



ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

137611 1. vydání Změna 1	ENERGETICKÉ MATERIÁLY, ZKUŠEBNÍ METODY PRO PŘÍSADY
---	---

ZAVÁDÍ	STANAG 4682, Ed. 1 ENERGETIC MATERIALS, TEST METHODS FOR INGREDIENTS Energetické materiály, metody zkoušení složek AOP-4682(A) ENERGETIC MATERIALS TEST METHODS FOR INGREDIENTS Energetické materiály, metody zkoušení složek
NAHRAZUJE	ČOS 137611, 1. vydání ENERGETICKÉ MATERIÁLY, ZKUŠEBNÍ METODY PRO PŘÍSADY

ČOS 137611
1. vydání
Změna 1

(VOLNÁ STRANA)

ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

ENERGETICKÉ MATERIÁLY, ZKUŠEBNÍ METODY PRO PŘÍSADY

Základem pro tvorbu tohoto standardu byly originály následujících dokumentů:

STANAG 4682, Ed. 1	ENERGETIC MATERIALS, TEST METHODS FOR INGREDIENTS	
	Energetické materiály, metody zkoušení složek	
AOP-4682, Ed. A	ENERGETIC MATERIALS TEST METHODS FOR INGREDIENTS	
	Energetické materiály, metody zkoušení složek	

© Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti

Praha 2023

OBSAH

	Strana
1 Předmět standardu.....	6
2 Nahrazení standardů (norem)	6
3 Související dokumenty	6
4 Zpracovatel ČOS.....	9
5 Použité zkratky, značky a definice	9
5.1 Zkratky	9
5.2 Definice	10
6 Všeobecné požadavky	11
6.1 Přehled použitých metod pro jednotlivé složky (přísady)	12
6.2 Požadavky na laboratorní vybavení	15
6.3 Chemikálie	17
6.4 Výpočet přesnosti měření	18
7 Fyzikální vlastnosti látek.....	19
7.1 Výpočet přesnosti měření	19
7.2 Hustota částic	22
7.3 Stanovení objemové hustoty.....	26
7.4 Síťová analýza	27
7.5 Stanovení specifického povrchu	31
8 Stanovení chemických vlastností – obecná analýza na mokré cestě.....	32
8.1 Kyselost a zásaditost	32
8.2 Stanovení vlhkosti.....	40
8.3 Stanovení celkového obsahu těkavých látek	43
8.4 Stanovení nerozpustných nečistot	44
8.5 Stanovení rozpustných nečistot	47
8.6 Stanovení obsahu anorganických látek (popela)	49
8.7 Stanovení obsahu pískovitých částic	51
9 Stanovení chemických vlastností – specifická analýza na mokré cestě.....	52
9.1 Stanovení amoniaku	52
9.2 Stanovení obsahu chloridů	53
9.3 Stanovení obsahu síranů	56
9.4 Stanovení obsahu dusitanů v dusičnanu amonném.....	57
9.5 Stanovení obsahu dusitanů v chloristanu amonném.....	58

9.6 Stanovení obsahu aktivního hliníku59

1 Předmět standardu

ČOS 137611, 1. vydání, Změna 1, zavádí STANAG 4682, Ed. 1 a AOP-4682, Ed. A, do prostředí ČR. ČOS definuje požadavky na jednotné zkušební postupy pro specifikaci jakosti složek (přísad) energetických materiálů (vojenských výbušnin) a jejich kvalitativní certifikaci, vedoucí k usnadnění jejich nabývání mezi jednotlivými členskými státy NATO.

2 Nahrazení standardů (norem)

Tento standard nahrazuje ČOS 137611, 1. vydání.

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 citované dokumenty se používá pouze nejnovější vydání/edice dokumentu (včetně všech změn).

AOP-4023	–	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR PENTHRITE (PETN) Energetické materiály, specifikace pro pentrit (PETN)
AOP-4178	–	ENERGETIC MATERIALS, TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY OF NITROCELLULOSE Energetické materiály, zkušební postupy pro hodnocení kvality nitrocelulózy
AOP-4300	–	ENERGETIC MATERIALS, TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY OF ALUMINIUM POWDER FOR USE IN ENERGETIC MATERIAL FORMULATIONS Energetické materiály, zkušební postupy pro hodnocení kvality hliníkového prášku k použití do energetických materiálů.
AOP-4566	–	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW/CL-20) Energetické materiály, specifikace pro hexanitrohexaazaisowurtzitan (HNIW/CL-20)
AOP-4679	–	ENERGETIC MATERIALS SPECIFICATION FOR RED PHOSPHORUS, AMORPHOUS, MICROENCAPSULATED (FOR USE IN PYROTECHNICS) Energetické materiály, specifikace amorfního červeného fosforu v mikrokapslích (pro použití v pyrotechnice)
AOP-4700	–	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATIONS FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE) Energetické materiály, specifikace pro GUDN (guanylurea dinitramid)
AOP-4719	–	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE)

- Energetické materiály, specifikace pro TEGDN (trietylenglykoldinitrát)
- AOP-48 – EXPLOSIVES, NITROCELLULOSE-BASED PROPELLANTS, STABILITY TEST PROCEDURES AND REQUIREMENTS USING STABILIZER DEPLETION
Výbušniny, střeliviny na bázi nitrocelulózy, postupy a požadavky na stabilitní zkoušky s využitím spotřeby stabilizátorů
- ČOS 137601 – ORGANIZACE A METODY SCHVALOVÁNÍ ZPŮSOBILOSTI VÝBUŠNIN PRO VOJENSKÉ ÚČELY
- ČOS 137605 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN I. – NITROCELULÓZA
- ČOS 137606 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN II. – CHLORISTAN AMONNÝ, HLINÍKOVÝ PRÁŠEK A DUSIČNAN AMONNÝ
- ČOS 137607 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN III. – NITROGUANIDIN, VÝBUŠNINA CL-20, N-BUTYL-2-NITRATOETYLNITRAMIN
- ČOS 137608 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN IV. – HEXOGEN, TRITOL, OKTOGEN A PENTRIT
- ČOS 137609 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN V. – TETRYL, HEXANITROSTILBEN A 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ON
- ČOS 137610 – SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN VI. (GUANYLUREA-DINITRAMID A TRIETYLENGLYKOLDINITRÁT)
- ČOS 137613 – ENERGETICKÉ MATERIÁLY, SPECIFIKACE PRO AMORFNÍ MIKROKAPSULOVANÝ ČERVENÝ FOSFOR (PRO POUŽITÍ V PYROTECHNICKÝCH SLOŽÍCH)
- ČSN ISO 3310-1 – TEST SIEVES – TECHNICAL REQUIREMENTS AND TESTING – PART 1: TEST SIEVES OF METAL WIRE CLOTH
Zkušební síta. Technické požadavky a zkoušení. Část 1: Zkušební síta z kovové tkaniny
- ČSN ISO 5725 – ACCURACY (TRUENESS AND PRECISION) OF MEASUREMENT METHODS AND RESULTS – PART 1: GENERAL PRINCIPLES AND DEFINITIONS
Přesnost (pravdivost a preciznost) metod a výsledků měření. Část 1: Obecné zásady a definice
- STANAG 4022 – EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR RDX (HEXOGENE)
Technické podmínky výbušniny hexogenu (RDX)
- STANAG 4023 – EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR PENTHRITE (PETN)
Technické podmínky výbušniny pentritu (PETN)
- STANAG 4024 – AMMONIUM NITRATE (AN) (FOR USE IN EXPLOSIVES), PHYSICAL AND CHEMICAL REQUIREMENTS,

SPECIFICATION

Technické podmínky a fyzikální a chemické požadavky na dusičnan amonný pro použití ve výbušninách

- STANAG 4025 – SPECIFICATION FOR TNT (TOLITE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER
Technické podmínky výbušniny tritolu (TNT) pro dodávky mezi členskými státy NATO
- STANAG 4026 – EXPLOSIVES, SPECIFICATION FOR NITROGUANIDINE (PICRITE)
Technické podmínky výbušniny nitroguanidinu (PICRITE)
- STANAG 4178 – TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY OF DELIVERIES OF NITROCELLULOSE FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER
Zkušební postupy pro hodnocení kvality nitrocelulózy pro dodávky mezi členskými státy NATO
- STANAG 4230 – 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 4284 – HMX (OCTOGENE), PHYSICAL AND CHEMICAL REQUIREMENTS, SPECIFICATION FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER
Technické podmínky výbušniny oktogenu (HMX) pro dodávky mezi členskými státy NATO
- STANAG 4299 – SPECIFICATION AMMONIUM PERCHLORATE (NH₄ClO₄) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER
Technické podmínky chloristanu amonného (NH₄ClO₄) pro dodávky mezi členskými státy NATO
- STANAG 4300 – ENERGETIC MATERIALS, TEST PROCEDURES FOR ASSESSING THE QUALITY OF ALUMINIUM POWDER FOR USE IN ENERGETIC MATERIAL FORMULATIONS
Energetické materiály, zkušební postupy pro hodnocení kvality hliníkového prášku k použití do energetických materiálů
- STANAG 4543 – 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

- STANAG 4566 – EXPLOSIVES, SPECIFICATIONS FOR CL-20 (HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE) FOR DELIVERIES FROM ONE NATO NATION TO ANOTHER
Technické podmínky výbušniny CL-20 (hexanitrohexaazaisowurtzitanu) pro dodávky mezi členskými státy NATO
- STANAG 4583 – CHEMICAL TEST PROCEDURES AND REQUIREMENTS FOR n-BUTYL 2-NITRATOETHYL NITRAMINE (n-Butyl NENA)
Chemické zkušební postupy a požadavky pro n-butyl 2-nitratoetyl nitramin (n-Butyl NENA)
- STANAG 4679 – ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR RED PHOSPHORUS AMORPHOUS MICROENCAPSULATED (FOR USE IN PYROTECHNICS)
Energetické materiály, specifikace amorfního červeného fosforu v mikrokapslích (pro použití v pyrotechnice)
- STANAG 4700 – ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE)
Energetické materiály, specifikace pro GUDN (guanylurea dinitramid)
- STANAG 4719 – ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE)
Energetické materiály, specifikace pro TEGDN (triethylenglykoldinitrát)

4 Zpracovatel ČOS

Vojenský technický ústav, s. p., odštěpný závod VTÚVM, Mgr. Josef Maryáš.
Univerzita obrany, Brno, prof. Ing. Jiří Stodola, DrSc.

5 Použité zkratky, značky a definice

5.1 Zkratky

Zkratka	Název v originálu	Český název
Al	Aluminium	hliník
AN	Ammonium nitrate	dusičnan amonný
AP	Ammonium perchlorate	chloristan amonný
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Analysis	metoda dle Brunauer-Emmett-Teller
BuNENA	Butylnitratoethylnitramine	n-butyl-(nitroxyetyl)nitramin
CE	Tetryl	tetryl
CL-20	Hexonitrohexaazaisowurt Zitane	hexonitrohexaazaisowurtzitan
ČOS		český obranný standard
ČR		Česká republika

Zkratka	Název v originálu	Český název
DMF	Dimethylformamide	dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxide	dimetylsulfoxid
DMT	Dinitrotoluene	dinitrotoluen
GUDN	Guanylureadinitramide	guanylurea dinitramid
HMX	Octogene	oktogen
HNS	Hexanitrostilbene	hexanitrostilben
ID	Inner diameter	vnitřní průměr
IPA	Isopropyl alcohol	isopropanol
ISO	International Organization for Standardization	Mezinárodní organizace pro normalizaci
KF	Karl-Fischer-Titration	Karl Fischerova titrace
LALLS	Low angle laser light scattering	laser s malým úhlem rozptylu světla
NATO	North Atlantic Treaty Organization	Organizace Severoatlantické smlouvy
NC	Nitrocellulose	nitrocelulóza
NQ	Nitroguanidine	nitroguanidin
NTO	3-nitro-1,2,4-triazol-5-one	3-nitro-1,2,4-triazol-5-on
OD	Outer diameter	vnější průměr
PETN	Penthrite	pentrit
RDX	Hexogene	hexogen
RP	Red phosphorous	červený fosfor
Si	Silicium	křemík
STANAG	NATO Standardization Agreement	standardizační dohoda NATO
TBAH	Tetrabutylammonium hydroxide	tetrabutylammonium hydroxid
TEGDN	Triethyleneglycoldinitrate	trietylenglykoldinitrát
THF	Tetrahydrofurane	tetrahydrofuran
TNT	Trinitrotoluene	trinitrotoluen
VIS	Visible Light	viditelné světlo
VTÚVM		Vojenský technický ústav výzbroje a munice
Zn	Zincum	zinek

5.2 Značky

Značka	Český název
°C	stupně Celsia
g	gram
hPa	tlak vzduchu
l	litr
mg	miligram
ml	mililitr

Značka	Český název
mm	milimetr
mol	mol
mV	milivolt
μl	mikrolitr
μm	mikrometr
T	termodynamická teplota

5.3 Definice

nejistota	Parametr spojený s výsledkem měření, který charakterizuje rozptyl hodnot, které jsou spojeny s měřenou veličinou. Je-li nejistota vyjádřena jako směrodatná odchylka jedná se o standardní nejistotu. Jedná se o kvantifikaci, kdy výsledky měření jsou založeny na matematické statistice. Jinými slovy, nejistota je kvantifikace (číselné vyjádření) kvalitativního vyjádření koncepce přesnosti měření podle normy ČSN ISO 5725.
shodnost	Zahrnuje dva typy příspěvků, a to správnost a přesnost.
správnost (pravdivost)	Vyjadřuje blízkost shody mezi průměrnou (střední) hodnotou získanou z velkých souborů dat (výsledků zkoušek, měření, testů aj.) a přijatelné referenční hodnoty, zahrnující i systematickou chybu měření.
přesnost	Je blízkost shody mezi nezávislými výsledky zkoušek získanými za stanovených podmínek. Shodnost zahrnuje opakovatelnost (variabilitu neboli rozptýlenost získanou opětovně v laboratorních podmínkách v krátké době se stejným pracovníkem, zařízením a vzorkem) a reprodukovatelnost (variabilitu, v případě že různé laboratoře analyzují tentýž vzorek). Shodnost zahrnuje náhodné chyby měření.

6 Všeobecné požadavky

Tento ČOS 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.

Cílem tohoto ČOS je standardizovat zkušební postupy pro specifikaci jakosti složek vojenských výbušnin. Standard se zabývá laboratorními fyzikálními a chemickými zkušebními metodami, s výjimkou těch, které jsou uvedeny v AOP-48 resp. ČOS 137601 a STANAG 4178 resp. ČOS 137605. Zkušební metody uváděné v těchto dokumentech slouží ke stanovení fyzikálních a chemických vlastností nitrocelulózy. Jde o metody natolik specifické a obsáhlé, že jsou jim věnovány samostatné standardy a tento ČOS se jimi dále nezabývá.

Zkušební postupy popsané v tomto ČOS nahrazují postupy dříve uváděné v následujících ČOS: 137606, 137607, 137608, 137609, 137610 resp. STANAG: 4021, 4022, 4023, 4024, 4025, 4026, 4230, 4284, 4299, 4300, 4543, 4566, 4583,

4679, 4700 a 4719. Požadavky, které musí splňovat jednotlivé složky po provedení zkoušek uvedených v tomto standardu, jsou specifikována v příslušném standardu (ČOS resp. STANAG) pro danou složku (látku, přísadu).

POZNÁMKA 1 Změny požadavků pro jednotlivé složky podléhají ratifikaci, a proto nejsou součástí tohoto dokumentu, ale vždy příslušného ČOS resp. STANAG pro danou látku.

6.1 Přehled použitých metod pro jednotlivé složky (přísady)

6.1.1. Stanovení fyzikálních vlastností

TABULKA 1 – Přehled metod pro stanovení fyzikálních vlastností jednotlivých složek (x – označuje složku, u které má být stanovení provedeno a odkaz na příslušný ČOS pro tuto složku)

7. Fyzikální vlastnosti pevné fáze	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
7.1 Bod tání	x	x	x		x		x	x								
7.1.1 Kapilární metoda	x	x	x				x	x								
7.1.2 Bod tuhnutí					x											
7.2 Hustota částic												x				
7.2.1 Plynový pyknometr												x				
7.2.2 Flotace												x				
7.2.3 Kapalinový pyknometr												x				
7.3 Objemová hustota										x						
7.4 Sítová analýza		x	x	x			x			x	x	x		x		
7.4.1 Suchá cesta																

7. Fyzikální vlastnosti pevné fáze	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
7.4.2 Mokrý cesta																
7.4.3 LALLS																
7.5 Specifický povrch																
7.5.1 Metoda BET					x	x										

6.1.2. Stanovení chemických vlastností – obecná analýza na mokré cestě

TABULKA 2 – Přehled metod pro stanovení chemických vlastností jednotlivých složek obecnou analýzou na mokré cestě (x – označuje složku, u které má být stanovení provedeno a odkaz na příslušný ČOS pro tuto složku)

8. Chemické vlastnosti – obecná analýza na mokré cestě	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
8.1 Kyselost a zásaditost	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x		x	x
8.1.1 Standardní acidobazická titrace	x	x	x	x	x	x	x	x					x			
8.1.2 Titrace pomocí TBAH											x	x				
8.1.3 Stanovení hodnoty pH v definovaném roztoku															x	
8.2 Vlhkost				x	x				x				x		x	

8. Chemické vlastnosti – obecná analýza na mokré cestě	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
8.2.1 Karl Fischer – coulometrická titrace				x	x				x				x		x	
8.2.2 Karl Fischer – volumetrická titrace				x	x				x				x		x	
8.3 Obsah těkavých látek	x			x		x	x			x	x			x	x	
8.3.1 Zahřátí a převážení	x			x		x	x			x	x				x	
8.3.2 Snížení tlaku a převážení															x	
8.4 Nerozpustné nečistoty	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x		x		
8.4.1 Rozpuštění a převážení	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x				
8.4.2 Nerozpustnost v lučavce královské														x		
8.5 Rozpustné nečistoty				x			x		x	x						
8.5.1 Soxhletova extrakce				x					x	x						
8.5.2 Nečistoty rozpustné v H ₂ O							x									
8.6 Obsah anorganických látek	x	x		x	x	x	x	x	x							
8.6.1 Spálení vzorku	x	x						x								

8. Chemické vlastnosti – obecná analýza na mokré cestě	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
8.6.2 Stanovení síranového popela					x	x	x		x							
8.7 Pískovité částice	x	x	x	x	x	x	x	x	x						x	

6.1.3. Stanovení chemických vlastností – specifická analýza na mokré cestě

TABULKA 3 – Přehled metod pro stanovení chemických vlastností jednotlivých složek specifickou analýzou na mokré cestě (x – označuje složku, u které má být stanovení provedeno a odkaz na příslušný ČOS pro tuto složku

9. Chemické vlastnosti – specifická analýza na mokré cestě	137609 CE	137608 RDX	137608 PETN	137606 AN	137608 TNT	137607 NQ	137609 HNS	137608 HMX	137606 AP	137606 AI	137609 NTO	137607 CL20	137607 BuNENA	137613 RP	137610 GUDN	137610 TEGDN
9.1 Stanovení amoniaku				x					x							
9.2 Stanovení chloridů				x					x							
9.4 Stanovení dusitanů				x												
9.5 Stanovení dusičnanů									x							
9.6 Stanovení aktivního hliníku										x						

6.2 Požadavky na laboratorní vybavení

Analytické váhy

Všechny zde uvedené zkušební postupy vyžadují použití analytických vah s přesností 0,1 mg.

