

IX. METODA PRO STANOVENÍ OXIDAČNÍCH VLASTNOSTÍ KAPALIN - metoda A.21 podle přílohy 2 A směrnice Komise 2004/73/ES ze dne 29. dubna 2004, kterou se po dvacáté deváté přizpůsobuje technickému pokroku směrnice Rady 67/548/EHS o sblížení právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek

IX.1 ÚVOD

Tato metoda slouží ke stanovení schopnosti kapalné látky zvyšovat rychlost nebo intenzitu hoření hořlavé látky či vytvářet s hořlavou látkou směs, která se po důkladném promísení samovolně vznítí. Tato metoda požaduje porovnání pouze s jednou referenční látkou.

Před započítáním zkoušky se získá informace, nemá-li látka výbušné vlastnosti.

Vyplyvá-li jednoznačně z chemického strukturního vzorce látky nebo přípravku, že látka nebo přípravek nejsou schopny exotermně reagovat s hořlavým materiálem, není třeba zkoušku provést.

Zkouška není určena pro tuhé látky a přípravky, plyny, výbušné nebo vysoce hořlavé látky a přípravky a pro organické peroxidy.

IX.1.2 DEFINICE PRŮMĚRNÉ DOBY NÁRŮSTU TLAKU A JEDNOTKY

Průměrnou dobou nárůstu tlaku (ms) se rozumí aritmetický průměr dob trvání nárůstu tlaku z 690 kPa na 2 070 kPa nad atmosférický tlak pro danou směs za podmínek zkoušky.

IX.1.3 REFERENČNÍ LÁTKA PRO STANOVENÍ OXIDAČNÍCH VLASTNOSTÍ

Jako referenční látka se použije vodný roztok 65 % hm. kyseliny dusičné (p.a.), jejíž koncentrace se před zkoušením potvrdí titrací. Zkouška se může provést též s dalšími referenčními látkami, např. 50 % hm. kyselinou chloristou a 40 % hm. chlorečnanem sodným, pokud se výsledky mají použít pro jiné účely.

IX.1.4 PRINCIP METODY

Zkoušená kapalina se smísí s vláknitou celulosou v hmotnostním poměru 1:1 a vpraví se do tlakové nádoby. Pokud dojde při mísení nebo plnění k samovolnému vznícení, není třeba ve zkoušce pokračovat.

Pokud k samovolnému vznícení nedojde, pokračuje se dále následujícím způsobem. Směs se zahřívá v tlakové nádobě a měří se průměrná doba, za kterou dojde k nárůstu tlaku z 690 kPa na 2 070 kPa nad atmosférický tlak. Tato hodnota se porovná s naměřenou průměrnou dobou nárůstu tlaku směsi referenční látky/referenčních látek a celulosy připravené v poměru 1:1.

IX.1.5 KVALITATIVNÍ KRITÉRIA METODY PRO STANOVENÍ OXIDAČNÍCH VLASTNOSTÍ

V sérii pěti opakovaných zkoušek s jednou látkou se nemá ani jeden výsledek lišit od aritmetického průměru o více než 30 %. Výsledky, které se liší od aritmetického průměru o více než 30 % se vylučují, postup mísení a plnění se zpřesní a zkoušení se zopakuje.

IX.1.6 PŘÍPRAVA, PODMÍNKY A PROVEDENÍ ZKOUŠKY

IX.1.6.1 Jako hořlavý materiál se použije **vysušená vláknitá celuloza** s délkou vlákna od 50 μm do 250 μm a středním průměrem 25 μm (např. celulozový prášek pro sloupcovou chromatografii). Suší se 4 hodiny při 105°C ve vrstvě o tloušťce nejvýše 25 mm do konstantní hmotnosti a uchovává se v exsikátoru nad vysoušedlem až do vychladnutí a dalšího použití. Doba sušení se zvolí tak, aby obsah vlhkosti ve vysušené celuloze byl nižší než 0,5 % (vztaženo na suchou látku). Potvrzuje se např. titrací podle Karl-Fishera. Tohoto obsahu vlhkosti se dosáhne také zahříváním při 105°C ve vakuu po dobu 24 hodin. Pro celou zkoušku se použije stejná šarže celulosy.

