



ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

137609 1. vydání	SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN V. - TETRYL, HEXANITROSTILBEN A 3-NITRO-1,2,4- TRIAZOL-5-ON
-----------------------------------	--

ZAVÁDÍ	<p>STANAG 4021, Ed. 3 SPECIFICATION FOR CE (TETRYL) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny tetrylu (CE) pro dodávky mezi členskými státy NATO</p> <p>STANAG 4230, Ed. 1 EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR HNS (HEXANITROSTILBENE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny hexanitrostilbenu (HNS) pro dodávky mezi členskými státy NATO</p> <p>STANAG 4543, Ed. 1 EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR NTO (3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ONE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO) pro dodávky mezi členskými státy NATO</p>
NAHRAZUJE	Tento standard nahrazuje kapitoly 6, 10 a 14 v ČOS 137602, 3. vydání, Oprava 2

(VOLNÁ STRANA)

ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN V. TETRYL, HEXANITROSTILBEN A 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ON

Základem pro tvorbu tohoto standardu byly originály následujících dokumentů:

STANAG 4021, Ed. 3	SPECIFICATION FOR CE (TETRYL) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny tetrylu (CE) pro dodávky mezi členskými státy NATO
STANAG 4230, Ed. 1	EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR HNS (HEXANITROSTILBENE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny hexanitrostilbenu (HNS) pro dodávky mezi členskými státy NATO
STANAG 4543, Ed. 1	EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR NTO (3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ONE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER Technické podmínky výbušniny 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO) pro dodávky mezi členskými státy NATO

© Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti

Praha 2020

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 Tetryl	6
6.1 Všeobecná ustanovení.....	6
6.2 Požadavky na kvalitu.....	6
6.3 Metody zkoušení	7
7 Hexanitrostilben	12
7.1 Všeobecná ustanovení.....	12
7.2 Požadavky na kvalitu.....	12
7.3 Metody zkoušení	13
8 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on	25
8.1 Všeobecná ustanovení.....	25
8.2 Požadavky na kvalitu.....	25
8.3 Metody zkoušení	26

1 Předmět standardu

ČOS 137609, 1. vydání, zavádí STANAG 4021, Ed. 3, STANAG 4230, Ed. 1 a STANAG 4543, Ed. 1 do prostředí ČR. Standard stanovuje kvalitativní požadavky na výbušniny tetryl, hexanitrostilben a 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on, určené pro dodávky mezi členskými státy NATO, a uvádí jednotné metody zkoušek pro hodnocení jejich kvality.

2 Nahrazení standardů (norem)

Tento standard nahrazuje kapitoly 6, 10 a 14 v ČOS 137602, 3. vydání, Oprava 2.

3 Související dokumenty

V tomto ČOS nejsou normativní odkazy na citované dokumenty.

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	Název v originálu	Český název
ČOS		Český obranný standard
ČR		Česká republika
DMSO		dimetylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry	diferenciální snímací kalorimetrie
HNS		hexanitrostilben
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
NATO	North Atlantic Treaty Organization	Organizace Severoatlantické smlouvy
NTO		3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on
p.a.		pro analýzu
STANAG	NATO Standardization Agreement	Standardizační dohoda NATO
TBAH		tetrabutylamoniumhydroxid
UV	Ultraviolet	ultrafialový
VTÚVM		Vojenský technický ústav výzbroje a munice

TABULKA 1 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti tetrylu

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz čl.)
Bod tání [°C]	min. 128,8 max. 129,5	6.3.2
Obsah těkavin [%], max.	0,10	6.3.3
Obsah látek nerozpustných v benzenu [%], max.	0,07	6.3.4
Obsah anorganických látek [%], max.	0,03	6.3.5
Kyselost (jako HNO ₃) [%], max.	0,005	6.3.6

6.3 Metody zkoušení

Pro stanovení vlastností vzorku se používají běžné laboratorní postupy. Následující popis je omezen pouze na definice zvláštností, které musí být při provádění zkoušek dodrženy.

6.3.1 Stanovení sypné hustoty

Stanovení, je-li požadováno, se provádí s 50 g vzorku nasypaného do uzavřeného skleněného válce o objemu 100 ml, který se nechá padesátkrát spadnout z výšky 6,35 cm na tvrdou kůži. Povrch vzorku musí být poté co nejjemnějším poklepáváním na stěnu válce urovnán, aby bylo možno odečíst objem vzorku.

6.3.2 Stanovení bodu tání

Bod tání tetrylu může být stanoven buď pomocí Maquenneho bloku, nebo v kapilární trubičce. Použitá metoda musí být uvedena v protokolu o zkoušce.

6.3.2.1 Stanovení bodu tání pomocí Maquenneho bloku

6.3.2.1.1 Chemikálie a činidla

Kyselina benzoová, čistá.

Močovina, čistá.

Všechny chemikálie (včetně vzorku tetrylu) musí být suché a musí být schopné projít sítím o velikosti ok 0,10 mm.

6.3.2.1.2 Přístroje a zařízení

Maquenneho blok s elektrickým vyhříváním, opatřený rtuťovým teploměrem s přesností měření 0,1 °C v celém rozsahu stupnice. Před použitím se zařízení zkontroluje, zda není topná deska zoxidovaná a zda je rychlost zahřívání v oblasti předpokládaného bodu tání konstantní a teplota rovnoměrně rozložená.

6.3.2.1.3 Postup zkoušky

Maquenneho blok se rychle zahřeje na teplotu asi 115 °C a poté se rychlost zahřívání upraví na nárůst 1 °C za každé tři minuty.

Při 120 °C se na desku Maquenneho bloku položí několik krystalků kyseliny benzoové a udržuje se nastavená rychlost zahřívání (nominální bod tání kyseliny benzoové je 122,37 °C). Dávka krystalků se každých 30 sekund obnovuje, až se docílí roztavení vzorku během 10 až 15 sekund. V tomto okamžiku se na teploměru odečte teplota T_1 . Stejným způsobem se pokračuje se vzorkem

tetrylu (teplota T_2) a následně s močovinou (teplota T_3). U močoviny je nominální bod tání 132,70 °C.

6.3.2.1.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Vypočítají se rozdíly nominálních a naměřených bodů tání:

$$a = T_1 - 122,37 \quad (1)$$

$$b = T_3 - 132,70 \quad (2)$$

kde	a	je	rozdíl mezi naměřeným a nominálním bodem tání kyseliny benzoové [°C],
	b	-	rozdíl mezi naměřeným a nominálním bodem tání močoviny [°C],
	T_1	-	naměřená hodnota bodu tání kyseliny benzoové [°C],
	T_3	-	naměřená hodnota bodu tání močoviny [°C].

Hodnoty a a b by měly být menší než 1 °C a rozdíl $(a - b)$ by měl být menší nebo roven 0,1 °C. Pokud tyto dvě podmínky nejsou splněny, musí být nalezeny příslušné příčiny. Bude nezbytné zkontrolovat správnou funkci Maquenneho bloku i teploměru.

Bod tání vzorku tetrylu se stanoví ze vztahu:

$$T = T_2 - a \quad (3)$$

kde	T	je	stanovený bod tání tetrylu [°C],
	T_2	-	naměřená hodnota bodu tání vzorku tetrylu [°C],
	a	-	rozdíl mezi naměřeným a nominálním bodem tání kyseliny benzoové [°C].