Teploměry

Teploměr pro stanovení bodu tání musí měřit s přesností 0,1 °C. Teploměr pro stanovení bodu tuhnutí TNT musí v teplotním intervalu 79 až 81 °C měřit

s přesností 0,01 °C. Kalibrace teploměru by měla být provedena vždy minimálně jednou za 5 let.

Dávkovací pipety s výměnnými špičkami

Plastové dávkovací pipety s výměnnými špičkami by měly být kalibrovány v intervalu 3 až 12 měsíců. Požadovaná přesnost těchto pipet (v %) je pak následující:

Pipety do objemu 10 µl (1%), pipety do objemu 50 µl (0,5%) a pipety s objemem nad 50 µl (0,2%).

Analytické sklo (byrety, pipety, baňky,...)

Přesnost skleněných pipet konkrétních objemů je uvedena v tabulce 4. U mikro byret o celkovém objemu 2 ml je požadována přesnost 0,01 ml.

Kalibrace analytického skla by měla být prováděna v intervalu 1 až 3 roky.

TABULKA 4 – Požadovaná přesnost skleněných pipet

Objem pipety	Požadovaná přesnost	Objem pipety	Přesnost
1 ml	±0,007 ml	25 ml	±0,03 ml
2,5 ml	±0,01 ml	40 ml	±0,05 ml
5 ml	±0,015 ml	50 ml	±0,05 ml
10 ml	±0,02 ml	100 ml	±0,120 ml
20 ml	±0,03 ml		

Další laboratorní vybavení nutné k provedení zkoušek uvedených v tomto standardu:

aparatura pro určení aktivního hliníku

přístroj pro stanovení bodu tuhnutí

automatický potenciometrický titrátor

hustoměr

exsikátor

sušicí skříň či pec

filtrační kelímky a nálevky s fritou (pórovitost D3, D4)

plynový pyknometr

Karl Fischer titrátor

LALLS spektrometr (laserový spektrometr s nízkým úhlem rozptylu světla)

kapalinové pyknometry

magnetická míchadla

přístroj pro stanovení setřepné hustoty

kapilární přístroj k určení bodu tání (růst teploty 1 °C/min)

dávkovací mikrostřikačky

muflová pec (min. dosažitelná teplota 700 ± 20 °C)

přístroj na adsorpci dusíku

Petriho misky, stříčky

pH metr

prosévačka a sada standardních sít

Soxhletův extraktor, vakuová pícka

spektrofotometr s měřením ve viditelné oblasti

teflonová dělicí nálevka (125 ml)

6.3 Chemikálie

Chemikálie potřebné pro provedení zkoušek popsanych v tomto ČOS jsou uvedeny níže. Všechny chemikálie musí být čistoty p.a. (pro analýzu).

kyselina octová, ledová

aceton

acetonitril

aerosol OT (dioktylsulfosukcinát sodný)

chloristan amonný (bez dusičnanů)

thiokyanatan amonný (roztok 0,1 N)

chlorid barnatý

kyselina benzolová

bromkrezolová zeleň (indikátor)

bromthymolová modř (indikátor)

chlorid vápenatý (desikant)

uhlíková čern (saze)

kyselina chromsírová

dibrometan

dietyléter

DMF (Dimetylformamid)

DMSO (Dimetylsulfoxid)

dioktylsulfosukcinát sodný

dihydrát vinanu sodného

roztok formaldehydu (37%), stabilizovaný 10% metanolem

helium

kyselina chlorovodíková, koncentrovaná

síran železito-amonný

isopropanol

Karl-Fischer činidlo

chlorid lithný

metanol

meta-fenylendiamin (0,5% vodný roztok)

metylenová červeň/metylenová modř (indikátor)

1-naftylamin-7-sulfonová kyselina

kyselina dusičná, koncentrovaná

kyselina dusičná, (2 M roztok)

nitrobenzen

dusík, plynný i kapalný

dihydrát kyseliny šťavelové

fenolftalein

hydrogenftalát draselný

pyridin

dusičnan stříbrný (roztok 0,02 N a 0,1 N)

uhličitan sodný

hydrogenuhličitan sodný

hydroxid sodný (20% roztok)

hydroxid sodný (roztok 0,1 N a 0,02N)

dusitan sodný

kyselina sulfanilová

kyselina sírová (roztok 0,01 N)

kyselina sírová, koncentrovaná

tetrabutylamonium hydroxid (TBAH) v isopropanolu (0,1 N)

tetrabutylammonium hydroxid v tetrahydrofuranu (0,05 N)

tetrahydrofuran (THF)

toluen

fosforečnan vápenatý

práškový zinek

6.4 Výpočet přesnosti měření

Definice pojmů nejistota, přesnost, správnost (pravdivost) a shodnost měření jsou uvedeny v kapitole 5.2 tohoto standardu.

Ve většině případů v praxi je přesnost základní složkou celkové nejistoty měření. Přesnost uvedená v tomto standardu odkazuje na náhodu, která je součástí nejistoty měřících postupů. Nejistota celkového výsledku závisí na několika dodatečných parametrech, které mohou mít dokonce větší vliv, než vlastní přesnost měření.

Hlavní příčinou nejistoty je v mnoha případech nevhodné vzorkování a nehomogenita vzorků. Popis metod uvedený v tomto standardu začíná na úrovni jednoho vzorku a uvedená tvrzení zahrnují pouze tento krok chemické analýzy. Výběr správné strategie odběru vzorků nespadá do obsahu tohoto standardu.

Přesnost zahrnuje všechny faktory, které náhodně ovlivňují výsledek. Vzhledem k její náhodné povaze se vypočte jako standardní odchylka. Přesnost se může výrazně lišit podle úrovně koncentrací. Pro praktické účely je možné vypočítat přesnost pro jednotlivé kroky postupu, což umožňuje najít kritická místa a upravovat postup. Kombinovaná přesnost se počítá podle zákonitostí výskytu. Standardní odchylka je vypočtena podle statistických definic. Příslušná měřená veličina se vypočítává z několika kroků postupu analýzy, resp. může být počítána jako kombinovaná nejistota podle zákona šíření chyb. V analytické chemii se obvykle používá tzv. rozšířená nejistota, která udává interval, v němž se předpokládá, že hodnota měřené veličiny leží na příslušné úrovni spolehlivosti. Rozšířená nejistota se vypočte vynásobením směrodatné odchylky pro určitý faktor k (pro $k = 2$, interval spolehlivosti 95%, pro $k = 3$ interval spolehlivosti 99,7%). V praxi existují tabulky pro zjednodušený výpočet, další podrobnosti jsou uvedeny v literatuře např. EURACHEM/CITEC Příručka pro kvantifikaci nejistot v analytických měřeních (ISBN 0948926155).

7 Fyzikální vlastnosti látek

7.1 Výpočet přesnosti měření

7.1.1. Stanovení fyzikálních vlastností

Metoda je založena na určení bodu tání krystalů vzorku látky vložené do kapilární trubice při zahřívání stanovenou rychlostí.

7.1.1.1 Použitelnost metody

Metoda může být použita pro stanovení bodu tání CE, RDX, PETN, HNS a HMX. Zvláštnosti použití uvedené metody pro uvedené složky jsou souhrnně uvedeny v tabulce 5, kde T_{start} značí počáteční teplotu, T_{end} koncovou teplotu stanovení a ΔT minimální rozsah dělení použitého teploměru.

TABULKA 5 – Parametry stanovení bodu tání metodou kapilární trubice pro jednotlivé trubice

Látka	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	ΔT [°C]
CE	120	135	0,1
RDX Typ A	190	205	0,1
RDX Typ B	180	195	0,1
PETN	130	145	0,1
HNS	280	330	0,5

7.1.1.2 Přístroje a zařízení

Libovolný přístroj pro stanovení bodu tání metodou kapilární trubice, který lze používat tak, aby ohřev vzorku probíhal rychlostí 1 °C za minutu v zadaném teplotním rozsahu od počáteční (T_{start}) do koncové teploty (T_{end}). Pro měření teplot lze použít vhodně kalibrovaný teploměr pro příslušné rozpětí počáteční a koncové teploty popř. kalibrované termočlánky. Kapilární trubice musí být tenká a na jednom

konci uzavřená. Její velikost závisí na typu používaného zařízení pro určení bodu tání (typické rozměry jsou 1,8 mm vnější průměr, 1,6 mm vnitřní průměr a 90 mm délka).

7.1.1.3 Postup zkoušky

Do kapiláry pro měření bodu tání se vloží dostatečné množství suché látky ve formě prášku tak, aby sloupec látky v kapiláře byl 10 mm (lze však použít i jiné množství látky, podle pokynů k přístroji pro určení bodu tání). Ohřívací zařízení upravíme tak, aby teplota rychle stoupala na počáteční teplotu (T_{start}). Po nastavení přístroje a dosažení počáteční teploty se rychlost ohřevu sníží na 1 °C za minutu a do přístroje se vloží kapilára se stanovovanou přísadou. Kapilára s látkou se společně s teploměrem umístí svisle, nejvýše 3 mm vedle zdroje tepla. Teplota, při které vzorek začne tát, se zaznamená v °C jako T_1 . S blížící se teplotou T_1 může docházet ke změně objemu stanovované látky v kapiláře či ke změně barvy vzorku, tyto změny však nelze zaměňovat s počátkem tání. Teplota, při které dojde k rozpuštění celého stanovovaného vzorku látky, se zaznamená v °C jako T_2 . Alternativně může být bod tání určen pomocí termočlánku umístěného ve vzorku tak, aby tento dosáhl spodní části kapiláry. Bod tání poté odpovídá počátku (onsetu) bodu koalescence na teplotní křivce, tj. počátku bodu, ve kterém dochází k pozastavení nárůstu teploty.

7.1.1.4 Výpočet bodu tání

Pro kalibrovaný teploměr nebo termočlánek se použije nezbytná korekce a pozorovaná teplota se zaznamená s přesností 0,1 °C. Bod tání se stanoví ze vztahu:

$$\text{Bod tání [}^\circ\text{C]} = [(T_1 + C_1) + (T_2 + C_2)]/2 + C_3 \quad (1)$$

kde	C_1 a C_2	-	korekce chyb při teplotách T_1 a T_2 [°C],
	C_3	-	korekce daná vztahem $0,00016 N (T - T_0)$,
	N	-	počet dílků stupnice teploměru v délce exponovaného sloupce rtuti,
	T_0	-	je průměrná teplota prostředí, určená druhým teploměrem, umístěným blízko zdroje ohřevu [°C],
	T	-	zjištěná teplota prostředí [°C],
	<i>Bod tání</i>	-	bod tání [°C].

Reprodukovatelnost výsledků musí být v rozmezí $\pm 0,2$ °C (pravděpodobnost 95%) pro body tání pod 200 °C resp. ± 1 °C pro body tání nad 200 °C (pravděpodobnost 95%), což odpovídá standardní odchylce $\pm 0,1$ °C resp. $\pm 0,5$ °C.

7.1.2. Bod tuhnutí (krystalizace)

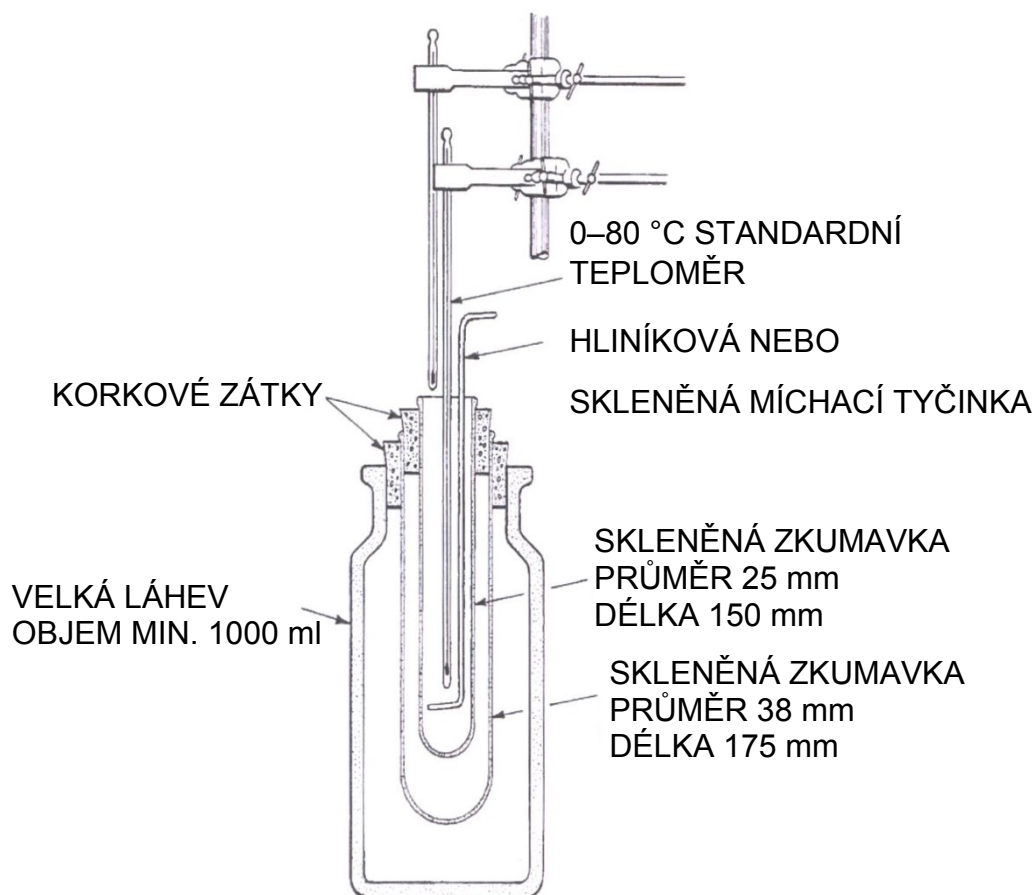
7.1.2.1 Použitelnost metody

Tato metoda se používá pro stanovení bodu tuhnutí TNT.

7.1.2.2 Přístroje a zařízení

Vhodná aparatura pro stanovení bodu tuhnutí je uvedena na obrázku 1. Není-li vnější láhev z jantarového skla, měla by být okolo přístroje umístěna zástěna z hliníkové

folie, aby byl vzorek během zkoušky chráněn před slunečním zářením. Standardní teploměr musí být přesně kalibrován (0,01 °C) v rozsahu 79 až 81 °C.



OBRÁZEK 1 – Aparatura pro stanovení bodu tuhnutí TNT

7.1.2.3 Postup zkoušky

Ponořením do vodní lázně o teplotě 95 až 100 °C nebo umístěním do vhodné pícky se v zakryté kádince rozpustí asi 50 g vzorku. Tavenina se přelije do vnitřní zkumavky, aby úroveň hladiny vzorku byla 25 až 35 mm od horního okraje zkumavky. V této fázi by měla mít tavenina teplotu nejméně 85 °C, v případě potřeby je zkumavku nutné znovu ohřát ve vodní lázni či v píckce a poté umístit zpět do aparatury. Do zkumavky se poté vloží prohřátý teploměr a míchadlo. Hrot teploměru se umístí uprostřed zkumavky asi 25 mm ode dna a tavenina se nepřetržitě míchá, aby se zabránilo inkrustaci krystaly TNT. V průběhu stanovení se sleduje teplota, která v první fázi klesá, avšak v průběhu krystalizace opět roste. Jakmile začne teplota narůstat, ukončí se míchání a zaznamená se minimální dosažená teplota. Teplota se poté zvyšuje, až dosáhne maxima a zůstane několik minut stabilní. Dosažená maximální teplota se zaznamená. Pokud rozdíl teplot mezi maximální zaznamenanou teplotou během tuhnutí taveniny a minimální teplotou zaznamenanou před začátkem tuhnutí přesáhne 1,5 °C, může být pozorovaná teplota nižší, než skutečná a celý proces by se měl opakovat.

7.1.2.4 Výpočet bodu tuhnutí

Maximální zjištěná teplota se zaznamená jako krystalizační bod (viz postup zkoušky bodu tuhnutí (krystalizace) 7.1.2.3). Pokud však rtuťový sloupec teploměru významně přesahuje úroveň vzorku, je třeba provést korekci pozorované teploty. Bod tuhnutí TNT se poté vypočte ze vztahu:

$$C = 0,00016 \cdot (T_0 - T_1) \cdot N \quad (2)$$

kde	C	-	korekce teploty [$^{\circ}\text{C}$],
	$0,00016$	-	součinitel rozpínání rtuti na skle teploměru,
	T_1	-	pozorovaná teplota tuhnutí (maximální teplota) [$^{\circ}\text{C}$],
	T_0	-	je střední teplota rtuťového sloupce, zaznamenaná teploměrem, přiléhajícím k tomuto sloupci [$^{\circ}\text{C}$],
	N	-	počet dílků stupnice teploměru v délce exponovaného sloupce rtuti.

Reprodukovatelnost výsledku musí být v rozmezí $\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$ (pravděpodobnost 95 %), což odpovídá směrodatné odchylce $\pm 0,05$ $^{\circ}\text{C}$.

7.2 Hustota částic

7.2.1. Měření hustoty plynovým pyknometrem

Hustota látky se stanoví použitím komerčního plynového pyknometru, který analyzuje zbývající objem plynu ve srovnání s objemem referenčním.

7.2.1.1 Přístroje a zařízení

Pro stanovení hustoty je nezbytný komerční plynový pyknometr a vhodný kalibrační standard (pevná látka přesně definovaného objemu), pro jeho kalibraci.

7.2.1.2 Postup zkoušky

S přesností na 0,01 g se naváží 25 g vzorku látky (nebo množství vhodné pro použitý pyknometr – w_1). Objem naváženého množství vzorku se určí podle pokynů v návodu k obsluze pyknometru (V) a vypočítá se hustota vzorku ze vztahu:

$$\text{Hustota} = \frac{w_1}{V} \text{ [g/ml]} \quad (3)$$

kde	w_1	-	hmotnost vzorku látky [g],
	V	-	objem naváženého množství vzorku [ml],
	<i>Hustota</i>	-	hustota vzorku [g/ml].

7.2.2. Měření hustoty pomocí flotace

Hustota látky se stanoví na základě hustot směsi toluenu a dibrometanu v rozsahu potřebném k oddělení veškeré látky ve vzorku. Tato metoda je výhodná především k separaci látky ze vzorku, než k získání jediné hodnoty hustoty, je však pracovně dosti náročná.

