



ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

137607 1. vydání Změna 2	SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN III. NITROGUANIDIN, VÝBUŠNINA CL-20, n-BUTYL-2-NITRATOETHYLNITRAMIN
---	--

ZAVÁDÍ	STANAG 4026, Ed. 3 EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR NITROGUANIDINE (PICRITE) Technické podmínky výbušniny nitroguanidinu (PICRITE) STANAG 4566, Ed. 2 ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW/CL-20) Energetické materiály, specifikace pro hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW/CL-20) AOP-4566(A) ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW/CL-20) Energetické materiály, specifikace pro hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW/CL-20) STANAG 4583, Ed. 2 ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR n-BUTYL 2-NITRATOETHYL NITRAMINE (n-BUTYL NENA) Energetické materiály, specifikace pro n-butyl-2-nitratoetyl nitramin (n-butyl NENA) AOP-4583(A) ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR n-BUTYL 2-NITRATOETHYL NITRAMINE (n-BUTYL NENA) Energetické materiály, specifikace pro n-butyl-2-nitratoetyl nitramin (n-butyl NENA)
NAHRAZUJE	ČOS 137607, 1. vydání, Změna 1 SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN III. NITROGUANIDIN, VÝBUŠNINA CL-20, n-BUTYL-2-NITRATOETHYLNITRAMIN

ČOS 137607
1. vydání
Změna 2

(VOLNÁ STRANA)

ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN III. NITROGUANIDIN, VÝBUŠNINA CL-20, n-BUTYL-2-NITRATOETHYLNITRAMIN

Základem pro tvorbu tohoto standardu byly originály následujících dokumentů:

STANAG 4026, Ed. 3	EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR NITROGUANIDINE (PICRITE)
	Technické podmínky výbušniny nitroguanidinu (PICRITE)
STANAG 4566, Ed. 2	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW/CL-20) Energetické materiály, specifikace pro hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW/CL-20)
AOP-4566(A)	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW/CL-20) Energetické materiály, specifikace pro hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW/CL-20)
STANAG 4583, Ed. 2	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR n-BUTYL 2-NITRATOETHYL NITRAMINE (n-BUTYL NENA)
	Energetické materiály, specifikace pro n-butyl-2-nitratoethyl nitramin (n-butyl NENA)
AOP-4583(A)	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR n-BUTYL 2-NITRATOETHYL NITRAMINE (n-BUTYL NENA)
	Energetické materiály, specifikace pro n-butyl-2-nitratoethyl nitramin (n-butyl NENA)

Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti

Praha 2024

OBSAH

	Strana
1 Předmět standardu	5
2 Nahrazení standardů (norem)	5
3 Související dokumenty	5
4 Zpracovatel ČOS	5
5 Použité zkratky, značky a definice	5
5.1 Zkratky a značky.....	5
5.2 Definice	6
6 Nitroguanidin.....	6
6.1 Všeobecné požadavky	6
6.2 Požadavky na kvalitu.....	7
6.3 Metody zkoušení	8
7 Výbušnina CL-20	15
7.1 Všeobecné požadavky	15
7.2 Požadavky na kvalitu.....	16
7.3 Metody zkoušení	16
8 n-Butyl-2-nitratoetylinitramin	31
8.1 Všeobecné požadavky	31
8.2 Požadavky na kvalitu.....	31
8.3 Metody zkoušení	33

1 Předmět standardu

ČOS 137607, 1. vydání, Změna 2, zavádí STANAG 4026, Ed. 3, STANAG 4566, Ed. 2, společně s přejímaným standardem - spojeneckou publikací AOP-4566(A) a STANAG 4583, Ed. 2, společně s přejímaným standardem - spojeneckou publikací AOP-4583(A) do prostředí ČR. Standard stanovuje kvalitativní požadavky na nitroguanidin, výbušninu CL-20 (hexanitrohexaazaisowurtzitan) a n-butyl-2-nitratoetylnitramin určené pro výrobu vojenských výbušnin a uvádí jednotné metody zkoušek pro hodnocení kvality těchto surovin.

2 Nahrazení standardů (norem)

Tento standard nahrazuje ČOS 137607, 1. vydání, Změna 1.

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

4 Zpracovatel ČOS

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

5 Použité zkratky, značky a definice

5.1 Zkratky a značky

Zkratka	Termín v originálu	Český termín
ATR	Attenuated Total Reflectance	zeslabená úplná reflektance
Bu-AENA		2-(butylnitroamino)etylacetát (butyl-acetyl-etylnitramin)
Bu-ENA		n-Butyl-2-hydroxyetylnitramin
Bu-NENA		n-Butyl-2-nitratoetylnitramin
CL-20		Hexanitrohexaazaisowurtzitan
ČOS		Český obranný standard
ČR		Česká republika
DAD	Diode-Array Detector	detektor s diodovým polem
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy	difuzní odrazná spektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry	diferenciální snímací kalorimetrie

Zkratka	Termín v originálu	Český termín
FTIR	Fourier Transform Infrared (Spectroscopy)	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HFC	Heat Flow Calorimetry	kalorimetrie tepelného toku
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
meq		míliekvivalent
μeq		mikroekvivalent
MNA		N-metyl-p-nitroanilin
NATO	North Atlantic Treaty Organization	Organizace Severoatlantické smlouvy
N-NO-MNA		N-nitroso-N-metyl-p-nitroanilin
p.a.		pro analýzu
STANAG	NATO Standardization Agreement	Standardizační dohoda NATO
STP	Standard Temperature and Pressure	standardní teplota a tlak
TADF		Tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzit an
TAIW		Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzit an
TBAH		Tetrabutylamoniumhydroxid
THF		Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolet	ultrafialový
VTÚVM		Vojenský technický ústav výzbroje a munice

5.2 Definice

Níže uvedená definice je specifická pro tento standard a je zařazena k usnadnění jeho použití.

výrobní série Při kontinuálním způsobu výroby je výrobní série tvořena celkovým množstvím produktu nabízeným/předkládaným k převzetí v danou dobu. Při diskontinuální výrobě může být výrobní série tvořena množstvím produktu buď vyrobeným v jedné šarži, nebo vzniklým homogenizací několika šarží.

6 Nitroguanidin

6.1 Všeobecné požadavky

Účelem této kapitoly je stanovit takové požadavky na vlastnosti nitroguanidinu, které zajistí jeho použitelnost pro vojenské účely, a zároveň tak poskytnout vhodnou základnu pro jeho dodávky a certifikaci v rámci NATO.

Nitroguanidin je určen pro použití ve střelivnách, trhavinách a pyrotechnických složích.

Nitroguanidin, určený pro vojenské účely, musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v článku 6.2 tohoto standardu, které jsou stanovovány postupy uvedenými v článku 6.3.

V průběhu zpracování a zkoušení nitroguanidinu a manipulace s ním musí být dodržována bezpečnostní opatření k ochraně osob před úrazem, požárem nebo výbuchem a k zamezení škod na zařízení a výrobních prostorech.

6.2 Požadavky na kvalitu

Nitroguanidin odpovídá chemickému vzorci $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NNO}_2$.

Definovány jsou dvě třídy nitroguanidinu:

- Třída A – specifická plocha povrchu od 12 000 cm^2/ml do 18 000 cm^2/ml nebo střední průměr částic od 3,3 μm do 5,0 μm .
- Třída B – specifická plocha povrchu větší než 18 000 cm^2/ml nebo střední průměr částic menší než 3,3 μm .

Na zvláštní požadavky zákazníka může být velikost částic nebo specifická plocha povrchu odlišná od požadavků na výše uvedené třídy.

Nitroguanidin musí mít formu bílého krystalického prášku.

Použitelnost nitroguanidinu při výrobě střeliv, trhavin nebo pyrotechnických složí závisí na tvaru krystalů (jehly, kuličky). Na tvar krystalů neexistují žádné požadavky, ale doporučuje se provést vizuální kontrolu tohoto parametru a pořídít mikrofotografie krystalů (viz čl. 6.3.7).

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých tříd nitroguanidinu jsou uvedeny v tabulce 1.

Pro účely zkoušek se z každé výrobní série náhodně odebere reprezentativní vzorek o hmotnosti minimálně 200 g postupem odsouhlaseným odběratelem.

Pokud je vzorek vlhký, musí se přesušit v tenké vrstvě při 60 °C po dobu 8 hodin.

Nerozmělněný nitroguanidin se jemně protlačí přes síto o velikosti ok 2 mm. Poté se vzorek vloží do 250ml láhve uzavřené pryžovou zátkou a dále se s ním zachází stejným způsobem jako s rozmělněným.

Rozmělněný vzorek se neupravuje, zkouší se ve stavu, v jakém byl dodán.

TABULKA 1 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti nitroguanidinu

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz článek)
Čistota (obsah nitroguanidinu), min. [%]	98,5	6.3.1
Obsah těkavin, max. [%] (udává se pouze pro suchý nitroguanidin)	0,25	6.3.2
Obsah popela, max. [%]	0,30	6.3.3
Obsah látek nerozpustných ve vodě a pískovitých částic, max. [%]	0,20	6.3.4
Obsah pískovitých částic:	max. 5 částic / 50 g	6.3.4

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz článek)
- frakce částic na sítu o velikosti ok 0,25 mm - frakce částic na sítu o velikosti ok 0,42 mm	žádné částice	
Kyselost (jako obsah H ₂ SO ₄), max. [%]	0,06	6.3.5
Specifická plocha povrchu (nebo střední průměr částic): - třída A - třída B	min. 12 000 cm ² /ml (nebo max. 5,0 μm) max. 18 000 cm ² /ml (nebo min. 3,3 μm) min. 18 001 cm ² /ml (nebo max. 3,3 μm)	6.3.6
Obsah síranů (jako Na ₂ SO ₄), max. [%]	0,20	6.3.8
Obsah chloridů (jako NaCl), max. [%]	0,10	6.3.8
Obsah dusičnanů (jako NaNO ₃), max. [%]	0,20	6.3.8
Termická stabilita, max. [ml (STP)/g] (za 48 hodin při 120 °C)	0,50	6.3.9

6.3 Metody zkoušení

6.3.1 Stanovení čistoty (metoda HPLC)

6.3.1.1 Chemikálie a činidla

Acetonitril, čistoty pro HPLC.

Destilovaná voda, čistoty pro HPLC.

Kalibrační roztok nitroguanidinu, který se připraví tak, že normální průmyslově vyrobený vzorek se třikrát rekrystalizuje z horké vody a vysuší se tak, že obsah těkavin je menší než 0,05 %. Obsah nečistot rozpoznatelných při vlnové délce 230 nm nesmí představovat více než 0,5 % celkové plochy píků (mimo plochy píku rozpouštědla).

6.3.1.2 Přístroje a zařízení

HPLC chromatograf s dávkovací smyčkou vhodné velikosti, detekčním systémem vybaveným DAD (nebo UV) detektorem a integrátorem nebo počítačovým systémem sběru dat.

Analytická kolona, jako je např. stíněná kolona Agilent Zorbax C-18 s velikostí částic 3,5 μm, vnitřním průměrem 4,6 mm a délkou 150 mm.

Odměrné baňky o objemu 25 ml a 50 ml.

Odměrná pipeta o objemu 1,0 ml.

6.3.1.3 Vzorové podmínky HPLC

Eluční činidlo: acetonitril/voda 60/40.

Rychlost průtoku: 0,8 ml/min.

Objem nástřiku: 10 μl.

Vlnová délka DAD: pro měření (sig) = 265 nm, referenční (ref) = 500 nm.

Šířka pásma: pro měření (sig) = 10 nm, referenční (ref) = 100 nm.

Štěrbina: 4 nm.

Ohřev kolony: 30 °C.

6.3.1.4 Příprava vzorku

Do 50ml odměrné baňky se naváží s přesností na 0,1 mg přibližně 50 mg vzorku suchého nitroguanidinu (hmotnost W). Přidá se 20 ml destilované vody a 20 ml acetonitrilu. Odměrná baňka se uzavře a umístí do ultrazvukové lázně, dokud se nitroguanidin úplně nerozpustí. Poté se nechá vytemperovat na teplotu okolí a baňka se doplní acetonitrilem po rysku. Celkový objem acetonitrilu a destilované vody se označí jako V_1 . Z tohoto roztoku se odpipetuje podíl 1,0 ml (objem V_2) do odměrné baňky, doplní se elučním činidlem po rysku na objem 25 ml (objem V_3) a tím je připraven roztok pro nástřik do kolony.

Při použití vnitřních standardů se příprava vzorku a postup zkoušky musí odpovídajícím způsobem upravit.

6.3.1.5 Postup zkoušky

Kalibrace nitroguanidinu se provede proměřením nejméně tří kalibračních standardů připravených obdobně jako v případě vzorku (viz článek 6.3.1.4). Kalibrační křivka musí zahrnovat koncentraci zkoušeného vzorku. Maximální koncentrace vzorku je při dodržení podmínek uvedených v článku 6.3.1.3 omezena na 100 mg/l.

Kalibrační křivka je definována rovnicí:

$$y = A \times x + B \quad (1)$$

kde	y	je	plocha píku nitroguanidinu ve standardním roztoku [mAU·min],
	x	-	koncentrace standardního roztoku [mg/l],
	A, B	-	konstanty vypočítané lineární regresí.

Roztok vzorku nitroguanidinu se nastříkne pomocí injekční stříkačky a dávkovací smyčky do chromatografu. Pro ověření kontaminace zařízení z předchozí analýzy se provede slepé stanovení se samotným rozpouštědlem.

S využitím systému sběru dat se vypočítají plochy píků vzorku získané z HPLC chromatogramu. Pro každý analyzovaný vzorek se provedou tři nástřiky a z jejich výsledků se vypočítá průměrná hodnota.

6.3.1.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Čistota vzorku nitroguanidinu se stanoví ze vztahu:

$$\text{čistota nitroguanidinu [\%]} = 100 \times \frac{(y_{NQ} - B) \times V_1 \times DF}{A \times W} \quad (2)$$

kde	y_{NQ}	je	průměrná plocha píku nitroguanidinu ve vzorku [mAU·min],
	A, B	-	konstanty kalibrační křivky – viz rovnice (1),
	V_1	-	objem rozpouštědla použitého k rozpuštění nitroguanidinu [l],
	DF	-	faktor zředění rovnající se poměru V_3/V_2 [l/l],

W - navážka vzorku nitroguanidinu [mg].

6.3.2 Stanovení těkavin

6.3.2.1 Přístroje a zařízení

Laboratorní sušárna.

Analytické váhy.

Petriho miska.

6.3.2.2 Postup zkoušky

Vzorek o hmotnosti přibližně 5 g, umístěný na vytárovanou Petriho misku, se zváží s přesností na 0,001 g. Petriho miska se vzorkem se suší po dobu 2 hodin při teplotě (100 ± 2) °C. Po vysušení a vychlazení na teplotu okolí se miska se vzorkem opět zváží.