6.3.2.2 Stanovení bodu tání v kapilární trubičce

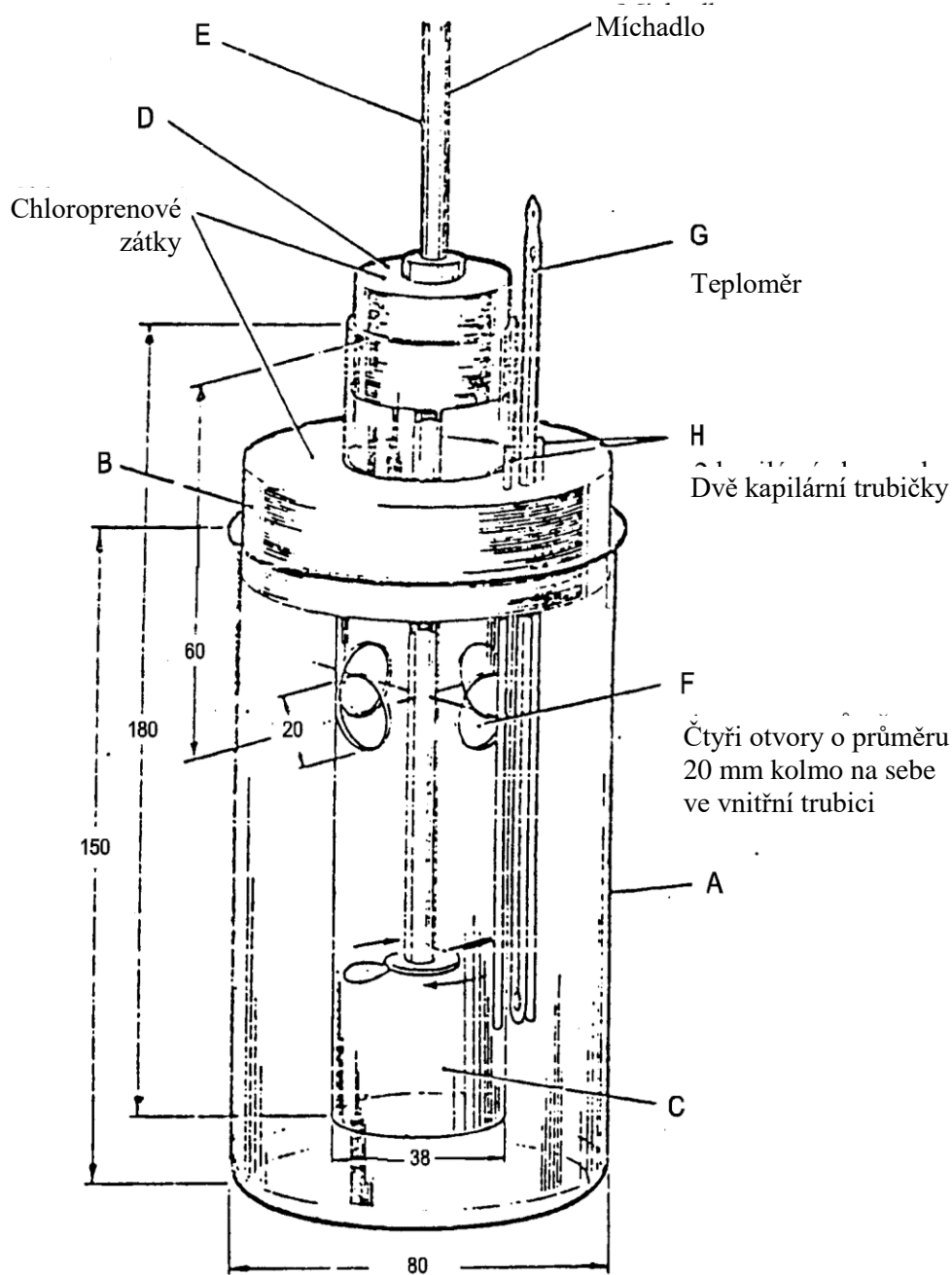
6.3.2.2.1 Přístroje a zařízení

Ponorný teploměr s omezeným teplotním rozsahem 125 °C až 135 °C, dělený po 0,10 °C, s krátkou stopkou.

Teploměr pro stanovení teploty okolí.

Lázeň pro stanovení bodu tání (viz obrázek 2). Je tvořena vysokou tepelně odolnou skleněnou nádobou o objemu 800 ml (A) uzavřenou zátkou z chloroprenového kaučuku (B), jejímž středem prochází skleněná trubice (C), která je rovněž uzavřena zátkou z chloroprenového kaučuku (D). Středem zátky (D) prochází hřídel mechanického míchadla (E), které zajišťuje tok kapaliny směrem shora dolů. Čtyři otvory (F) v trubici (C) zajišťují proudění ohřívací kapaliny. Zátka (B) má otvor pro uchycení teploměru (G) a ve vzdálenosti asi 1 cm od něj malý otvor na každé straně pro uchycení kapilárních trubiček (H). Lázeň je naplněna silikonovým olejem nebo jinou vhodnou kapalinou do takové výšky, aby kapalina při dosažení teploty 10 °C až 15 °C okolo bodu tání volně proudila. Nádoba musí být umístěna za vhodnou clonou, aby byla při zkoušce chráněna před průvanem.

Kapilární trubičky, které jsou na obrázku 2 označeny (H), o délce 150 mm a vnitřním průměru 0,5 mm až 1,0 mm.



OBRÁZEK 2 – Lázeň pro stanovení bodu tání

6.3.2.2 Příprava vzorku ke zkoušce

Vzorek se ke zkoušce opatrně nadrtí na jemný prášek a suší se v sušárně s pláštěm naplněným vroucí vodou po dobu dvou hodin.

6.3.2.2.3 Postup zkoušky

Do suché kapilární trubičky se vloží tolik vysušeného práškového vzorku, aby vytvořil sloupec o výšce 1 cm. Do lázně se ponoří teploměr tak, aby dno jeho baňky bylo asi 40 mm nad dnem nádoby. Druhý teploměr se uchytí svou baňkou co nejbližší vyčnívající části hlavního teploměru (G).

Spustí se mechanické míchadlo, které zajišťuje proudění kapaliny shora dolů v trubici (C), a jeho rychlost otáčení se udržuje na hodnotě asi 600 otáček za minutu tak, aby kapalina v (C) a (A) měla stejnou výšku.

Teplota lázně se zvyšuje rychlostí 10 °C/min pomocí Bunsenova hořáku zahřívajícího pouze dno nádoby. Lázeň i plamen hořáku je nutno chránit před průvanem.

Až lázeň dosáhne teplotu asi o 10 °C nižší, než je očekávaný bod tání vzorku, kapilární trubička se vzorkem se vloží (s případným použitím papírového těsnění) do jednoho z malých otvorů v zátce (B). Dno trubičky musí být ve stejné výši nad dnem nádoby jako dno baňky teploměru.

Rychlost zahřívání lázně se poté sníží na 1 °C/min. V blízkosti bodu tání může materiál vzorku klesnout nebo změnit barvu, což by nemělo být zaměřováno s prvními příznaky vzniku kapaliny.

Zaznamená se teplota T_1 , při níž se ve vzorku poprvé objevila kapalná fáze, a teplota T_2 , při které vzorek právě zcela roztál.

6.3.2.2.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Bod tání vzorku tetrylu se vypočítá ze vztahu:

$$\text{bod tání [}^\circ\text{C]} = \frac{(T_1 + C_1) + (T_2 + C_2)}{2} + C_3 \quad (4)$$

kde C_1, C_2 jsou opravy na chyby vnitřního průměru teploměru při odečtu teplot T_1 a T_2 [°C],
 T_1 - teplota, při níž se ve vzorku poprvé objevila kapalná fáze [°C],
 T_2 - teplota, při níž vzorek právě úplně roztál [°C],
 C_3 - oprava vypočítaná z rovnice (5) [°C]:

$$C_3 = 0,00016N \times (T - t) \quad (5)$$

kde N je počet dílků označujících stupně Celsia na stupnici teploměru podél vyčnívajícího rtuťového sloupce [1],
 T - naměřená teplota [°C],
 t - průměrná teplota okolí naměřená druhým teploměrem [°C].

6.3.3 Stanovení obsahu těkavin

Obsah těkavin se stanovuje z úbytku hmotnosti 20g vzorku sušeného v misce s plochým dnem o průměru 50 mm až 75 mm po dobu 6 hodin při 100 °C v sušárně s pláštěm naplněným vroucí vodou. Při ochlazování a vážení vzorku po zkoušce se miska opatří těsnicím víčkem.

6.3.4 Stanovení obsahu látek nerozpustných v benzenu

Obsah látek nerozpustných v benzenu se stanovuje s 10 g vzorku, který se za varu rozpustí ve 200 ml suchého benzenu. Roztok se přefiltruje přes zvážený Goochův kelímek nebo filtrační kelímek se skleněnou fritou. Kelímek se následně důkladně promyje suchým benzenem, nechá se sušit v sušárně s pláštěm naplněným vroucí vodou po dobu jedné hodiny, ochladí se a zváží.

6.3.5 Stanovení obsahu anorganických látek

Obsah anorganických látek se stanoví spálením zbytku nerozpustného v benzenu.

6.3.6 Stanovení kyselosti

6.3.6.1 Postup zkoušky

Do 500ml extrakční baňky se přesně odváží ($10 \pm 0,01$) g suchého tetrylu, přidá se 50 ml acetonu odměřeného ve 100ml odměrném válci a ručně se protřepává, až se tetryl úplně rozpustí.

Roztok se vysráží pomalým přiléváním (po dobu 20 až 30 sekund) 200 ml destilované vody a počká se, až se vysrážená výbušnina usadí (asi 10 minut).

Ke směsi se přidá 8 až 10 kapek indikátorového roztoku metylčerveň/metylenová modř (0,1 g metylčerveně a 0,05 g metylenové modři ve 100 ml 95% etanolu) a v tomto stavu se titruje 0,05M roztokem hydroxidu sodného. Titrace se provádí s použitím 5ml semi-mikrobyrety s dělením po 0,02 ml, přičemž 1 ml objemu má odpovídat délce byrety 70 mm až 80 mm. Odměrný roztok NaOH se přidává po kapkách a za stálého protřepávání až do dosažení bodu ekvivalence. V tomto okamžiku se zaznamená spotřebovaný objem odměrného roztoku V_1 .

Za stejných podmínek se provede slepé stanovení. Do 500ml nebo větší extrakční baňky se vlije 50 ml acetonu, 200 ml destilované vody a 8 až 10 kapek indikátorového roztoku. Titruje se 0,05M roztokem NaOH a zaznamená se spotřebovaný objem odměrného roztoku v bodě ekvivalence V_2 .

6.3.6.2 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah kyselosti ve vzorku tetrylu se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ kyselosti (jako HNO}_3) = 0,0315 \times (V_1 - V_2) \times f \quad (6)$$

kde	V_1	je	spotřeba odměrného roztoku NaOH při titraci vzorku [ml],
	V_2	-	spotřeba odměrného roztoku NaOH při slepém stanovení [ml],
	f	-	korekční faktor (titr) pro molaritu roztoku NaOH [1].