7.2.2.1 Přístroje a zařízení

- hustoměr/měřič specifické hmotnosti
- několik 125 ml teflonových separačních nádobek (obvykle 8)
- filtrační kelímky s fritou střední pórovitosti (30 ml), odpovídající množství

7.2.2.2 Postup zkoušky

Smícháním vhodného množství toluenu (0,866 g/ml) a dibrometanu (2,477 g/ml) se v kádince připraví zásobní roztok s teoretickou hustotou vyšší (přibližně 0,005 g/ml), než je očekávaná hustota stanovované látky. Ověří se, že 100 % stanovované látky flotuje a 40 ml takto připravené flotační směsi se přenese do dělicí nálevky. Do nálevky se poté odváží přesně vzorek 5 g (w_1) vzorku stanovované látky, dobře protřepe a směs se nechá přibližně 2 hodiny usadit a oddělit. Mezitím se připraví druhý vzorek o objemu 40 ml s hustotou sniženou přibližně o 0,005 g/ml (přidáním 0,2 až 0,5 ml toluenu k původnímu vzorku) a přístrojem na měření specifické hmotnosti se ověří jeho hustota. K vzorku číslo 2 se přidá 5 g stanovované látky (w_1) a směs se opět protřepe a nechá usadit. Tento postup se opakuje, dokud stanovovaná látka není hustší než roztok, přičemž vzorek látky se vždy ponechá usadit a oddělit (plně dosáhnout rovnováhy) po dobu asi 2 hodiny. Usazená stanovovaná látka se poté filtruje přes čistý, tárovaný (w_2) filtrační kelímek s fritou o střední pórovitosti. Kelímek se následně na 2 hodiny umístí do vyhřáté pece o teplotě $100 \pm 0,5$ °C a poté ochladí v exikátoru na teplotu prostředí a převáží (w_3). Ze stanovených hodnot se pro každou hustotu rozpouštědla vypočítá množství získané látky (s hustotou vyšší než hustota rozpouštědla) podle následujícího vztahu:

$$\text{Získané \%} = \frac{(w_3 - w_2) \cdot 100}{w_1} \quad (4)$$

kde	w_1	-	hmotnost vzorku stanovované látky [g],
	w_2	-	hmotnost čistého filtračního kelímku s fritou [g],
	w_3	-	hmotnost ochlazeného filtračního kelímku s fritou s usazenou stanovovanou látkou [g],
	<i>Získané %</i>	-	množství získané látky [%].

Průměrná hustota vzorku se poté uvádí jako hustota rozpouštědla, při které se získá 50% látky. Vzhledem k tomu, že 50% hodnota běžně přesně neodpovídá zvoleným bodům hustoty rozpouštědla, stanoví se 50% zisk látky lineární interpolací od nejbližších dvou hodnot.

POZNÁMKA

- 1 Při odstraňování látky z filtračního kelímku, by tato měla být odstraněna rozpouštědlem a nikoli seškrábáním, aby nedošlo k poškození frity.
- 2 Roztoky pro separaci flotací se připravují postupnou změnou hustoty o 0,005 g/ml. Přesnost hustoty je určena přesností použitého gravimetru.

7.2.3. Měření hustoty kapalinovým pyknometrem

Hustota pevné látky se měří naplněním odvážené kalibrované objemové nádoby (pyknometru) pevnou náplní a doplněním destilovanou vodou, obsahující povrchově aktivní látku. Výsledky jsou uváděny v g/ml při stanovené teplotě.

7.2.3.1 Přístroje a zařízení

- pyknometr
- lázeň s konstantní teplotou, regulovaná s přesností 0,1 °C
- analytické váhy s přesností 0,1 mg
- exikátor

7.2.3.2 Chemikálie a činidla

Destilovaná voda obsahující 1 % Aerosolu OT (dioktylsulfosukcinát sodný) nebo jiné vhodné povrchově aktivní látky.

7.2.3.3. Kalibrace pyknometru

Před samotným stanovením, je nutné provést kalibraci pyknometru. Čistý a suchý pyknometr se zváží na analytických váhách (w_1). Sejme se zátky a pyknometr se naplní čerstvě destilovanou vodou. Vše se provede při teplotě prostředí. Poté se zátky pyknometru vrátí zpět a tento se po dobu nejméně 30 minut umístí do lázně s konstantní teplotou (co nejbližší 25 °C), pro dosažení rovnovážné teploty. Během ekvilibrace by kapilára v zátky pyknometru měla vždy být překryta malou kapkou destilované vody, aby se zabránilo ztrátám vody v pyknometru v důsledku odpařování přes kapiláru. Po vyrovnání teplot se pyknometr vyjme z lázně a zátky se těsně zatlačí, přičemž přebytek vody se ihned otře neabsorbujícím materiálem tak, aby hladina kapaliny v pyknometru byla zcela vyrovnána s vrchní částí zátky. Povrch pyknometru, kromě zátky, se poté navlhčí acetonem a ofukováním pyknometru čistým vzduchem nebo dusíkem se aceton nechá odpařit. Toto se opakuje až do úplného oschnutí a vychladnutí pyknometru. Nakonec se pyknometr utře suchým, čistým hadříkem, který nezanechává vlákna a naplněný pyknometr se zváží na analytických váhách (w_2). Přesný objem pyknometru (V) se poté zjistí ze vztahu:

$$\text{Objem pyknometru } (V) = \frac{(w_2 - w_1)}{d_1} \quad (5)$$

kde	d_1	-	hustota destilované vody při teplotě lázně [g/ml],
	w_1	-	hmotnost čistého suchého a prázdného pyknometru [g],
	w_2	-	hmotnost naplněného pyknometru destilovanou vodou [g],
	V	-	objem pyknometru [ml].

7.2.3.4 Stanovení hustoty povrchově aktivního roztoku

Před samotnou zkouškou, je nutné zjistit přesnou hustotu povrchově aktivního roztoku při teplotě zkoušky. Přesná hustota roztoku při teplotě lázně se stanoví naplněním čistého a suchého pyknometru tímto roztokem.

Naplněný pyknometr se nechá ekvilibrovat při zkušební teplotě výše popsaným způsobem. Po vyrovnání teplot se přesně stanoví hmotnost (w_3) naplněného pyknometru a hustota roztoku se vypočítá podle následujícího vztahu:

$$d_2 = \frac{(w_3 - w_1)}{V} \quad (6)$$

kde	d_2	-	hustota povrchově aktivního roztoku při teplotě lázně [g/ml],
	w_1	-	hmotnost čistého suchého a prázdného pyknometru [g],
	w_3	-	hmotnost naplněného pyknometru destilovanou vodou [g],
	V	-	objem pyknometru [ml].

7.2.3.5 Postup zkoušky

Do zkalibrovaného pyknometru se s přesností 0,2 mg naváží dostatečné množství stanovované látky (w_4) tak, aby byla zaplněna přibližně jedna třetina objemu pyknometru. Zbýlý objem pyknometru se poté naplní roztokem povrchově aktivní látky a pyknometr se umístí do lehkého vakua, aby se odstranily vzduchové bubliny přilnuté k povrchu částic látky. Pyknometr se zlehka uzavře zátkou, umístí do kádinky naplněné destilovanou vodou a ta se poté vloží do teplotní lázně s přesně regulovanou teplotou, kde se nechá nejméně 30 minut ekvilibrovat. Po vyrovnání teplot se výše uvedeným způsobem pyknometr vysuší a zváží (w_5). Hustota stanovované látky se určí ze vztahu:

$$\text{Hustota látky} = \frac{w_4 \cdot d_2}{w_4 + w_3 - w_5} \quad (7)$$

kde	d_2	-	hustota povrchově aktivního roztoku při teplotě lázně [g/ml],
	w_3	-	hmotnost pyknometru se stanovovanou látkou a roztokem povrchově aktivní látky [g],
	w_4	-	hmotnost stanovované látky [g],
	w_5	-	hmotnost pyknometru po vysušení [g],
	<i>hustota látky</i>		hustota stanovované látky [g/ml].

Výpočet přesnosti stanovení hustoty látky pomocí kapalinového pyknometru lze demonstrovat na následujícím příkladu.

Kalibrace pyknometru o objemu 25 ml standardně poskytuje následující výsledky:

$w_1 = 11,500 \text{ g}$	$\Delta w_1 = 0,0002 \text{ g}$
$w_2 = 36,500 \text{ g}$	$\Delta w_2 = 0,0002 \text{ g}$
$d_1 = 0,9982 \text{ g/ml}$	$\Delta d_1 = 0,0001 \text{ g/ml}$

Standardní nejistota objemu pyknometru je pak 0,01 % rel.

Příkladem výsledku typického stanovení pak mohou být následující hodnoty:

$w_3 = 36,500 \text{ g}$	$\Delta w_3 = 0,0002 \text{ g}$
$w_4 = 16,000 \text{ g}$	$\Delta w_4 = 0,0002 \text{ g}$
$w_5 = 44,500 \text{ g}$	$\Delta w_5 = 0,0002 \text{ g}$
$d_2 = 0,9982 \text{ g/ml}$	$\Delta d_2 = 0,0001 \text{ g/ml}$

Standardní nejistota hustoty stanovované látky je poté 0,020 % rel.

Mimo výše uvedeného lze pro výpočet standardní nejistoty použít i zjednodušený postup:

$$100 \% \cdot \left(\frac{\Delta w_4}{w_3 + w_4 - w_5} + \frac{\Delta d_2}{d_2} \right) = 0,023 \% \quad (8)$$

kde	d_2	-	hustota povrchově aktivního roztoku při teplotě lázně [g/ml],
	Δd_2	-	rozdíl průměru z opakovaných měření [g/ml],
	Δw_4	-	rozdíl průměru z opakovaných měření [g],

W_3	-	hmotnost pyknometru se stanovovanou látkou a roztokem povrchově aktivní látky [g],
W_4	-	hmotnost stanovované látky [g],
W_5	-	hmotnost pyknometru po vysušení [g].

7.3 Stanovení objemové hustoty

Termín objemová hustota zahrnuje vlastnosti sypné a setřepné hustoty. Tyto vlastnosti se liší v důsledku stlačitelnosti práškového vzorku. Sypná hustota vyjadřuje poměr hmotnosti a objemu volně sypaného prášku. Značně závisí na velikosti částic a s jejich klesající velikostí obvykle klesá. Rovněž se snižuje v důsledku nepravidelnosti částic a v důsledku zvyšující se drsnosti jejich povrchu. Sypná hustota také závisí na rozdělení velikosti částic. V případě širokého rozsahu velikosti částic sypná hustota vzrůstá, protože prostor mezi hrubými částicemi je vyplněn menšími částicemi.

7.3.1. Stanovení sypké hustoty

Sypnou hustotu lze stanovit pomocí jedné ze tří níže uvedených metod.

7.3.1.1 Metoda s využitím odměrného válce

Dostatečné množství vzorku se proseje sítem s otvory o velikosti 1,0 mm a více, aby došlo k odstranění hrudek, které se mohly vytvořit v průběhu skladování. Vzorek se poté jemně (bez zhuštění) nasype do suchého odměrného válce o objemu 250 ml s rozlišením stupnice po 2 ml. Hmotnost vzorku by měla být přibližně 100 g, zvážená s přesností 0,1 %. Vzorek se opatrně vyrovná (jemným poklepem na stěnu válce) a zdánlivý objem se odečte na nejbližší jednotku stupnice odměrného válce. Množství vzorku by mělo být zvoleno tak, aby výsledný objem byl mezi 150 a 250 ml.

7.3.1.2 Metoda s využitím nálevky

Pro tuto metodu se používají standardizované nálevky, např. Hallova či Carneyho, které se navzájem liší jen průměrem ústí. Práškový vzorek se pomocí nálevky sype za standardizovaných podmínek do 25 ml válce nebo jiné nádoby (miska apod.), dokud se tato lehce nepřeplní. Přebytečný prášek se pomocí stěrky vyrovná a naplněný válec nebo miska se zváží.

7.3.1.3 Metoda s využitím volumetru

Pro stanovení sypné hustoty se použije volumetr, zařízení které sestává z horní nálevky se sítem o velikosti ok 1,0 mm, která je umístěna nad usměrňovací schránkou se čtyřmi skleněnými deskami, na kterých vzorek při průchodu klouže a je natřásán. Na spodní straně schránky se práškový vzorek pomocí nálevky sbírá do nádoby o definovaném objemu (obvykle 25 ml). Nádobka je opět mírně přeplněna a nadbytečný vzorek se odstraní opatrným vyrovnáním hranou stěrky. Hmotnost naplněné nádoby se stanoví s přesností na 0,1 %.

Přesnost stanovení sypné hustoty je ovlivněno přesností vážení (min. 0,05 g), což umožňuje její určení s přesností na 0,1 %.

7.3.2. Stanovení setřepné hustoty

Setřepná hustota vzorku je ve své podstatě zvýšená objemová hustota, kterou lze obdržet po mechanickém setřepání práškového vzorku v určité nádobě. Setřepná hustota vzorku se získá mechanickým setřepáním odměrného válce nebo jiné

vhodné nádoby obsahující vzorek. Po odečtení počátečního objemu práškového vzorku jsou odměrný válec nebo jiná vhodná nádoba mechanicky setřepány, dokud dochází k pozorovatelné změně objemu. Mechanické setřepání se dosahuje zvedáním válce nebo nádoby do stanovené výšky a následným spuštěním válce či nádoby vlivem vlastní hmotnosti. Výška klesání je obvykle 3 mm, frekvence setřepávání mezi 100 a 300 setřepy/min (asi 1,7–5 Hz).

Přesnost stanovení setřepné hustoty je dána přesností použitých vah (min. 0,05 g), ale závisí také na použitém postupu a přístroji. Nejistota stanovení by nicméně měla být vyšší než 0,1 g/ml.

7.4 Sítová analýza

Pro stanovení zrnitosti (granularity) vzorku jsou k dispozici čtyři obecné postupy.

- suchá cesta
- mokrá cesta
- fotometrická analýza
- LALLS (metoda využívající laserového záření s nízkým úhlem rozptylu)

Suchá cesta sítové analýzy se používá pouze pro charakterizaci dusičnanu amonného. Aby se zabránilo spékání vzorku, ke kterému je dusičnan amonný náchylný, přidávají se látky zabraňující spékání, jako jsou saze či fosforečnan vápenatý, v množství přibližně 1 %.

Pokud je látka náchylná k tvorbě hrudek, elektrostatickému nabíjení nebo má relativně vysoké procento částic menších než 100 µm, je vhodnou metodou stanovení distribuce částic mokrá cesta sítové analýzy (prosévání za mokra). Tato metoda je doporučena pro RDX, PETN a HNS.

Mezi metody, které fungují i bez počáteční separace částic podle jejich velikosti, patří fotometrická analýza a LALLS. Tyto metody mohou být obecně použity pro stanovení zrnitosti a distribuce částic všech výše uvedených složek. Pro stanovení granularity hliníkových prášků a červeného fosforu je navíc LALLS jedinou povolenou metodou. Je třeba si nicméně uvědomit, že výsledky laserové analýzy (LALLS) nejsou srovnatelné s výsledky sítových analýz (suchá či mokrá cesta), jelikož jsou založeny na předpokladu o určitém konstantním tvaru částic. Distribuce částic podle metody LALLS vždy závisí na podmínkách měření, které musí být přesně definovány.

7.4.1. Suchá cesta sítové analýzy

Částice vzorku jsou rozděleny do kategorií pouze na základě jejich velikosti. Suchá cesta sítové analýzy se provádí na standardní prosévačce se sadou sít složenou tak, aby nejhrubší síto bylo nahoře a nejjemnější dole nad zachytnou miskou. Tato soustava sít vibruje a jednotlivé velikostní frakce vzorku jsou tak zachyceny na sítu s příslušnou velikostí ok. Množství zachyceného vzorku na každém sítu se poté zváží. Toto stanovení se používá pro dusičnan amonný.

7.4.1.1 Přístroje a zařízení

- prosévačka
- síta (v ČOS pro jednotlivé složky se uvádí, jaká síta mají být použita)
- stěrka
- analytické váhy

7.4.1.2 Chemikálie a činidla

- saze k zabránění přilnutí a spékání, alternativně může být použit také fosforečnan vápenatý, v množství až 1 %.

7.4.1.3 Postup zkoušky

Před zahájením analýzy se každé prázdné síto, včetně záchytné misky zváží a hodnota se zaznamená jako (w_{1i}), kde $i = 1, 2, \dots, n$, pro sadu n sítí (včetně misky). Síta se poté sestaví tak, aby síto s největšími otvory bylo nahoře a síto s nejmenšími otvory nad záchytnou miskou. Vzorek o hmotnosti 30 g se odváží s přesností na 0,1 g (w_2) a nasype na horní síto. Sada sítí se přikryje, umístí do prosévačky a spustí se vibrační program. Po skončení tohoto programu se síta vyjmou a opět zváží (w_{3i}).

7.4.1.4 Výpočet procentuálního zastoupení jednotlivých síťových frakcí

Z následující rovnice se nejprve vypočítá celkové množství shromážděného vzorku po síťové analýze (w_4) a zkontroluje se, zda rozdíl mezi w_2 a w_4 je v mezích přesnosti vážení:

$$w_4 = \sum_{i=1}^n (w_{3i} - w_{1i}) \quad (9)$$

kde	w_{1i}	-	hmotnost i-tého síta před analýzou [g],
	w_{3i}	-	hmotnost i-tého síta po analýze [g],
	w_4	-	hmotnost vzorku po analýze [g].

Z níže uvedeného vztahu se poté pro každé síto stanoví procentuální podíl vzorku zadržného na sítu (uvádí se spolu s velikostí ok síta)

$$\% \text{ zadržené na } i - \text{tém sítu } (m_i) = \frac{(w_{3i} - w_{1i})}{w_4} \cdot 100 \% \quad (10)$$

kde	m_i	-	velikost ok i-tého síta [μm],
	w_{1i}	-	hmotnost i-tého síta před analýzou [g],
	w_{3i}	-	hmotnost i-tého síta po analýze [g],
	w_4	-	hmotnost vzorku po analýze [g],
	m_i	-	procento zadržené na i-tém sítu [%].

Množství vzorku a přesnost vážení musí být zvolena tak, aby bylo zajištěno ověření požadavků, které mají být splněny. Plnění těchto požadavků lze poté kontrolovat pomocí následujících kroků:

- 1) Podle požadavků se nadefinuje rozsah procentuálního zastoupení vzorku na každém sítu.
- 2) Pomocí náhodných funkcí se předem odhadne určité procento vzorku zadržného na každém sítu.
- 3) Na základě předpokládané přesnosti vážení se určí rozsah hmotností vzorku pro každé síto.
- 4) Zkontroluje se, zda se výsledný procentuální rozsah na jednotlivých sítích pohybuje v určených mezích.

Pokud procento výsledků, které nesplňují příslušné požadavky, přesahuje určitou úroveň (např. 10 %), je třeba stanovení zopakovat a použít vyšší množství vzorku a/nebo přesnější váhy. Toto lze demonstrovat na příkladu stanovení zrnitosti RDX (specifikace třídy 6).