6.3.2.3 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah těkavin ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ těkavin} = 100 \times \frac{(W_2 - W_1)}{W} \quad (3)$$

kde	W	je	navážka vzorku [g],
	W_1	-	hmotnost Petriho misky se vzorkem po vysušení [g],
	W_2	-	hmotnost Petriho misky se vzorkem před vysušením [g].

6.3.3 Stanovení obsahu popela

6.3.3.1 Chemikálie a činidla

Kyselina dusičná o koncentraci 65 %, čistoty p.a.

6.3.3.2 Přístroje a zařízení

Odpařovací miska o průměru 90 mm, z křemene nebo chemického porcelánu.

Parní lázeň v dobře odvětrávané digestoři.

Muflová pec.

Exsikátor obsahující indikační vysoušedlo.

Analytické váhy.

6.3.3.3 Postup zkoušky

Přibližně 5 g vzorku nitroguanidinu se zváží s přesností na 0,2 mg. Vzorek se umístí na vytárovanou, předem vyžíhanou a ochlazenou odpařovací misku. Přidá se 10 ml až 15 ml 65% kyseliny dusičné a vše se umístí na vodní lázeň, dokud se vzorek nerozloží a neodpaří se veškerá kapalina. Obsah misky se pak zahřívá – nejdříve při vývinu dýmů mírně, pak při teplotě 500 °C až 700 °C po dobu 2 hodin buď v muflové peci, nebo nad plynovým hořákem. Miska s obsahem se poté ponechá vychládnout na teplotu okolí v exsikátoru a zváží se.

6.3.3.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah popela ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ popela} = 100 \times \frac{W_2}{W_1} \quad (4)$$

kde W_1 je navážka vzorku [g],
 W_2 - hmotnost zbytku na misce [g].

6.3.4 Stanovení obsahu látek nerozpustných ve vodě a pískovitých částic

6.3.4.1 Chemikálie a činidla

Destilovaná voda.

6.3.4.2 Přístroje a zařízení

Laboratorní sušárna.

Filtrační kelímek s fritou o střední pórovitosti.

Síta s oky o velikosti 0,25 mm a 0,42 mm.

Exsikátor.

6.3.4.3 Postup zkoušky

Přibližně 50 g vzorku se zváží s přesností na 0,01 g (hmotnost W) a rozpustí ve 2 litrech vařící destilované vody. Roztok s nerozpuštěnými látkami se přefiltruje přes vytárovaný filtrační kelímek o hmotnosti W_1 a kelímek s nerozpuštěným zbytkem se suší po dobu 1 hodiny při teplotě 110 °C. Pak se vše ponechá zchladit v exsikátoru a zváží se s přesností na 0,001 g (hmotnost W_2).

Částice zachycené na fritě se smetou na síto s rozměrem ok 0,25 mm, zaznamená se jejich počet a vzhled. Pískovité částice se vyznačují nestejnou hustotou materiálu a skřípavým zvukem při rozmačkávání a roztírání hladkou ocelovou špachtlí na hladké skleněné destičce. Ze síta o velikosti ok 0,25 mm se částice smetou na síto o velikosti ok 0,42 mm. U částic, které neprojdou a zůstanou na sítu, se opět zaznamená jejich počet a provede se zkouška na jejich pískovitý charakter.

6.3.4.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah látek nerozpustných ve vodě (včetně pískovitých částic) ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ látek nerozpustných ve vodě} = 100 \times \frac{(W_2 - W_1)}{W} \quad (5)$$

kde W je navážka vzorku [g],
 W_1 - hmotnost prázdného vytárovaného kelímku [g],
 W_2 - hmotnost kelímku s látkami nerozpustnými ve vodě [g].

Protokol musí obsahovat množství látek nerozpustných ve vodě a počet pískovitých částic zachycených na sítích s rozměry ok 0,25 mm a 0,42 mm.

6.3.5 Stanovení kyselosti (jako obsah H_2SO_4)

6.3.5.1 Chemikálie a činidla

Destilovaná voda.

Indikátor metylčerveň/metylemmodř.

Etanol.

Roztok hydroxidu sodného o koncentraci 0,05 mol/l, standardizovaný před použitím.

6.3.5.2 Přístroje a zařízení

Erlenmeyerova baňka o objemu 500 ml.

Váhy.

Odměrný válec o objemu 250 ml.

Byreta vhodné velikosti.

6.3.5.3 Postup zkoušky

Přibližně 10 g vzorku nitroguanidinu se naváží s přesností na 0,01 g (hmotnost W) a nasype se do 500ml Erlenmeyerovy baňky.

Přidá se 200 ml destilované vody odměřené v 250ml odměrném válci. Voda musí být čerstvě převařená a musí mít teplotu 80 °C. Obsah baňky se udržuje na teplotě 80 °C, dokud se nitroguanidin úplně nerozpustí. Poté se nechá vychladnout na teplotu okolí (přibližně 20 °C).

Přidá se 8 až 10 kapek indikátoru metylčerveň/metylemodř (0,1 g metylčerveně a 0,03 g metylemodři ve 100 ml 95% etanolu) a okamžitě se titruje (bez filtrace) 0,05M roztokem hydroxidu sodného. Pro tento případ se použije 5ml mikrobyreta s dělením po 1/50 ml (1 ml odpovídá výšce 70 mm až 80 mm). Do baňky se po kapkách přidává roztok NaOH a promíchává se až do bodu ekvivalence. Odečte se objem spotřebovaného titračního roztoku V_1 .

Souběžně se provede za stejných podmínek slepé stanovení. Do 500ml Erlenmeyerovy baňky se předloží 200 ml čerstvě převařené destilované vody, přidá se 8 až 10 kapek indikátoru metylčerveň/metylemodř a titruje se 0,05M roztokem NaOH. Odečte se objem spotřebovaného titračního roztoku V_2 .

6.3.5.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Kyselost vzorku nitroguanidinu, vyjádřená jako procentuální obsah kyseliny sírové, se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ kyselosti (jako H}_2\text{SO}_4) = \frac{(V_1 - V_2) \times N_{\text{NaOH}} \times 98,08}{1000 \times W \times 2} \quad (6)$$

kde	V_1	je	spotřeba roztoku NaOH při titraci vzorku [ml],
	V_2	-	spotřeba roztoku NaOH při slepém stanovení [ml],
	N_{NaOH}	-	molární koncentrace odměrného roztoku NaOH [mol/l],
	98,08	-	molekulová hmotnost H ₂ SO ₄ [g/mol],
	1 000	-	konverzní faktor pro převod z litrů na mililitry,
	W	-	navážka vzorku [g],
	2	-	korekce normality pro H ₂ SO ₄ vs. NaOH.

6.3.6 Stanovení specifické plochy povrchu metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller)

6.3.6.1 Chemikálie a činidla

Kapalný dusík.

Plynný dusík.

Plynné helium.

6.3.6.2 Přístroje a zařízení

Přístroj pro adsorpci dusíku.

Vhodné váhy.

6.3.6.3 Postup zkoušky

Nitroguanidin se musí vysušit ve vakuu při teplotě 70 °C po dobu 24 hodin.

Čistá, suchá a uzavřená zkumavka se přesně zváží. Vzorek suchého nitroguanidinu se vloží do zkumavky, přičemž jeho navážka se zpravidla pohybuje od 1 g do 5 g. Vzorek se podle návodu k použití konkrétního přístroje pro adsorpci dusíku odplynuje po dobu 30 minut při teplotě 120 °C. Zkumavka s odplyněným vzorkem se uzavře, přesně zváží a vypočítá se hmotnost vzorku.

Adsorpce dusíku se měří při teplotě 77 K. Postupuje se dle návodu k použití konkrétního přístroje. Měření se provádí minimálně pro pět referenčních bodů v rozmezí relativního tlaku od 0,05 do 0,15.

Adsorpce dusíku se měří u dvou samostatných vzorků.

6.3.6.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Specifická plocha povrchu se vypočítá z naměřených hodnot adsorpce za použití vícebodové metody BET (nejméně pět referenčních bodů v rozmezí relativního tlaku od 0,05 do 0,15) a za předpokladu, že molekulová plocha adsorbovaného dusíku je 0,162 nm².

Hodnota zjištěná metodou BET je v jednotkách m²/g vzorku; přepočítá se na cm²/ml pomocí následujícího vztahu:

$$BET_{ml} = BET_g \times 10000 \times \rho \quad (7)$$

kde	BET_{ml}	je	BET plocha povrchu v [cm ² /ml],
	BET_g	-	BET plocha povrchu v [m ² /g],
	10 000	-	konverzní faktor [cm ² /m ²],
	ρ	-	hustota nitroguanidinu – 1,77 g/cm ³ .

6.3.7 Vizuální kontrola

6.3.7.1 Přístroje a zařízení

Optický mikroskop.

6.3.7.2 Materiály

List křídového papíru.

6.3.7.3 Postup zkoušky

Vzorek nitroguanidinu se přenesse na list papíru a zjišťuje se přítomnost viditelných cizorodých látek a jiných abnormalit. Pokud je k dispozici optický mikroskop, je možno jej použít k podrobnější kontrole.

6.3.7.4 Uvádění výsledků zkoušky

Do protokolu se uvede tvar krystalů nitroguanidinu, pokud možno i s mikrofotografií reprezentativního vzorku.

6.3.8 Stanovení obsahu chloridů, síranů a dusičnanů metodou iontové chromatografie (jako NaCl, Na₂SO₄ a NaNO₃)

Kvantitativní analýza aniontů může být prováděna paralelně iontovou chromatografií s použitím vodivostní detekce.

Mohou se použít i další metody (např. chromatografie iontových párů, kapilární elektroforéza, přímá potenciometrie nebo titrace s iontově selektivními elektrodami), jestliže vykazují stejnou přesnost.

6.3.8.1 Chemikálie a činidla

Deionizovaná voda.

Standardní chloridový roztok o koncentraci 1 000 mg/l.

Standardní síranový roztok o koncentraci 1 000 mg/l.

Standardní dusičnanový roztok o koncentraci 1 000 mg/l.

6.3.8.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy.

Iontový chromatograf:

- Kolona IonPac AS 4A nebo srovnatelná.
- Supresor AMMS-II nebo srovnatelný.
- Vodivostní nebo srovnatelný detektor.

Odměrná baňka o objemu 100 ml.

Pipety o objemu 0,1 ml až 10 ml.

6.3.8.3 Vzorové podmínky iontové chromatografie

Eluční činidlo: 2,2mM roztok Na₂CO₃ a 0,75mM roztok NaHCO₃.

Rychlost průtoku: 2 ml/min.

Objem nástřiku: 50 µl.

6.3.8.4 Pracovní standardní roztoky

Odměření 0 ml, 0,10 ml, 0,25 ml, 0,50 ml, 0,75 ml a 1,00 ml každého standardního roztoku a jejich naředěním do 100ml odměrné baňky se připraví pracovní standardní roztoky. Tyto roztoky odpovídají 0,0 mg/l, 1,0 mg/l, 2,5 mg/l, 5,0 mg/l, 7,5 mg/l a 10,0 mg/l chloridů, síranů a dusičnanů.

6.3.8.5 Příprava vzorku

Odváží se (0,300 ± 0,001) g nitroguanidinu, který se rozpustí v přibližně 50 ml teplé deionizované vody a doplní vodou po rysku ve 100ml odměrné baňce. Roztok s rozpuštěnými anionty se použije pro nástřik do kolony.

6.3.8.6 Postup zkoušky

U iontového chromatografu se nastaví optimální pracovní podmínky. Změří se změny vodivosti u vzorku a u standardů a stanoví se retenční časy všech aniontů. Z naměřených hodnot výšek pík standardních roztoků se sestrojí kalibrační grafy pro jednotlivé anionty. Z nich se odečtou koncentrace aniontů obsažených ve vzorku.

Zároveň se provede slepé stanovení s deionizovanou vodou.

6.3.8.7 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Software chromatografu porovná výšky píků aniontových standardů s výškami píků vzorků.

Procentuální obsah chloridů, síranů a dusičnanů (jako NaCl, Na₂SO₄ a NaNO₃) ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$C = y_{anion} \times \frac{V}{W} \times \frac{M_{Na-anion}}{M_{anion}} \times \frac{1}{10000} \quad (8)$$

kde	<i>C</i>	je	koncentrace sodné soli ve vzorku [hm. %],
	<i>y_{anion}</i>	-	koncentrace aniontů ve vzorku [mg/l],
	<i>V</i>	-	objem roztoku vzorku [ml],
	<i>W</i>	-	navážka vzorku nitroguanidinu [g],
	10 000	-	konverzní faktor,
	<i>M_{Na-anion}</i>	-	molekulová hmotnost sodné soli:
			• NaCl = 58,45 g/mol,
			• Na ₂ SO ₄ = 142,06 g/mol,
			• NaNO ₃ = 85,01 g/mol,
	<i>M_{anion}</i>	-	molekulová hmotnost aniontu:
			• Cl ⁻ = 35,45 g/mol,
			• SO ₄ ²⁻ = 96,07 g/mol,
			• NO ₃ ⁻ = 62,01 g/mol.

6.3.9 Stanovení termické stability

6.3.9.1 Postup zkoušky

Termická stabilita nitroguanidinu se hodnotí v souladu s ČOS 137601, článek 6.4. Pro nitroguanidin platí následující specifické podmínky: hmotnost vzorku je 5 g, zkušební teplota je 120 °C a doba zkoušky je 48 hodin. Zkouška se provede nejméně dvakrát.

6.3.9.2 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Zkouška termické stability se hodnotí dle ČOS 137601, článek 6.4; výsledek se uvádí jako střední hodnota objemu uvolněných plynů v ml (STP)/g vzorku.

7 Výbušnina CL-20

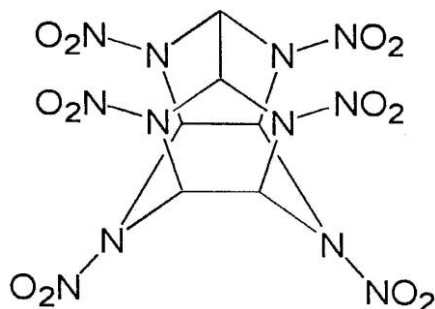
7.1 Všeobecné požadavky

Účelem této kapitoly je stanovit takové požadavky na vlastnosti ε-hexanitrohexaazaisowurtzitanu, označovaného jako ε-CL-20 (dále jen „CL-20“), které zajistí jeho použitelnost pro vojenské účely, a zároveň tak poskytnout vhodnou základnu pro jeho dodávky a certifikaci v rámci NATO.

CL-20, určený pro vojenské účely, musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v článku 7.2 tohoto standardu, které jsou stanovovány postupy uvedenými v článku 7.3.

CL-20 je určen pro použití v hnacích hmotách munice hlavňových zbraní, pohonných hmotách raket a v trhavinách určených zejména k tváření kovů výbuchem.