6.3.7 Stanovení obsahu pískovitých částic

Odvážený vzorek tetrylu o hmotnosti asi 50 g se nasype na síto s velikostí ok 0,25 mm. Síto se vzorkem se vloží do Soxhletova nebo jiného vhodného extraktoru, přidá se dostatečné množství acetonu a extrahuje se na parní lázni, až se všechny tetryl rozpustí. Síto se následně vytáhne a spočítají se nerozpuštěné částice. Pak se částice smetou na síto s velikostí ok 0,42 mm a stanoví se počet částic zadržovaných na tomto síti.

7 Hexanitrostilben

7.1 Všeobecná ustanovení

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

Z hlediska požadavků na kvalitu a předpokládaného použití jsou definovány tři typy hexanitrostilbenu označené jako HNS-I, HNS-II a HNS-III. HNS-I a HNS-II jsou určeny zejména pro záchranné systémy včetně kosmických prostředků s lidskou posádkou a nadzvukových letadel. HNS-I se obvykle používá v počínových těliscích stíněných mikrobleskovic a ohebných táhlých kumulativních náložích, zatímco HNS-II se užívá v přenosových vedeních těchto prostředků. HNS-III je určen výhradně pro použití mimo pilotované systémy, např. jako modifikátor krystalizace tritolu.

Tato kapitola 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.

Hexanitrostilben, určený pro vojenské účely (kromě speciálních požadavků), musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v čl. 7.2, které jsou stanovovány postupy uvedenými v čl. 7.3 tohoto standardu.

Hexanitrostilben se zpravidla vyrábí reakcí trinitrotoluenu s vodným roztokem chlornanu sodného ve směsi tetrahydrofuran/metanol při teplotě 0 °C až 5 °C. HNS-I a HNS-III jsou nerekrystalizované produkty, HNS-II je produktem rekrystalizace HNS-I. Hlavní nečistotou, která bývá obsažena v HNS-I, je hexanitrobibenzyl. Hexanitrostilben je termostabilní výbušnina, ale přítomnost i malých množství nečistot může jeho stabilitu za vysokých teplot vážně narušit.

7.2 Požadavky na kvalitu

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých typů hexanitrostilbenu jsou popsány v tabulce 2. Hodnoty uvedené pro HNS-I a HNS-II byly stanoveny na základě výsledků získaných ze vzorků hexanitrostilbenu zalaborovaných a testovaných v muničních systémech. Limitní hodnoty byly nastaveny tak, aby byly splněny i vzorky temperovanými při teplotě 190 °C po dobu 50 hodin. Použití hexanitrostilbenu při teplotách nad 190 °C by mělo být povoleno pouze po vyhodnocení výsledků zkoušek popsaných v této kapitole s využitím limitních hodnot definovaných tabulkou 2.

TABULKA 2 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti hexanitrostilbenu

Vlastnost	Požadovaná hodnota			Metoda zkoušení (viz čl.)	
	HNS-I	HNS-II	HNS-III	HNS-I/II	HNS-III
Vakuový stabilitní test: ml/g za prvních 20 minut, max. ml/g/h za další 2 hodiny, max. (maximální objem vyvinutých plynů po přepočtení na 0 °C a 760 mm Hg)	3,0 1,1	0,6 0,6	--- ---	7.3.1 7.3.1	--- ---
Obsah povrchové vlhkosti a těkavin [hm. %], max.	0,05	0,05	---	7.3.2	---
Obsah látek rozpustných ve vodě [hm. %], max.	0,2	0,03	0,2	7.3.3	7.3.4
Obsah látek nerozpustných v dimethylformamidu [hm. %], max.	0,1	0,03	---	7.3.5	---
Chemická analýza: Obsah hexanitrobibenzylu [hm. %], max. Obsah dalších nečistot [hm. %], max.	5,0 0,6	2,0 0,05	--- ---	7.3.6 7.3.6	--- ---
Specifická plocha povrchu [cm ² /ml]	min. 30 000	max. 10 000	---	7.3.7	
Bod tání [°C], min.	310	310	310	7.3.8	7.3.8
Alkalita (jako Na ₂ CO ₃) [hm. %],	---	---	0,00	---	7.3.9
Kyselost (jako H ₂ SO ₄) [hm. %], max.	---	---	0,05	---	7.3.9
Obsah látek rozpustných v dimethylformamidu a γ -butyrolaktonu [hm. %], max.	---	---	0,1	---	7.3.10
Obsah pískovitých částic nerozpustných v lučavce královské a zachycených na síťe o velikosti ok: 63 μ m [hm. %], max. 250 μ m [počet částic], max.	---	---	0,01 0,00	---	7.3.11
Obsah síranového popela [hm. %], max.	---	---	0,02	---	7.3.12
Obsah částic větších než 125 μ m [hm. %]	---	---	0,00	---	7.3.13

Z každé výrobní série se pro zkoušky náhodně odeberou vzorky hexanitrostilbenu o hmotnosti 50 g u HNS-I a HNS-II a 500 g u HNS-III. U výrobních sérií do hmotnosti 7,3 kg včetně se odebírají a samostatně zkoušejí dva vzorky, u sérií od 7,4 kg a 24,5 kg včetně tři vzorky a u sérií od 24,6 kg a 45,5 kg včetně čtyři vzorky.

7.3 Metody zkoušení

7.3.1 Vakuový stabilitní test

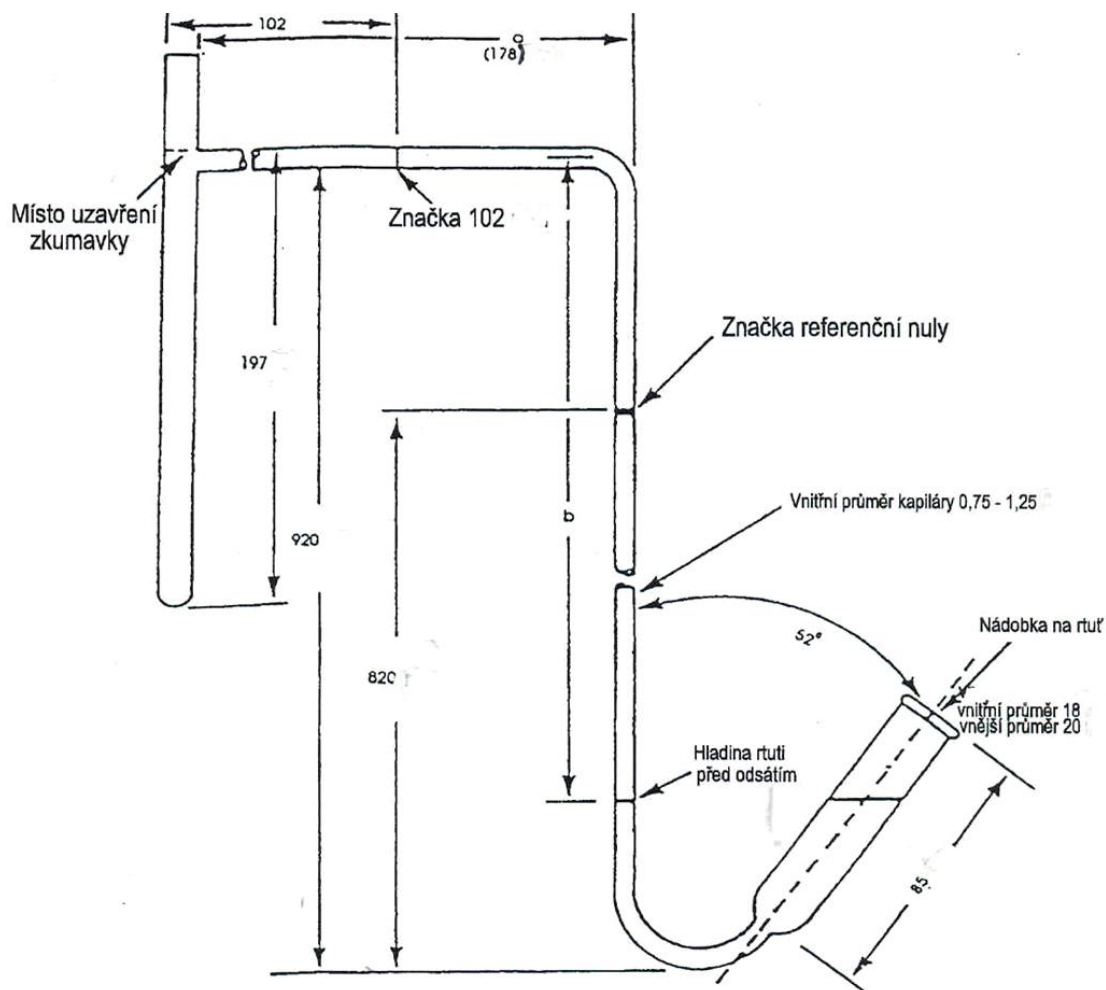
7.3.1.1 Princip metody

Výsledkem vakuového stabilitního testu výbušniny je objem plynů vzniklý termickým rozkladem výbušniny dané hmotnosti v definované aparatuře za počátečního podtlaku (266 Pa nebo nižšího), konstantní teploty a konstantního objemu za definovanou dobu zkoušky. Pro zkoušení HNS se používá navážka vzorku 0,2 g, teplota zkoušky (260 \pm 0,5) °C, doba zkoušky 140 minut a objem zkušební zkumavky

10 ml. Objem rozkladných plynů se přepočítává na standardní podmínky – tlak 760 mm Hg (101 kPa) a teplotu 0 °C (273,2 K).