TABULKA 6 – Požadavky na zrnitost RDX (třída 6)

Velikost ok [μm]	Hmotnostní procento (nominální hodnota)	Hmotnostní procento (maximální hodnota)	Hmotnostní procento (minimální hodnota)
250	99		100
180	97		100
125	83		93
90	65		80
63	36		50

Použije-li se vzorek o hmotnosti 50 g navážený na vahách s přesností 0,1 g a provede-li se série 50 měření, pouze 30 % výsledků se bude nacházet v požadovaném rozsahu hmotnostního procenta (maximální – minimální hodnota), což je nepřijatelné. Pokud se ovšem provede série 50 měření s 50 g vzorku naváženými na vahách s přesností 0,01 g, bude ve zvoleném rozsahu ležet již 95% výsledku, což je považováno za přijatelné. Z výše uvedeného tedy vyplývá, že přesnost vah a množství vzorku musí být voleno velmi pečlivě.

7.4.2. Mokrý cesta síťové analýzy

Stanovení zrnitosti mokrou cestou síťové analýzy se provede pomocí sady specifikovaných sít a vodního postřiku. Stanovení je použitelné pro RDX, PETN a HNS.

7.4.2.1 Přístroje a zařízení

- sada sít o průměru minimálně 150 mm (velikost ok např. 0,800 mm, 0,600 mm, 0,500 mm, 0,315 mm, 0,200 mm, 0,180 mm, 0,150 mm, 0,106 mm a 0,075 mm)
- analytické váhy s přesností $\pm 0,1$ mg
- sušárna/pec
- kádinka o objemu 600 ml
- promývací baňka
- filtrační nálevka s fritou (hrubá pórovitost)
- exsikátor

7.4.2.2 Chemikálie a činidla

- 2% roztok surfaktantu (například dioktylsulfosukcinát sodný)
- bezvodý metanol

7.4.2.3 Postup zkoušky

Do kádinky o objemu 600 ml, obsahující přibližně 300 ml 2% roztoku vhodné povrchově aktivní látky (např. dioktylsulfosukcinát sodný) se s přesností na 0,01 g naváží $50 \pm 0,05$ g vysušeného vzorku. Pomocí gumové stěrky připevněné na skleněnou míchací tyčinku se směs několik minut míchá tak, aby byl vzorek důkladně namočen a aby se rozmělnilo co nejvíce shluků. Pomocí rozprašovače se směs proudem vody kvantitativně přenese na horní síto, které má z celé sady sít největší průměr ok. Tato sestava by měla být umístěna v blízkosti vodovodního kohoutku a odtoku a zároveň by měla být přijata opatření k zabránění úniku vzorku (výbušniny) do odtoku. Tlak proudu vody v rozprašovači se poté nastaví tak, aby

při postřiku vzorku prováděném v přibližně kolmém úhlu na síto z výšky 50 až 75 mm, bylo možné vzorek sítem promývat sem a tam bez přepadávání jakéhokoli materiálu přes boky síta. Proud vody by se měl nad sítem pohybovat takovou rychlostí, aby 1 až 2 krát za sekundu prošel přes celý průměr síta. Shluky vzorku na horním sítu se jemně rozmělní pomocí gumové stěrky a pokračuje se v promývání proudem vody, dokud se všechny shluky nerozmělní a na sítu zůstanou pouze jednotlivé krystaly větší než oka síta. Poté se horní síto odstraní, k materiálu na dalším sítu se přidá několik kapek 10% roztoku povrchově aktivní látky. Materiál se dál promývá, až do doby, kdy není pozorován žádný úbytek v množství materiálu na sítu. Tento postup se pak opakuje na každém dalším sítu. Po dokončení promývání se frakce z jednotlivých sít kvantitativně přenesou do samostatných, skleněných nálevek s předem zváženou fritou hrubé pórovitosti. Síto se udržuje v téměř svislé poloze a mírným proudem vody z rozprašovače se zachycený materiál jemně smývá do spodní části síta tak, že proud vody se horizontálním pohybem sem a tam pomalu vede seshora dolů po sítu. Když je všechen materiál shromážděn v dolní části síta, spláchne se proudem vody z promývací lahve do filtračního kelímku s fritou.

V průběhu přesunu krystalů ze síta a cca ještě 2 minuty po jeho dokončení se filtrační nálevka s fritou odsává. Poté se odsávání vypne a k materiálu na fritě se přidá 15 ml bezvodého metanolu, který se přibližně po 5 sekundách odsaje. Obsah kelímku se ještě jednou promyje metanolem tak, jak bylo popsáno výše. Materiál na fritě se poté odsává, až do doby, kdy charakteristická vůně metanolu již není dále rozpoznatelná. Frita i s materiálem se poté po dobu 15 minut suší v peci regulované na teplotu 105 ± 2 °C, následně se nechá ochladit v exikátoru a zváží se.

7.4.2.4 Výpočet procentuálního zastoupení jednotlivých síťových frakcí

Stanoví se hmotnost materiálu zadrženého na jednotlivých sítích (w_i) a na základě hmotnosti suchého vzorku (w) se z následujícího vztahu vypočítá procento materiálu procházejícího jednotlivými síty:

$$\% \text{ procházející sítím } s_i = \frac{(w - \sum_{i=1}^n w_i)}{w} \cdot 100 \% \quad (11)$$

kde	w_i	-	hmotnost i-té frakce zadržené na jednotlivých sítích [g],
	w	-	hmotnost suchého vzorku [g],
	s_i	-	procentuální zastoupení i-té frakce [%].

Podobně jako u suché cesty síťové analýzy je i zde pro dosažení požadované přesnosti nutné pečlivě zvolit navážku vzorku a přesnost použitých analytických vah, viz kapitola 7.4.1.4.

7.4.3. Metoda LALLS (laserové záření s malým úhlem rozptylu)

Metoda LALLS je založena na rozptylu laserového záření procházejícího vzorkem. Částice vzorku látky v suspenzi způsobují rozptyl procházejícího laserového paprsku a úhel rozptylu laserového paprsku závisí na velikosti těchto částic a na jejich tvaru. Nicméně jak již bylo zmíněno, výsledky této metody jsou závislé na určitých předpokladech, týkajících se tvaru a velikosti částic. Výsledky získané touto metodou nelze tedy srovnávat s výsledky síťových analýz. Metoda LALLS je použitelná pro většinu výbušnin (např. HMX, CI-20, NTO atd.), je však předepsaná

pro stanovení zrnitosti RDX, PETN a AN. U AN je nicméně přípustnou metodou stanovení granularity i suchá cesta síťové analýzy.

7.4.3.1 Přístroje a zařízení

- LALLS spektrometr včetně měřící cely s disperzní jednotkou
- dávkovač (lžička, špachtle)

7.4.3.2 Chemikálie a činidla

- disperzant (rozpuštědlo, ve kterém je vzorek výbušniny nerozpustný), případně také surfaktant (povrchově aktivní látka)

7.4.3.3 Postup zkoušky

Podle předpokládané distribuce velikosti částic se vybere vhodná optická soustava. Do disperzní jednotky se umístí vhodný disperzant a nechá se cirkulovat. Provede se seřízení přístroje, změní se pozadí a pomocí dávkovače se malá část vzorku umístí do disperzní jednotky. Zastínění se nastaví mezi 0,1 a 0,3 a spustí se měření vzorku.

7.4.3.4 Interpretace výsledků měření

Software spektrometru počítá distribuci velikosti částic z rozložení naměřené intenzity laserového záření a umožňuje určit distribuci počtu částic, jejich délky, povrchu a objemu. Výsledky by pak měl být uvedeny jako distribuce objemu částic. Spolu s výsledky je vždy třeba uvést použitý typ LALLS spektrometru, disperzant, optickou soustavu a rychlost míchadla disperzní jednotky. Nejistota měření je ovlivněna především disperzním procesem, který pokud není vhodný pro daný materiál, zavádí do měření systematickou chybu. Náhodná část nejistoty, spjatá s přesností, má pro tuto metodu mnohem menší význam.

7.5 Stanovení specifického povrchu

7.5.1. Metoda BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER)

Stanovení specifického povrchu metodou BET je založeno na stanovení objemu adsorbovaného dusíku na povrch vzorku při teplotě $-196,15\text{ °C}$. Metoda využívá poznatku, že plyny jsou primárně adsorbovány v monomolekulární vrstvě. Metoda je použitelná pro stanovení specifického povrchu nitroguanidinu (NQ) a hexanitrostilbenu (HNS).

7.5.1.1 Přístroje a zařízení

- přístroj pro měření adsorpce dusíku
- váhy

7.5.1.2 Chemikálie a činidla

- kapalný a plynný dusík
- plynné helium

7.5.1.3 Postup zkoušky

NQ i HNS musí být před analýzou po dobu 24 hodin sušeny ve vakuové pídce při teplotě přibližně 70 °C .

Čistá, suchá a uzavřená zkumavka se přesně zvaží a zavede se do ní vzorek suchého NQ nebo HNS. Množství vzorku závisí na konkrétním typu použitého

adsorpčního přístroje (typicky 1 až 5 g). Podle návodu k použití přístroje pro adsorpci dusíku se vzorek odplyňuje (30 minut při 120 °C pro NQ nebo 30 minut při 125 až 150 °C pro HNS) a zkumavka s odplyněným vzorkem se uzavře a přesně zváží. Ze zjištěných hodnot se poté vypočítá hmotnost odplyněného vzorku NQ nebo HNS.

Adsorpce dusíku se měří při teplotě –196,15 °C a při měření je nutné dodržovat postupy uvedené v návodu k použití přístroje pro adsorpci dusíku. Vždy, když je to vyžadováno, je nutné do přístroje zadat hmotnost odplyněného vzorku. Adsorpce dusíku se měří v duplikátu (2 samostatné vzorky) a vždy je nutné získat alespoň 5 datových bodů při relativních tlacích v rozmezí 0,05 až 0,15.

7.5.1.4 Výpočet a interpretace výsledků

Specifický povrch se vypočítá z naměřených údajů o adsorpci, přičemž se použije vícebodové BET metody (nejméně 5 datových bodů při relativních tlacích v rozmezí 0,05 až 0,15). Zároveň se vychází z předpokladu, že plocha jedné molekuly adsorbovaného dusíku je 0,162 nm².

Je-li výstupem přístroje hodnota B.E.T. povrchu v metrech čtverečních na gram vzorku, tento výsledek se přepočítá na hodnotu ve čtverečních centimetrech na kubický centimetr podle vztahu:

$$BET_{cm^3} = BET_g \cdot 10000 \cdot \rho \quad (12)$$

kde	BET_{cm^3}	-	B.E.T povrch v [cm ² /cm ³],
	BET_g	-	B.E.T. povrch v [m ² /g]
	10 000	-	konverzní faktor [cm ² /m ²]
	ρ	-	hustota NQ [1,77 g/cm ³] nebo hustota HNS [1,73 g/cm ³].

POZNÁMKA 3 Metoda BET ke stanovení specifického povrchu standardně využívá adsorpci dusíku podle výše uvedeného postupu. Alternativně může být specifický povrch stanoven i pomocí adsorpce argonu. V takovém případě je teplota měření –186,15 °C a předpokládaná plocha adsorbované jednoatomové molekuly argonu 0,138 nm².

8 Stanovení chemických vlastností – obecná analýza na mokré cestě

8.1 Kyselost a zásaditost

8.1.1. Standardní acidobazická titrace

Tato kapitola popisuje univerzální postup stanovení acidity (kyselosti) a alkality (zásaditosti). Titrace se provádí ve vhodném rozpouštědle s nebo bez předběžného okyselení daným množstvím kyseliny sírové. Látky rozpustné v acetonu se rozpustí v acetonu a vysráží ve vodě, rozpustné látky se ve vodě rozpustí přímo. Stanovení bodu ekvivalence lze provést buď pomocí vhodného indikátoru, nebo potenciometricky.

8.1.1.1 Postup zkoušky

Kyselost nebo zásaditost vzorku se stanoví zpětnou titrací přebytku kyseliny sírové (přidá se přesně známý objem o známé koncentraci) roztokem hydroxidu sodného

o známé koncentraci, přičemž bod ekvivalence je detekován buď pomocí vhodného indikátoru nebo pH elektrodou. Výsledek titrace se vždy vztahuje k výsledku stanovení roztoku blanku, které se provede stejným způsobem. Tento standardní postup lze použít pro stanovení kyselosti a zásaditosti CE, RDX, PETN, AN, TNT, NQ, HNS a HMX. Podmínky pro jednotlivá stanovení jakož i modifikace standardního postupu pro stanovení alkality a acidity BuNENA a TEGDN jsou popsány v tabulce 7.

8.1.1.2 Přístroje a zařízení

- odměrné válce, pipety, mikro byrety (rozlišení stupnice 0,01 ml) a kádinky s vhodným objemem
- pH-metr s příslušnými konektory (volitelné)
- kombinovaná pH elektroda (volitelně)

8.1.1.3 Chemikálie a činidla

- aceton (nebo jiné rozpouštědlo, je-li požadováno), čistoty p.a.
- roztok hydroxidu sodného s koncentrací přibližně 0,02 M (před použitím se stanoví jeho přesná koncentrace, tzv. stanovení titru, pomocí vhodného standardu např. dihydrátu kyseliny šťavelové)
- roztok kyseliny sírové s koncentrací přibližně 0,01 M (před použitím se stanoví jeho přesná koncentrace pomocí vhodného standardu např. hydrogenuhlíčitanu sodného)
- uhličitán sodný o koncentraci přibližně 0,01 M, před použitím se provede stanovení titru pomocí vhodného standardu
- indikátor metylenová červeň/metylenová modř (0,1 g metylenová červeň a 0,05 g metylenová modř ve 100 ml 95% etanolu)
- indikátor bromkrezolová zeleň (použitelný pouze pro BuNENA)
- indikátor bromthymolová modř (použitelný pouze pro TEGDN)
- destilovaná voda
- roztoky pro plnění elektrod (volitelné)
- dva nebo více pufrů o známém pH (volitelné)

8.1.1.4 Postup zkoušky

V extrakční baňce o objemu 500 ml se ve stanoveném objemu rozpouštědla rozpustí $10,0 \pm 0,01$ g vzorku. Směs se ručně protřepe, dokud se vzorek úplně nerozpustí. V případě potřeby je možné směs zahřát ve vodní lázni, do hrdla baňky je však nutné umístit kondenzační zátku. Případně lze k usnadnění rozpuštění vzorku použít ultrazvukovou lázeň. Před zahájením titrace je nutné vzniklý roztok ochladit na pokojovou teplotu. Pro přípravu vzorku HNS se používá specifický postup, kdy $5 \pm 0,01$ g vzorku se umístí do keramické třecí misky, přidá se 20 ml destilované vody a směs se tře tloučkem dokud nevznikne hladká pasta. Ke vzniklé pastě se přidá dalších 20 ml destilované vody a titrace se provádí přímo v třecí misce.

Pokud je při přípravě vzorku vyžadováno jeho vysrážení vodou (viz tabulka 7), daný objem destilované vody se pomalu přidá (20 až 30 sekund) a poté se vyčká, dokud se výbušnina neusadí (asi 10 minut). Pro další stanovení se doporučuje vzniklou sraženinu přefiltrovat.

Je-li před zahájením titrace vyžadováno přidání kyseliny, přidají se ke vzorku 2 ml 0,01 M kyseliny sírové, roztok se dobře promíchá a ponechá 1 hodinu stát. Přebytek kyseliny se pomocí mikro byrety za stálého míchání zpětně titruje odměrným

roztokem 0,02 M hydroxidu sodného. Bod ekvivalence se detekuje přidavkem několika kapek indikátoru metylenová červeň/metylenová modř. Po dosažení bodu ekvivalence, který je signalizován trvalou změnou zbarvení indikátoru z nachově fialové na zelenou, se zaznamená objem spotřebovaného titračního roztoku z V_1 .

Alternativně může být bod ekvivalence stanoven pomocí kombinované pH elektrody. Před použitím se z elektrod a pH metru opláchnutím destilovanou vodou odstraní všechny usazeniny solí. Elektroda se naplní příslušným roztokem, umístí do držáku elektrod a zavěsí na vzduchu tak, aby byla důkladně navlhčena také referenční elektroda. Pro odstranění vzduchových bublinek z plnicího roztoku a povrchu elektrod se kombinovaná elektroda setřepe a následně se připojí k pH metru. Pomocí příslušných pufrů se poté ověří kalibrace pH metru. Při samotné titraci se mikro byretou přidává po kapkách (0,02 ml) odměrný (titrační) roztok po každém přidání se zaznamená příslušná změna napětí (mV) na displeji pH metru. Po dokončení titrace se ze získaných hodnot sestrojí titrační křivka závislosti objemu (ml) přidaného titračního činidla na změně napětí (mV). Bod ekvivalence (V_1) se nalézá v oblasti skokové změny napětí, tj. přesně v inflexním bodě křivky. Alternativně lze sestavit křivku závislosti objemu (ml) titračního činidla na rychlosti změny napětí (mV/ml) pro každý přídavek titračního činidla. V takovém bod ekvivalence (V_1) odpovídá minimu křivky.

Stanovení roztoku blanku se provede stejným způsobem a za stejných podmínek jako stanovení vzorku. Objem spotřebovaného titračního činidla se zaznamená jako V_2 .

POZNÁMKA 4 S odpadními roztoky výbušnin v acetonu je nutné zacházet velmi opatrně, jelikož při jejich dlouhodobém stání může docházet k vysrážení velmi citlivých krystalů.

8.1.1.5 Výpočet acidity/alkality

Je-li $V_1 < V_2$, je vzorek zásaditý a jeho alkalita se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ zásaditosti} = \frac{t \cdot C_{NaOH} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M \cdot 100 \%}{1000 \cdot w} \quad (13)$$

kde	V_1	-	objem odměrného roztoku pro stanovení vzorku [ml],
	V_2	-	objem odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],
	C_{NaOH}	-	koncentrace odměrného roztoku hydroxidu sodného [M],
	w	-	hmotnost vzorku [g],
	M	-	ekvivalentní molární hmotnost sloučeniny použité pro vyjádření alkality vzorku (106/2 = 53 g/mol pro Na_2CO_3 , 40 g/mol pro NaOH),
	1000	-	konverzní faktor pro převod litrů na mililitry,
	t	-	titr odměrného roztoku NaOH [N].

Je-li $V_1 > V_2$, je vzorek kyselý a jeho acidita se vypočítá ze vztahu:

$$\% \text{ kyselosti} = \frac{t \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot (V_1 - V_2) \cdot M \cdot 100 \%}{1000 \cdot W} \quad (14)$$

kde	V_1	-	objem odměrného roztoku pro stanovení vzorku [ml],
	V_2	-	objem odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],
	C_{NaOH}	-	koncentrace titračního roztoku hydroxidu sodného [M],
	w	-	hmotnost vzorku [g],
	M	-	ekvivalentní molární hmotnost sloučeniny použité pro vyjádření alkality vzorku (98/2 = 49 g/mol pro H_2SO_4 , 63 g/mol pro HNO_3 , 60 g/mol pro CH_3COOH).
	1000	-	konverzní faktor pro převod litrů na mililitry,
	t	-	titr odměrného roztoku NaOH [N].

