí na citlivosti přístroje a požadovanému odstupu signálu od šumu; zpravidla se jedná o třicet sekund až dvě minuty. Je žádoucí získat spektra ze dvou až čtyř různých míst stejného zásobníku se vzorkem.

Udržování tlaku (NIR detektoru vzhledem k vzorku) na pokud možno konstantní hodnotě zvyšuje reprodukovatelnost metody. Je-li detektor připojen k pružnému světlovodu, je vhodné tento světlovod (společně s detektorem) pevně uchytit, protože jeho pohyb může v určité míře ovlivnit spektrum.

9.19.3.5 Kalibrace

Pro řádnou kalibraci se musí použít co možná nejvíce vzorků nitrocelulózy (nejméně šedesát) pokrývajících předpokládaný rozsah měření vzhledem k druhům nitrocelulózy a koncentracím alkoholu a vody.

U každého vzorku se výše popsaným způsobem získá NIR spektrum a primárními metodami (Zkoušky 17A, 17B, 18A, 18B nebo 19A) se musí stanovit celkový obsah těkavin a/nebo obsah vody a/nebo obsah alkoholu.

NIR spektra a přidružené analyzované obsahy těkavin se vloží do systému analýzy dat a poté se vypočítá kalibrační model. Vypočtená chyba predikce může sloužit jako první náznak kvality modelu. Může být nezbytné model zdokonalit, a to vyřazením nedůvěryhodných vzorků nebo doplněním nových kalibračních vzorků. Pokud vyjdou najevo významné rozdíly mezi různými druhy nitrocelulózy, může být pro jednotlivé druhy potřebné vytvořit samostatné kalibrační modely.

Nakonec se má provést validace kalibračního modelu analýzou několika nezávislých vzorků jak NIR spektroskopii, tak primárními metodami. Jestliže se výsledky v rámci požadovaného rozsahu měření shodují, může být kalibrační model odsouhlasen pro standardní analýzu.

9.19.3.6 Protokol o kontrole kvality pro rutinní měření

U rutinních měření je pro verifikaci funkčních charakteristik NIR spektroskopie žádoucí vypracovat protokol o kontrole kvality. Ten má obsahovat pravidelné paralelní analýzy aktuálních vzorků nitrocelulózy (např. jeden nebo více vzorků z každého dne, každé směny nebo výrobní série nitrocelulózy) NIR spektroskopii i primárními metodami včetně kontroly, zda se získané hodnoty v rámci požadovaného rozsahu měření shodují.

9.19.3.7 Uvádění výsledků zkoušky

Vypočítané (predikované) hodnoty obsahu etylalkoholu, vody a celkových těkavin v nitrocelulóze se uvádějí ve hmotnostních procentech se zaokrouhlením na nejbližší 0,1 %.

9.20 Stanovení dalších vlastností nitrocelulózy (Zkouška 20)

9.20.1 Teplota vzbuchu (Zkouška 20A)

Teplota vzbuchu nitrocelulózy se stanoví podle postupu uvedeného v ČOS 137601. Při této metodě se vzorek zahřívá ve zkušební trubici (zkumavce) rychlostí 5 °C/min až do jeho samovznícení.

9.20.2 Výbuchové teplo (Zkouška 20B)

Výbuchové teplo nitrocelulózy se stanoví postupem uvedeným u Zkoušky 2C (kalorimetrické stanovení obsahu dusíku, článek 9.2.4) bez kalibrace (článek 9.2.4.6) a výpočtu obsahu dusíku (článek 9.2.4.8).

10 Odchytky od postupů zkoušek u nitrocelulózy s přídavkem křídý

V této části ČOS jsou uvedeny všechny odchytky od standardních postupů zkoušek, které jsou vyžadovány u kvalitativních tříd nitrocelulózy s přídavkem křídý (uhličitanu vápenatého).

Těmito odchylkami jsou:

- a) doplňkové zkoušky, které se stávají povinnými,
- b) změny (úpravy, opravy) postupů zkoušek,
- c) nepoužitelné postupy zkoušek.

Všechny postupy zkoušek, které nejsou specifikovány v této kapitole, mohou být u nitrocelulózy s přídavkem křídý použity bez změn.

10.1 Doplňkové zkoušky

Stanovení obsahu uhličitanu vápenatého

Obsah uhličitanu vápenatého musí být stanoven, protože tato hodnota je nezbytná:

- a) pro kontrolu, zda se hodnota obsahu křídý nachází v určených mezích (uvedených ve smlouvě nebo objednávce),
- b) jako podklad pro opravu výsledku stanovení obsahu dusíku.

Obsah uhličitanu vápenatého se může stanovit buď metodou titračního stanovení alkality (Zkouška 9D), nebo metodou spektroskopického stanovení obsahu vápníku (Zkouška 9E).

U nitrocelulózy s přídavkem křídý obvykle dobře korespondují s hodnotami zjištěnými Zkouškami 9D nebo 9E i výsledky stanovení obsahu popela (Zkouška 7; hlavní složkou popela je oxid vápenatý) a mezivýsledky slepého stanovení u rozšířené Bergmann-Junkovy zkoušky při 132 °C (Zkouška 5B; postup při slepém stanovení odpovídá stanovení alkality); mohou tak být použity pro kontrolu věrohodnosti výsledků obsahu uhličitanu vápenatého.