7.3.1.2 Přístroje a zařízení

Aparatura používaná pro vakuový stabilitní test HNS je schematicky znázorněna na obrázku 3. Musí být vyrobena z tepelně odolného skla, např. Pyrex^R. Zkušební zkumavka má vnější průměr 10 mm a vnitřní průměr 8 mm. Pro ohřev obsahu zkumavky se používá temperační blok s regulovanou teplotou (260 ± 0,5) °C.



Rozměry jsou uvedeny v mm.

OBRÁZEK 3 – Aparatura pro vakuový stabilitní test HNS

7.3.1.3 Příprava vzorku

Před provedením této zkoušky a před odběrem vzorků se celá šarže nebo výrobní série výbušniny suší při teplotě okolí po dobu 16 hodin za tlaku 266 Pa nebo menšího.

7.3.1.4 Stanovení volného objemu zkušební aparatury

Pro stanovení volného objemu aparatury se na nástavci (nálitku) v místě, kde bude aparatura vzduchotěsně uzavřena, udělá značka. Následně se stanoví hmotnost vody potřebné k zaplnění aparatury po tuto značku a pomocí známé hodnoty hustoty vody při dané teplotě měření se tato hmotnost přepočte na objem, jehož hodnota

se zaznamená jako A [ml]. Objem kapilární trubičky se stanoví určením hmotnosti rtuti potřebné k zaplnění určité délky trubice [ml/cm délky] a jejím převedením na objem pomocí známé hustoty rtuti při dané teplotě. Zjištěná hodnota se zaznamená jako B .

7.3.1.5 Postup zkoušky

Reprezentativní vzorek vysušené výbušniny o hmotnosti 0,2 g se přes násypku nasype na dno zkušební zkumavky. Aparatura se vzorkem se v místě kalibrační značky (viz čl. 7.3.1.4) vzduchotěsně uzavře. Do nádoby na rtuť se nalije třikrát předestilovaná rtuť. Aparatura se nakloní do takového úhlu, aby rtuť zcela prošla místem připojení kapilární trubičky k nádobce. Nádoba na rtuť musí být pevně podepřena, aby byla vyloučena pnutí ve skleněných spojích. Aparatura se poté přes zásobník rtuti odsává na tlak 266 Pa nebo menší. Při odsávání je potřebné na nádobku slabě poklepávat, aby se vytěsnily vzduchové bublinky, které mohou být ve rtuti obsaženy. Při odsávání se aparatura vrátí do normální svislé polohy, odsávací vedení se poté přemostí a pomalu se upouští vzduch, až výška sloupce rtuti zůstává konstantní a její výška nad značkou referenční nuly se zaznamená jako h_0 . Pokud výška h_0 zůstává stejná minimálně 12 hodin, aparatura je považována za vzduchotěsnou a může být použita ke zkoušce. Pokud hladina rtuti poklesne, je to známkou netěsnosti. V takovém případě se musí rtuť odstranit z nádoby, vadný uzávěr (těsnění spoje) se musí opravit a rtuťový manometr znovu sestavit.

Aparatura se vloží do temperačního bloku tak, aby zkumavka se vzorkem, nástavec a vodorovná část manometru byly udržovány na teplotě $(260 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Okamžitě po vložení aparatury do temperačního bloku se zaznamená čas a barometrický tlak P_0 [mm Hg]. Po 20 minutách zkoušky se zaznamená barometrický tlak P_{20} [mm Hg] a výška sloupce rtuti nad značkou referenční nuly h_{20} [mm]. Poslední měření se provede za 2 hodiny a 20 minut od začátku zkoušky. V tomto okamžiku se zaznamenává barometrický tlak P_f [mm Hg], teplota okolí t_f [$^\circ\text{C}$], výška sloupce rtuti nad značkou referenční nuly h_f [mm].

7.3.1.6 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Objem plynů S_{20} uvolněných za 20 minut zkoušky, přepočtený na 1 g vzorku [ml/g za 20 min], se vypočítá ze vztahu:

$$S_{20} = \frac{(h_0 - h_{20} + P_{20} - P_0) \times (A - g / \rho + aB + bB) \times 273,2}{(t_f + 273,2) \times 760 \times g} \quad (7)$$

kde	h_0	je	počáteční výška sloupce rtuti [mm Hg],
	h_{20}	-	výška sloupce rtuti po 20 min zkoušky [mm Hg],
	P_0	-	počáteční barometrický tlak [mm Hg],
	P_{20}	-	barometrický tlak po 20 min zkoušky [mm Hg],
	A	-	volný objem aparatury dle čl. 7.3.1.4 [ml],
	B	-	objemová kapacita kapilární trubičky [ml/cm délky],
	a, b	-	délky vyznačené na obrázku 3 [cm],
	g	-	navážka vzorku [g],
	ρ	-	hustota vysušeného vzorku [g/cm^3],
	t_f	-	teplota okolí při zkoušce [$^\circ\text{C}$].

Vakuová tepelná stabilita *VTS*, vyjádřená jako objem plynů uvolněných za další dvě hodiny zkoušky přepočtený na 1 hodinu a 1 gram vzorku [ml/g/h], se stanoví ze vztahu:

$$VTS = \frac{(h_{20} - h_f + P_f - P_{20}) \times (A - g / \rho + aB + bB) \times 273,2}{2 \times (t_f + 273,2) \times 760 \times g} \quad (8)$$

kde	h_f	je	výška sloupce rtuti po 2 h + 20 min zkoušky [mm Hg],
	h_{20}	-	výška sloupce rtuti po 20 min zkoušky [mm Hg],
	P_f	-	barometrický tlak po 2 h + 20 min zkoušky [mm Hg],
	P_{20}	-	barometrický tlak po 20 min zkoušky [mm Hg],
	A	-	volný objem aparatury dle čl. 7.3.1.4 [ml],
	B	-	objemová kapacita kapilární trubičky [ml/cm délky],
	a, b	-	délky vyznačené na obrázku 3 [cm],
	g	-	navážka vzorku [g],
	ρ	-	hustota vysušeného vzorku [g/cm ³],
	t_f	-	teplota okolí při zkoušce [°C].

7.3.2 Stanovení obsahu povrchové vlhkosti a těkavin

Vzorek HNS o hmotnosti 5 g z každého odběru (viz čl. 7.2) se vloží do vysoké skleněné kádinky o objemu 100 ml a vše se zváží. Kádinka se vzorkem se vloží do vakuové sušárny, jejíž obsah se odsaje a zahřívá po dobu 2 hodin při teplotě (100 ± 5) °C. Kádinka se poté ze sušárny přenesse do exsikátoru, nechá se v něm ochladit na teplotu okolí a zváží se. Po zvážení se vzorek HNS uchovává v exsikátoru pro potřeby dalších zkoušek (stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě).

Obsah povrchové vlhkosti a těkavin ve vzorku se získá z rozdílu hmotnosti před sušením a po něm a uvádí se jako procentuální část vzorku.

7.3.3 Stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě u HNS-I a HNS-II

Stanovení se provádí s vysušeným vzorkem získaným po zkoušce dle čl. 7.3.2. Vzorek se třikrát promyje 40 ml 5% (objemově) vodného roztoku metanolu a dekantuje se. Při každém promytí se vzorek nechá ve styku s kapalinou po dobu 20 minut, přičemž se vzorek míchá míchadlem s plochým koncem pro smočení všech částic a rozbití hrudek. Promývací roztok se zfiltruje přes zvážený 50ml vysoký filtrační kelímek se skleněnou fritou střední pórovitosti. Po kvantitativním přenesení vzorku vodným roztokem metanolu do filtračního kelímku se vše vysuší na konstantní hmotnost při teplotě (100 ± 3) °C, ochladí se na teplotu okolí a zváží. Po zvážení se filtrační kelímek se vzorkem uchovává v exsikátoru pro další zkoušku (stanovení obsahu nerozpustných látek).

Ztráta hmotnosti při této zkoušce, vyjádřená jako procentuální podíl z původního 5g vzorku, vyjadřuje obsah látek rozpustných ve vodě.

7.3.4 Stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě u HNS-III

7.3.4.1 Princip metody

Důkladně vysušená část vzorku se extrahuje vodou s malým přídatkem metanolu (pro lepší smočení materiálu). Obsah látek rozpustných ve vodě se vypočítá z úbytku hmotnosti.

7.3.4.2 Chemikálie a činidla

Směs voda/metanol 95/5 (objemově).

7.3.4.3 Postup zkoušky

Filtrační kelímek se skleněnou fritou třídy P40 se před stanovením promyje vodou a acetonem a vysuší se při teplotě $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu 30 minut. Kelímek se poté nechá minimálně 30 minut chladnout a přesně se zváží (hmotnost W_1). Vysušený vzorek o hmotnosti $(5 \pm 0,1)$ g se přenese na fritu a znovu se vysuší při teplotě $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin. Kelímek se vzorkem se poté nechá minimálně 30 minut chladnout a zváží se (hmotnost W_2). Na fritu se přidá 30 ml směsi voda/metanol a pomocí malého míchadla se opatrně směs míchá pro rozbití případných shluků. Kelímek s míchadlem se postaví do misky s vodou se stejnou úrovní hladiny jako kapalina v kelímku a nechá se takto stát po dobu 20 minut a poté se kapalina z kelímku za sníženého tlaku odsaje.