8.1.1.6 Stanovení titru odměrného roztoku

0,02 N NaOH:

S přesností na 0,1 mg se naváží 80 mg hydrogenftalátu draselného (w_1), který byl předem vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 110 °C (molární hmotnost 204,224 g/mol) a rozpustí se v kádince o objemu 150 ml v 80 ml destilované vody. Roztok se poté titruje odměrným roztokem NaOH s použitím fenolftaleinu jako indikátoru a zaznamená se příslušný objem spotřebovaného titračního činidla (V_1) v mililitrech. K dosažení bodu ekvivalence je zapotřebí přibližně 20 ml 0,02 N NaOH. Stejným způsobem se titruje také roztok blanku (80 ml destilované vody) a opět se zaznamená spotřebovaný objem titračního činidla v mililitrech (V_2).

Titř odměrného roztoku NaOH se stanoví ze vztahu:

$$t_{\text{NaOH}} = w_1 / 204,224 / (V_1 - V_2) / C_{\text{NaOH}} \quad (15)$$

kde	C_{NaOH}	-	jednotka koncentrace titračního roztoku NaOH [M],
	w_1	-	hmotnost hydrogenftalátu draselného [mg]
	204,224	-	molární hmotnost hydrogenftalátu draselného [g/mol]
	V_1	-	objem odměrného roztoku pro stanovení vzorku [ml],
	V_2	-	objem odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],
	t_{NaOH}	-	titř odměrného roztoku NaOH [N].

0,01 N H_2SO_4 :

Titř odměrného roztoku H_2SO_4 se stanoví titrací přesně 10 ml roztoku NaOH o známém titru (přibližně 0,02 N), který se zředí destilovanou vodou na 50 ml s použitím fenolftaleinu jako indikátoru. Objem spotřebovaného roztoku H_2SO_4 se zaznamená v mililitrech jako (V_1). Roztok blanku (50 ml destilované vody)

se titruje stejným způsobem a opět se zaznamená objem spotřebovaného titračního činidla v mililitrech (V_2). Titr odměrného roztoku H_2SO_4 se určí ze vztahu:

$$t_{H_2SO_4} = 20 \cdot \frac{t_{NaOH}}{V_1 - V_2} \quad (16)$$

- kde
- t_{NaOH} - titr odměrného roztoku NaOH [N],
 - V_1 - objem spotřebovaného roztoku H_2SO_4 [ml],
 - V_2 - objem odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],
 - $t_{H_2SO_4}$ - titr odměrného roztoku H_2SO_4 [N].

Ostatní titrační činidla

Stanovení titru jiných odměrných roztoků se provádí podle postupu pro 0,01 N H_2SO_4 . Pro stanovení titru zásaditého odměrného roztoku se jako standard použije odměrný roztok H_2SO_4 a pro stanovení titru kyselého titračního činidla se použije odměrný roztok NaOH. Objem spotřebovaného titračního činidla při kalibraci by měl být vždy kolem 20 ml, aby byla zajištěna optimální přesnost.

TABULKA 7 – Specifické podmínky pro stanovení kyselosti/zásaditosti jednotlivých složek

Výbušnina a její max. povolená kyselost/zásaditost	Rozpouštědlo	Titrační činidlo	Vysrážení destilovanou vodou	Poznámky
CE 0,005% jako HNO_3	50 ml acetonu	0,02 N NaOH	200 ml	Nepřidává se kyselina, pokud je provedena potenciometrická detekce grafitovou elektrodou.
RDX 0,01–0,05% jako HNO_3 nebo CH_3COOH	100 ml acetonu	0,02 N NaOH	100 ml	Nepřidává se kyselina.
PETN 0,01% jako HNO_3 nebo 0,01% jako Na_2CO_3	50 ml acetonu	0,02 N NaOH	ne	Přidává se kyselina.
AN 0,02% jako HNO_3 Zásaditost: žádná	200 ml destilované vody	0,02 N NaOH nebo 0,01 N H_2SO_4	ne	Nepřidává se kyselina, titrace buď pomocí Na_2CO_3 (u fialové) nebo H_2SO_4 (u zelené) dle barvy indikátoru.

Výbušnina a její max. povolená kyselost/zásaditost	Rozpouštědlo	Titrační činidlo	Vysrážení destilovanou vodou	Poznámky
TNT 0,005% jako H ₂ SO ₄ Zásaditost: žádná	50 ml acetonu	0,02 N Na ₂ CO ₃ nebo 0,01 N H ₂ SO ₄	150 ml	Nepřidává se kyselina, titrace buď pomocí Na ₂ CO ₃ (u fialové) nebo H ₂ SO ₄ (u zelené) dle barvy indikátoru.
HNS 0,05% jako H ₂ SO ₄ Zásaditost: žádná	40 ml destilované vody	0,02 N NaOH	ne	Nepřidává se kyselina.
NQ 0,06% jako H ₂ SO ₄	200 ml vody	0,05 N NaOH	ne	Zahřívat při 80 °C do úplného rozpuštění.
HMX Kyselost: 0,0045–0,0087% jako HNO ₃	500 ml acetonu	0,02 N NaOH	100 ml	Roztok se zahřeje, filtruje a titruje při pokojové teplotě. Kyselina se nepřidává.
BuNENA 0,025% jako H ₂ SO ₄ 0,025% jako Na ₂ CO ₃	60 ml acetonu	0,01 N KOH v metanolu nebo 0,01 N HCl v metanolu	ne	Nepřidává se kyselina, titrace buď s Na ₂ CO ₃ nebo H ₂ SO ₄ dle barvy indikátoru (bromkrezolová zeleň: 1% v metanolu).

Výbušnina a její max. povolená kyselost/zásaditost	Rozpouštědlo	Titrační činidlo	Vysrážení destilovanou vodou	Poznámky
TEGDN 0,002% jako H ₂ SO ₄ 0,002% jako Na ₂ CO ₃	100 ml toluenu	0,01 N NaOH nebo 0,01 N H ₂ SO ₄	2 x 50 ml extrakce	Zmodrá-li při titraci naslepo, přidává se kyselina, dokud se barva nezmění na žlutou, stejné množství se dodá do všech vzorků; titrace buď s NaOH (u žluté) nebo H ₂ SO ₄ (modrá/zelená), dle barvy indikátoru (bromthymolová modř: 1% v metanolu)

Kromě výše uvedené titrace s využitím mikro byrety je možné použít také automatické titrátory schopné velmi přesně přidat velmi malé množství odměrného roztoku (10 µl kyseliny) do roztoku vzorku. Použití automatických titrátů má své výhody, ale i různá úskalí. Pokud jsou v roztoku vzorku přítomny silné kyseliny, metoda funguje velmi dobře. Pokud ovšem nejsou v roztoku přítomny žádné kyseliny (roztok acetonu), přesnost metody je mnohem vyšší než stabilita hodnoty pH samotných roztoků. Odpařování acetonu v kombinaci se změnami teploty, změnami pH a vysokou citlivostí metody pak obvykle znemožňuje ustavení základní linie a je tudíž třeba pracovat v uzavřeném prostoru se stálou teplotou. I v uzavřeném prostoru dochází v důsledku možných reakcí s vodou, vzdušnou vlhkostí či CO₂ k pomalé změně pH acetonu a je proto doporučeno použít namísto acetonu rozpouštědla bez kyselých protonů (např. THF, acetonitril, dichlormetan, DMSO). Při použití těchto rozpouštědel by pak jako referenční roztok pH-elektrody neměl být použit vodný roztok KCl, ale roztok LiCl v etanolu. V případě dodržení zmíněných zásad je citlivost titrace pomocí automatických titrátů mnohem vyšší, než při použití mikro byrety.

8.1.2. Titrace pomocí TBAH

Pro stanovení celkové kyselosti vzorku pomocí TBAH se suchý materiál rozpustí ve vhodném rozpouštědle a titruje v bezvodém prostředí s použitím tetrabutylammonium hydroxidu (TBAH). Metoda se užívá pro stanovení kyselosti CL-20 a NTO.

8.1.2.1 Postup zkoušky

Stanovovaná látka se naváží (w_1) do vhodné kádinky a přidá se stanovené množství rozpouštědla (viz tabulka 8). Směs se poté míchá až do úplného rozpuštění výbušniny a roztok se titruje (V_1), za použití potenciometrického titrátoru, roztokem TBAH odpovídající normality (viz tabulka 8) ve vhodném rozpouštědle (c_1).

Titř roztoku TBAH se stanoví pomocí stejného potenciometrického titřátoru a známého množství primárního standardu (kyseliny), např. hydrogenftalátu draselného. Pro potenciometrické stanovení se použije kombinovaná skleněná či jiná ekvivalentní elektroda. Stanovení blanku se provádí stejným způsobem, jako stanovení vzorku (V_2). Kyselost vzorku se vypočítá podle následujícího vztahu:

$$Kyselina \text{ (meq/100 g)} = (V_1 - V_2) \cdot c_1 \cdot 100/w_1 \quad (17)$$

kde	c_1	-	normalita titřačního činidla TBAH ve vhodném rozpouštědle (viz tabulka 8) [N],
	w_1	-	hmotnost stanovované látky [g],
	V_1	-	objem roztoku TBAH nutný k dosažení bodu ekvivalence při stanovení vzorku [ml],
	V_2	-	objem roztoku TBAH nutný k dosažení bodu ekvivalence při stanovení blanku [ml],

Kyselina (meq/100 g) - celková kyselost vzorku

TABULKA 8 – Specifické podmínky pro stanovení kyselosti/zásaditosti jednotlivých složek

Výbušnina	Množství	Rozpouštědlo	Titřační činidlo
NTO	0,1 ± 0,001 g	100 ml IPA/H ₂ O (97/3 V/V %)	0,1 N TBAH v IPA
CL-20	5,0 ± 0,1 g	100 ml THF	0,05 N TBAH v THF

8.1.2.2 Přístroje a zařízení

- automatický potenciometrický titřátor vybavený záznamovým potenciometrem, automatickou byretou, 20 ml střikačkou a kombinovanou elektrodou tvořenou skleněnou měřicí a argentchloridovou referenční elektrodou.

8.1.2.3 Chemikálie a činidla

Tetrabutylammonium hydroxid (TBAH) 0,1 N (komerční roztok v směsi isopropanol/metanol, roztok musí být skladován při teplotě mezi 16 a 24 °C).

- 0,1 N TBAH (komerční roztok v směsi isopropanol/metanol, roztok musí být skladován při teplotě mezi 16 a 24 °C),
- rozpouštědlo pro daný typ stanovení (IPA, THF),
- kyselina benzoová, čistoty p.a. (vysušená při teplotě 65,5 °C).

8.1.2.4 Stanovení titřu TBAH

Přibližně 0,1 gramu kyseliny benzoové (zváženo s přesností na ±0,1 mg) se přenese do 150 ml kádinky a přidá se 100 ml rozpouštědla. Směs se míchá do úplného rozpuštění vzorku výbušniny a vzniklý roztok se poté titřuje pomocí potenciometrického titřátoru roztokem 0,1 N TBAH. Musí se provést nejméně tři stanovení s kyselinou benzoovou a tři zkoušky bez kyseliny benzoové (blank). Titřátor stanoví bod ekvivalence jako bod, kdy přidáním minimálního množství titřačního roztoku TBAH dojde k maximální změně potenciálu elektrody. Normalita roztoku TBAH se stanoví z následujícího vztahu:

$$\text{Normalita TBAH} = \frac{1000 \cdot m}{122,1 \cdot (V_1 - V_0)} \quad (18)$$

kde	m	-	hmotnost kyseliny benzoové [g],
	V_1	-	objem roztoku TBAH nutný k dosažení bodu ekvivalence při stanovení kyseliny benzoové (průměr ze tří měření) [ml],
	V_0	-	objem roztoku TBAH nutný k dosažení bodu ekvivalence při stanovení blanku (průměr ze tří měření) [ml],
	122,1	-	molární hmotnost TBAH [g/mol],
	<i>Normalita TBAH</i> - normalita roztoku TBAH [N].		

POZNÁMKA 5 Teplota roztoku TBAH by se v průběhu stanovení titru TBAH a stanovení kyselosti výbušniny neměla měnit o více než ± 1 °C.

8.1.3. Stanovení hodnoty pH v definovaném roztoku pomocí pH elektrody

Metoda se používá pro stanovení kyselosti GUDN. Kyselost GUDN se stanoví měřením hodnoty pH 0,2% roztoku, kdy hodnota pH < 4,0 odpovídá obsahu kyselin > 0,005% H₂SO₄. Standardní acidobazická titrace (viz kapitola 8.1.1) se u GUDN nedoporučuje, protože GUDN je kyselina sama o sobě a zkreslovala by tak stanovení kyselých nečistot ve vzorku.

8.1.3.1 Přístroje a zařízení

- pH-metr s pH-elektrodou s rozlišením na 2 desetinná místa

8.1.3.2 Postup zkoušky

Do odměrné baňky o objemu 50 ml se naváží 0,10 g vzorku GUDN a baňka se doplní po rysku předem převařenou a ochlazenou destilovanou vodou. Baňka se vzorkem se poté nechá stát v ultrazvukové lázni, dokud se nerozpustí celé množství GUDN. Přibližně 20 ml takto připraveného roztoku se přenesou do skleněné kádinky s magnetickým míchadlem. Spustí se míchání roztoku a změří se hodnota pH kalibrovaným pH-metrem. Výsledek se odečte s přesností na jedno desetinné místo.

8.2 Stanovení vlhkosti

8.2.1. Karl Fischer – coulometrická titrace

Vzorek výbušniny se rozpustí v suchém metanolu a jeho obsah vlhkosti se stanoví titrací podle Karl Fischera do tzv. mrtvého bodu.

8.2.1.1 Přístroje a zařízení

- Karl Fischerův titrátor
- 100 ml kádinka
- injekční mikrostříkačky
- analytické váhy

8.2.1.2 Chemikálie a činidla

- titrační roztok pro stanovení podle Karl Fishera
- dihydrát vinanu sodného, čistoty p.a.

- metanol bezvodý, čistoty p.a.
- toluen bezvodý, čistoty p.a.
- pyridin bezvodý, čistoty p.a.

8.2.1.3 Postup zkoušky

Pro stanovení vlhkosti jednotlivých výbušnin se použijí různá množství vzorků i metanolu, viz následující tabulka.

TABULKA 9 – Specifika přípravy vzorků jednotlivých výbušnin pro stanovení vlhkosti Karl Fisherovou titrací

Výbušnina	Hmotnost vzorku	Rozpouštědlo
AN	6 g	50 ml metanolu
TNT	8–10 g	100 ml směsi toluenu a metanolu 1:1
AP	5 g	50 ml metanolu
BuNENA	7 ml	50 ml metanolu
TEGDN	30 μ l	Bez rozpouštědla; stanovení podle ČOS 137610

Vzorek výbušniny se odváží s přesností na 0,0001 g (w) a umístí do dobře vysušené kádinky o objemu 100 ml, která se ihned těsně uzavře. U kapalné výbušniny BuNENA se použije jednorázová injekční stříkačka, kterou se odebere asi 7 ml vzorku. Stříkačka se zváží a vzorek se přidá do neutralizovaného roztoku. Poté se zváží prázdná stříkačka a z rozdílu hmotnosti se vypočítá množství vzorku.

K naváženým vzorkům se přidá odpovídající množství rozpouštědla (viz tabulka 9) a vyčká se, dokud se veškerý vzorek výbušniny nerozpustí. Poté se roztok manuálně titruje, dokud nedojde k barevné změně (tzv. mrtvý bod) a zaznamená se spotřeba titračního roztoku (V_1). Souběžně se provede také stanovení blanku (50 ml metanolu), aby se stanovil obsah vlhkosti rozpouštědla, a opět se zaznamená spotřeba titračního roztoku (V_2). Dále se stanoví titer odměrného roztoku Karl Fischera a to titrací roztoku dihydrátu vinanu sodného o známém hmotnostním zlomku (w_t) nebo alternativně přidáním malého množství (50,0 mg) vody pomocí injekční mikrostříkačky. Opět se zaznamená spotřeba odměrného roztoku Karl Fischera (V_3).

Pokud se použije automatický Karl Fischerův titrátor, vloží se vzorek do dobře vysušené odměrné baňky (50 ml) a doplní se vysušeným rozpouštědlem po rysku. Příslušný alikvotní podíl roztoku se poté přidá do měřicí cely titrátoru a titruje se do bodu ekvivalence. Stejným způsobem se poté provede i stanovení blanku (50 ml metanolu).

8.2.1.4 Výpočet vlhkosti vzorku

Množství vody ve vzorku se vypočítá podle vztahu:

$$\% \text{ vody} = \frac{t \cdot (V_1 - V_2)}{10 \cdot w} \quad (19)$$

kde V_1 - spotřeba odměrného roztoku pro stanovení vzorku [ml],
 V_2 - spotřeba odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],

t	-	titr odměrného roztoku stanovený pomocí dihydrátu vinanu sodného [mg vody/ml činidla],
w	-	hmotnost vzorku [g],
% vody	-	vlhkost vzorku [%].

Titř odměrného roztoku se stanoví ze vztahu:

$$t = \frac{w_t \cdot 0,156}{V_3 - V_2} \quad (20)$$

kde	w_t	-	hmotnostní zlomek roztoku dihydrátu vinanu sodného [%],
	V_2	-	spotřeba odměrného roztoku pro stanovení blanku [ml],
	V_3	-	spotřeba odměrného roztoku [ml],
	t	-	titř odměrného roztoku stanovený pomocí dihydrátu vinanu sodného [mg vody/ml činidla].

8.2.2. Karl Fischer – volumetrická titrace

8.2.2.1 Přístroje a zařízení

- Karl Fischerův titřátor s magnetickým míchadlem
- analytické váhy

8.2.2.2 Chemikálie a činidla

- titrační činidlo podle Karl Fischera
- metanol, čistoty p.a. (absolutní)

8.2.2.3 Postup zkoušky

Alespoň jednou týdně, nebo při každém doplňování zásobníku, je nutné standardizovat titrační činidlo podle Karl Fischera, přidáním známého množství deionizované vody do kondiciovaného rozpouštědla. Toto stanovení se opakuje, dokud rozdíl mezi změřenou a skutečnou hodnotou obsahu vody není v rozmezí 0,03 mg/ml, čehož se dosáhne změnou hodnoty tzv. vodního ekvivalentu, která je zapsána v paměti přístroje. Při samotném měření se měřicí nádoba naplní přibližně 50 ml metanolu a vytitruje se obsah vody v rozpouštědle. Poté se s přesností na 0,0001 g odváží vzorek výbušniny (w), kvantitativně převede do vytitrovaného rozpouštědla a titruje do dosažení bodu ekvivalence. Příprava vzorku BuNENA je shodná s coulometrickou titrací viz kapitola 8.2.1.3.

8.2.2.4 Výpočet vlhkosti vzorku

Obsah vody ve vzorku se vypočte z objemu použitého titračního činidla a vodního ekvivalentu (WE) činidla dle vztahu:

$$\% H_2O = \frac{vol \cdot WE}{10 \cdot M} \quad (21)$$

kde	vol	-	spotřeba titračního činidla KF pro stanovení vzorku [ml],
	WE	-	vodní ekvivalent [mg H ₂ O/ml],
	M	-	hmotnost vzorku [g],

$\% H_2O$ - vlhkost vzorku [%].