Strukturní vzorec CL-20 je uveden na obrázku 1.



OBRÁZEK 1 – Strukturní vzorec CL-20

CL-20 je výbušnina vysoce citlivá k vnějším podnětům. V průběhu zpracování a zkoušení CL-20 a manipulace s ním musí být dodržována bezpečnostní opatření k ochraně osob před úrazem, požárem nebo výbuchem a k zamezení škod na zařízení a výrobních prostorech.

7.2 Požadavky na kvalitu

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti CL-20 a příslušné metody zkoušení jsou uvedeny v tabulce 2.

CL-20 má být po celou dobu skladován při teplotách pod 60 °C. Bylo prokázáno, že při této nebo vyšších teplotách dochází k postupným polymorfním změnám produktu. Jakákoliv dříve zkoušená série, která byla vystavena teplotě 60 °C po dobu dvou nebo více dnů, případně vyšší teplotě po určitou limitní dobu, má být podrobena opakovanému stanovení polymorfní čistoty postupem 7.3.2 (FTIR). Limitní doba T_{lim} pro teploty T přesahující 60 °C se stanoví z výrazu:

$$T_{lim} = \frac{48}{2^{\left(\frac{T-60}{10}\right)}} \quad (9)$$

kde	T_{lim}	je	limitní doba [h],
	T	-	teplota přesahující hodnotu 60 °C [°C],
	48	-	doba dvou dnů [h].

Ke zkoušení se náhodně a z různých míst každé výrobní série odebírají vzorkovačem (vzorkovací lžící) 100g vzorky produktu. Z výrobní série o hmotnosti do 100 kg včetně se odebere jeden vzorek, ze série nad 100 kg až do 250 kg včetně dva vzorky a ze série nad 250 kg tři vzorky. Každý vzorek se přechovává v čisté a suché vodivé nádobce označené číslem výrobní série. Výrobní sérii CL-20 představuje každá jednotlivá šarže rekrystalizace CL-20.

Pokud jakýkoliv vzorek nesplňuje požadavky uvedené výše v tomto článku, celá série CL-20, z níž byl nevyhovující vzorek odebrán, se považuje za nevyhovující.

7.3 Metody zkoušení

7.3.1 Stanovení čistoty kapalinovou chromatografií

7.3.1.1 Princip metody

Ke stanovení chemické čistoty CL-20 se používá standardní typ vysokoúčinného kapalinového chromatografu (HPLC). Chromatografické podmínky analýzy CL-20 jsou blízké parametrům při analýze oktogenu nebo hexogenu.

7.3.1.2 Přístroje a zařízení

HPLC chromatograf vybavený UV detektorem nastavitelným na vlnovou délku 226 nm, s integrátorem nebo spojením s počítačem shromažďujícím a vyhodnocujícím naměřená data.

Analytická kolona, jako je např. Microsorb C-8 nebo C-18 nebo Supelcosil LC-8.

Odměrná baňka o objemu 25 ml.

7.3.1.3 Chemikálie a činidla

Acetonitril, čistoty pro HPLC.

Destilovaná voda, čistoty pro HPLC.

7.3.1.4 Vzorové podmínky HPLC

Eluční činidlo: acetonitril/voda 50/50.

Rychlost průtoku: 1,2 ml/min.

Objem nástřiku: 100 μ l.

Vlnová délka UV detektoru: 226 nm.

Šířka pásma UV detektoru: 8 nm.

Teplota: 30 °C až 40 °C.

Tyto parametry (včetně velikosti vzorku) mají pouze informativní charakter a jsou závislé na vlastnostech použité analytické kolony, přístrojového vybavení a povaze nečistot v analyzovaném vzorku.

7.3.1.5 Příprava vzorku

Přibližně 200 mg suchého CL-20 se s přesností na 0,1 mg naváží do 25ml odměrné baňky, přilije se acetonitril a po rozpuštění vzorku se baňka doplní acetonitrem po rysku. Z tohoto zásobního roztoku se odpipetuje 0,5 ml a zředí se elučním činidlem na objem 25 ml. Tento roztok se používá k nástřiku do kolony. Uvedené navážky a objemy jsou pouze doporučené a mohou být upraveny v závislosti na konkrétních analytických podmínkách.

TABULKA 2 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti CL-20

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz článek)
Chemická analýza • čistota (obsah CL-20) [hm. %] • ekvivalentní obsah nitraminů [hm. %] (POZN. 1) • obsah jiných nečistot [hm. %]	min. 98 min. 99 max. 1,0	7.3.1
Polymorfní čistota [% formy ϵ]	min. 95	7.3.2
Hustota částic [g/cm ³] (POZN. 2) • plynovou pyknometrií • flotací v kapalině • kapalinovou pyknometrií	min. 2,02	7.3.3 7.3.4 7.3.5
Obsah látek nerozpustných v acetonu [%]	max. 0,5	7.3.6
Kyselost [meq/100 g]	max. 0,2	7.3.7

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz článek)
Termická stabilita pomocí DSC	termogram DSC	7.3.8
Termická stabilita vakuovým stabilitním testem [ml/g za 48 hodin]	max. 0,2	7.3.9
Rozdělení velikosti částic	(POZN. 3)	
Citlivost k nárazu	(POZN. 4)	
<p>POZNÁMKA 1: CL-20 může obsahovat nečistoty typu „oxa“ struktur nebo jiných níže nitrovaných derivátů. Příklady těchto nečistot známých ze současných syntézních postupů jsou:</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2-oxa-4,6,8,10,12-pentanitro-4,6,8,10,12-pentaazaisowurtzitan („monooxa“); • 4,6,8,10-tetranitro-2,12-dioxa-4,6,8,10-tetraazaisowurtzitan; • 2,6- a 2,8-dioxa izomery (souhrnně označovány jako „dioxa“); • 4-formyl-2,6,8,10,12-pentanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan („monoformyl“); • 4-acetyl-2,6,8,10,12-pentanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan („monoacetyl“). <p>Hodnota „ekvivalentního obsahu nitraminů“ zohledňuje fakt, že tyto nečistoty mají nižší energetický obsah než CL-20 a vedle obsahu CL-20 zahrnuje i jejich obsah vynásobený koeficientem počtu jejich nitroskupin oproti nitroskupinám v CL-20. Například každý mol „monooxa“ bude započítáván jako ekvivalentní 5/6 molu CL-20, protože obsahuje pět nitroskupin vůči šesti nitroskupinám v CL-20.</p> <p>POZNÁMKA 2: Výrobce vybere jednu metodu stanovení hustoty částic ze tří uvedených, dodá výsledky a popíše přístroj použitý k tomuto stanovení.</p> <p>POZNÁMKA 3: Stanovení rozdělení velikosti částic má být provedeno na standardním průmyslovém analyzátoru velikosti částic. Výrobce dodá výsledky a dokumentaci použité metody.</p> <p>POZNÁMKA 4: Výrobce dodá popis zkušebního zařízení, metodiku zkoušení a výsledky stanovení citlivosti vzorku CL-20 k nárazu ve srovnání s výsledky vzorku pentritu získanými na stejném zkušebním zařízení. Odběratel stanoví hodnotu přípustné citlivosti vzorku CL-20.</p>		

7.3.1.6 Příprava standardu CL-20

Standard čistého CL-20 se může připravit z běžného produktu přečištěním sloupcovou chromatografií na koloně naplněné kaší ze směsi silikagelu a hexanu s použitím směsi hexan-etylacetát 80 : 20 jako elučního činidla. CL-20 obsahující „oxa“ nečistoty odchází z kolony jako první, následován přechodnými frakcemi CL-20 ve směsi s „monoacetylovými“ a/nebo „monoformylovými“ nečistotami. Tato metoda je obvykle účinná pro odstranění i dalších neúplně nanitrovaných nečistot, protože jsou více polární než CL-20.

Příkladem metodiky přečištění CL-20 pro získání čistého standardu pro HPLC může být použití roztoku 15 g CL-20, syntetizovaného cestou TADF, v 28 ml acetonu, který se nalije do kolony o průměru 44,5 mm a délce 457 mm obsahující 300 g silikagelu 60

(frakce 63 µm až 200 µm) smočeného hexanem. Acetonový roztok vzorku se spláchne do kolony velmi malým množstvím acetonu a poté malým množstvím směsi hexan-etylacetát 80 : 20. Vyluhování se provádí směsí hexan-etylacetát 80 : 20 a získá se až 10 g čistého CL-20 obsahujícího méně než 0,2 % „monoformylových“ nečistot. Účinnost separace může být sledována pomocí tenkovrstvé chromatografie na deskách silikagelu obsahujících fluoreskující pojivo s použitím mobilní fáze hexan-etylacetát 75 : 25. Hodnoty retenčních faktorů pro CL-20 a „monoformylové“ nečistoty se obvykle pohybují kolem 0,57, resp. 0,22. „Oxa“ nečistoty lze na chromatogramu nalézt těsně pod skvrnou CL-20.

7.3.1.7 Postup zkoušky

Připravený roztok vzorku CL-20 se nastříkne do chromatografu pomocí injekční stříkačky a dávkovací smyčky o vhodném objemu. Standard CL-20 se může připravit postupem uvedeným výše v článku 7.3.1.6. Standardy nečistot předpokládaných v CL-20 dle použitého syntézního postupu se použijí ke stanovení jejich retenčních časů a odezvových faktorů za daných podmínek. Provede se analýza standardu CL-20.

7.3.1.8 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

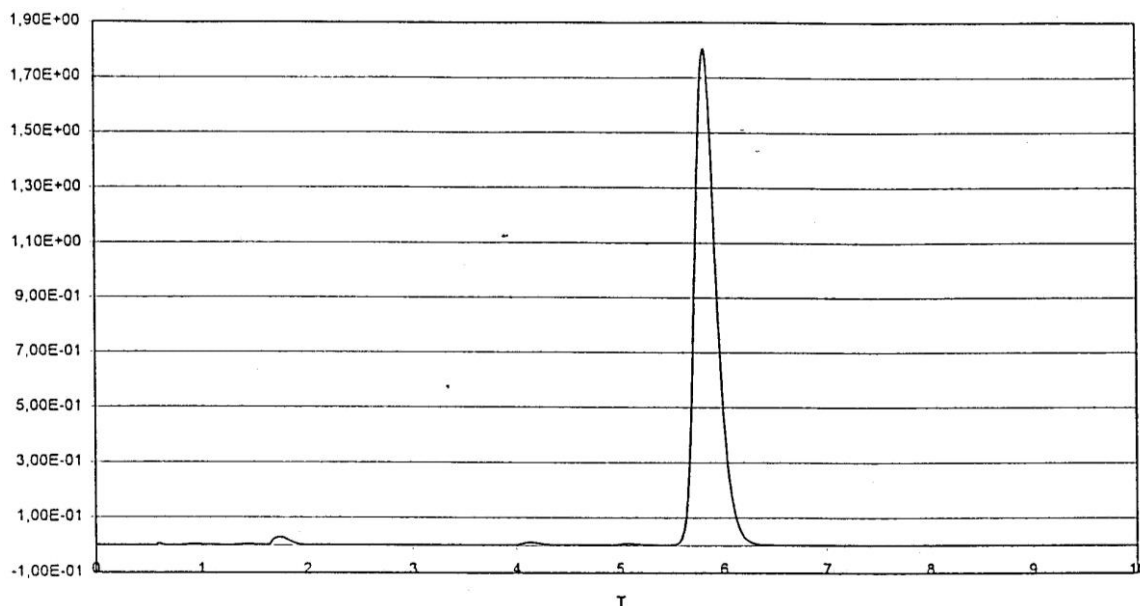
Odezvový faktor CL-20 (RF) se stanoví jako podíl navážky standardu CL-20 a zjištěné plochy pod píkem tohoto standardu. Procentuální obsah CL-20 v analyzovaném vzorku se poté vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ CL-20} = \frac{A \times RF}{W} \times 100 \quad (10)$$

kde A je plocha pod píkem vzorku CL-20 [mAU·min],
 RF - odezvový faktor CL-20 [g·min/mAU],
 W - navážka vzorku CL-20 [g].

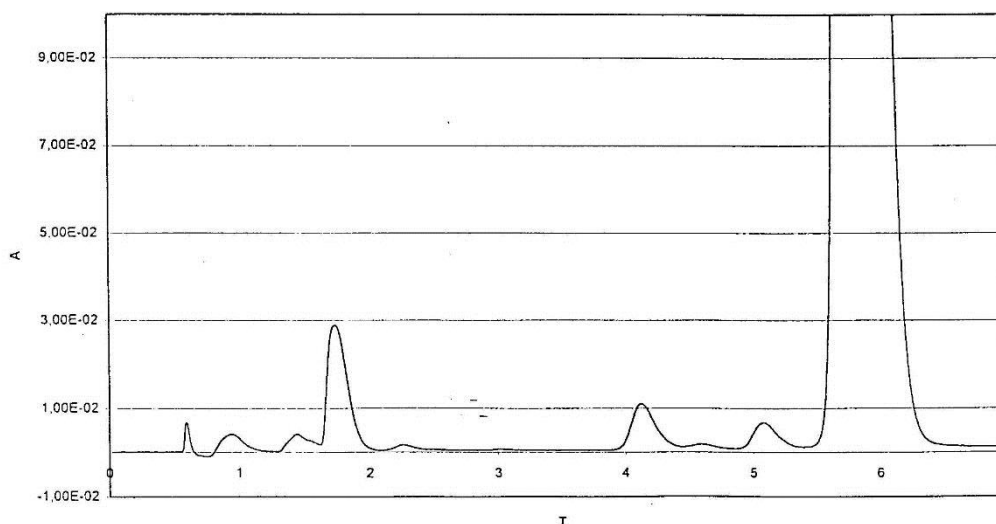
Stejným způsobem se stanoví odezvové faktory standardů jednotlivých nečistot a jejich procentuální obsah v analyzovaném vzorku. Pokud nemohou být nečistoty analogické CL-20 izolovány pro přípravu standardů v čistém stavu, jejich množství se může stanovit za použití odezvových faktorů vycházejících z počtu přítomných nitraminoskupin vynásobením kalibračního faktoru CL-20 empirickými konstantami na základě počtu nitraminoskupin v jejich molekule. U látek s pěti nitraminoskupinami je tato empirická konstanta 1,2 a u látek se čtyřmi nitraminoskupinami 1,5. Tyto empirické konstanty ale platí pro oblast vlnových délek blízkých 226 nm. Při použití výrazně odlišné vlnové délky (např. 254 nm) je tento empirický přepočten nepoužitelný.

Vzorek CL-20 se nastříkuje celkem třikrát a výsledky těchto tří nástřiků se zprůměrují. Jestliže průměrná hodnota jakéhokoliv vzorku nesplňuje stanovený požadavek (viz článek 7.2), je příslušná výrobní série nevyhovující.