Do filtračního kelímku se následně přilije 20 ml směsi voda/metanol, vzorkem se zamíchá a nechá se stát v misce s vodou dalších 20 minut. Kapalina se z kelímku opět odsaje a celá operace se ještě jednou zopakuje s dalšími 20 ml směsi voda/metanol. Následuje spláchnutí vzorku z míchadla na fritu a důkladným odsátím kapaliny z kelímku. Kelímek s promytým vzorkem se poté suší při teplotě $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu minimálně 4 hodin, nechá se ochladit po dobu minimálně 30 minut a zváží se (hmotnost W_3).

7.3.4.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah látek rozpustných ve vodě se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ látek rozpustných ve vodě} = \frac{(W_2 - W_3) \times 100}{(W_2 - W_1)} \quad (9)$$

kde	W_1	je	hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],
	W_2	-	hmotnost kelímku s vysušeným vzorkem [g],
	W_3	-	hmotnost kelímku s promytým vzorkem [g].

7.3.5 Stanovení obsahu látek nerozpustných v dimethylformamidu

Obsah nerozpustných látek se stanoví extrakcí vzorku HNS, pocházejícího ze stanovení obsahu látek rozpustných ve vodě (viz čl. 7.3.3), horkým dimethylformamidem.

Do filtračního kelímku se vzorkem se přidá asi 25 ml téměř vroucího dimethylformamidu a vzorkem se asi jednu minutu míchá. Získaný extrakt se poté odsaje a extrakce se opakuje ještě sedmkrát, nebo až je filtrát zcela čirý. Kelímek se poté vysuší při teplotě $(100 \pm 3)^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti, nechá se ochladit na teplotu okolí a zváží se.

Nárůst hmotnosti filtračního kelímku s extrahovaným vzorkem oproti hmotnosti prázdného kelímku (viz čl. 7.3.3) se uvede jako procentuální obsah látek nerozpustných v dimethylformamidu.

7.3.6 Chemická analýza

7.3.6.1 Princip metody

Chemickou analýzou pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) se stanovuje čistota HNS-I a HNS-II.

7.3.6.2 Chemikálie a činidla

Metanol, čistoty pro HPLC.

Destilovaná voda.

Dimetylsulfoxid (DMSO), čistoty p.a.

Fenolftalein.

7.3.6.3 Přístroje a zařízení

HPLC chromatograf vybavený UV detektorem s vlnovou délkou 254 nm a záznamovým zařízením.

Chromatografická kolona s obrácenými fázemi (např. Whatman Partisil PXS10/25 ODS-2).

7.3.6.4 Podmínky zkoušky

Standard HNS pro kalibraci chromatografu musí mít bod tání 315 °C nebo vyšší, vyhovující stabilitu dle čl. 7.3.1 a tabulky 2 a při stanovení pomocí HPLC nesmí při maximální citlivosti detektoru, nastavené jako u vlastního stanovení, vykazovat žádné další píky.

Níže uvedené údaje o parametrech přístroje a velikosti vzorku jsou uváděny pouze pro informaci, protože každý přístroj a každá kolona vyžadují specifické podmínky.

Z důvodu možného zasycení kolony nemá být koncentrace roztoku vzorku HNS v DMSO vyšší než 1,2 mg HNS na 10 ml DMSO.

V závislosti na velikosti krystalů může být pro úplné rozpuštění HNS v DMSO potřebné použít zahřívání na parní lázni.

Jako referenční materiál se používá standard hexanitrobibenzylu, který musí mít bod tání 218 °C nebo vyšší a při stanovení pomocí HPLC nesmí při maximální citlivosti detektoru, nastavené jako u vlastního stanovení, vykazovat žádné další píky.

Protože HNS a hexanitrobibenzyl (včetně některých nečistot) podléhají fotolýze, mají být pevné vzorky i roztoky těchto látek skladovány v temnu a ve tmavých skleněných nádobách.

Doporučená isokratická mobilní fáze je tvořena 40 obj. % metanolu a 60 obj. % vody, její průtok má být 2,0 ml/min.

Rychlost záznamu je 0,5 cm/min.

7.3.6.5 Postup zkoušky

Roztoky vzorku a standardu HNS se připraví rozpuštěním 10,0 mg HNS naváženého s přesností na 0,1 mg a 20 mg fenolftaleinu (vnitřní standard) v 10 ml DMSO. Z připravených zásobních roztoků se odebere 1 ml a zředí se na 10 ml přidáním DMSO. Do chromatografu se poté nastříkuje 25 µl zředěného roztoku. Pro stanovení obsahu nečistot v HNS (např. hexanitrobibenzylu) musí být UV detektor nastaven na maximální citlivost 5 mAU. Procentuální obsah HNS, hexanitrobibenzylu a všech dalších nečistot se stanoví z ploch jejich píků vztažených na plochu píku vnitřního standardu. Nástřikem 25 µl příslušných roztoků se obdobným způsobem analyzuje i obsah nečistot ve standardu HNS a v použitém DMSO.

7.3.6.6 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Koncentrace hlavních složek a všech nečistot se stanoví ze vztahů:

$$A = \frac{\text{Plocha složky } X \text{ v roztoku vzorku}}{\text{Plocha vnitřního standardu v roztoku vzorku}} \quad (10)$$

$$B = \frac{\text{Plocha vnitřního standardu v roztoku standardu}}{\text{Plocha zjištěné složky } X \text{ v roztoku standardu}} \quad (11)$$

$$C = \frac{\text{Hmotnost zjištěné složky } X \text{ v roztoku standardu}}{\text{Hmotnost vnitřního standardu v roztoku standardu}} \quad (12)$$

$$D = \frac{100 \times \text{Hmotnost vnitřního standardu v roztoku vzorku}}{\text{Hmotnost vzorku}} \quad (13)$$

$$\% \text{ složky } X \text{ (hlavní složky nebo nečistoty)} = A \times B \times C \times D \quad (14).$$

7.3.7 Stanovení specifické plochy povrchu

7.3.7.1 Chemikálie a činidla

Argon.

Kapalný dusík.

Směs led/voda.

7.3.7.2 Přístroje a zařízení

Specifická plocha povrchu se u krystalických HNS-I a HNS-II měří analyzátozem typu Micromeritics High Speed Surface Area Analyzer Model 2205 (nebo ekvivalentním) na základě stanovení množství plynu potřebného ke vzniku monomolekulární vrstvy plynu na vzorku. Molekuly argonu o teplotě kapalného dusíku se adsorbují na povrch vzorku. Analyzátozem se měří objem skutečně adsorbovaného plynu v intervalu mezi teplotou směsi led/voda a teplotou kapalného dusíku. Množství plynu adsorbovaného v monomolekulární vrstvě odpovídá specifickému povrchu vzorku.

Vysoušeč.

Vakuová sušárna.

7.3.7.3 Příprava zkoušky

Níže uvedené údaje a informace jsou specifické pro analyzátoz Micromeritics, pro jiný typ přístroje mohou být podmínky zkoušky odlišné.

7.3.7.3.1 Velikost vzorků

Ke zkoušce se používá navážka 0,5 g až 1,5 g vzorku HNS-I a 3,0 g vzorku HNS-II. Každý vzorek se analyzuje dvakrát.

7.3.7.3.2 Příprava vzorků

Odvážené vzorky se před zkouškou musí vysušit ve vakuové sušárně při teplotě okolo 70 °C po dobu 24 hodin. Vzorky HNS se poté nechají odplynit v analyzátozu při teplotě 125 °C až 150 °C po dobu přibližně 30 minut.

7.3.7.3.3 Standardy

Vzorky standardů se připravují z referenčních materiálů pro měření specifické plochy povrchu, které vyhovují teorii BET (Brunauer–Emmett–Teller). Jedná se o nosič fluidního katalyzátoru o specifickém povrchu $(0,49 \pm 0,03) \text{ m}^2/\text{g}$ (katalogové číslo Micromeritics 004/16104/01).

Dva odvážené standardy se měří 20 až 40 cykly (u analyzátoru Micromeritics) a 90 až 100 cykly ve zkumavkách o vnitřním průměru 5 mm a objemu 15 ml. Zjištěný specifický povrch musí souhlasit s vypočítanými hodnotami s maximální odchylkou 10 %.

7.3.7.4 Postup zkoušky

Vlastní stanovení specifické plochy povrchu vzorku se provede v souladu s postupem uvedeným v návodu k použití daného analyzátoru.

7.3.7.5 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Specifická plocha povrchu SA se stanoví ze vztahu:

$$SA_{ml} = SA_g \times 10\,000 \times 1,73 \quad (15)$$

kde	SA_{ml}	je	specifická plocha povrchu [cm^2/ml],
	SA_g	-	zjištěný specifický povrch [m^2/g],
	10 000	-	konverzní faktor [cm^2/m^2],
	1,73	-	hustota HNS [g/cm^3].

7.3.8 Stanovení bodu tání

7.3.8.1 Přístroje a zařízení

Přístroj pro stanovení bodu tání, u kterého může být řízeno zahřívání vzorku rychlostí 1 °C/min.

Vhodně kalibrovaný teploměr pokrývající nejméně rozsah 280 °C až 330 °C a dělený po 0,5 °C.