8.3 Stanovení celkového obsahu těkavých látek

8.3.1. Stanovení obsahu těkavých látek zahřátím a převážením

Tato metoda se používá pro stanovení těkavých nečistot ve vzorku jednoduchým zahřátím a opětovným zvážením. Různé výbušniny vyžadují různé teploty a doby ohřevu. Tyto informace jsou uvedeny v tabulce 10.

TABULKA 10 – Specifikace postupů pro stanovení celkového obsahu těkavých látek u jednotlivých složek

Složka	Postup	Poznámky
CE	20 g vzorku, 100 °C, 2 h	
AN	10 g vzorku, 70 °C, 5 h	
NQ	5 g vzorku, 100 °C, 2 h	
HNS	5 g vzorku, 100 °C, 2 h	ve vakuu (hodnota přibližně 10 mbar)
Al (hliník)	5 g vzorku, 105 °C, 2 h	stárnutí v proudu suchého dusíku
NTO	5 g vzorku, 103 °C, 2 h	
GUDN	4 g vzorku, 110 °C, 2 h	

8.3.1.1 Přístroje a zařízení

- pícka, sušárna, vakuová pícka
- váhy
- Petriho miska nebo kádinka

8.3.1.2 Postup zkoušky

Vzorek o hmotnosti přibližně 5 až 20 g (požadovaná množství pro jednotlivé látky viz tabulka 10) se umístí na zváženou Petriho misku. Hmotnost prázdné Petriho misky se stanoví s přesností na 0,001 g. Petriho miska s příslušnou látkou se poté zahřívá/suší několik hodin v sušárně (požadované doby a podmínky sušení viz tabulka 10) a následně se ochladí v exikátoru. Po ochlazení se stanoví hmotnost vzorku po sušení. U každého vzorku se pak provede několik dodatečných ohřevů, vždy po dobu 60 minut, dokud není dosaženo konstantní hmotnosti vzorku (v mezích přesnosti vážení).

8.3.1.3 Výpočet celkového obsahu těkavých látek

Množství těkavých látek ve vzorku se vypočítá následujícím způsobem:

$$\% \text{ těkavých látek} = 100 \cdot \frac{w_2 - w_1}{w} \quad (22)$$

kde w - hmotnost vzorku [g],
 w_1 - hmotnost Petriho misky se vzorkem po sušení (dosažení konstantní hmotnosti) [g],
 w_2 - hmotnost Petriho misky se vzorkem před sušením/zahřátím [g],

% těkavých látek obsah těkavých látek [%].

8.3.2. Stanovení obsahu těkavých látek snížením tlaku a převážením

Tato metoda se používá pro stanovení těkavých látek v červeném fosforu udržováním nízkého tlaku po dobu 24 hodin.

8.3.2.1 Přístroje a zařízení

- exsikátor
- vývěva, které poskytuje tlak pod 13,33 hPa
- váhy s přesností 0,1 mg

8.3.2.2 Postup zkoušky

5 g ± 0,05 g vzorku se umístí do čisté suché hliníkové misky s volně nasazeným víčkem a miska se zváží (w_1) s přesností na 1 mg. Víčko se opatrně sejme a spolu s miskou se umístí do vakuového exikátoru s čerstvě aktivovaným silikagelem. V exikátoru se sníží tlak a miska se v něm ponechá po dobu 24 hodin, přičemž tlak v exikátoru nesmí po tuto dobu překročit hodnotu 10 mm rtuťového sloupce (13,33 hPa). Po 24 hodinách se tlak v exikátoru opatrně vyrovná s okolím (exikátor se plní vzduchem, který prochází přes vhodnou sušicí nádobu s aktivovaným silikagelem). Po vyrovnání tlaků se víčko umístí zpět na misku se vzorkem a celá sestava se znovu zváží (w_2).

POZNÁMKA 6 Při vyrovnávání tlaků je důležité regulovat proud procházejícího vzduchu tak, aby nedošlo ke zviření amorfního práškového vzorku.

8.3.2.3 Výpočet celkového obsahu těkavých látek

Obsah těkavých látek ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ těkavých látek} = 100 \cdot \frac{(w_1 - w_2)}{5} \quad (23)$$

kde w_1 - hmotnost hliníkové misky s víčkem [g],
 w_2 - hmotnost hliníkové misky s víčkem a vzorkem [g],
% těkavých látek obsah těkavých látek [%].

8.4 Stanovení nerozpustných nečistot

8.4.1. Stanovení rozpuštěním a opětovným převážením filtrovaného nerozpustného materiálu

Tato metoda se používá ke stanovení nerozpustných nečistot ve vzorku jeho rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle s následnou filtrací nerozpustného materiálu a opětovným převážením filtračního kelímku po jeho vysušení. Různé výbušniny vyžadují různá rozpouštědla, která jsou uvedena v tabulce 11.

TABULKA 11 – Specifikace postupů pro stanovení nerozpustných nečistot

Složka	Postup	Hmotnost vzorku	Rozpouštědlo	Reakční doba	Poznámky
CE	Roztok	10 g	200 ml acetonu, teplota prostředí	Dokud není rozpuštění ukončeno	
RDX	Roztok	10 g	250 ml acetonu v parní lázni	Dokud není rozpuštění ukončeno	
PETN	Roztok	10 g	250 ml acetonu v parní lázni	Dokud není rozpuštění ukončeno	
AN	Roztok	10 g	25 ml vody (20 ± 5 °C)	Nespecifikováno	
TNT	Roztok	10 g	150 ml suchého teplého toluenu	30 min	
NQ	Roztok	50 g	2 000 ml vařící destilované vody	Nespecifikováno	
HNS	Roztok	5 g	25 ml vařícího DMF	1 min	
HMX	Roztok	10 g	50 ml DMSO (vodní lázeň)	Nespecifikováno	
AP	Roztok	25 g	175 ml vody	Nespecifikováno	
AI	Roztok	10 g	50 ml vody + HCl	Dokud není rozpuštění ukončeno	
CL20	Roztok	10 g	100 ml acetonu	15 min	Sušit při max. 60 °C
GUDN	Roztok	10g	20 ml DMSO	Zahřívát ve vodní lázni dokud není rozpuštění ukončeno	Promýt zbytek na filtru acetonem

8.4.1.1 Pístroje a zařízení

- 250 ml odměrný válec
- varná deska nebo parní lázeň
- Goochův filtrační kelímek (D3) nebo filtrační kelímek ze sintrovaného skla o ekvivalentní pórovitosti
- vodní lázeň
- pírka
- exikátor obsahující CaCl₂
- analytické váhy schopné vážit s přesností 0,001 g

8.4.1.2 Chemikálie a činidla

- různá rozpouštědla, čistoty p.a. (viz tabulka 11)

8.4.1.3 Postup zkoušky

Před stanovením je nutné filtrační kelímek nejprve po dobu 1 hodiny žíhat při teplotě 700 ± 20 °C a poté ochladit v exsikátoru.

Potřebné množství vzorku (w) se umístí do kádinky vhodné velikosti, přidá se stanovené množství rozpouštědla, kádinka se zakryje hodinovým sklíčkem a vzorek se nechá zcela rozpustit. Pokud jsou pro rozpuštění vzorku vyžadovány vyšší teploty (viz tabulka 11), použije se parní nebo olejová lázeň. Roztok vzorku se občas promíchá, a poté se kádinka ponechá v lázni, aby se vysrážely nerozpustné látky. Celý proces může být urychlen pomocí ultrazvukové lázně. Po vysrážení nerozpustných nečistot (min. 30 minut) se ochlazený roztok přefiltruje přes předem připravený a zvážený filtrační kelímek (w_1) o pórovitosti G3 či podobné. Zbytek na filtru se promyje rozpouštědlem a pokračuje se v promývání, až do okamžiku, kdy se ve zbytku nenachází žádná výbušnina. To lze ověřit nalitím malého množství použitého rozpouštědla na hodinové sklíčko. Promývací postup se ukončí, když po odpaření rozpouštědla nezůstávají na sklíčku žádné viditelné stopy. Kelímek se zachyceným nerozpustným zbytkem se suší při teplotě 100 °C do doby, kdy zachycený zbytek dosáhne konstantní hmotnosti. Poté se kelímek ochladí v sušičce a zváží (w_2).

8.4.1.4 Výpočet obsahu nerozpustných nečistot

Obsah nerozpustných nečistot ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ nerozpustných látek} = \frac{(w_2 - w_1)}{w_w} \cdot 100 \quad (24)$$

kde	w	-	hmotnost vzorku [g],
	w_1	-	hmotnost filtračního kelímku [g],
	w_2	-	hmotnost ochlazeného filtračního kelímku s nerozpustným zbytkem látky [g],
	$\% \text{ nerozpustných látek}$		obsah nerozpustných nečistot [%].

8.4.2. Stanovení nečistot nerozpustných v lučavce královské: postup pro červený fosfor

8.4.2.1 Přístroje a zařízení

- síto (ČSN ISO 3310-1) o průměru 50 mm s velikostí ok 250 μm
- analytické váhy schopné vážit s přesností 0,001 g
- hodinové sklíčko
- kádinka 600 ml

8.4.2.2 Chemikálie a činidla

- lučavka královská připravená smícháním 1 objemového dílu kyseliny dusičné ($\rho = 1,42$ g/ml) a 3 objemových dílů kyseliny chlorovodíkové ($\rho = 1,18$ g/ml)

8.4.2.3 Postup zkoušky

$5 \pm 0,05$ g vzorku se přenese do kádinky o objemu 600 ml a poté se k němu přidá 50 ml vody a 20 ml lučavky královské. Kádinka se přikryje hodinovým sklíčkem,

pro iniciaci reakce se zahřeje, následně se odstaví ze zdroje tepla a přidává se dalších 20 ml lučavky královské. Reakční směs se udržuje zahříváním a přidáváním kapek lučavky královské až do celkového objemu 120 ml. Když prudká reakce ustoupí, zahřeje se roztok k varu a po dobu 5 minut se vaří. Poté se roztok ochladí na teplotu prostředí a naředí vodou na přibližně 300 ml.

Po naředění se roztok filtruje přes filtrační papír č. 42, veškerý pevný zbytek v kádince se kvantitativně převede na filtrační papír. Filtrační papír se důkladně promyje vodou a poté acetonem. Poté se filtrační papír umístí do předem vyžíhaného, ochlazeného a zváženého porcelánového kelímku (w_1) a vysuší se v sušárně při 103 ± 2 °C. Kelímek s filtračním papírem se žihá při 700 ± 20 °C, dokud není veškerý uhlík (papír) spálený, poté se ochladí a znovu zváží (w_2).

Zbytek z kelímku se převede na síto s velikostí ok 250 μ m a jemně tře měkkým kartáčem, dokud sítem neprochází žádný materiál. Veškerý materiál zadržený na sítu se poté zváží (w_3).

8.4.2.4 Výpočet látek nerozpustných v lučavce královské

Množství látek nerozpustných v lučavce královské se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ nerozpustných látek v lučavce královské} = 100 \cdot (w_2 - w_1)/5 \quad (25)$$

kde	w_1	-	hmotnost prázdného vyžíhaného, ochlazeného porcelánového kelímku [g],
	w_2	-	hmotnost vyžíhaného, ochlazeného porcelánového kelímku ochlazeného filtračního kelímku s nerozpustným zbytkem látky [g],
	$\% \text{ nerozpustných látek}$	-	množství látek nerozpustných v lučavce královské [%].

Množství látek nerozpustných v lučavce královské a zachycených na sítu se určí ze vztahu:

$$\% \text{ látky nerozpustné v lučavce královské na sítu } 250 \mu\text{m} = 100 \cdot w_3/5 \quad (26)$$

kde	w_3	-	hmotnost látek zadržených na sítu 250 μ m [g],
	$\% \text{ nerozpustných látek}$	-	množství látek nerozpustných v lučavce královské a zachycených na sítu [%].

8.5 Stanovení rozpustných nečistot

8.5.1. Soxhletova extrakce (stanovení látek rozpustných v dietyléteru)

Principem stanovení je extrakce rozpustných nečistot ve vhodném rozpouštědle. Před samotnou extrakcí je většinou nutné vzorek látky upravit do formy vhodné pro stanovení (zejména snížit velikost částic). Použitelnost Soxhletovy extrakce, množství vzorku, množství rozpouštědla jakož i další parametry pro stanovení jednotlivých látek jsou shrnuty v tabulce 12.

8.5.1.1 Přístroje a zařízení

- 400 ml baňka
- exikátor
- Soxhletův extraktor
- vodní lázeň

- píčka
- analytické váhy s přesností 0,1 mg

8.5.1.2 Chemikálie a činidla

- dietyléter, čistoty p.a.

8.5.1.3 Postup zkoušky

Čistá 400 ml baňka se vysuší v sušárně při teplotě 90 °C a ochladí v exikátoru do dosažení konstantní hmotnosti. Odváží se příslušné množství vzorku (viz tabulka 12) s přesností na 0,1 mg (w_1) a vzorek se extrahuje po dobu 4 hodin s příslušným množstvím dietyléteru v Soxhletově extraktoru s Whatmanovou patronou či jinou ekvivalentní patronou (jednotná tloušťka stěny, beze stop mastnoty). Po skončení extrakce se dietyléter na vodní lázni odpaří téměř do sucha. Nerozpuštěný zbytek se vysuší při teplotě 90 °C do konstantní hmotnosti, ochladí v exikátoru a zváží (w_2). Paralelně se pro každý vzorek provede stejným způsobem stanovení blanku a zjištěná hmotnost se zaznamená jako (w_3).

8.5.1.4 Výpočet obsahu rozpustných nečistot

Obsah rozpustných nečistot ve vzorku vypočítáme z následujícího vztahu:

$$\% \text{ rozpustných látek} = \frac{((w_2 - w_1) - w_3)}{\text{hmotnost vzorku}} \cdot 100 \quad (27)$$

kde

w_1	-	hmotnost vzorku [g],
w_2	-	hmotnost vysušeného, nerozpuštěného zbytku vzorku po extrakci a odpaření dietyléteru [g],
w_3	-	hmotnost vysušeného, nerozpuštěného zbytku blanku po extrakci a odpaření dietyléteru [g],

$\% \text{ nerozpustných látek}$ - obsah rozpustných nečistot [%].

POZNÁMKA 7 Dietyléter je vysoce hořlavý, a proto se musí dodržet vhodná bezpečnostní opatření proti náhodnému vznícení. Peroxidy obsažené v dietyléteru mohou navíc představovat nebezpečí výbuchu.

TABULKA 12 – Použitelnost Soxhletovy extrakce a parametry jednotlivých stanovení

Látka	Postup	Hmotnost vzorku	Použité rozpouštědlo	Množství rozpouštědla	Reakční doba
AN	Soxhletova extrakce	10 g	dietyléter	150 ml	5 h
AP	Soxhletova extrakce	25 g	dietyléter	100 ml	2 h
AI	Soxhletova extrakce	10 g	dietyléter	100 ml	4 h

8.5.2. Stanovení nečistot rozpustných ve vodě

Látka se opakovaně promyje vodou, ve vodě rozpustné nečistoty se rozpustí a jejich množství se zjistí opětovným převážením stanovované látky po jejím vysušení.

8.5.2.1 Přístroje a zařízení

- 100 ml vysoká kádinka
- exikátor
- vakuová sušárna
- filtrační kelímek ze sintrovaného skla
- pírka
- analytické váhy s přesností 0,1 mg

8.5.2.2 Chemikálie a činidla

- voda s 5 % (objemovými) metanolu, čistota p.a.

8.5.2.3 Postup zkoušky

5 g vzorku stanovené látky se zahřívá po dobu 2 hodin na teplotu 100 ± 5 °C, poté se uloží v exikátoru, zváží s přesností na 0,1 mg (w_1), umístí do vysoké kádinky o objemu 100 ml a třikrát promyje dekantací. Pro každé promytí se použije 40 ml vody, obsahující 5 objemových procent metanolu. Vzorek se ponechá v kontaktu s vodou po dobu 20 minut, přičemž se vždy promíchá míchací tyčinkou s plochou špičkou, což umožní lepší zvlhčení částic vzorku a rozdrčení případných hrudek. Promývací roztok se poté přefiltruje přes zvážený (w_c) 50 ml filtrační kelímek ze sintrovaného skla se střední porézností. Před stanovením se filtrační kelímek vysuší na konstantní hmotnost při 100 ± 5 °C. Po kvantitativním přenesení vzorku do filtračního kelímku se tento vysuší na konstantní hmotnost při 100 ± 5 °C a následně se ochladí a zváží (w_2). Rozdíl v hmotnosti odpovídá množství ve vodě rozpustných nečistot.

8.5.2.4 Výpočet obsahu nečistot rozpustných ve vodě

Obsah ve vodě rozpustných nečistot se určí ze vztahu:

$$\% \text{ rozpustné látky} = (w_1 - (w_2 - w_c)) \cdot 100/w_1 \quad (28)$$

- kde
- w_1 - hmotnost vzorku [g],
 - w_2 - hmotnost vysušeného filtračního kelímku se vzorkem [g],
 - w_c - hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],
 - $\%$ nerozpustné látky - obsah rozpustných nečistot [%].

8.6 Stanovení obsahu anorganických látek (popela)

TABULKA 13 – Přehled jednotlivých složek a doporučených postupů pro stanovení obsahu anorganických látek v těchto složkách

Složka	Doporučený postup	Hmotnost vzorku
CE	8.6.1	10 g
RDX	8.6.1	10 g
TNT	8.6.2	5 g
NQ	8.6.2	5 g
HNS	8.6.2	5 g

Složka	Doporučený postup	Hmotnost vzorku
HMX	8.6.1	10 g
AP	8.6.2	5 g

8.6.1. Stanovení anorganických látek (popela) spálením vzorku

Toto stanovení je vyžadováno v případě, že množství látky nerozpustné v acetonu je vyšší než 0,03 %. Veškerý organický materiál ve vzorku se odstraní žiháním látky v porcelánovém kelímku při teplotě 700 ± 20 °C podle postupu, který je uveden v kapitole 8.4.1.3. Po žihání se kelímek ochladí a zváží přesností na 0,1 mg (w_3).

8.6.1.1 Výpočet obsahu anorganických látek ve vzorku

Procento anorganického nerozpustného materiálu ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\% \text{ anorganických látek} = \frac{(w_3 - w_2)}{w_1} \cdot 100 \% \quad (29)$$

kde w_1 - hmotnost vzorku [g],
 w_2 - hmotnost prázdného porcelánového kelímku [g],
 w_3 - hmotnost kelímku po žihání [g],

% anorganických látek - obsah anorganických látek ve vzorku [%].

8.6.2. Stanovení obsahu síranového popela

Principem stanovení je odstranění organických částí vzorku zahřátím suchého vzorku s kyselinou sírovou. Reakce je velmi bouřlivá a je třeba ji pečlivě sledovat. Provedení vyžaduje vhodnou bezpečnostní clonu a použití ochranných brýlí a rukavic.