OBRÁZEK 2 – Chromatogram analýzy CL-20 (cesta TAIW)

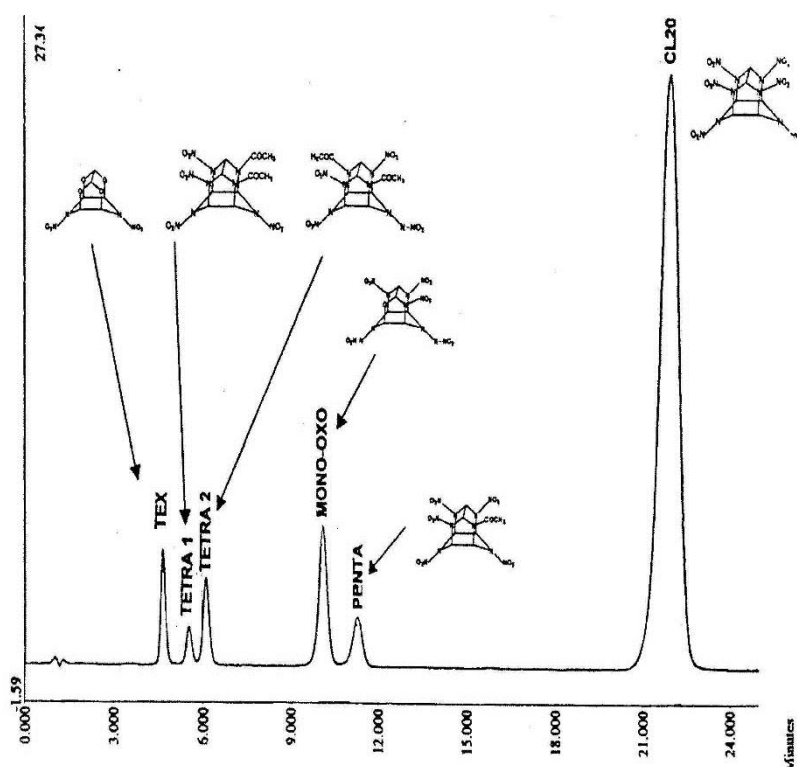
Příkladem analytických podmínek pro HPLC chromatografii vzorku CL-20 syntetizovaného cestou TAIW může být HPLC chromatograf model 510 s detektorem typu Waters 490 nastaveným na 226 nm, kolonou Supelcosil LC-8 a pracující při teplotě okolí. Ostatními podmínky jsou stejné jako v článku 7.3.1.4 a příprava vzorku proběhne podle článku 7.3.1.5. Za těchto podmínek je retenční čas CL-20 5,82 min, „monoacetylu“ 4,12 min a pravděpodobně kyseliny m-nitrobenzoové 0,94 min. Jiné nečistoty nejsou identifikovány. Originální chromatogramy této analýzy jsou uvedeny na obrázcích 2 a 3.



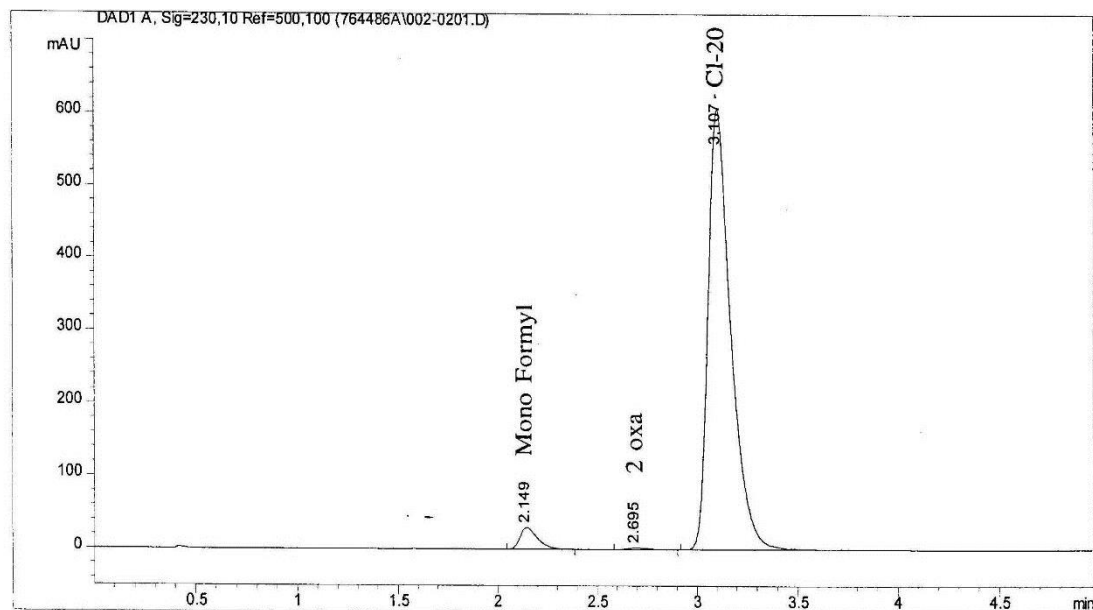
OBRÁZEK 3 – Detail chromatogramu z obrázku 2

Dalším příkladem chromatografických podmínek pro analýzu vzorku CL-20 syntetizovaného cestou TAIW může být použití kolony Silica C18 (při velikosti částic naplně 5 μm a délce kolony 15 cm) se směsí acetonitril-voda 60 : 40 a 0,1% H_3PO_4 jako eluční činidlo, průtokem 1 ml/min, objemem nástřiku 20 μl , vlnovou délkou detektoru 230 nm a při teplotě okolí. K analýze se používá roztok 50 mg CL-20 v 25 ml acetonitrilu, který se před nastříknutím do chromatografu ředí odpipetováním 5 ml a doplněním na objem 25 ml elučním činidlem. Originální chromatogram vzorku CL-20 analyzovaného za těchto podmínek je uveden na obrázku 4.

Třetím příkladem chromatografických podmínek pro analýzu vzorku CL-20, tentokrát syntetizovaného cestou TADF, může být použití chromatografické kolony 250 mm × 4,6 mm Rainin Microsorb MV C-18 s částicemi o velikosti 5 µm, se směsí acetonitril-voda 50 : 50 jako elučním činidlem, průtokem 1,5 ml/min, objemem nástřiku 20 µl, vlnovou délkou detektoru 230 nm a při teplotě 40 °C. K analýze se používá roztok CL-20 (navážka 10 mg až 20 mg) v acetonitrilu o koncentraci 1,00 mg/ml zředěný před analýzou elučním činidlem v poměru 1 : 4 (obvykle 200 µl roztoku a 800 µl elučního činidla). Originální chromatogram vzorku CL-20 analyzovaného za těchto podmínek je uveden na obrázku 5.



OBRÁZEK 4 – Chromatogram analýzy CL-20 (cesta TAIW) s možnými nečistotami



OBRÁZEK 5 – Chromatogram analýzy CL-20 (cesta TADF)

7.3.2 Stanovení polymorfní čistoty pomocí FTIR spektroskopie

7.3.2.1 Princip metody

Polymorfní čistota vzorku CL-20 se stanovuje pomocí FTIR spektroskopie. Porovnání naměřeného spektra vzorku s referenčními spektry α , β , γ a ϵ polymorfů CL-20 (originální spektra na obrázcích 6 až 8) umožňuje kvalitativní stanovení přítomnosti jednotlivých polymorfů ve vzorku. V oblasti vlnočtů $3\ 080\text{ cm}^{-1}$ až $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ (originální spektrum na obrázku 7) má ϵ -CL-20 pík při vlnočtu $3\ 018\text{ cm}^{-1}$ a žádný pík při vlnočtech vyšších než $3\ 046\text{ cm}^{-1}$, zatímco γ -CL-20 má v této oblasti pík při $3\ 059\text{ cm}^{-1}$ a α -CL-20 i β -CL-20 vykazují pík při $3\ 053\text{ cm}^{-1}$. α -CL-20 vyazuje navíc píky klatrátové vody při $3\ 695\text{ cm}^{-1}$ a $3\ 607\text{ cm}^{-1}$ (viz obrázek 6). Obrázek 8 ukazuje další část spektra, která může být použita k rozlišení ϵ -CL-20 od ostatních tří polymorfů CL-20.

Kvantitativní analýza směsi polymorfů CL-20 ve vzorku vyžaduje použití přístroje pro FTIR vybaveného softwarem pro výpočet obsahu jednotlivých polymorfů metodou nejmenších čtverců nebo parciálních nejmenších čtverců a referenční sadou standardů čistých polymorfů CL-20 a jejich směsí o takové koncentraci, jako je předpokládána v analyzovaném vzorku. Vzorek CL-20 se analyzuje za stejných podmínek jako při měření spekter standardů. Z metod FTIR jsou pro měření CL-20 nejlépe použitelné techniky difuzní odrazné spektroskopie (DRS), měření transmittance nebo případně zeslabené úplné reflektance (ATR).

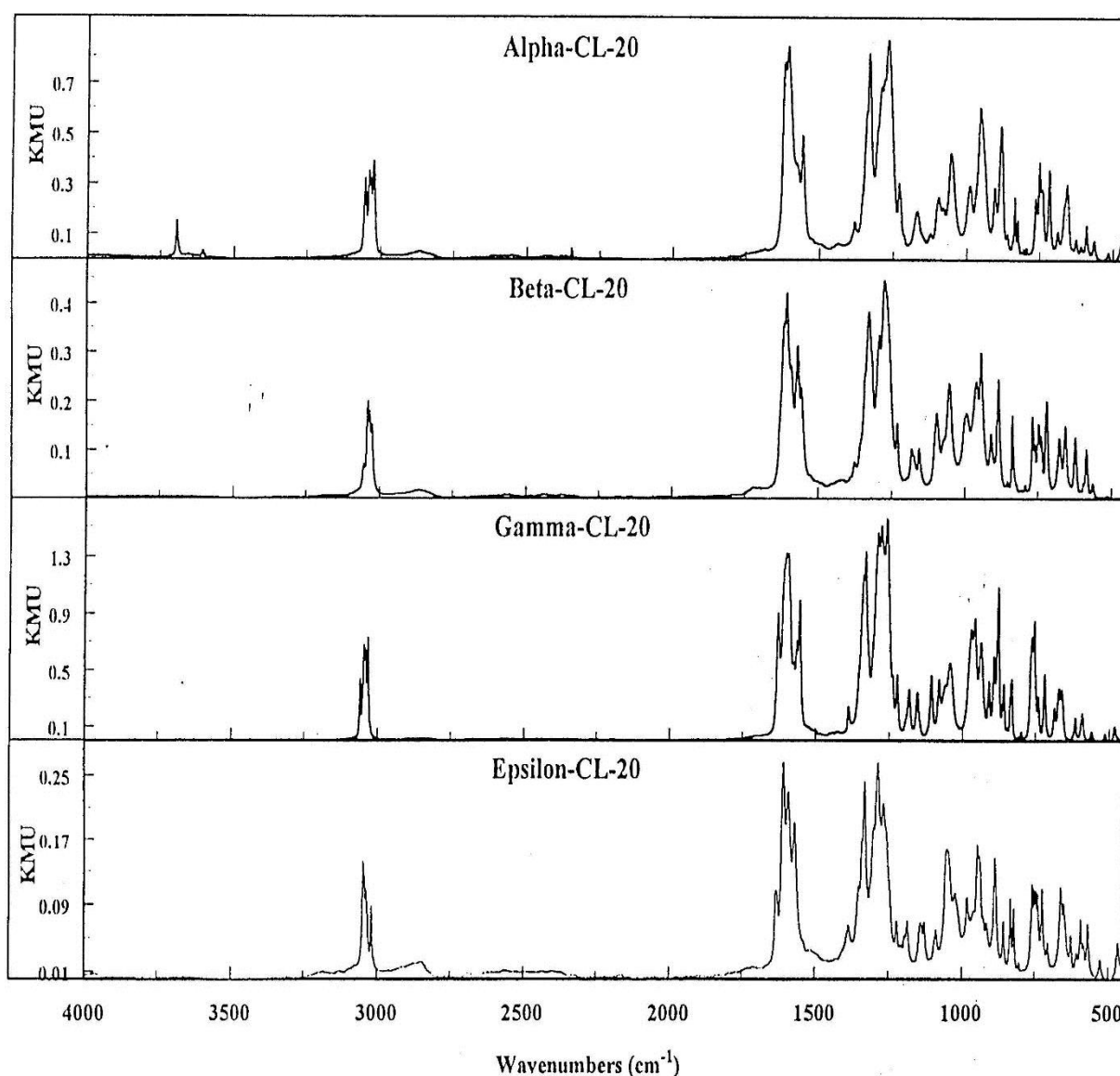
7.3.2.2 Postup zkoušky a její vyhodnocení

Analýza čistého CL-20 se nejlépe provádí za použití DRS nebo měření transmittance. Při kvalitativní analýze se smísí přibližně 1 mg až 2 mg vzorku se 100 mg spektrálně čistého bromidu draselného a slisováním do tablety pro měření transmittance nebo vložením do nádoby pro DRS. FTIR spektrum musí být změřeno s rozlišením 2 cm^{-1} a dostatečným počtem skenování pro získání dobrého poměru signálu k šumu.