Trubičky pro stanovení bodu tání, tenkostěnné a na jednom konci uzavřené. Typické rozměry: vnější průměr 1,8 mm, vnitřní průměr 1,6 mm a délka 90 mm.

7.3.8.2 Postup zkoušky a její vyhodnocení

Do kapilární trubičky se vloží takové množství suchého vzorku, aby se naplnila do výšky 10 mm. Ovládání přístroje se nastaví tak, aby se rychle dosáhlo teploty 280 °C.

Rychlost zahřívání vzorku se sníží na 1 °C až 2 °C za minutu a při dosažení teploty 300 °C se do přístroje vloží kapilární trubička. Vzorek se umístí vodorovně do vzdálenosti 2 mm až 3 mm od rtuťové nádoby teploměru a svisle do její úrovně.

S přesností na 0,5 °C se zaznamená teplota, při které přejde polovina vzorku do kapalného stavu, a po nezbytné opravě vzhledem ke kalibrovanému teploměru se uvede jako bod tání. Teplota, při které proces tání začíná, nemá být o více než 5 °C nižší, než je takto uváděný bod tání.

7.3.9 Stanovení kyselosti a alkality

7.3.9.1 Princip metody

Suchý vzorek HNS-III se rozetře ve vodě a celková kyselost nebo alkalita se stanoví titrací.

7.3.9.2 Postup zkoušky

Vysušený vzorek o hmotnosti ($5 \pm 0,1$) g (hmotnost W) se nasype do keramického moždíře o průměru 100 mm a hloubce 50 mm. Ke vzorku se přidá 20 ml destilované vody a vše se tře tloučkem, až se získá hladká pasta. Poté se přidá dalších 20 ml

destilované vody a 1 ml indikátoru metylčerveně. Přímo v misce se směs titruje 0,02M odměrným roztokem hydroxidu sodného, resp. 0,02M odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové, až do bodu ekvivalence (objem spotřebovaného titračního činidla V_1).

Obdobným způsobem se provede slepé stanovení se 40 ml destilované vody a 1 ml indikátoru (objem spotřebovaného titračního činidla V_2).

7.3.9.3 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah kyselosti se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ kyselosti (jako H}_2\text{SO}_4) = \frac{(V_1 - V_2) \times 49,04 \times M \times 100}{1\,000 \times W} \quad (16)$$

kde	V_1	je	objem spotřebovaného odměrného roztoku NaOH při titraci vzorku [ml],
	V_2	-	objem spotřebovaného odměrného roztoku NaOH při slepém stanovení [ml],
	M	-	molární koncentrace NaOH [mol/l],
	W	-	navážka vzorku [g].

Procentuální obsah alkality se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ alkality (jako Na}_2\text{CO}_3) = \frac{(V_1 - V_2) \times 52,99 \times M \times 100}{1\,000 \times W} \quad (17)$$

kde	V_1	je	objem spotřebovaného odměrného roztoku HCl při titraci vzorku [ml],
	V_2	-	objem spotřebovaného odměrného roztoku HCl při slepém stanovení [ml],
	M	-	molární koncentrace HCl [mol/l],
	W	-	navážka vzorku [g].

7.3.10 Stanovení látek nerozpustných v dimethylformamidu a γ -butyrolaktonu

7.3.10.1 Princip metody

Stanovení se provádí rozpuštěním vzorku HNS-III v dimethylformamidu, přefiltrováním roztoku a promytím nerozpustného zbytku γ -butyrolaktonem a acetonem s následným vysušením a zvážením. Pro usnadnění filtrace se používá křemelinový filtr.

7.3.10.2 Příprava křemelinového filtru

Přibližně 100 g křemeliny (např. Hyflo Supercel) se vloží do 400ml skleněné kádinky a přidá se 200 ml dimethylformamidu přefiltrovaného před filtrační papír Whatman No. 41. Směs se zahřívá na parní lázni po dobu 20 minut za občasného míchání a poté se za sníženého tlaku přefiltruje přes papírový filtr Whatman No. 41 v Büchnerově nálevce. Zbytek na filtru se promyje dalšími 100 ml horkého dimethylformamidu a odsaje se do sucha. Filtrační materiál se poté extrahuje dvěma 100ml podíly horkého γ -butyrolaktonu přefiltrovaného přes filtr Whatman No. 41. Extrahovaný materiál se poté opětovně promyje zfiltrovaným acetonem, důkladně se odsaje a suší se při teplotě $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin.

7.3.10.3 Postup zkoušky

Přibližně 2 g připraveného křemelinového filtru se nasype do filtračního kelímku se skleněnou fritou typu P16, přidá se studený přefiltrovaný aceton, směs se zamíchá, nechá usadit a aceton se odsaje. Kelímek se následně suší po dobu jedné hodiny při teplotě 103 °C, minimálně 30 minut se nechá vychladit a přesně se zváží (hmotnost W_1). Zvážená fritka se vloží zpátky do sušárny. Do 600ml skleněné kádinky se vloží ($5 \pm 0,1$) g vysušeného vzorku, přidá se 300 ml dimethylformamidu, kádinka se přikryje hodinovým sklíčkem a zahřívá se na parní lázni za občasného míchání, až se HNS rozpustí. Horký roztok HNS se za sníženého tlaku přefiltruje přes horkou zváženou fritu tak, aby se nenarušila vrstva křemeliny.

Kádinka se propláchne dvěma 20ml podíly horkého dimethylformamidu, následovanými třemi 20ml podíly horkého acetonu (s odsátím po každém promytí). Případný nerozpuštěný zbytek se z kádinky spláchne do filtračního kelímku. Obsah kelímku se poté za sníženého tlaku promyje třemi 20ml podíly horkého γ -butyrolaktonu, následovanými třemi 20ml podíly horkého acetonu. Filtrační kelímek se po promytí suší jednu hodinu při teplotě (103 ± 2) °C, nechá se minimálně 30 minut vychladit a zváží se (hmotnost W_2).

7.3.10.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah nerozpustných látek ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ látek nerozpustných v dimethylformamidu a } \gamma\text{-butyrolaktonu} = (W_2 - W_1) \times 20 \quad (18)$$

kde W_1 je hmotnost prázdného filtračního kelímku s křemelinovým filtrem [g],
 W_2 - hmotnost filtračního kelímku s nerozpustným zbytkem [g].

7.3.11 Stanovení obsahu pískovitých částic

7.3.11.1 Princip metody

Pískovité částice jsou definovány jako jakýkoliv tvrdý materiál o rozměrech větších než 63 μm , který je nerozpustný v lučavce královské.

7.3.11.2 Chemikálie a činidla

Metanol přefiltrovaný přes síto s velikostí ok 63 μm .

Lučavka královská připravená těsně před použitím smícháním jednoho objemového dílu koncentrované kyseliny dusičné (16M) se třemi objemovými díly koncentrované kyseliny chlorovodíkové (11M).

γ -butyrolakton.

Destilovaná voda přefiltrovaná přes síto s velikostí ok 63 μm .

Roztok hydroxidu sodného o koncentraci 5 mol/l.

Roztok fenolftaleinového indikátoru.

7.3.11.3 Přístroje a zařízení

Síto o průměru 200 mm a velikosti ok 63 μm .

Síto o průměru 50 mm a velikosti ok 63 μm .

Síto o průměru 50 mm a velikosti ok 250 μm .

Malý platinový kelímek.

Nerezová kádinka o objemu 500 ml.

Skleněná kádinka o objemu 100 ml.

7.3.11.4 Postup zkoušky

Z dobře promíseného vlhkého materiálu se odebere množství odpovídající 50 g suchého HNS-III a vloží se do 500ml nerezové kádinky. Ke vzorku se přidá 200 ml zfiltrovaného metanolu a směs se míchá kovovou tyčinkou až do vzniku jemné homogenní kaše. Část této kaše se nalije na síto o průměru 200 mm a velikosti ok 63 μm . Proudem vody filtrované přes síto o průměru oka 63 μm a pomocí 2,5 cm širokého jemného štětečku se vzorek HNS protlačí přes síto. Operace se opakuje s dalšími podíly vzorku, až veškerá kaše projde přes síto. Síto se nechá odkapat a případný zbytek na sítě se spláchne proudem acetonu zpět do nerezové kádinky. Do kádinky se přidá 100 ml γ -butyrolaktonu, vše se dobře zamíchá a zahřívá na parní lázni, dokud se případný zbylý vzorek rozpustí. Roztok se ochladí na teplotu okolí a prolije se přes síto o průměru 50 mm a velikosti ok 63 μm . Kádinka se propláchne acetonem, který se poté přelije přes síto, síto se znovu promyje acetonem a nechá vysušit.

Zbytek zachycený na sítě se kvantitativně přenesse do malého platinového kelímku a žihá se v něm 5 minut při teplotě 800 $^{\circ}\text{C}$. Zbytek po přežhání se přesype do 100ml skleněné baňky, přidá se 5 ml lučavky královské a směs se vaří 5 minut na topné desce. Kádinka se poté nechá ochladit na teplotu okolí, obsah se zředí přefiltrovanou destilovanou vodou na objem 25 ml a zneutralizuje pomocí 5M roztoku hydroxidu sodného na indikátor fenolftalein. Zneutralizovaná kapalina se přelije přes síto o průměru 50 mm a velikosti ok 63 μm a případný zachycený zbytek se promyje nejdříve vodou a poté acetonem. Síto se vysuší a zachycený zbytek se kvantitativně přenesse na přesně zvážené hodinové sklíčko (hmotnost W_1) a převáží se (hmotnost W_2). Ze sklíčka se zbytek přenesse na síto o průměru 50 mm a velikosti ok 250 μm a lehce se na sítě roztírá jemným štětečkem, až žádné další částice neprocházejí sítím. Poté se spočítá počet částic zachycených na tomto 250 μm sítě (počet N).