8.6.2.1 Přístroje a zařízení

- muflová pec
- exikátor
- křemenná miska o průměru 100 mm

8.6.2.2 Chemikálie a činidla

- koncentrovaná kyselina sírová (18 M)

8.6.2.3 Postup zkoušky

Čistá křemenná miska o průměru 100 mm se vyžihá po dobu 30 minut v muflové peci při teplotě 700 ± 20 °C. Miska se poté nechá po dobu 45 minut ochladit v exsikátoru a přesně se zváží (w_1). Do vyžihané a zvážené misky se přenese $5 \pm 0,1$ g vzorku a opatrně se přidává 10 ml koncentrované kyseliny sírové (18 M) tak, aby povrch vzorku byl kyselinou rovnoměrně překryt. Aby bylo zajištěno, že se veškerý vzorek dostane do kontaktu s kyselinou. Miska s obsahem se zahřívá v parní lázni po dobu 30 minut. Miska se vzorkem se poté umístí na žihací triangl a plamenem Bunsenova kahanu se opatrně zahřívá, dokud vzorek nezačne uhelnatět, ohřev se zastaví a reakce se nechá samovolně proběhnout. Když reakce ustává, miska se opět zahřeje, dokud nedojde k úplnému zuhelnatění vzorku a poté se zahřívá, dokud se nepřestanou uvolňovat páry kyseliny sírové. Miska se dále zahřívá do tmavě červeného žáru, dokud neshoří všechny uhlíkové zbytky a poté

se ještě vyžihá v muflové peci při teplotě 700 ± 20 °C po dobu 30 minut. Nakonec se miska nechá po dobu 45 minut ochladit v exsikátoru a znovu se zváží (w_2).

8.6.2.4 Výpočet obsahu síranového popela

Obsah síranového popela, vyjádřený jako hmotnostní procento vzorku, se určí ze vztahu:

$$\% \text{ síranového popela} = 100 \cdot \frac{w_2 - w_1}{5} \quad (30)$$

kde w_1 - hmotnost prázdné, vyžihané, ochlazené křemičité misky [g],

w_2 - hmotnost ochlazené křemičité misky s podílem síranového popela [g],

% síranového popela - obsah síranového popela [%].

8.7 Stanovení obsahu pískovitých částic

Pískovité částice jsou tvrdé, anorganické částice s ostrými hranami o velikosti alespoň 63 μm , které nejsou vždy nerozpustné v kyselinách, zásadách nebo v lučavce královské. Jejich přítomnost může vést k vyšší citlivosti energetického materiálu vůči vnějším podnětům (tvorbě tzv. horkých jader).

TABULKA 14 – Přehled jednotlivých látek a doporučených postupů pro stanovení obsahu pískovitých částic v těchto složkách

Látka	Postup	Množství vzorku	Rozpouštědlo	Poznámky
CE	8.7.1	50 g	aceton, 100 ml	
RDX	8.7.1	50 g	aceton, 400 ml	
PETN	3.7.1	50 g	aceton, 200 ml	Parní lázeň
TNT	8.7.1	50 g	aceton, 100 ml	
NQ	8.7.2	50 g	vařící voda, 2000 ml	Filtrovat přes kelímek s fritou a přenést na síto
HNS	8.7.1	50 g	DMSO, 200 ml	
HMX	8.7.1	50 g	DMSO, 200 ml	
AP	8.7.2	50 g	vařící voda, 200 ml (opakovaně)	Filtrovat přes kelímek s fritou a přenést na síto
AI	8.7.2	10 g	lučavka královská, 5 ml	Vařit 5 minut, neutralizovat NaOH, filtrovat přes kelímek s fritou a přenést na síto
GUDN	8.7.1	10 g	DMSO, 20 ml	Parní lázeň

8.7.1. Stanovení pískovitých částic přímou extrakcí na sítu

8.7.1.1 Přístroje a zařízení

- Soxhletův extraktor nebo jiný vhodný extrakční přístroj
- parní lázeň nebo jiné vhodné ohřívací zařízení
- síta s oky o průměru 0,25 mm a 0,42 mm
- analytické váhy s přesností 0,001 g

8.7.1.2 Chemikálie a činidla

- rozpouštědla (viz tabulka 14), čistoty p.a.

8.7.1.3 Postup zkoušky

Vzorek stanovované látky o hmotnosti $50 \pm 0,01$ g se přenese na síto s průměrem otvorů 0,25 mm a síto se umístí do Soxhletova či jiného vhodného extraktoru. Do baňky extraktoru se přidá dostatečné množství rozpouštědla a vzorek se extrahuje v parní lázni, dokud se stanovovaná látka nerozpustí. Síto se odstraní a spočítají se zbylé částice. Poté se částice smetou na síto s otvory o průměru 0,42 mm a opět se spočítají ty, které jsou zadrženy. Nakonec se zjistí, zda se jedná o pískovité částice. Ty se vyznačují nedostatečnou uniformitou a přetrvávajícím škrábavým zvukem, při jejich stlačení a tření po povrchu hladkého sklíčka hladkou ocelovou stěrkou.

8.7.1.4 Vyjádření výsledků

Zaznamená se množství pískovitých částic zadržných na sítu s velikostí ok 0,25 mm a na sítu s velikostí ok 0,42 mm.

POZNÁMKA 8 Stanovení pískovitých částic u TNT a AI vyžaduje, aby první použité síto mělo velikost ok 63 μm a druhé síto velikost otvorů 250 μm .

8.7.2. Stanovení pískovitých částic rozpouštěním a filtrováním s následnou analýzou na sítích

8.7.2.1 Postup zkoušky

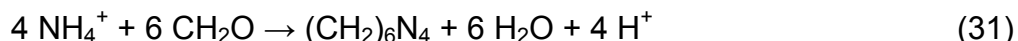
Požadované množství vzorku se přenese do vhodné kádinky a doplní stanoveným množstvím rozpouštědla, viz tabulka 14. Následně se obsah kádinky filtruje přes filtrační kelímek s fritou, promyje acetonem a hodinu suší při 100 °C. Vysušený zbytek po filtraci se přenese na síto o velikosti ok 0,25 mm a stanoví se počet pískovitých částic. Poté se částice smetou na síto o velikosti ok 0,42 mm a znovu se stanoví počet zachycených pískovitých částic.

9 Stanovení chemických vlastností – specifická analýza na mokré cestě

9.1 Stanovení amoniaku

9.1.1. Stanovení obsahu amoniaku v AP a AN

Stanovení se užívá k ověření čistoty vzorků AP a AN a je založeno na polymeraci formaldehydu s urotropinem, ke které dochází v přítomnosti iontů NH_4^+ , viz následující rovnice:



Vznikající vodíkové ionty se poté titrují vhodnou zásadou.

9.1.1.1 Přístroje a zařízení

- 200 ml uzavíratelná Erlenmeyerova baňka
- 50 ml byreta
- pH-metr

9.1.1.2 Chemikálie a činidla

- roztok formaldehydu (min. 37%) stabilizovaný 10% CH₃OH (p.a.) 1:1 ve vodě

9.1.1.3 Postup zkoušky

Hodnota pH roztoku formaldehydu se upraví na hodnotu 8,5 pomocí 0,1 N hydroxidu sodného. Do Erlenmeyerovy baňky se naváží suchý vzorek o hmotnosti 0,5 g (*w*), přidá se 40 ml vody a následně 40 ml roztoku formaldehydu. Baňka se uzavře, intenzivně protřepe a nechá 30 minut stát. Roztok se poté titruje 0,1 N hydroxidem sodným do hodnoty pH 8,5, měřeno pomocí pH-metru. Provedou se dvě stanovení, ze kterých se spočítá průměrný objem spotřebovaného roztoku NaOH (*V*).

9.1.1.4 Výpočet obsahu amoniaku

Množství amoniaku ve vzorku, vyjádřeno jako procentuální obsah chloristanu či dusičnanu amonného se stanoví ze vztahu:

$$\% NH_4ClO_4 \text{ nebo } NH_4NO_3 = 100 \cdot \frac{M_w \cdot V \cdot N}{1000 \cdot w} \quad (32)$$

kde	M_w	-	molární hmotnost NH ₄ ClO ₄ (117.5 g/mol) resp. NH ₄ NO ₃ (80.04 g/mol),
	V	-	průměrný objem spotřebovaného NaOH [ml],
	w	-	hmotnost vzorku [g],
	N	-	normalita roztoku NaOH [mol/l],
	$\% NH_4ClO_2 \text{ nebo } NH_4NO_3$		obsah amoniaku [%].

9.2 Stanovení obsahu chloridů

9.2.1. Gravimetrické stanovení chloridů v AN (jako AgCl)

Metoda je založena na reakci chloridových aniontů s ionty stříbra v prostředí kyseliny dusičné, při které vzniká sraženina chloridu stříbrného, který lze stanovit gravimetricky.

9.2.1.1 Přístroje a zařízení

- analytické váhy
- sintrovaný skleněný filtrační kelímek pórovitosti D4 (průměrem nejširších pórů 10 až 16 μm)
- odměrná baňka, 250 ml
- kádinka, 400 ml
- pipeta, 100 ml
- filtrační baňka s filtračním nástavcem
- exsikátor
- sušárna

9.2.1.2 Chemikálie a činidla

- destilovaná voda, čistoty p.a.
- vodný roztok dusičnanu stříbrného (0,1 M), čistoty p.a.
- roztok kyseliny dusičné (2 M), čistoty p.a.

9.2.1.3 Postup zkoušky

Před stanovením se filtrační kelímek kondicionuje (nechá se stát po dobu 1 hodiny v sušárně při teplotě 120 °C, poté se nechá zchladnout v exikátoru a následně se zváží (w_2)). Do vytárované odměrné baňky se s přesností na 0,0001 g naváží vzorek stanovované látky o hmotnosti 100 g (w_1), baňka se doplní destilovanou vodou po rysku, vzorek se rozpustí. 100 ml tohoto roztoku se přeneso do kádinky a přidá se několik kapek kyseliny dusičné, dokud pH roztoku nedosáhne hodnoty 2 až 2,5. Poté se do kádinky po kapkách přidá celkem 10 ml roztoku dusičnanu stříbrného. Vzniklou sraženinu chloridu stříbrného je poté, v důsledku její citlivosti na světlo, nutné co možná nejdříve zfiltrovat. Filtrační kelímek se sraženinou chloridu stříbrného se poté vysuší (stejným způsobem jakým byl kondicionován prázdný kelímek) a kelímek se znovu zváží (w_3).

9.2.1.4 Výpočet obsahu chloridů ve vzorku

Obsah chloridů ve vzorku, vyjádřen jako procentuální obsah chloridu amonného, se určí ze vztahu:

$$\text{Chlorid amonný [\%]} = 100 \cdot 0,3732 \cdot \frac{(w_3 - w_2)}{w_1} \quad (33)$$

kde

w_1	-	hmotnost vzorku [g],
w_2	-	hmotnost prázdného kelímku [g],
w_3	-	hmotnost kelímku se sraženinou [g],

Faktor 0,3732 v rovnici je poměr molekulárních hmotností chloridu amonného (53,49 g/mol) a chloridu stříbrného (143,32 g/mol).

9.2.2. Stanovení chloridových iontů Volhardovou metodou (zpětná titrace AgNO_3 pomocí NH_4SCN)

Stanovení se používá k určení množství chloridových iontů v chloristanu amonném (AP). Volhardova metoda je založena na vysrážení chloridových iontů nadbytkem dusičnanu stříbrného (AgNO_3) a zpětné titraci nezreagovaného AgNO_3 thiokyanatanem amonným (NH_4SCN).

9.2.2.1 Chemikálie a činidla

- dusičnan stříbrný (0,1 N),
- síran železito-amonný – indikátorový roztok, který se skládá ze studeného nasyceného roztoku síranu železito-amonného (např. 200 ml vody, 110 g soli, 10 ml HNO_3)
- nitrobenzen, čistoty p.a.
- thiokyanatan amonný (0,1 N)
- kyselina dusičná 65 % zředěná 1:1 vodou

9.2.2.2 Přístroje a zařízení

- 250 ml kádinka
- magnetické míchadlo
- 50 ml byreta

9.2.2.3 Postup zkoušky

V 250 ml kádince se ve 150 ml destilované vody rozpustí 15 g vzorku (w). Za stálého míchání se přidá přesně 20 ml 0,1 N roztoku AgNO_3 a následně 5 ml roztoku indikátoru, 2 ml nitrobenzenu a 5 ml HNO_3 . Směs se titruje do bodu ekvivalence (světle hnědé zbarvení roztoku) 0,1 N roztokem thiokyanatanu amonného. Stejným způsobem se provede také stanovení blanku (roztok bez přídavku vzorku).

9.2.2.4 Výpočet obsahu chloridů ve vzorku

Obsah chloridů ve vzorku, vyjádřen jako procentuální obsah chloridu amonného, se určí ze vztahu:

$$\text{Chlorid amonný [\%]} = 100 \cdot \frac{M_w(V_A \cdot N_A - V_B \cdot N_B)}{w} \quad (34)$$

kde	V_A	-	množství přidaného roztoku AgNO_3 [ml],
	V_B	-	spotřebovaný objem odměrného roztoku NH_4SCN [ml],
	N_A	-	normalita AgNO_3 [mmol/ml],
	N_B	-	normalita NH_4SCN [mmol/l],
	w	-	hmotnost vzorku [g],
	M_w	-	molární hmotnost NH_4Cl (0,05349 g/mmol).

9.2.3. Přímá titrace s AgNO_3 (potenciometrická detekce)

Obsah chloridových iontů ve vzorku je zjištěn přímou titrací s potenciometrickou detekcí bodu ekvivalence. Metoda se používá ke stanovení čistoty 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu (NTO).

9.2.3.1 Přístroje a zařízení

- automatický potenciometrický titrátor, vybavený záznamovým potenciometrem, automatickou byretou, 5 ml injekční stříkačkou a následujícími elektrodami (pracovní stříbrná elektroda a Ag/AgCl v $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ jako referenční elektroda).

9.2.3.2 Chemikálie a činidla

- vodný roztok AgNO_3 (0,02 N)
- vodný roztok NaCl (0,3 g/l)
- 30 % koncentrovaný roztok kyseliny dusičné HNO_3 (poměr koncentrované kyseliny dusičné a vody 1:1)
- destilovaná voda

9.2.3.3 Postup zkoušky

$5 \pm 1,0$ g NTO (w), zváženo s přesností na $\pm 0,1$ mg, se přenese do 150 ml kádinky, přidá se 100 ml destilované vody a směs se míchá, dokud se NTO úplně nerozpustí. Poté se pipetou do kádinky přidá přesně 5 ml roztoku chloridu sodného (0,3 g/l) a 5 ml 30 % koncentrovaného roztoku HNO_3 . Roztok se titruje pomocí potenciometrického titrátoru 0,02 N roztokem AgNO_3 . Titrátor vyhodnotí bod ekvivalence, což je bod, kdy přidáním minimálního množství titračního roztoku AgNO_3 dojde k maximální změně potenciálu. Stanovení musí být provedeno

minimálně třikrát, stejně tak musí být nejméně třikrát provedeno stanovení blanku (roztok bez NTO).

9.2.3.4 Výpočet obsahu chloridů ve vzorku

Obsah chloridů ve vzorku se určí ze vztahu:

$$\% Cl = \frac{35,5 \cdot (V_1 - V_0) \cdot 100 \cdot N}{1000 \cdot w} \quad (35)$$

kde	w	-	hmotnost vzorku NTO [g],
	V_1	-	spotřebovaný objem odměrného roztoku $AgNO_3$ při titraci vzorku, průměr ze tří stanovení [ml],
	V_0	-	spotřebovaný objem odměrného roztoku $AgNO_3$ při titraci blanku, průměr ze tří stanovení [ml],
	N	-	normalita roztoku $AgNO_3$ [mol/l],
	35,5	-	molární hmotnost chloru [g/mol],
	M_w	-	molární hmotnost NH_4Cl (0,05349 g/mmol),
	% Cl	-	obsah chloridů ve vzorku [%].

9.3 Stanovení obsahu síranů

9.3.1. Stanovení síranů v AN a AP (vyjádřených jako $(NH_4)_2SO_4$)

Metoda je založena na vysrážení síranů ve vzorku ve formě $BaSO_4$ jejich reakcí s $BaCl_2$.

9.3.1.1 Přístroje a zařízení

- 400 ml kádinka
- vodní lázeň
- filtrační kelímek ze sintrovaného skla (pórovitost třída č. 4)
- pírka
- exikátor

9.3.1.2 Chemikálie a činidla

- voda, čistoty p.a.
- koncentrovaná kyselina chlorovodíková
- roztok chloridu barnatého

9.3.1.3 Postup zkoušky

10 g \pm 0,1 g vzorku (w_1) se rozpustí v destilované vodě v kádince o objemu 400 ml. K roztoku se přidají 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a přivede se k varu. Za stálého míchání se poté přidá 10 ml roztoku chloridu barnatého (100 g/l). Kádinka se umístí do vroucí vodní lázně, ve které se ponechá asi 30 minut a poté se nechá stát přes noc. Veškerá sraženina se poté filtruje přes zvážený filtrační kelímek (w_2) ze sintrovaného skla (třída pórovitosti 4) a důkladně promyje vodou. Po promytí se kelímek se sraženinou suší v pírce při teplotě 120 ± 2 °C po dobu jedné hodiny. Poté se kelímek ochladí a znovu zváží (w_3).

9.3.1.4 Výpočet obsahu síranů ve vzorku

Obsah síranů ve vzorku, vyjádřený jako procentuální obsah síranu amonného, se určí ze vztahu:

$$\% \text{ síranu jako } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100 \cdot (W_3 - W_2) \cdot \frac{0,566}{W_1} \quad (36)$$

kde W_1 - hmotnost vzorku [g],
 W_2 - hmotnosti filtračního kelímku [g],
 W_3 - hmotnosti filtračního kelímku se sraženinou [g],
 $\% \text{ síranů jako } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obsah síranů ve vzorku [%]

Faktor 0,566 v rovnici je poměr molárních hmotností síranu amonného (132,14 g/mol) a síranu barnatého (233,39 g/mol).

9.4 Stanovení obsahu dusitanů v dusičnanu amonném

9.4.1. Kolorimetrické stanovení

Metoda je založena na reakci dusitanů s kyselinou sírovou a *meta*-fenylendiaminem za vzniku nažloutle hnědého roztoku. Intenzita roztoku vzorku se porovnává se standardním roztokem o známém koncentraci dusitanů, která odpovídá hraniční koncentraci dusitanů ve vzorku, podle specifikací odběratele. Toto porovnání se provádí pomocí spektrofotometru.

9.4.1.1 Přístroje a zařízení

- odměrná baňka, objem 100 ml
- pipeta, objem 1 ml
- pipeta, objem 2 ml
- analytické váhy
- kádinka, objem 50 ml
- odměrný válec, objem 50 ml
- spektrofotometr

9.4.1.2 Chemikálie a činidla

- destilovaná voda, čistoty p.a.
- vodný roztok kyseliny sírové (10% hm.), čistoty p.a.
- vodný roztok *meta*-fenylendiaminu, (0,5% hm.), čistoty p.a.
- vodný roztok dusitanu sodného, čistoty p.a. (koncentrace podle specifikace odběratele, koncentrace 0,1360 g/l odpovídá 0,01% obsahu dusitanů)

9.4.1.3 Postup zkoušky

Připraví se zkušební roztok, sestávající z 1 g vzorku rozpuštěného ve 20 ml vody, 1 ml kyseliny sírové a 1 ml roztoku *meta*-fenylendiaminu. Dále se připraví srovnávací roztok, obsahující 19 ml vody, 1 ml roztoku dusitanu sodného, 1 ml roztoku kyseliny sírové a 1 ml roztoku *meta*-fenylendiaminu. Intenzita zbarvení roztoků se spektrofotometricky porovná.