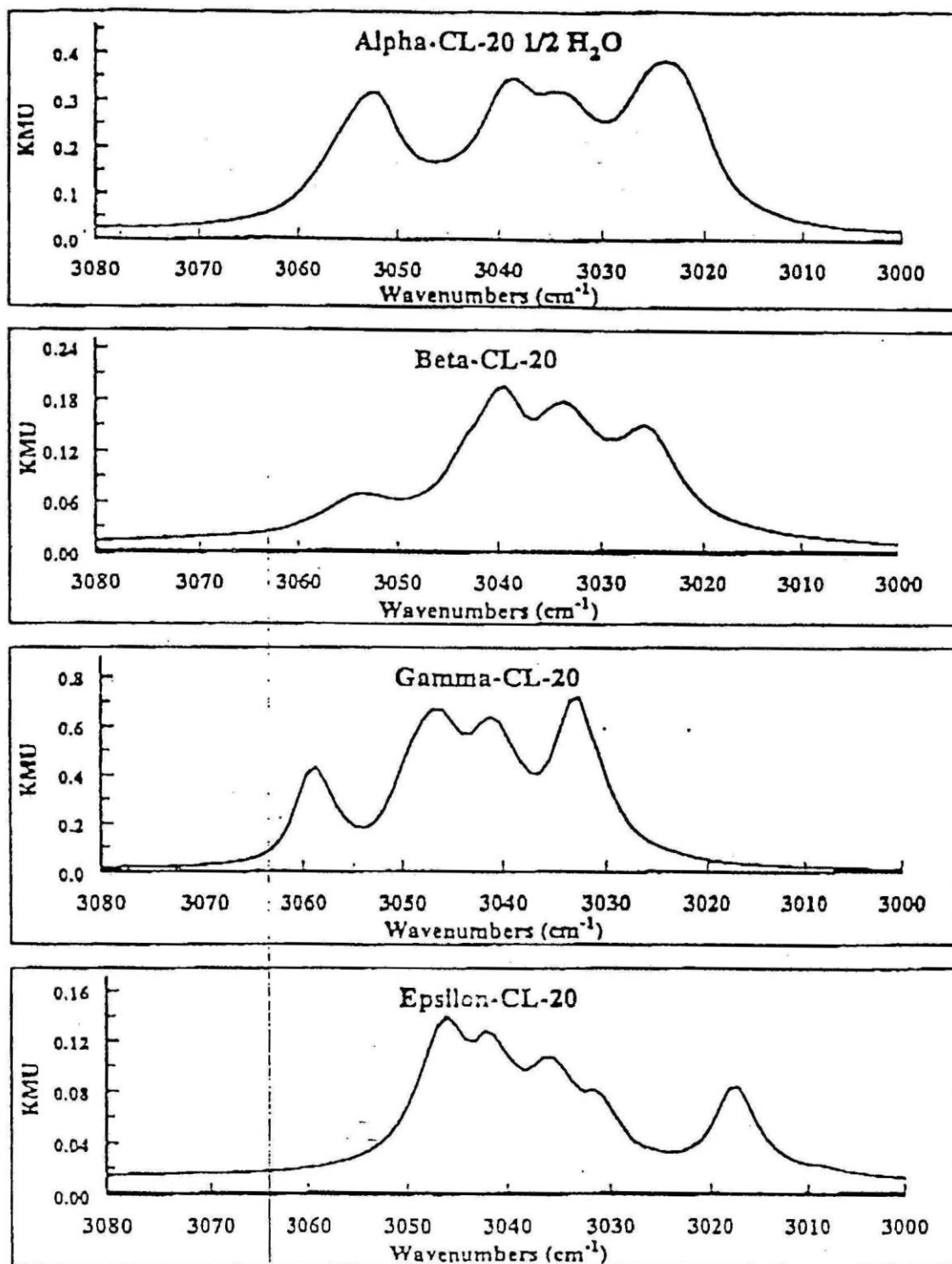
Pro získání spektra DRS ke kvantitativní analýze se vzorek 1 mg CL-20 smísí se 100 mg spektrálně čistého KBr, směs se zhomogenizuje v mísiči vzorků po stanovenou dobu (obvykle 15 s až 30 s, vzorek se vloží do nádoby pro DRS,

povrch se zarovná s okrajem misky a takto připravený vzorek se analyzuje přibližně 100 skeny při rozlišení 2 cm^{-1} . Získané spektrum se převede na jednotky Kubelka-Munkovy stupnice a programem využívajícím metodu parciálních nejmenších čtverců se vyhodnotí obsah jednotlivých polymorfů ve vzorku na základě analýzy spektrálních oblastí charakteristických pro jednotlivé polymorfy, v nichž ostatní polymorfy neabsorbují, za použití příslušné kalibrační matrice získané měřením standardů čistých polymorfů a jejich modelových směsí.

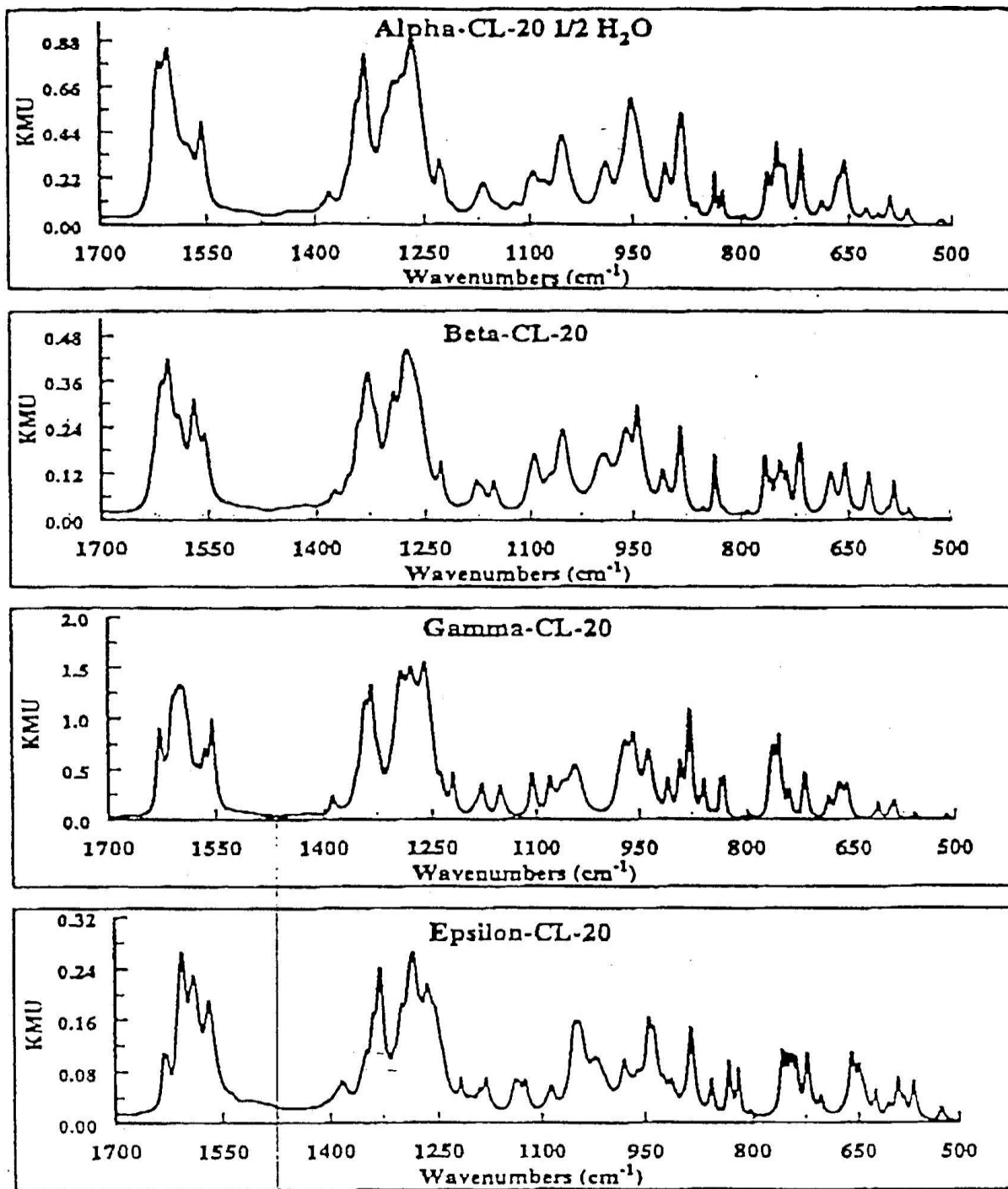
Vyhodnocení transmittančních spekter se provádí stejným způsobem jako u metody DRS, odlišná je však příprava vzorku k měření transmittance. Pro transmittanční měření se používá směs 1 mg až 2 mg CL-20 se 100 mg KBr, která se nalisuje konstantním tlakem do tablet, které se podrobí měření FTIR spektra při rozlišení 2 cm^{-1} .



OBRÁZEK 6 – FTIR spektrum polymorfů CL-20



OBRÁZEK 7 – Detail FTIR spekter polymorfů CL-20 v oblasti 3 080 cm⁻¹ až 3 000 cm⁻¹



OBRÁZEK 8 – Detail FTIR spekter polymorfů CL-20 v oblasti 1 700 cm⁻¹ až 500 cm⁻¹

7.3.3 Stanovení hustoty plynovou pykometrií

7.3.3.1 Princip metody

Hustota vzorku CL-20 se plynovou pykometrií stanovuje porovnáním hustoty pevného vzorku s hustotou plynu v pykometru.

7.3.3.2 Přístroje a zařízení

Komerční plynový pykometr.

Pevné předměty o známém objemu pro kalibraci pykometru.

7.3.3.3 Postup zkoušky

Vzorek CL-20 o hmotnosti přibližně 25 g (nebo jiné hmotnosti podle použitého typu pykometru) se zváží s přesností na 0,01 g (hmotnost W). V souladu s návodem k použití plynového pykometru se stanoví objem zváženého vzorku V .

7.3.3.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Hustota vzorku CL-20 se vypočítá jako podíl hmotnosti a objemu vzorku:

$$\rho = \frac{W}{V} \quad (11)$$

kde	ρ	je	hustota vzorku CL-20 [g/cm ³],
	V	-	stanovený objem vzorku [cm ³],
	W	-	navážka vzorku [g].

7.3.4 Stanovení hustoty flotací v kapalině

7.3.4.1 Princip metody

Hustota vzorku CL-20 je stanovena jejím porovnáním s hustotou směsi toluenu a dibrommetanu v poměru potřebném k oddělení částic CL-20 ve vzorku. Tato metoda je schopná poskytnout i informaci o distribuci hustot částic ve vzorku, ale je více pracná než ostatní metody stanovení hustoty.

7.3.4.2 Přístroje a zařízení

Přístrojový hustoměr typu Mettler DA-110M nebo srovnatelného typu.

Několik (obvykle 8) teflonových dělicích nálevek o objemu 125 ml.

Odpovídající počet 30ml filtračních kelímků s fritou o střední pórovitosti.

7.3.4.3 Postup zkoušky

Zásobní roztok směsi rozpouštědel o teoretické hustotě 2,060 g/cm³ se připraví smísením 260 ml toluenu (hustota 0,866 g/cm³) a 740 ml dibrommetanu (hustota 2,477 g/cm³) ve větší kádince. 40 ml směsi se odpipetuje do dělicí nálevky a přisype se přesně odvážený vzorek přibližně 5 g CL-20 (hmotnost W_1). Směs v dělicí nálevce se dobře promíchá, aby byl všechn vzorek CL-20 smočen a poté se nechá usazovat po dobu přibližně dvou hodin. Připraví se druhý podíl 40 ml směsi s hustotou sníženou o přibližně 0,005 g/cm³ přidáním 0,5 ml až 1,0 ml toluenu k původnímu vzorku. Přesná hodnota hustoty směsi se zjistí hustoměrem. Rovněž do tohoto vzorku kapaliny se v dělicí nálevce přimísí 5 g CL-20, protřepe se a nechá se usadit. Tímto způsobem se pokračuje tak dlouho, až je hustota vzorku CL-20 vyšší než hustota roztoku. Typické požadované rozmezí hustot je 2,050 g/cm³ až 2,020 g/cm³.

Všechny směsi se nechají usazovat dostatečně dlouho pro dosažení rovnováhy. Podíl vzorku CL-20 usazený na dně dělicí nálevky se přefiltruje přes čistý zvážený filtrační kelímek o hmotnosti W_2 . Kelímek se zachyceným pevným podílem se nechá vysušit v sušárně při teplotě 100 °C po dobu dvou hodin, ochladí se v exsikátoru na teplotu okolí a znovu zváží (hmotnost filtračního kelímku se vzorkem W_3).

CL-20 je vysoce citlivý k mechanickým podnětům a nesmí být z povrchu frity seškrabáván – odstraňuje se výhradně pomocí rozpouštědel.

7.3.4.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální podíl částic CL-20 o hustotě vyšší než je hustota použitého rozpouštědla se pro každou hustotu rozpouštědla vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ CL-20 o vyšší hustotě} = \frac{(W_3 - W_2) \times 100}{W_1} \quad (12)$$

kde W_3 je hmotnost filtračního kelímku s vysušeným zbytkem [g],
 W_2 - hmotnost filtračního kelímku [g],
 W_1 - navážka vzorku [g].

Průměrná hustota vzorku CL-20 se uvádí jako hustota rozpouštědla, při níž se usadí (má vyšší hustotu než rozpouštědlo) 50 % částic CL-20 z původního vzorku. Protože tato 50% hodnota se obvykle nezíská při měření konkrétní směsi, stanoví se lineární interpolací mezi dvěma nejbližšími hodnotami.

7.3.5 Stanovení hustoty kapalinovou pykometrií

7.3.5.1 Princip metody

Stanovení hustoty vzorku CL-20 kapalinovou pykometrií se provádí naplněním zvážené a zkalibrované odměrné nádoby (pykometru) pevným vzorkem a doplněním zbylého objemu destilovanou vodou se smáčedlem při definované teplotě.

7.3.5.2 Přístroje a zařízení

Pykometr.

Temperační lázeň schopná udržovat konstantní teplotu s maximální odchylkou 0,1 °C.

Analytické váhy s přesností 0,000 2 g.

Exsikátor.

7.3.5.3 Chemikálie a činidla

Destilovaná voda obsahující 1 % vhodného smáčedla (např. Aerosol OT).

7.3.5.4 Kalibrace pykometru

Kalibrace pykometru se provádí zvážením suchého čistého pykometru na analytických vahách (hmotnost W_1) a jeho naplněním čerstvě destilovanou vodou ochlazenou na teplotu okolí. Pykometr se uloží do temperační lázně o teplotě přibližně 25 °C a nechá se zde pro dosažení rovnovážné teploty temperovat minimálně 30 min. Při temperaci musí být kapilára uzávěru pykometru vždy přikryta kapkou destilované vody, aby nedocházelo ke ztrátám obsahu pykometru odpařováním přes kapiláru. Po ustálení teploty se pykometr vyjme z temperační lázně, uzávěr se těsně

zatlačí do hrdla pyknometru a vrch pyknometru se okamžitě otře neabsorbujícím materiálem tak, aby hladina kapaliny byla v rovině s vrchem uzávěru. Vnější povrch pyknometru, kromě uzávěru, se smočí acetonem, který se pak odpaří foukáním proudu vzduchu bez obsahu oleje nebo dusíku na povrch pyknometru. Tato operace se opakuje, až je pyknometr suchý a studený. Povrch pyknometru se nakonec otře suchou čistou tkaninou nepouštějící vlákna takovým způsobem, aby se pyknometr neohříval rukama. Naplněný pyknometr se zváží na analytických vahách (hmotnost W_2).

Přesný objem pyknometru se vypočítá z následujícího vztahu:

$$V = \frac{W_2 - W_1}{d_1} \quad (13)$$

kde	V	je	objem pyknometru [ml],
	W_1	-	hmotnost prázdného pyknometru [g],
	W_2	-	hmotnost naplněného pyknometru [g],
	d_1	-	hustota destilované vody při teplotě temperační lázně [g/cm ³].

Hustota roztoku smáčedla d_2 při teplotě temperační lázně se stanoví naplněním přesně zváženého čistého suchého pyknometru (hmotnost W_3) roztokem smáčedla a jeho vytemperováním stejným způsobem jako při výše popsaném stanovení objemu pyknometru. Po vytemperování se rovněž stejným způsobem stanoví hmotnost naplněného pyknometru W_4 .