7.3.11.5 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah pískovitých částic zachycených na sítě o velikosti ok 63 μm se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ pískovitých částic na sítě } 63 \mu\text{m} = 2 \times (W_2 - W_1) \quad (19)$$

kde W_1 je hmotnost prázdného hodinového sklíčka [g],
 W_2 - hmotnost hodinového sklíčka s nerozpustným zbytkem zachyceným na sítě s velikostí ok 63 μm [g].

Dále se do protokolu uvede počet pískovitých částic N zachycených na sítě o velikosti ok 250 μm na 50 g vzorku.

7.3.12 Stanovení obsahu síranového popela

7.3.12.1 Princip metody

Při stanovení obsahu síranového popela se suchý vzorek HNS-III zahřívá s kyselinou sírovou pro spálení organických látek.

Reakce je velmi prudká a je při ní třeba dbát velké opatrnosti. Stanovení musí být prováděno za vhodným ochranným sklem a osoby musí použít ochranné brýle a rukavice.

7.3.12.2 Postup zkoušky

Čistá křemenná miska o průměru 100 mm se přežihá v muflové peci při teplotě 700 °C po dobu 30 minut, poté se vychladí 45 minut v exsikátoru a přesně zváží (hmotnost W_1). Suchý vzorek o hmotnosti $(5 \pm 0,1)$ g se vloží do misky a opatrně se přidá 10 ml koncentrované (18M) kyseliny sírové tak, aby byla rovnoměrně rozložena po povrchu vzorku. Miska se svým obsahem se zahřívá 30 minut na parní lázni, aby bylo zajištěno, že vzorek je kyselinou kompletně smočen. Miska se položí na keramický trianql a mírně se zahřívá Bunsenovým kahanem, až vzorek začne uhelnatět. Poté se plamen odstraní a reakce se nechá probíhat samovolně. Pokud reakce ustává, je nutno zahřívání obnovovat až do doby, kdy celý vzorek zuhelnatí. V mírném zahřívání se pokračuje, až se ze vzorku neuvolňují žádné další páry kyseliny sírové. Miska se poté vyžihá do tmavě červeného žáru, dokud se veškerý zbylý uhlík nespálí. Následně se miska přežihá v muflové peci při teplotě 700 °C po dobu 30 minut, nechá se po dobu 45 minut ochladit v exsikátoru a převáží se (hmotnost W_2).

7.3.12.3 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah síranového popela se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ síranového popela} = 20 \times (W_2 - W_1) \quad (20)$$

kde W_1 je hmotnost prázdné misky [g],
 W_2 - hmotnost misky s přežíhaným zbytkem [g].

7.3.13 Stanovení obsahu částic větších než 125 μm

7.3.13.1 Princip metody

Zkouška se provádí s 50 g vzorku HNS-III metodou prosévání za vlhka a je možno ji vykonat v kombinaci se stanovením obsahu pískovitých částic (viz čl. 7.3.11) prosetím vzorku přes síto o velikosti ok 125 μm před proséváním přes 63 μm síto.

7.3.13.2 Postup zkoušky

Síto o průměru 200 mm a velikosti ok 125 μm se vysuší při teplotě (103 ± 2) °C po dobu 30 minut, poté se nechá ochladit a zváží se (hmotnost W_1). Z vlhkého vzorku se odebere množství odpovídající 50 g suchého HNS a vloží se do 500ml nerezové kádinky. Ke vzorku se přidá 200 ml metanolu přefiltrovaného přes síto s průměrem ok 63 μm a směsí se míchá kovovou tyčinkou až do vytvoření jemné homogenní kaše. Část této kaše se nalije na 125 μm síto. Proudem přefiltrované vody a pomocí 2,5 cm širokého jemného štětečku se vzorek protlačí přes síto. Operace se opakuje s dalšími podíly vzorku, až veškerá kaše projde přes síto. Síto se zachyceným zbytkem se poté suší při teplotě (103 ± 2) °C po dobu dvou hodin, nechá se ochladit a zváží se (hmotnost W_2).

7.3.13.3 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah částic větších než 125 μm v suchém vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ částic větších než } 125 \mu\text{m} = 2 \times (W_2 - W_1) \quad (21)$$

kde W_1 je hmotnost prázdného síta o velikosti ok 125 μm [g],
 W_2 - hmotnost síta se zachyceným zbytkem [g].

8 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on

8.1 Všeobecná ustanovení

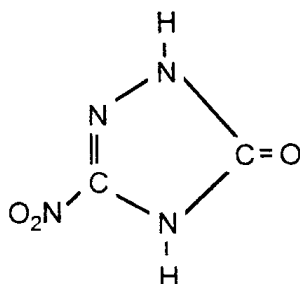
Účelem této kapitoly je stanovit takové požadavky na vlastnosti výbušniny 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), které zajistí jeho použitelnost pro vojenské účely, a současně poskytnout vhodný základ pro jeho výrobu a certifikaci v rámci NATO.

NTO, určený pro vojenské účely (kromě speciálních požadavků), musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v čl. 8.2, které jsou stanovovány postupy uvedenými v článku 8.3 tohoto standardu.

NTO je určen pro použití v muničních systémech, jako např. leteckých pumách a hlavicích raket. Obvykle se využívá jako složka hlavních trhavinových náplní, např. trhavin s polymerním pojivem. NTO se zpravidla připravuje nitrací triazolonu.

Tato kapitola 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 vzorec NTO je uveden na obrázku 4.



OBRÁZEK 4 – Strukturní vzorec NTO

8.2 Požadavky na kvalitu

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti NTO a příslušné metody zkoušení jsou uvedeny v tabulce 3.

Pro účely zkoušek se z každého balení (např. sudu nebo pytle) odebírají postupem odsouhlaseným odběratelem nejméně dva reprezentativní vzorky o hmotnosti minimálně 200 g. Pokud je NTO dopravován ve vlhkém stavu, vzorky se před zkoušením vysuší.

Jestliže libovolný z odebraných vzorků nesplní některý z jakostních požadavků, příslušné balení se odmítne. Pokud nevyhoví více než 30 % vzorků z libovolné výrobní série, odmítne se celá série.

TABULKA 3 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti hexanitrostilbenu

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení
Vzhled	Bílé nebo šedobílé krystaly	
Teplota rozkladu dle DSC při 3 °C/min 5 °C/min 10 °C/min	(271 ± 1) °C (277 ± 1) °C (281 ± 1) °C	8.3.1
Čistota, min.	99 %	8.3.2 nebo 8.3.3
Obsah chloridů, max.	0,02 %	8.3.4
Obsah kyseliny dusičné, max.	0,05 %	8.3.5
Obsah těkavin, max.	0,1 %	8.3.6
Rozdělení velikosti částic	Výrobce poskytne výsledky a metodiku zkoušení	

8.3 Metody zkoušení

8.3.1 Stanovení teploty rozkladu

8.3.1.1 Princip metody

Pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) se měří teplota, při níž rozkladné děje v zahříváném vzorku dosahují svého tepelného maxima.

8.3.1.2 Příprava vzorku

Vzorek o hmotnosti 0,5 mg až 1,0 mg se připraví podle postupu popsaného v návodu k použití použitého přístroje pro DSC.

8.3.1.3 Postup zkoušky

Analýza vzorku probíhá v dusíkové atmosféře v uzavřené misce s propíchnutým víčkem. Počáteční teplota je 50 °C, konečná teplota 300 °C, rychlosti zahřívání 3 °C/min, 5 °C/min a 10 °C/min. Veškeré činnosti spojené s měřením a vyhodnocením výsledků se musí provádět s maximální přesností a pečlivostí.

8.3.1.4 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Jako teplota rozkladu NTO se uvede teplota píku exotermického rozkladu vzorku.

8.3.2 Stanovení čistoty metodou HPLC

8.3.2.1 Přístroje a zařízení

HPLC chromatograf vybavený UV detektorem s vlnovou délkou 214 nm a záznamovým zařízením.

Chromatografická kolona s obrácenými fázemi nebo cartridge C-18.

8.3.2.2 Podmínky zkoušky

Níže uvedené údaje o parametrech přístroje a velikosti vzorku jsou uváděny pouze pro informaci, protože každý přístroj a každá kolona vyžadují specifické podmínky.

Elučňi činidlo: voda s iontově-párovacím činidlem nebo směs acetonitrilu a vody (vše čistoty pro HPLC).

Rychlost průtoku: 1,0 ml/min až 2 ml/min.

Objem nástřiku:	1,0 µl až 5,0 µl.
Vlnová délka UV detektoru:	214 nm.
Doba analýzy:	10 min.