9.4.1.4 Interpretace výsledků

Je-li intenzita zbarvení zkušebního roztoku nižší než intenzita porovnávacího roztoku, obsah dusitanů je nižší, než limit stanovený odběratelem, je-li však intenzita zkušebního roztoku vyšší, koncentrace dusitanů daný limit přesahuje.

9.5 Stanovení obsahu dusitanů v chloristanu amonném

9.5.1. Kolorimetrické stanovení azosloučenin

Principem metody je redukce přítomných dusičnanů na kyselinu dusitou, přidavkem zinku a kyseliny octové do roztoku. Kyselina dusitá je poté využita k diazotaci kyseliny sulfanilové. Vzniklá diazosloučenina se pak nechá reagovat s kyselinou 1-naftylamin-7-sulfonovou (Cleveova kyselina) za vzniku azosloučeniny, která se stanoví kolorimetricky.

9.5.1.1 Chemikálie a činidla

- roztok kyseliny sulfanilové: 30 ml ledové (17 M) kyseliny octové se přidá do 70 ml vody a ve směsi se rozpustí 1 g kyseliny sulfanilové; v případě potřeby se směs zahřeje
- roztok Cleveovy kyseliny: 0,5 g Cleveovy kyseliny (1-naftylamin-7-sulfonové kyseliny) se rozpustí ve 120 ml vody zahříváním na vodní lázni, roztok se přefiltruje, ochladí a poté se přidá 30 ml ledové (17 M) kyseliny octové (roztok se chrání před světlem uchováváním v hnědé láhvi)
- standardní roztok dusičnanu: 1,00 g dusičnanu amonného se rozpustí v destilované vodě ve 100 ml odměrné baňce a doplní destilovanou vodou po rysku, 1,0 ml tohoto roztoku se poté přeneso do odměrné baňky o objemu 1 litr a opět doplní destilovanou vodou po rysku, tento roztok musí být vždy čerstvě připraven (1 ml = 0,01 mg NH_4NO_3 = 0,001% NH_4NO_3 pro 1 g vzorku)
- chloristan amonný „bez dusičnanů“ (pro tento účel je vhodný chloristan amonný „čistoty p.a.“, nebo jeho vhodný ekvivalent)
- práškový zinek
- ledová kyselina octová

9.5.1.2 Postup zkoušky

1 ± 0,1 g vzorku se rozpustí ve 30 ml vody v Nesslerově zkumavce o objemu 50 ml. Připraví se pět standardních roztoků rozpuštěním 1 ± 0,1 g chloristanu amonného "bez dusičnanů" ve 30 ml vody, v pěti stejných Nesslerových zkumavkách (50 ml). Do pěti odměrných válců (50 ml) se poté přidá 1, 2, 3, 4 nebo 5 ml standardního roztoku dusičnanu, ze kterých se vytvoří pracovní standardy. Následující postup je pak stejný pro roztoky pracovních standardů i roztok vzorku. Do každého roztoku se přidá 0,1 g práškového zinku a 2 ml ledové kyseliny octové a směs se důkladně promíchá. Následně se přidají 2,0 ml roztoku kyseliny sulfanilové a 2,0 ml roztoku Cleveovy kyseliny, roztoky se doplní vodou po rysku, důkladně promíchají a nechají stát po dobu 15 minut. Po 15 minutách se porovná intenzita zbarvení roztoku vzorku s roztoky pracovních standardů. Během celého stanovení musí být zajištěno, že teplota roztoků nepřesáhne 15 °C.

9.5.1.3 Výpočet obsahu dusičnanů

Obsah dusičnanů ve vzorku, vyjádřený jako procentuální obsah dusičnanu amonného, se určí ze vztahu:

$$\% \text{ obsah dusičnanů jako } NH_4NO_3 = n \cdot 0,001 \quad (37)$$

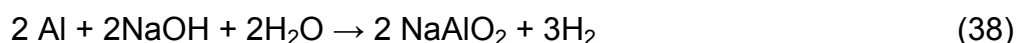
kde n - objem standardního roztoku v pracovním standardu, jehož intenzita zbarvení odpovídá intenzitě vzorku,

% obsah dusičnanů jako NH_4NO_3 - obsah dusičnanů [%].

9.6 Stanovení obsahu aktivního hliníku

9.6.1. Stanovení obsahu aktivního hliníku měřením objemu vyvíjejícího se plynu při reakci s hydroxidem sodným

Principem stanovení obsahu volného kovového (aktivního) hliníku je měření objemu plynu, uvolněného při reakci odváženého množství hliníkového prášku s roztokem hydroxidu sodného podle následující rovnice:



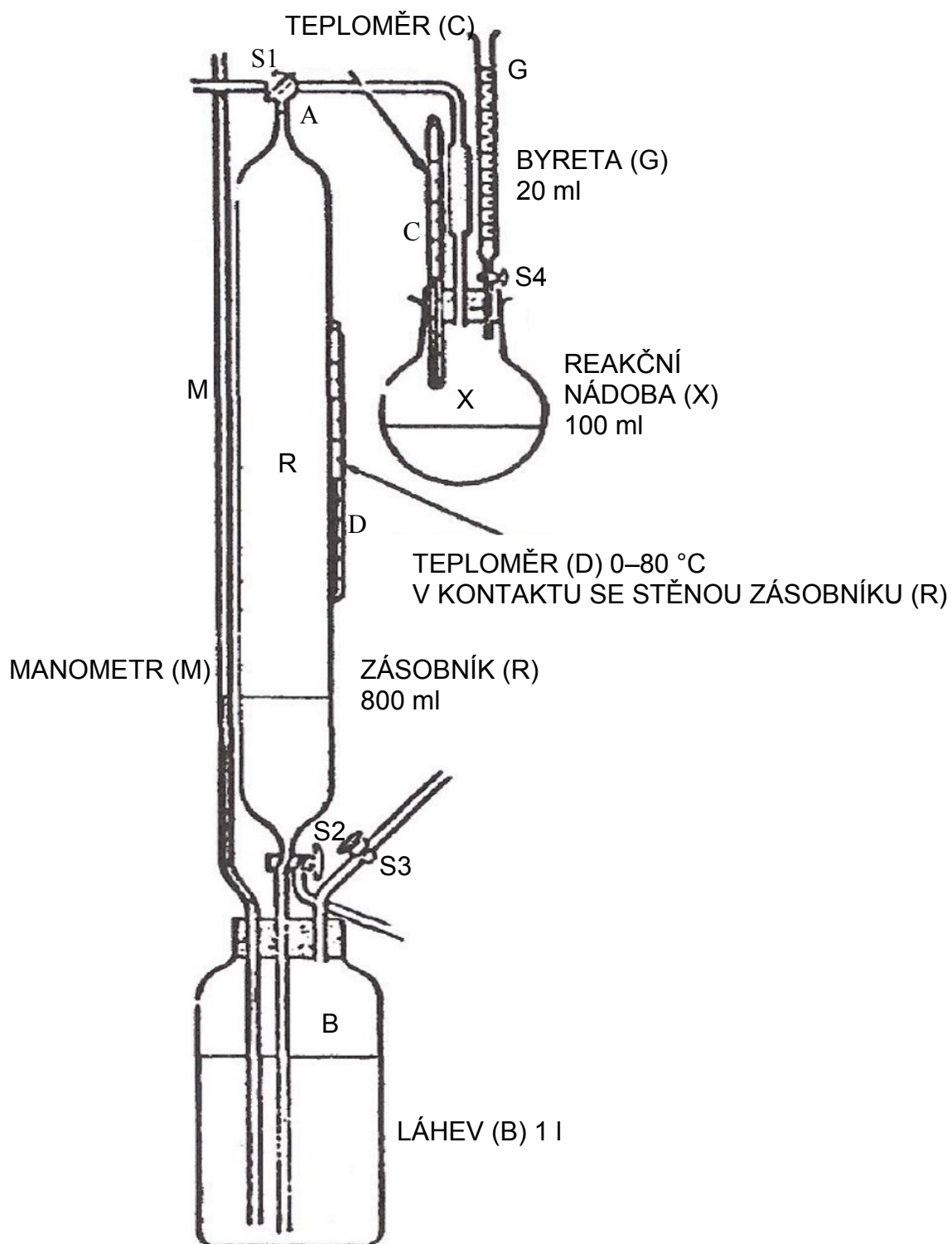
Přípustné jsou však i jiné metody ekvivalentní níže popsanému postupu.

9.6.1.1 Přístroje a zařízení

- aparatura pro stanovení aktivního hliníku je uvedena na obrázku 2 (doporučuje se umístit přístroj v samostatné místnosti a chránit před průvanem, přímým slunečním zářením nebo zdroji tepla)

9.6.1.2 Chemikálie a činidla

- 20% roztok hydroxidu sodného
- kyselina chromsírová



OBRÁZEK 2 – Aparatura pro stanovení obsahu aktivního hliníku

9.6.1.3 Kalibrace objemu zásobníku

Před naplněním příslušnou kapalinou (kalibrací) se zásobník (R) důkladně vyčistí kyselinou chromsírovou a dobře propláchně vodou. Kapaliny mohou být přivedeny do zásobníku (R) připevněním trubice (ponořené do nádoby, obsahující požadovanou kapalinu) k výstupu kohoutu S_2 , s následným otočením kohoutů S_1 a S_2 do příslušných poloh a připojením sání k trubici vedoucí do otevřeného kohoutu S_1 . Láhev (B) se asi do tří čtvrtin naplní vodou a ověří se, že trubice vedoucí do otevřeného kohoutu S_2 neobsahuje žádnou kapalinu (vyvine se jemný tlak na trubici vedoucí do otevřeného kohoutu S_1 , aby jakákoliv zachycená kapalina vytekla). Kohout S_2 se otočí tak, aby došlo k propojení zásobníku (R) s lahví (B) a jemným tlakem (pomocí manometru (M)) se přes kohout S_3 natlačí voda do zásobníku (R) až po rysku (A). Zkontroluje se, že na stěnách zásobníku (R) nejsou zachyceny žádné vzduchové bubliny, uzavře se kohout S_2 a uvolní tlak na kohoutu S_3 . Poté se otevře kohout S_2 k výstupnímu rameni a vypustí se objem vody, obsažené v zásobníku (R) do vhodného předem zvážené nádoby ($w_1 \pm 10$ mg) a zváží se ($w_2 \pm 10$ mg). Zaznamená se také teplota vody v $^{\circ}\text{C}$ (T_1). Objem zásobníku se pak stanoví ze vztahu:

$$\text{Objem zásobníku } (V_1) = \frac{w_2 - w_1}{d_1} \quad (39)$$

kde	d_1	-	hustota vody při teplotě T_1 [g/ml],
	w_1	-	hmotnost prázdné nádoby [g],
	w_2	-	hmotnost naplněné nádoby [g],
	V_1	-	objem zásobníku [ml].

POZNÁMKA 9 Písmena uvedená v závorkách odpovídají značení v obrázku 2.

9.6.1.4 Postup zkoušky

Před začátkem zkoušky je třeba se ujistit, že láhev (B) je alespoň do tří čtvrtin plná vody. Otevře se kohout S_1 (propojení s okolním prostředím) a kohout S_2 se nastaví tak, aby láhev (B) byla propojena se zásobníkem (R). Otevře se kohout S_3 a jemným tlakem (pomocí manometru (M)) se tlačí voda do zásobníku (R), dokud není naplněn těsně nad rysku A. Poté se zavře kohout S_2 a uvolní se tlak na kohoutu S_3 . Opatrně se nastaví kohout S_2 tak, aby se hladina vody v zásobníku (R) snížila přesně po rysku (A). Následně se kohout S_1 nastaví tak, aby došlo k propojení zásobníku (R) a reakční nádoby (X) s okolním prostředím. Byreta (G) se naplní roztokem hydroxidu sodného, jeho hladina se nastaví na nulu a veškerý přebytečný roztok NaOH se smyje ze špičky byrety, aby se předešlo předčasné reakci se vzorkem. Do reakční nádoby (X) se kvantitativně převede 0,355 až 0,365 g vzorku (w_3), přidá se 20 ml vody a reakční nádoba (X) se okamžitě pevně připojí k aparatuře. Obsah reakční nádoby (X) se nechá dosáhnout rovnováhy a po ujištění se, že hladina vody v zásobníku (R) je stále na úrovni rysky (A), se kohout S_1 nastaví tak, že zásobník (R) je propojen pouze s reakční nádobou (X). Poté se zavře kohout S_3 a kohout S_2 se nastaví do polohy pro propojení zásobníku (R) s lahví (B). Na teploměru (C) se zaznamená zobrazená teplota (T_2), zkontroluje se poloha všech kohoutů a do reakční nádoby (X) se po kapkách začne dávkovat hydroxid sodný. Rychlost přidávání hydroxidu je nutné velmi obezřetně kontrolovat, aby se zabránilo příliš rychlému vývoji plynu. V případě potřeby se může reakční nádoba ochladit ponořením do kádinky se studenou vodou. V průběhu stanovení se tlak v zásobníku

(R) (měřeno manometrem (M)) udržuje mírně pod úrovní atmosférického tlaku a to občasným otevřením kohoutu S_3 . Pokračuje se v přidávání roztoku NaOH, dokud není do reakční nádoby (X) přidáno celých 20,0 ml. Vířením obsahu reakční nádoby (X) se zajistí, že nezůstane žádný nezreagovaný vzorek a přístroj se nechá přibližně 1 hodinu stát, aby se vyrovnala teplota. Po dosažení rovnováhy se zaznamenají teploty ve $^{\circ}\text{C}$ (T_3) a (T_4), které jsou indikovány teploměry (C) a (D). Hladina vody v zásobníku (R) se vyrovná s hladinou vody v manometru (M) tím, že se uvolní nebo vyvine tlak na otevřený kohout S_3 , poté se zavře kohout S_2 . Vzhledem ke kapilárním silám jsou hladiny kapalin v zásobníku (R) a manometru (M) vyrovnány, když je spodní část menisku hladiny v manometru (M) ve stejné úrovni jako vrchol menisku hladiny v zásobníku (R). Po vyrovnání hladin se otočí kohout S_1 , aby se zásobník (R) propojil s okolním prostředím a zbývající voda se přes kohout S_2 vypustí ze zásobníku (R) do zvážené 250 ml kuželové baňky ($w_4 \pm 10$ mg). Baňka se poté opět zváží ($w_5 \pm 10$ mg) a zaznamená se hodnota atmosférického tlaku (P).

9.6.1.5 Výpočet obsahu aktivního hliníku

Nejprve se stanoví zůstatek vody (ml) v zásobníku (R), ze vztahu:

$$V_3 = \frac{w_5 - w_4}{d_2} \quad (40)$$

kde	d_2	-	hustota vody při teplotě T_4 [g/ml],
	w_4	-	hmotnost prázdné kuželové baňky 250 ml [g],
	w_5	-	hmotnost naplněné kuželové baňky 250 ml zůstatkem vodou ze zásobníku (R) [g],
	V_3	-	objem zůstatku vody v zásobníku (R) [g].

Obsah aktivního hliníku se pak určí ze vztahu:

$$A = \frac{(P - x - y) \cdot (V_1 - V_3 - V_2) \cdot 0,02884}{(273,15 + T_4) \cdot w_3} \quad (41)$$

kde	A	-	volný kovový Al v % (nekorigovaný),
	P	-	atmosférický tlak [mm Hg],
	x	-	tlak vodní páry při teplotě T_3 [mm Hg],
	y	-	barometrická korekce (pro mosaznou stupnici) [mm Hg],
	V_1	-	objem zásobníku (R) [ml],
	V_2	-	objem přidaného roztoku hydroxidu sodného [ml],
	V_3	-	objem zbývající vody v zásobníku [ml],
	T_4	-	teplota prostředí [$^{\circ}\text{C}$],
	w_3	-	hmotnost vzorku [g],
	0,02884	-	konverzní faktor (výpočet viz níže).

$$0,02884 = \frac{2 \cdot \text{atomová hmotnost Al} \cdot 273,15^{\circ}\text{C}}{3 \cdot \text{molární objem H}_2 \cdot 760 \text{ mm Hg}} \cdot \frac{100}{1000} \quad (42)$$

kde	atomová hmotnost Al	-	atomová hmotnost Al je rovna 26,98 [-],
	molární objem H_2	-	molární objem H_2 je roven 22,4 [l/mol].

Je-li tlak měřen v hPa a nikoli mm Hg, konverzní faktor se změní na hodnotu 0,02163. Pokud je ve vzorku přítomen elementární zinek a křemík, musí být při výpočtu množství aktivního (volného) hliníku provedena následující korekce:

$$\text{Volný Al v \% (korigovaný)} = A - (\% \text{ obsah Zn} \cdot 0,27) - (\% \text{ obsah Si} \cdot 1,28) \quad (43)$$

Hodnoty 0,27 a 1,28 jsou odvozeny z poměru množství vytvořeného vodíku a poměru atomových hmotností Al, Zn a Si.

Pro správnost výpočtu je třeba zajistit, aby konečná teplota (T_3) byla v rozmezí 0,2 °C od počáteční teploty (T_2). Pokud tato podmínka není splněna, je pro výpočet objemu uvolněného vodíku nutné vzít v úvahu korekci mrtvého prostoru podle vztahu:

$$(V_1 - V_2 - V_3) + C \quad (44)$$

kde	C	-	korekce objemu, která má být aplikována vlivem expanze nebo kontrakce plynu v mrtvém prostoru, pokud se T_2 liší od T_3 o více než 0,2 °C,
	V_1	-	objem zásobníku (R) [ml],
	V_2	-	objem přidaného roztoku hydroxidu sodného [ml],
	V_3	-	objem zbývající vody v zásobníku [ml],

Hodnota korekce objemu se pak stanoví na základě vztahu:

$$C = \frac{V_4 \cdot (T_2 - T_3)}{273,15} \quad (45)$$

kde	V_4	-	objem mrtvého prostoru [ml],
	T_2	-	počáteční teplota [°C],
	T_3	-	konečná teplota [°C],
	C	-	korekce objemu, která má být aplikována vlivem expanze nebo kontrakce plynu v mrtvém prostoru, pokud se T_2 liší od T_3 o více než 0,2 °C.

Je-li T_3 větší než T_2 , pak je " C " záporné.

Účinnost českého obranného standardu od: **5. února 2020**

Změny:

Změna číslo	Účinnost od	Změnu zpracoval	Datum zpracování	Poznámka
1	10. 3. 2023	Odbor obranné standardizace	13. 3. 2023	

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 32 listů
Distribuce: Odbor obranné standardizace Úř OSK SOJ, nám. Svobody 471/4, 160 01 Praha 6
Vydal: Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti
oos.army.cz

NEPRODEJNÉ