Hustota roztoku smáčedla se vypočítá ze vztahu:

$$d_2 = \frac{W_4 - W_3}{V} \quad (14)$$

kde	d_2	je	hustota smáčedla při teplotě temperační lázně [g/cm ³],
	W_3	-	hmotnost prázdného pyknometru [g],
	W_4	-	hmotnost naplněného pyknometru [g],
	V	-	objem pyknometru [ml].

7.3.5.5 Postup zkoušky

Čistý suchý zkalibrovaný pyknometr se zváží s přesností na 0,2 mg (hmotnost W_5). Do zváženého pyknometru se poté s přesností na 0,2 mg naváží vzorek CL-20 (hmotnost W_6) v množství potřebném k zaplnění pyknometru přibližně do 1/3. Zbýlý objem pyknometru se zaplní roztokem smáčedla a pyknometr se vloží do prostředí s mírně sníženým tlakem pro odstranění bublinek zachycených na povrchu částic vzorku. Pyknometr se poté lehce uzavře a vloží se do lázně destilované vody v malé kádince. Kádinka s pyknometrem se poté vloží do temperační lázně a nechá se zde minimálně 30 min temperovat. Po temperaci se pyknometr vysuší postupem uvedeným v článku 7.3.5.4 a zváží se (hmotnost W_7).

7.3.5.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Hustota vzorku CL-20 se vypočítá ze vztahu:

$$\rho = \frac{W_6 \times d_2}{W_6 + W_5 - W_7} \quad (15)$$

kde	ρ	je	hustota vzorku CL-20 [g/cm ³],
	W_5	-	hmotnost prázdného pyknometru [g],
	W_6	-	navážka vzorku [g],
	W_7	-	hmotnost naplněného pyknometru se vzorkem
	d_2	-	hustota smáčedla při teplotě temperační lázně [g/cm ³].

7.3.6 Stanovení obsahu látek nerozpustných v acetonu

7.3.6.1 Chemikálie a činidla

Aceton, čistoty p.a.

7.3.6.2 Přístroje a zařízení

Laboratorní sušárna.

Filtrační kelímek o objemu 30 ml, s fritou o střední pórovitosti.

Erlenmeyerova baňka o objemu 250 ml.

Analytické váhy.

7.3.6.3 Postup zkoušky

Stanovení obsahu látek nerozpustných v acetonu se provádí rozpuštěním (10 ± 0,5) g vzorku CL-20 (hmotnost W_1) ve 100 ml acetonu v Erlenmeyerově baňce. Směsí se 15 min míchá a poté se acetonový roztok přefiltruje přes zvážený filtrační kelímek (hmotnost W_2). Nerozpustný zbytek zachycený na fritě se dvakrát promyje pomocí 5 ml acetonu. Filtrační kelímek se zbytkem se poté suší v sušárně při teplotě 60 °C po dobu jedné hodiny a zváží se (hmotnost W_3).

7.3.6.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah látek nerozpustných v acetonu se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ látek nerozpustných v acetonu} = \frac{(W_3 - W_2) \times 100}{W_1} \quad (16)$$

kde	W_3	je	hmotnost filtračního kelímku s vysušeným zbytkem [g],
	W_2	-	hmotnost filtračního kelímku [g],
	W_1	-	navážka vzorku [g].

Analýza se stejným způsobem ještě jednou zopakuje a výsledek se uvádí jako průměrná hodnota z obou stanovení. Pokud se tyto dvě analýzy liší o více než 0,2 % celkového obsahu nerozpustných látek, provedou se další dvě stanovení. V tomto případě se výsledek uvádí jako průměr všech čtyř provedených stanovení.

7.3.7 Stanovení kyselosti

7.3.7.1 Princip metody

Obsah celkové kyselosti ve vzorku se stanovuje rozpuštěním suchého vzorku v tetrahydrofuranu (THF) a titrací roztoku v nevodném prostředí odměrným roztokem tetrabutylamoniumhydroxidu (TBAH). Metoda vykazuje u CL-20 výbornou reprodukovatelnost. Vzhledem k úplnému rozpuštění vzorku v THF se stanoví obsah kyselosti jak povrchové, tak okludované uvnitř krystalů CL-20, tedy celkový obsah kyselosti, která může negativně ovlivňovat vlastnosti CL-20.

7.3.7.2 Chemikálie a činidla

Tetrahydrofuran, čistoty p.a.

Tetrabutylamoniumhydroxid, čistoty p.a.

Hydrogenftalát draselný, čistoty p.a.

7.3.7.3 Přístroje a zařízení

Analytické váhy.

Kádinka o objemu 150 ml.

Potenciometrický titrátor s kombinovanou skleněnou (nebo srovnatelnou) elektrodou.

7.3.7.4 Postup zkoušky

Do 150ml kádinky se naváží $(5,0 \pm 0,1)$ g vzorku suchého CL-20 (hmotnost W) a přidá se 100 ml THF. Směs se míchá až do rozpuštění veškerého vzorku a vzniklý roztok se následně titruje odměrným roztokem TBAH v THF o koncentraci $(0,050 \pm 0,005)$ mol/l pomocí potenciometrického titrátoru. Stanoví se spotřeba činidla V_1 v bodě ekvivalence. Přesná koncentrace odměrného roztoku TBAH (koncentrace c) se zjistí jeho standardizací známým množstvím vhodné základní látky, např. hydrogenftalátu draselného, ve stejné aparatuře. Stejným způsobem, ovšem bez vzorku CL-20, se provede slepé stanovení; zjistí se tak odpovídající spotřeba odměrného roztoku V_2 pro titraci 100 ml samotného THF.

7.3.7.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah kyselosti ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$\text{obsah kyselosti [meq/100 g]} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 100}{W} \quad (17)$$

kde	V_1	je	spotřeba titračního činidla při titraci vzorku [ml],
	V_2	-	spotřeba titračního činidla při slepém stanovení [ml],
	c	-	koncentrace odměrného roztoku TBAF [mol/l],
	W	-	navážka vzorku [g].

Stanovení se opakuje s dalším vzorkem CL-20 o hmotnosti 5 g. Výsledná hodnota obsahu kyselosti se uvádí jako průměr z těchto dvou stanovení.

7.3.8 Stanovení termické stability pomocí DSC

7.3.8.1 Princip metody

Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) se u vzorku CL-20 stanovuje teplota, při níž exotermický rozklad vzorku dosahuje svého teplotního maxima.

7.3.8.2 Příprava vzorku

K analýze se použije vzorek CL-20 o navážce 1 mg až 2 mg, který se pro zkoušku připraví postupem uvedeným v návodu k použití daného přístroje pro DSC.

7.3.8.3 Postup zkoušky

Vzorek se naváží do netěsněné hliníkové misky volně přikryté víčkem s malým otvorem (dírkou). Měření se provádí v dusíkové atmosféře s rychlostí nárůstu teploty 10 °C/min až do 140 °C a rychlostí 2 °C/min do konečné teploty 240 °C. Musí se dodržet všechny zásady provozu, analýzy a vyhodnocení výsledků stanovené výrobcem přístroje pro DSC.

Při zvýšení navážky a/nebo rychlosti zahřívání nad uvedené hodnoty existuje nebezpečí exploze vzorku v přístroji.

7.3.8.4 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Pro hodnocení stability vzorku CL-20 se používá hodnota teploty při dosažení píku exotermického rozkladu vzorku a přikládá se i celý DSC termogram vzorku.

7.3.9 Stanovení termické stability vakuovým stabilitním testem

7.3.9.1 Princip metody

Pomocí vakuového stabilitního testu se stanovuje objem plynů (přepočítaný na standardní podmínky) uvolněných při tepelném rozkladu výbušniny v důsledku zahřívání definované navážky vzorku ve speciální aparatuře po určenou dobu za podmínek konstantní teploty a konstantního objemu. Počáteční tlak musí být maximálně 266 Pa.

7.3.9.2 Příprava vzorku

Před vlastní zkouškou se vzorek CL-20 suší po dobu 8 hodin při teplotě 55 °C za tlaku 266 Pa nebo nižšího. Reprezentativní část vysušeného vzorku o hmotnosti 1 g se pomocí násypky nasype na dno zkušební zkumavky.

7.3.9.3 Postup a vyhodnocení zkoušky

Zkouška se pak provede a vyhodnotí v souladu s postupem uvedeným v ČOS 137601, článek 6.2. Pro CL-20 je hmotnost vzorku 1 g, teplota (100,0 ± 0,5) °C, doba zkoušky 48 hodin.

8 n-Butyl-2-nitratoetylnitramin

8.1 Všeobecné požadavky

Účelem této kapitoly je stanovit všeobecné chemické požadavky a zkušební postupy pro n-butyl-2-nitratoetylnitramin.

Tento standard vyžaduje použití látek a zkušebních postupů, které mohou ohrozit lidské zdraví. Musí být proto přijata odpovídající bezpečnostní opatření, která tato rizika snižují na nejmenší možnou míru. Je nezbytné se řídit informacemi uvedenými v bezpečnostních listech a požadavky zákonných předpisů.

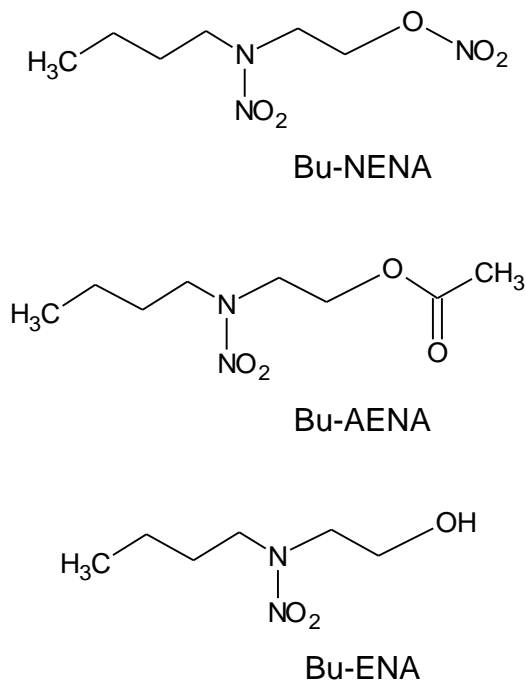
Strukturní vzorce n-butyl-2-nitratoetylnitraminu (Bu-NENA), 2-(butylnitroamino)-etylacetátu (Bu-AENA) a n-butyl-2-hydroxyetylnitraminu (Bu-ENA) jsou uvedeny na obrázku 9.

8.2 Požadavky na kvalitu

Bu-NENA musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v tabulce 3, které jsou stanovovány postupy uvedenými v článku 8.3 tohoto standardu.

TABULKA 3 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti Bu-NENA

Vlastnost	Požadovaná hodnota				Viz článek
	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4	
Obsah Bu-NENA [hm. %]	min. 97	min. 91	min. 97	min. 91	8.3.3
Obsah Bu-NENA + Bu-AENA [hm. %] (POZN. 1)	min. 99	min. 98	min. 99	min. 98	8.3.3
Obsah stabilizátoru: N-metyl-p-nitroanilin (MNA) [hm. %] (POZN. 2)	min. 0,4 max. 0,6	min. 0,4 max. 0,6	bez stabilizátoru	bez stabilizátoru	8.3.3
Obsah hydroxylových skupin [μeq/g]	max. 10	max. 50	max. 10	max. 50	8.3.7
Kyselost (jako H ₂ SO ₄) [hm. %]	max. 0,025				8.3.1
Alkalita (jako Na ₂ CO ₃) [hm. %]	max. 0,025				8.3.1
Vlhkost [hm. %] (POZN. 3)	max. 0,05				8.3.2
Obsah rozkladného produktu (Bu-ENA) [hm. %]	max. 0,10				8.3.3
Termická stabilita při 82,2 °C (Abelova zkouška) [min] (POZN. 4)	min. 4				8.3.4
Chemická stabilita (Mikrokalorimetrie) (POZN. 4)	max. 30 J/g za 10,6 dne při 80 °C (nebo ekvivalentní schéma teplota/čas, viz ČOS 137601, článek 6.27)				8.3.5
Chemická stabilita (tvorba Bu-ENA) (POZN. 4)	max. 0,15 % / den při 90 °C				8.3.6
<p>POZNÁMKA 1 Nečistoty se mohou lišit v závislosti na způsobu chemické syntézy. Bu-AENA je u některých syntéz obvyklou nečistotou a je v definované míře akceptovatelná. Další nečistotou je Bu-ENA, hlavní rozkladný produkt Bu-NENA. Pro jiné nečistoty musí být stanoveny jejich přípustné úrovně.</p> <p>POZNÁMKA 2 Jiné stabilizátory, případně v rozdílném množství, se mohou použít jenom na základě vzájemného odsouhlasení mezi výrobcem a odběratelem, přičemž bude doloženo poskytnutí informací o způsobu použití a schválení způsobilosti stabilizátoru a stabilizovaného materiálu. Jako stabilizátor se může použít N-metyl-p-nitroanilin (MNA); dalšími možnými kandidáty jsou etylcentralit, Akardit II a 2-nitrodifenylamin.</p> <p>POZNÁMKA 3 Vzhledem k tomu, že Bu-NENA je hygroskopická látka, je možné dohodnout i jiné hodnoty obsahu vody.</p> <p>POZNÁMKA 4 Musí být provedeny dvě ze tří zkoušek termické stability (po vzájemné dohodě mezi odběratelem a výrobcem).</p>					



OBRÁZEK 9 – Strukturní vzorce Bu-NENA, Bu-AENA a Bu-ENA

8.3 Metody zkoušení

8.3.1 Stanovení kyselosti a alkality – titrační metoda

8.3.1.1 Princip metody

Bu-NENA se rozpustí v acetonu a titruje se metanolvým roztokem hydroxidu draselného na bromkresolovou zeleň jako indikátor do vytvoření zeleného zbarvení roztoku.

8.3.1.2 Chemikálie a činidla

Aceton, čistý.

Hydroxid draselný, 0,01M roztok v metanolu. Před použitím standardizuje čistým hydrogenftalátem draselným na indikátor fenolftalein. Připravený roztok se může skladovat maximálně 14 dnů a pak se musí opětovně standardizovat.

Kyselina chlorovodíková, 0,01M roztok v metanolu. Před použitím se standardizuje 0,01M roztokem KOH.

Bromkresolová zeleň jako indikátor (rozpuštěná v destilované vodě).

Fenolftalein jako indikátor (rozpuštěný v etanolu).

8.3.1.3 Postup zkoušky

K navážce přibližně 10 g Bu-NENA (s přesností na 0,01 g) se přidá 60 ml acetonu, směs se dobře promíchá (např. magnetickým míchadlem) a přidá se indikátor bromkresolová zeleň. Vzorek se titruje standardizovaným 0,01M metanolvým roztokem KOH do viditelné změny zbarvení. Jako porovnání pro změnu zbarvení se použije referenční roztok obsahující stejné koncentrace barevného stabilizátoru v acetonu.