8.3.2.3 Příprava zkoušky

Jako standard se pro stanovení čistoty používá roztok 1,0 g NTO o čistotě nejméně 99 % ve 100 ml vody čistoty pro HPLC. Čistota standardu se ověřuje buď potenciometrickou titrací (viz čl. 8.3.3), nebo na základě ověření UV spektra standardu detektorem s fotodiodovým polem. Z připraveného zásobního roztoku se odpipetuje 5,0 ml do 10ml odměrné baňky a doplní vodou čistoty pro HPLC po rysku.

Roztok vzorku se připravuje navážením 0,25 g zkoušeného NTO do odměrné baňky o objemu 50 ml a doplněním vodou čistoty pro HPLC po rysku.

8.3.2.4 Postup zkoušky

Pro maximální přesnost stanovení je nutno dodržovat postupy pro používání, provedení analýzy a výpočet stanovené pro příslušné přístrojové vybavení.

8.3.2.5 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah NTO ve vzorku se stanoví z plochy pod jeho píkem na chromatogramu ve srovnání s plochou pod píkem u standardu NTO.

8.3.3 Stanovení čistoty potenciometrickou titrací

8.3.3.1 Chemikálie a činidla

Roztok tetrabutylamoniumhydroxidu (TBAH) o koncentraci 0,1 mol/l v metanolu nebo směsi isopropanol/metanol, který musí být uchováván při teplotách mezi 16 °C až 24 °C.

Směs isopropanolu a destilované vody v objemovém poměru 97 : 3.

Kyselina benzoová, čistoty p.a., sušená při teplotě 65,5 °C.

8.3.3.2 Přístroje a zařízení

Automatický potenciometrický titrátor tvořený záznamovým potenciometrem spojeným s automatickou byretou a opatřený stříkačkou o objemu 20 ml a elektrodovým systémem skleněná – argentchloridová elektroda.

8.3.3.3 Postup zkoušky

Teplota odměrného roztoku TBAH by se při jeho standardizaci a při stanovení čistoty NTO neměla změnit o více než 1 °C.

8.3.3.3.1 Standardizace odměrného roztoku TBAH

Pro standardizaci odměrného roztoku TBAH se do kádinky objemu 150 ml naváží s přesností na 0,1 mg přibližně 100 mg kyseliny benzoové, přidá se 100 ml směsi isopropanol/voda a míchá se až do úplného rozpuštění. Roztok se následně s použitím potenciometrického titrátoru titruje 0,1M odměrným roztokem TBAH. Provádí se minimálně tři stanovení kyseliny benzoové a tři slepá stanovení. Titrátor automaticky určí bod ekvivalence, v němž při přidání minimálního objemu roztoku TBAH dojde k největšímu napětíovému skoku.

Molární koncentrace TBAH se vypočítá ze vztahu:

$$M = \frac{1\,000 \times m}{122,1 \times (V_1 - V_0)} \quad (22)$$

kde	M	je	molární koncentrace TBAH [mol/l],
	m	-	navážka kyseliny benzoové [g],
	V_1	-	průměrný objem roztoku TBAH spotřebovaného při titraci kyseliny benzoové [ml],
	V_0	-	průměrný objem roztoku TBAH spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	122,1	-	molekulová hmotnost TBAH [g/mol].

8.3.3.3.2 Stanovení čistoty

Přibližně 100 mg vzorku NTO odváženého s přesností na 0,1 mg se přenese do kádinky o objemu 150 ml, přidá se 100 ml směsi isopropanol/voda a míchá se až do úplného rozpuštění NTO. Roztok se následně pomocí automatického titrátoru titruje standardizovaným odměrným roztokem TBAH a stanoví se bod ekvivalence. Stanovení se provádí minimálně třikrát a výsledek jednotlivých stanovení se zprůměruje. Titrátor automaticky určí bod ekvivalence, v němž při přidání minimálního objemu roztoku TBAH dojde k největšímu napěťovému skoku.

8.3.3.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Čistota vzorku NTO se jako procentuální obsah NTO vypočítá ze vztahu:

$$\text{Čistota NTO} = \frac{130 \times V_1 \times M \times 100}{m \times 1\,000} \quad (23)$$

kde	M	je	molární koncentrace roztoku TBAH z rovnice (22) [mol/l],
	m	-	navážka vzorku NTO [g],
	V_1	-	průměrný objem roztoku TBAH spotřebovaného při titraci vzorku [ml],
	130	-	molekulová hmotnost NTO [g/mol].

8.3.4 Stanovení obsahu chloridů

8.3.4.1 Chemikálie a činidla

Vodný roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,02 mol/l.

Vodný roztok chloridu sodného o koncentraci 0,3 g/l.

Koncentrovaný 30% roztok kyseliny dusičné.

Destilovaná voda.

8.3.4.2 Přístroje a zařízení

Automatický potenciometrický titrátor tvořený záznamovým potenciometrem spojeným s automatickou byretou a opatřený stříkačkou o objemu 5 ml a elektrodovým systémem stříbrná elektroda jako pracovní a argentchloridová (Ag/AgCl v KCl/K₂SO₄) jako referenční elektroda.

8.3.4.3 Postup zkoušky

Vzorek NTO o hmotnosti $(5 \pm 1,0)$ g zvážený s přesností na 0,1 mg se vloží do kádinky o objemu 150 ml, přidá se 100 ml destilované vody a míchá se až do úplného rozpuštění NTO. Pipetou se k roztoku přidá přesně 5 ml roztoku chloridu sodného a 5 ml 30% kyseliny dusičné. Vzniklý roztok se pomocí potenciometrického titrátoru titruje 0,02M odměrným roztokem dusičnanu stříbrného až do bodu ekvivalence, kde další minimální přídavek odměrného roztoku způsobuje maximální napěťovou změnu. Provádí se minimálně tři stanovení se vzorkem a minimálně tři slepá stanovení a výsledky se zprůměrují.

8.3.4.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah chloridů se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ chloridů} = \frac{35,5 \times (V_1 - V_0) \times 100 \times 0,02}{m \times 1\,000} \quad (24)$$

kde	m	je	navážka NTO [g],
	V_1	-	průměrný objem roztoku dusičnanu stříbrného spotřebovaného při titraci NTO [ml],
	V_0	-	průměrný objem roztoku dusičnanu stříbrného spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	0,02	-	molární koncentrace roztoku dusičnanu stříbrného [mol/l],
	35,5	-	molekulová hmotnost chloru [g/mol].

8.3.5 Stanovení obsahu kyseliny dusičné

8.3.5.1 Chemikálie a činidla

Roztok tetrabutylamoniumhydroxidů (TBAH) o koncentraci 0,1 mol/l v metanolu nebo směsi isopropanol/metanol, který musí být uchováván při teplotách mezi 16 °C až 24 °C.

Směs isopropanolu a destilované vody v objemovém poměru 97 : 3.

Odměrný roztok kyseliny dusičné o koncentraci 0,1 mol/l.

8.3.5.2 Přístroje a zařízení

Automatický potenciometrický titrátor tvořený záznamovým potenciometrem spojeným s automatickou byretou a opatřený stříkačkou o objemu 5 ml a elektrodovým systémem skleněná – argentchloridová elektroda.

8.3.5.3 Postup zkoušky

Vzorek NTO o hmotnosti 5 g až 10 g zvážený s přesností na 0,1 mg se vloží do kádinky o objemu 150 ml, pipetou se přidá přesně 1 ml 0,1M odměrného roztoku kyseliny dusičné a 100 ml směsi isopropanol/voda. Směs se míchá až do úplného rozpuštění NTO. Poté se roztok pomocí automatického titrátoru titruje 0,1M odměrným roztokem TBAH a stanoví se bod ekvivalence, kde při dalším přidání minimálního objemu roztoku TBAH dojde k největšímu napěťovému skoku. Provádí se minimálně tři stanovení se vzorkem a minimálně tři slepá stanovení a výsledky se zprůměrují.

8.3.5.4 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah kyseliny dusičné ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{63 \times (V_1 - V_0) \times 100 \times 0,1}{m \times 1\,000} \quad (25)$$

kde	m	je	navážka NTO [g],
	V_1	-	průměrný objem roztoku TBAH spotřebovaného při titraci NTO [ml],
	V_0	-	průměrný objem roztoku TBAH spotřebovaného při slepém stanovení [ml],
	0,1	-	molární koncentrace roztoku TBAH [mol/l],
	63	-	molekulová hmotnost kyseliny dusičné [g/mol].

8.3.6 Stanovení obsahu těkavin

8.3.6.1 Postup zkoušky

Vzorek NTO o hmotnosti asi 5 g (hmotnost m) se vloží do kádinky objemu 100 ml a společně s kádinkou se zváží (hmotnost W_0). Kádinka se vzorkem se poté zahřívá v sušárně při teplotě $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin. Po skončení sušení se kádinka se vzorkem nechá ochladit v exsikátoru a znovu se zváží (hmotnost W_1).

8.3.6.2 Výpočet a uvádění výsledků zkoušky

Procentuální obsah těkavin ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{těkavin} = \frac{(W_0 - W_1) \times 100}{m} \quad (26)$$

kde	W_0	je	hmotnost kádinky se vzorkem před sušením [g],
	W_1	-	hmotnost kádinky se vzorkem po vysušení [g],
	m	-	navážka vzorku NTO [g].

(VOLNÁ STRANA)

Účinnost českého obranného standardu od: **27. 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 16 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