10.2 Změny postupů zkoušek

10.2.1 Oprava výsledků u stanovení obsahu dusíku (Zkouška 2)

Jedná se o opravu výsledků stanovení obsahu dusíku na množství přítomného uhličitanu vápenatého CaCO_3 . Přítomnost této sloučeniny musí být zohledněna tak, že se vypočítá obsah dusíku pouze pro podíl nitrocelulózy ve vzorku. Oprava se provede podle vzorce:

$$\% \text{ dusíku} = \frac{\% \text{ dusíku}_{\text{neopravené}}}{1 - \frac{\% \text{ CaCO}_3}{100}} \quad (30)$$

10.2.2 Změny u stanovení rozpustnosti v éter-alkoholu (Zkouška 3)

U preferované filtrační metody (Zkouška 3A) zachycuje použitý filtr ze skleněných mikrovláken nejen nerozpuštěná vlákna nitrocelulózy, ale i křídu. Z toho vyplývající odchylka výsledku zkoušky je však vzhledem k limitované přesnosti metody poměrně malá.

Je třeba poznamenat, že filtr ze skleněných mikrovláken s velikostí pórů menší než 3 μm zachytí více než 98 % jemné práškové křídý, která musí být přidána při výrobě nitrocelulózy s přídavkem křídý.

Jestliže se to považuje za nezbytné, může být postup Zkoušky 3A upraven tak, aby se eliminoval vliv křídý. To lze provést přidáním několika kapek (přibližně 0,1 ml) koncentrované kyseliny chlorovodíkové do éter-alkoholového rozpouštědla použitého při zkoušce, čímž dojde k rozpuštění křídý ihned po přidání rozpouštědla k nitrocelulóze.

Odpařovací metoda (Zkouška 3B) se pro nitrocelulózu s přídavkem křídý může použít bez změny postupu zkoušky.

10.2.3 Změny u stanovení látek nerozpustných v acetonu (Zkouška 4)

Při Zkoušce 4 zachytí filtr ze skleněných mikrovláken nejen nerozpuštěná vlákna nitrocelulózy, ale také křídu. Z toho plynoucí odchylka výsledku zkoušky je eliminována přidáním několika kapek (přibližně 0,1 ml) koncentrované kyseliny chlorovodíkové do acetonového rozpouštědla použitého při zkoušce, čímž dojde k rozpuštění křídý ihned po přidání rozpouštědla k nitrocelulóze.

10.2.4 Použití vyšších mezních hodnot u stanovení obsahu popela (Zkouška 7)

Standardní metoda stanovení obsahu popela (Zkouška 7) se pro nitrocelulózu s přídavkem křídý může použít bez změny postupu zkoušky.

U nitrocelulózy s přídavkem křídý má však být použita poněkud vyšší mezní hodnota maximálního přípustného obsahu popela.

10.3 Nepoužitelné postupy zkoušek

Standardní Bergmann-Junkova zkouška (Zkouška 5A) a Bergmann-Junk-Siebertova zkouška (Zkouška 5C) při 132 °C

Standardní metody Zkoušky 5A a Zkoušky 5C jsou pro nitrocelulózu s přídavkem křídý nepoužitelné.

Místo nich se musí použít alternativní rozšířená Bergmann-Junkova zkouška při 132 °C (Zkouška 5B) nebo metylvioletová zkouška při 134,5 °C (Zkouška 6).

Je nezbytné si uvědomit, že uhličitan vápenatý přítomný ve vzorku nitrocelulózy je při Zkouškách 5A a 5C schopen neutralizovat odpovídající množství uvolněných oxidů dusíku. Pokud se tato skutečnost nevezme v úvahu, vzorky nitrocelulózy s vysokým obsahem uhličitanu by se mohly jevit stabilnější, než jsou ve skutečnosti. Proto se pro nitrocelulózu s přídavkem křídý využívá alternativní postup Zkoušky 5B, který koriguje vliv uhličitanu vápenatého použitím slepé analýzy nezahřátého vzorku a rozdílným schématem titrace. Zkoušku 5B lze aplikovat na všechny druhy nitrocelulózy.

(VOLNÁ STRANA)

Účinnost českého obranného standardu od: **2. června. 2017**

Změny:

Změna číslo	Účinnost od	Změnu zpracoval	Datum zpracování	Poznámka

Upozornění: Oznámení o českých obranných standardech jsou uveřejňována měsíčně ve Věstníku Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví v oddíle „Ostatní oznámení“ a Věstníku MO.

V případě zjištění nesrovnalostí v textu tohoto ČOS zasílejte připomínky na adresu distributora.

Rok vydání: 2020, obsahuje 29 listů
Tisk: Ministerstvo obrany ČR
Distribuce: Odbor obranné standardizace Úř OSK SOJ, nám. Svobody 471, 160 01 Praha 6
Vydal: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti
www.oos.army.cz
NEPRODEJNÉ