Titrace při slepém stanovení se provede přidáním indikátoru a 0,05 g stabilizátoru (pouze u Bu-NENA Typ 1 a Typ 2) k 60 ml acetonu. Jestliže vzorek přidáním indikátoru změní barvu na modrou, je roztok zásaditý a musí se titrovat místo hydroxidem draselným 0,01 M roztokem kyseliny chlorovodíkové.

8.3.1.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah kyselosti ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ kyselosti (jako H}_2\text{SO}_4) = \frac{4,9 \times (A - B) \times N}{W} \quad (18)$$

$$\% \text{ alkality (jako Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5,63 \times (A - B) \times N}{W} \quad (19)$$

kde	<i>A</i>	je	množství roztoku buď KOH, nebo HCl spotřebovaného při titraci vzorku [ml],
	<i>B</i>	-	množství roztoku buď KOH, nebo HCl spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	<i>N</i>	-	molární koncentrace buď KOH, nebo HCl [mol/l],
	<i>W</i>	-	navážka vzorku [g].

8.3.2 Stanovení obsahu vlhkosti – titrační metoda dle Karl Fischera

8.3.2.1 Princip metody

Stanovení obsahu vlhkosti je možné provést použitím volumetrické nebo coulometrické metody. Upřednostňuje se coulometrická titrace.

8.3.2.2 Přístroje a zařízení

Karl Fischerův titrátor s magnetickým míchadlem.

8.3.2.3 Chemikálie a činidla

Karl Fischerovo činidlo v metanolu, čistoty pro HPLC (pro volumetrii).

Karl Fischerovo činidlo pro coulometrii.

Metanol, čistoty p.a. nebo absolutní.

8.3.2.4 Volumetrická titrace

8.3.2.4.1 Postup zkoušky

Nejméně jednou týdně nebo při doplňování zásobníku činidla se provede standardizace (stanovení titru) činidla přidáním známého malého množství deionizované vody pod hladinu metanolu. Roztok se pak titruje činidlem. Postup se opakuje až do dosažení hodnoty kolem 0,03 mg vody na 1 ml činidla.

Nádobka se naplní přibližně 50 ml metanolu a obsah se titruje do dosažení bodu ekvivalence. Prostřednictvím jednorázové injekční stříkačky se odebere 7 ml vzorku Bu-NENA. Naplněná stříkačka se zváží a obsažený vzorek se přidá k vytitrovanému metanolu. Pak se zváží prázdná stříkačka a zjistí se hmotnost vzorku. Vzorek se titruje až do dosažení bodu ekvivalence.

8.3.2.4.2 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah vody se vypočítá z objemu spotřebovaného činidla a jeho vodního ekvivalentu (titru):

$$\% \text{ vody} = \frac{V \times WE}{10 \times M} \quad (20)$$

kde V je objem spotřebovaného Karl Fischerova činidla [ml],
 WE - vodní ekvivalent činidla [mg H₂O / ml],
 M - hmotnost vzorku [g].

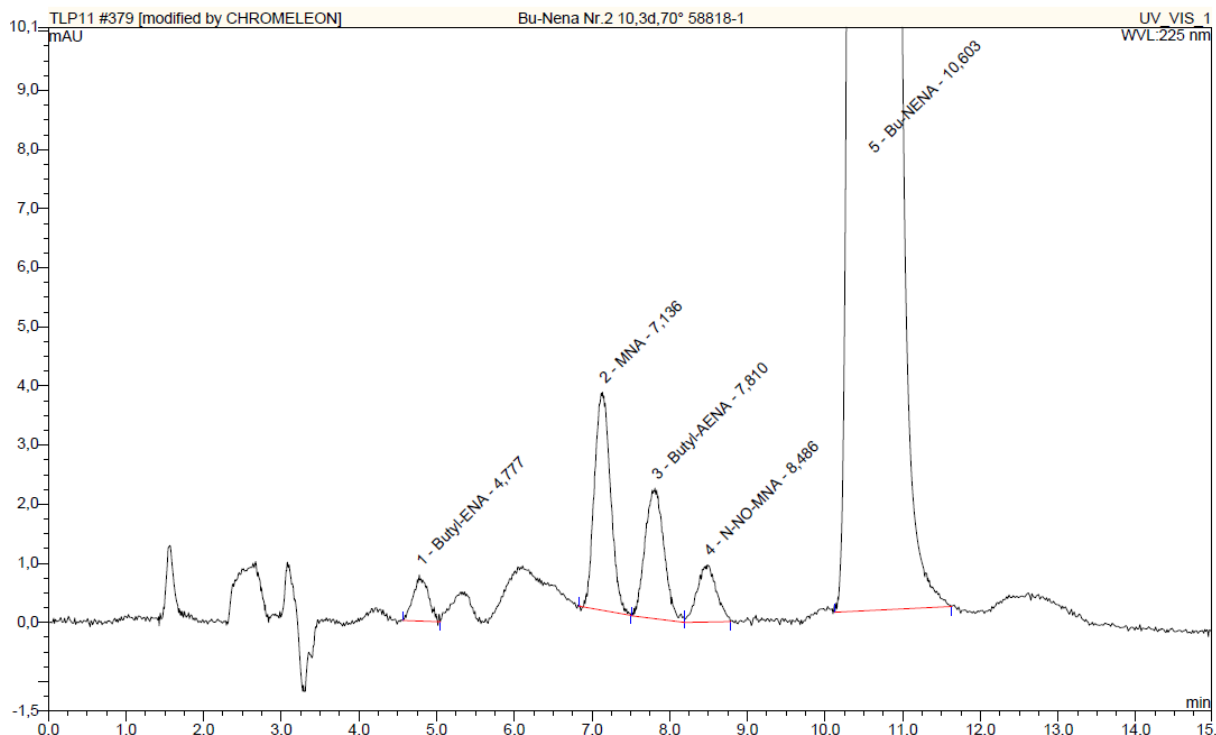
8.3.2.5 Coulometrická titrace

Ověřování správné funkce laboratorního zařízení má být prováděno pravidelně v souladu s doporučením výrobce. Přístroj se vytemperuje a pomocí předem zvážené injekční stříkačky se přidá přibližně 0,1 g vzorku. Zaznamená se hmotnost vzorku a výsledek zkoušky. Stanovení je potřebné provést opakovaně s nejméně třemi vzorky. Jako výsledek zkoušky se uvádí průměrná hodnota vypočítaná z jednotlivých stanovení.

8.3.3 Stanovení čistoty – analýza kapalinovou chromatografií

8.3.3.1 Princip metody

Stanovení obsahu Bu-NENA, Bu-AENA, Bu-ENA a stabilizátorů (pokud jsou přítomny) se provádí pomocí HPLC. Na obrázku 10 je zobrazen charakteristický chromatogram Bu-NENA stabilizovaného MNA.



OBRÁZEK 10 – Charakteristický chromatogram staršího Bu-NENA stabilizovaného MNA, na kterém jsou vidět píky Bu-ENA, MNA, Bu-AENA, N-NO-MNA a Bu-NENA

8.3.3.2 Vzorové podmínky HPLC

Uváděné parametry zařízení jsou pouze informativní a popisují možnost nastavení přístroje, které se osvědčilo jako efektivní pro oddělení Bu-NENA, Bu-AENA, Bu-ENA, MNA a N-NO-MNA.

Chromatograf pro HPLC s kolonou RP18:

- Mobilní fáze: acetonitril/metanol/voda 20/40/40.
- Detektor: UV/DAD 225 nm.
- Rychlost průtoku: 0,8 ml/min.
- Teplota kolony: 15 °C.
- Objem nástřiku: 10 µl.

8.3.3.3 Chemikálie a činidla

Acetonitril, čistoty pro HPLC.

Metanol, čistoty pro HPLC.

Bu-NENA, čistoty větší než 99,5 %.

Bu-AENA, čistoty větší než 99,5 %.

Bu-ENA, čistoty větší než 99,5 %.

Stabilizátory a rozkladné produkty o vysoké čistotě (jako referenční materiály).

8.3.3.4 Absolutní obsah – metoda kalibrační křivky standardu

Podmínky uvedené v článku 8.3.3.2 umožňují oddělení Bu-NENA, Bu-AENA, Bu-ENA, MNA a N-NO-MNA. Roztoky standardů mohou proto obsahovat všechny uvedené látky společně. Případně je možné připravit dvě různé sady standardů, přičemž první bude obsahovat Bu-ENA, Bu-AENA a Bu-NENA a druhá bude obsahovat MNA a N-NO-MNA. V případě použití jiných stabilizátorů než MNA se musí předem ověřit, zda u nich a u jejich rozkladných produktů nedochází na chromatogramu k překrytí signálu zkoušených látek Bu-ENA, Bu-AENA nebo Bu-NENA.

Jestliže standardy Bu-ENA a Bu-AENA nejsou jako referenční materiály k dispozici, je možno použít postup popsany v článku 8.3.3.5, který však neposkytuje výsledky ekvivalentní metodě kalibrační křivky standardu. Použitý postup HPLC musí být spolu s výsledky uveden v protokolu o zkoušce.

8.3.3.4.1 Příprava standardů

Zásobní roztoky Bu-NENA: Do tří 100ml odměrných baněk se s přesností na 0,1 mg jednotlivě odváží přibližně 0,85 g, 1,0 g a 1,1 g Bu-NENA, doplní se po rysku metanolem a dobře promíchá.

Zásobní roztok Bu-AENA: Do 100ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg odváží přibližně 0,1 g Bu-AENA, doplní se po rysku metanolem a dobře promíchá.

Zásobní roztok Bu-ENA: Do 100ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg odváží přibližně 0,1 g Bu-ENA, doplní se po rysku metanolem a dobře promíchá.

Zásobní roztok MNA: Do 100ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg odváží přibližně 0,1 g MNA, doplní se po rysku metanolem a dobře promíchá.

Zásobní roztok N-NO-MNA: Do 100ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg odváží přibližně 0,1 g N-NO-MNA (**pozor, jedná se o karcinogenní materiál**), doplní se po rysku metanolem a dobře promíchá.

Připraví se tři pracovní standardy Bu-NENA, Be-ENA a Bu-AENA dle níže uvedené specifikace.

Pracovní standardy Bu-NENA: Do tří 100ml odměrných baněk se odpipetují 2 ml jednotlivých zásobních roztoků Bu-NENA a doplní se po rysku metanolem.

Pracovní standardy Bu-AENA: Do tří 100ml odměrných baněk se jednotlivě odpipetuje 1 ml, 2 ml a 3 ml zásobního roztoku Bu-AENA a doplní se po rysku metanolem.

Pracovní standardy Bu-ENA: Do tří 100ml odměrných baněk se jednotlivě odpipetuje 1 ml, 2 ml a 3 ml zásobního roztoku Bu-ENA a doplní se po rysku metanolem.

Pracovní standardy MNA: Do tří 100ml odměrných baněk se jednotlivě odpipetuje 1 ml, 2 ml a 3 ml zásobního roztoku MNA a doplní se po rysku metanolem.

Pracovní standardy N-NO-MNA: Do tří 100ml odměrných baněk se jednotlivě odpipetuje 1 ml, 2 ml a 3 ml zásobního roztoku N-NO-MNA a doplní se po rysku metanolem.

Ze všech připravených pracovních standardů se provedou dva opakované nástřiky. K sestavení kalibračních křivek pro jednotlivé standardy se použijí vypočítané průměrné hodnoty plochy píků. Tímto způsobem se pro každou ze stanovovaných látek Bu-NENA, Bu-AENA a Bu-ENA získají tříbodové kalibrační křivky.

8.3.3.4.2 Postup zkoušky

Naváží se přibližně 100 mg vzorku, který se rozpustí ve 100 ml metanolu. Z tohoto roztoku se odebere 20 ml a zředí se metanolem na objem 100 ml. Druhým naředěním připravený vzorek o koncentraci 0,20 mg/ml se následně použije ke stanovení Bu-NENA. Ke stanovení MNA, N-NO-MNA, Bu-ENA a Bu-AENA se použije první připravený roztok vzorku o koncentraci 100 mg/100 ml (1 mg/ml). U každého vzorku se provede trojí stanovení. Před analýzou je nutné roztoky vzorků přefiltrovat přes stříkačkový filtr s póry o velikosti 45 µm.

Analýza standardů se má provádět vždy před a opět po analýze vzorků. Mezi dvěma analýzami standardů by nemělo proběhnout více než pět analýz vzorků. U všech standardů i vzorků se provádí dva opakované nástřiky. Výsledné hodnoty získané z opakovaných nástřiků se nemají lišit o více než 1 %.

8.3.3.4.3 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah analyzované látky (MNA, N-NO-MNA, Bu-NENA, Bu-ENA nebo Bu-AENA) v hmotnostních procentech se vypočítá z kalibrační křivky, která se sestaví pomocí lineární regrese z hodnot získaných při analýze standardů s třemi různými koncentracemi analyzované látky. Koncentrace analyzovaných látek (mg/l) přítomných ve vzorku se stanoví z průměrných hodnot získaných vyhodnocením píků (jejich plochy nebo výšky) na chromatogramu:

$$\% \text{ analyzované látky} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (21)$$

kde A je koncentrace analyzované látky z regresní přímky [mg/l],

B - koncentrace nastříknutého vzorku [mg/l].

8.3.3.5 Relativní obsah

V případě, že nejsou k dispozici čisté standardy Bu-AENA a Bu-ENA, může být přibližná čistota bezvodého Bu-NENA získána pomocí níže uvedeného postupu.

8.3.3.5.1 Postup zkoušky

Do 100ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg naváží přibližně 100 mg vzorku a doplní se po rysku metanolem. Pak se z tohoto roztoku odebere 20 ml do jiné odměrné baňky a opět se doplní metanolem na objem 100 ml. Za ustálených chromatografických podmínek se provede nástřik vzorku. Analýza se třikrát zopakuje.

Pro následující výpočet se použijí průměrné hodnoty ploch píků. Z kolony se nejdříve vymyje Bu-ENA, následuje MNA, pak Bu-AENA, dále N-NO-MNA a nakonec Bu-NENA.

8.3.3.5.2 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah Bu-NENA, Bu-ENA a Bu-AENA se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ analyzované látky} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (22)$$

kde A je plocha příslušného píku [mAU·min],
 B - celková plocha všech píků na chromatogramu s výjimkou píků rozpouštědla, MNA a N-NO-MNA [mAU·min].

V protokolu se uvede obsah Bu-NENA a součet obsahů jednotlivých látek Bu-NENA, Bu-ENA a Bu-AENA. Jestliže stanovení probíhá za podmínek popsanych v člancích 8.3.3.2 a 8.3.3.3, pak korekční faktory pro Bu-ENA a Bu-AENA jsou následující:

- koncentrace Bu-ENA je přibližně 1,36krát vyšší než koncentrace vypočítaná z plochy píků,
- koncentrace Bu-AENA je 0,96násobkem koncentrace vypočítané z plochy píků.

8.3.3.6 Stanovení obsahu MNA a N-NO-MNA

8.3.3.6.1 Postup zkoušky

Připraví se tři různé roztoky standardů odvážením 5 mg, 10 mg a 15 mg MNA a N-NO-MNA do 100ml odměrných baněk, rozpuštěním jednotlivých navážek těchto látek v acetonitrilu a doplněním acetonitrem po rysku. Všechny tři roztoky se pak zředí acetonitrem v poměru 1 : 100. Nástřik každého ze standardů se provede dvakrát až třikrát. Pro níže uvedený výpočet se pak použijí průměrné plochy píků.

8.3.3.6.2 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Obsah MNA a N-NO-MNA v hmotnostních procentech se vypočítá z kalibračních křivek standardů, které se vytvoří pomocí lineární regrese. Plocha píku MNA na chromatogramu vzorku se použije ke stanovení koncentrace MNA ve vzorku:

$$\% \text{ analyzované látky} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (23)$$

kde A je koncentrace analyzované látky z regresní přímky [mg/l],
 B - koncentrace nastříknutého vzorku [mg/l].

8.3.4 Stanovení termické stability – Abelova zkouška

8.3.4.1 Princip metody

Abelova zkouška je rychlá a jednoduchá metoda, která se může využít ke kontrole šarží v průběhu výroby. Různé zdroje indikátorových papírků pro zkoušku mohou způsobit odlišné výsledky a porovnání výsledků mezi různými laboratořemi musí být verifikováno dalšími metodami.

Produkty, u kterých se v průběhu výroby prováděla Abelova zkouška, byly testovány i pomocí HFC a byla zjištěna velmi dobrá stabilita produktu. Abelova zkouška zjevně představuje velmi citlivou metodu pro stanovení termické stability; šarže nevyhovující kritériím této zkoušky nevykazují při jiných kalorimetrických zkouškách s existujícími kritérii dobrá/špatná (vyhovující/nevyhovující) žádnou nestabilitu.

Bu-NENA se zahřívá na teplotu 82,2 °C, dokud se nezačnou uvolňovat nitrozní plyny. Na indikátorový papírek se nanese proužek ze směsi glycerol/voda v poměru 50/50 a papírek se vloží do horní části zkumavky se zkoušenou látkou. Papírek reaguje s vyvíjejícími se nitrozními plyny, což se projeví vznikem hnědého proužku mezi vlhkou a suchou částí papírku. Čas potřebný ke vzniku hnědého proužku určuje stabilitu látky Bu-NENA. Zkouška musí být prováděna v digestoři a v prostředí bez kyselých výparů.

8.3.4.2 Přístroje a zařízení

Vodní lázeň temperovaná s přesností na $\pm 0,2$ °C.

Stojan (držák) na zkumavky.

Abelovy indikátorové papírky Codite vyrobené v souladu s DERA Bishopton Laboratory Method 5 nebo obdobné papírky od jiného výrobce.

Zkumavky s přibližnými rozměry: vnitřní průměr 13 mm, vnější průměr 16 mm, délka 140 mm.

Plastová pipeta.

Platinový držák připevněný skrz zátku ke skleněné tyčince.

8.3.4.3 Chemikálie a činidla

Směs glycerolu (čistoty p.a.) a destilované vody v objemovém poměru 50 : 50.

8.3.4.4 Postup zkoušky

Vzorek se v případě potřeby může přefiltrovat přes dvě vrstvy filtračního papíru Whatman S&S No 604 nebo obdobného. Odměří se 2 ml vzorku a přenesou se na dno každé ze tří zkumavek. Zkumavky musí být čisté a vzorek by neměl být rozlitý po stěnách zkumavek. Indikátorový papírek se položí na zátku pokrytou čistým papírem. Vytvoří se otvor na vrchní části papírku a proužek roztoku glycerol/voda. Papír se připevní k platinovému držáku připojenému ke skleněné tyčince. Je zakázáno dotýkat se indikátorového papírku, protože by mohlo dojít k ovlivnění výsledků zkoušky. Zátka se skleněnou tyčinkou se vloží do zkumavky a zabezpečí se, aby indikační proužek byl umístěn ve všech zkumavkách ve stejné výšce. Papírek by měl být zavěšen ve výšce 76 mm nad vzorkem.

Slepé stanovení se provede zavěšením indikátorového papírku s naneseným proužkem roztoku glycerol/voda do čisté zkumavky stejným způsobem jako u vzorku. Všechny čtyři zkumavky se najednou přesunou do vodní lázně, která je temperovaná na teplotu $82,2 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Zkumavky by měly být vloženy nejméně 5 cm do vodní lázně.

8.3.4.5 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Pozorně se sleduje indikátorový papírek, zaznamená se čas začátku zkoušky a okamžik, kdy se objeví hnědý proužek mezi vlhkou a suchou částí papíru (konec zkoušky). Proužek může být lépe viditelný na bílém pozadí a/nebo při osvětlení papíru lampou. Působení silného světla přesahující určitou dobu může ovlivnit výsledek zkoušky. Do protokolu o zkoušce se uvedou naměřené nejnižší hodnoty se zaokrouhlením na nejbližší celou minutu.

8.3.5 Stanovení chemické stability – mikrokolorimetrická metoda

8.3.5.1 Princip metody

Chemická stabilita se stanovuje mikrokolorimetricky v souladu s ČOS 137601, článek 6.27. Rychlost vývinu tepla se zaznamená jako funkce času nejméně po dobu uvedenou v ČOS 137601, tabulka 15.

Vyhodnocení se zpracuje na základě stanovení energie uvolněné při rozkladu Bu-NENA v mikrokolorimetrické ampulce. Výsledná hodnota uvolněného tepla nesmí překročit 30 J/g v průběhu stanovené délky doby měření.

8.3.5.2 Přístroje a zařízení

Mikrokolorimetr použitelný pro detekci množství uvolněného tepla 1 μW/g nebo menšího v teplotním rozsahu mezi 50 °C a 90 °C .

8.3.5.3 Postup zkoušky

Přibližně 3 g vzorku se s přesností na 0,1 mg naváží do HFC ampulky, která se pevně uzavře. Ampulka se vzorkem se vloží do mikrokolorimetru a měří se množství uvolněného tepla při teplotách 70 °C , 80 °C a 90 °C (nebo při jiné mezilehlé teplotě) po dobu uvedenou v ČOS 137601.

Protože náplňová hustota nemá velký vliv na signál tepelného toku, není nutné ampulku zcela zaplnit vzorkem. Vzhledem k tomu, že se zvyšováním teploty dochází ke tvorbě plyných produktů a zvětšování objemu Bu-NENA, doporučuje se naplnit ampulku nejvýše do 80 % jejího objemu. Jinak může přetlak vést k nafouknutí víčka ampulky a ampulka pak uvízne v měřicím kanále. Velmi důležité je precizní uzavření ampulky.

8.3.5.4 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Pomocí řídicího a vyhodnocovacího programu mikrokolorimetru se stanoví množství energie uvolněné ze vzorku a výsledek se vydělí hmotností vzorku.

8.3.6 Stanovení chemické stability – rychlost tvorby Bu-ENA

8.3.6.1 Princip metody

Rychlost rozkladu Bu-NENA na Bu-ENA je měřítkem stability a kvality materiálu. Látka Bu-NENA se nechá stárnout v uzavřených ampulkách a čas od času se vzorky analyzují pomocí HPLC (viz článek 8.3.3). Množství Bu-ENA vzniklé v průběhu stárnutí vzorků se stanoví lineární regresí získaných dat.

8.3.6.2 Pístroje a zařízení

Laboratorní sušárna.

Vialky nebo mikrokolorimetrické ampulky, které lze hermeticky uzavřít.

Přístroj pro HPLC s příslušenstvím (viz článek 8.3.3).

8.3.6.3 Postup zkoušky

Nejméně deset vialek nebo mikrokolorimetrických ampulek se přibližně do tří čtvrtin objemu naplní vzorkem Bu-NENA a vloží se do sušárny vyhřáté na 90 °C. V průběhu následujících tří týdnů se v pěti různých dnech vyjmou ze sušárny dva vzorky, které se analyzují pomocí HPLC (u každého vzorku se provedou dvě stanovení). Jako příklad časového diagramu odebírání vzorků ze sušárny lze uvést dny pořadového čísla 0, 4, 7, 11, 14 a 18.

8.3.6.4 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Obsah Bu-ENA se stanoví standardními vyhodnocovacími postupy HPLC.

Do grafu se vynese obsah Bu-ENA v závislosti na času a provede se lineární regrese s tím, že se předpokládá reakce 0. řádu (lineární závislost). Sklon (směrnice) přímky nesmí být větší než 0,15 % za den.

Jestliže nejsou k dispozici vzorky Bu-ENA, použije se metoda stanovení relativního obsahu analyzovaných látek pomocí HPLC, která vychází z poměru píků mezi Bu-ENA a Bu-NENA. Pokud měření splňuje podmínky uvedené v článku 8.3.3, pak hodnota koncentrace látky Bu-ENA je 1,36násobkem hodnoty odvozené z poměru píků.

8.3.7 Stanovení obsahu hydroxylových skupin – metoda infračervené spektroskopie

8.3.7.1 Princip metody

Obsah hydroxylových skupin v Bu-NENA se stanovuje porovnáním velikosti píku hydroxyly u vzorku se standardy o známé koncentraci hydroxylových skupin. Výsledek se má opravit na obsah vody, protože její přítomnost má vliv na velikost píku hydroxyly. Komůrka se vzorkem se musí v průběhu celého měření proplachovat suchým plynným dusíkem, aby se předešlo ovlivnění výsledků působením vzdušné vlhkosti.

8.3.7.2 Pístroje a zařízení

FTIR spektrofotometr s rozlišením větším než 5 cm⁻¹.

Kyveta z CaF₂ s optickou dráhou 0,5 mm.

8.3.7.3 Chemikálie a činidla

n-Butanol, čistoty p.a. nebo čistý.

Standard Bu-NENA obsahující co nejmenší množství vody a hydroxylových skupin (max. 0,1 %).

8.3.7.4 Příprava standardů

Ke známému množství Bu-NENA se přidá voda v množství odpovídajícím přibližně 0,25 hm. %. Ke třem dalším vzorkům téhož Bu-NENA se přidají tři různá množství n-butanolu tak, aby obsah n-butanolu byl přibližně 0,15 hm. %. Standardy se nakonec nechají po dobu jedné hodiny protřepat. Nové standardy se mají připravovat každé čtyři měsíce.

8.3.7.5 Příprava vzorků

Prázdna kyveta z CaF₂ se vloží do přístroje a komůrka se vzorkem se nejméně dvě minuty před měřením pozadí proplachuje suchým plynným dusíkem. FTIR spektrofotometrem se proměří oblast 3800 cm⁻¹ až 3200 cm⁻¹. Předtím, než se IR kyveta naplní a uzavře, je nutné ji dvakrát propláchnout analyzovaným vzorkem. Pro každý nový vzorek se použije čistá pipeta a další skleněná pipeta se použije k odstraňování roztoků při proplachování.

8.3.7.6 Postup zkoušky

Nejdříve se na přístroji změří dva standardy Bu-NENA, které obsahují dvě různé koncentrace vody, pak tři standardy s různým přídávkem n-butanolu a nakonec vzorky. Jednu až dvě minuty před každým měřením je nutné propláchnout kyvetový prostor dusíkem. U všech spekter se změří výška píku hydroxylové skupiny při 3550 cm⁻¹ a výška píku vody při 3675 cm⁻¹.

Výška píku se určí po odečtení naměřeného spektra pozadí (referenční úrovně). Referenční body se mají stanovovat vždy stejným způsobem. Zaznamenají se referenční body a opravené výšky píků.

8.3.7.7 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Korekční faktor pro vodu – faktor B

Vytvoří se křivka, na které jsou vyznačeny hodnoty absorbance standardu bez přídávku vody a standardu s přídávkem vody. Na ose X jsou zaznamenány hodnoty absorbance při 3675 cm⁻¹ a na ose Y hodnoty absorbance při 3550 cm⁻¹. Proveďte se lineární regrese a směrnice (sklon) přímky se stanoví jako faktor B.

Korekční faktor pro hydroxylovou skupinu – faktor A

Hodnoty čisté absorbance standardů při 3550 cm⁻¹ mají být opraveny na obsah vody. Naměřené hodnoty absorbance standardů se vloží do následujícího vzorce:

$$abs\ OH = abs\ 3550 - B \times abs\ 3675 \quad (24)$$

kde	<i>abs OH</i>	je	opravená hodnota absorbance hydroxylové skupiny [1],
	<i>abs 3550</i>	-	naměřená hodnota absorbance hydroxylové skupiny při 3550 cm ⁻¹ [1],
	<i>B</i>	-	korekční faktor pro vodu [1],
	<i>abs 3675</i>	-	naměřená hodnota absorbance vody při 3675 cm ⁻¹ [1].

Vytvoří se graf, kde hodnoty na ose X jsou hodnoty vypočítané dle výše uvedené rovnice (24) a hodnoty na ose Y představují mikroekvivalenty hydroxylových skupin na jeden gram Bu-NENA. Směrnice (sklon) přímky představuje faktor A.

Výpočet obsahu hydroxylových skupin

U vzorků se změří čisté absorbance při 3550 cm⁻¹ a 3675 cm⁻¹. Při konečném výpočtu se použijí výše stanovené faktory *A* a *B*:

$$OH = A \times (abs\ 3550 - B \times abs\ 3675) \quad (25)$$

kde	<i>OH</i>	je	obsah hydroxylových skupin [μeq/g],
	<i>A</i>	-	korekční faktor pro hydroxylovou skupinu [μeq/g],
	<i>abs 3550</i>	-	naměřená hodnota absorbance hydroxylové skupiny při 3550 cm ⁻¹ [1],
	<i>B</i>	-	korekční faktor pro vodu [1],
	<i>abs 3675</i>	-	naměřená hodnota absorbance vody při 3675 cm ⁻¹ [1].

Do protokolu se kromě výsledku uvedou i parametry použitého přístroje.

Účinnost českého obranného standardu od: 2. 6. 2017

Změny:

Změna číslo	Účinnost od	Změnu zapracoval	Datum zapracování	Poznámka
1	31. 1. 2022	Odbor obranné standardizace	9. 2. 2022	
2	16. 4. 2024	Odbor obranné standardizace	16. 4. 2024	

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: 2024, obsahuje 22 listů

Distribuce: Odbor obranné standardizace Úř OSK SOJ, nám. Svobody 471, 160 01 Praha 6

Vydal: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti
oos.army.cz

NEPRODEJNÉ