IX.1.6.2 Při zkoušce se použije **tlaková nádoba**, kterou tvoří ocelový válec o délce 89 mm a vnějším průměru 60 mm (obrázek č. 5). Válec je na protilehlých stranách opracován do rovných ploch (v těchto místech je průřez nádoby 50 mm), aby bylo usnadněno zašroubování zapalovací svíčky a odlehčovací pojistky. Nádoba má vnitřní průměr 20 mm a na obou koncích je uvnitř rozšířena do hloubky 19 mm a zde opatřena závitem 25,4 mm (1" BSP- *British Standard Pipe*). Ve vzdálenosti 35 mm od jednoho rovného konce a pod úhlem 90° je do válcové stěny tlakové nádoby přišroubováno boční rameno pro měření tlaku. Otvor pro toto rameno je vyvrtán do hloubky 12 mm a opatřen závitem 12,7 mm (1/2" BSP). Stejný závit je též na bočním ramenu. V případě potřeby se zajistí plynotěsnost inertním těsněním. Boční rameno přesahuje těleso nádoby o 55 mm a je v něm vyvrtaný kanál o průměru 6 mm. Ten je na konci bočního ramene převrtán a opatřen závitem pro membránové tlakové čidlo. Lze použít jakékoli měřidlo tlaku, které je odolné proti horkým plynům a produktům rozkladu a reaguje nejpozději do 5 ms na nárůst tlaku z 690 kPa na 2 070 kPa.

Konec tlakové nádobky vzdálenější od bočního ramene je opatřen zápalnou svíčkou se dvěma elektrodami, přičemž jedna je od tělesa svíčky izolovaná a druhá je přes svíčku uzemněná. Druhý konec tlakové nádoby je uzavřen průtržným diskem (tlak při protržení přibližně 2 200 kPa), upevněným odlehčovací pojistkou s vrtáním o světlosti 20 mm. V případě potřeby se plynotěsnost zapalovací svíčky zajistí inertním těsněním. Stojan (obrázek č. 6) drží sestavu během používání ve správné poloze. Skládá se obvykle z podstavce, desky z měkké oceli o rozměrech 235 mm \times 184 mm \times 6 mm a ze 185 mm dlouhého dutého hranolu o rozměrech 70 mm \times 70 mm \times 4 mm.

Dolní konec hranolu je vyříznut tak, aby vznikly dvě protilehlé boční podpěry (nohy), které přecházejí v neporušený původní profil o délce 86 mm. Konce těchto podpěr jsou seříznuty v úhlu 60° k horizontální rovině a jsou přivařeny k podstavci. Na jedné straně horního konce hranolu je zářez o šířce 22 mm a hloubce 46 mm, do něhož zapadne boční rameno tlakové nádobky, poté co je do držáku zasazena tlaková nádoba (zapalovací

svíčkou napřed). Na vnitřní nižší stranu horního konce hranolového držáku je přivařen distanční ocelový plátek o šířce 30 mm a tloušťce 6 mm. Tlakovou nádobu zajišťují ve správné poloze dva šrouby s křídlovou maticí se 7 mm závitem, umístěné v otvorech na protější straně. Na boční strany přiléhající ke dnu neporušeného profilu hranolového držáku jsou navařeny dva ocelové pásy 12 mm široké a 6 mm silné, které podepírají tlakovou nádobku zespodu.

IX.1.6.3 **Zapalovací systém** obsahuje Ni/Cr drát o délce 25 cm, průměru 0,6 mm a má odpor $3,85 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$. Drát se pomocí tyčinky o průměru 5 mm navine do tvaru cívky a připojí se k elektrodám v zapalovací svíčce. Dvě možná provedení cívky jsou znázorněna na obrázku č. 7. Vzdálenost mezi dolní stranou nádoby a zapalovací cívkou je 20 mm. Pokud není poloha elektrod nastavitelná, izolují se konce zapalovacího drátu mezi cívkou a dnem tlakové nádoby keramickým pláštěm. Drát se zahřívá pomocí elektrického zdroje, který je schopný dodávat konstantní proud nejméně 10 A.

IX.1.6.4 **Provedení zkoušky.** Zařízení vybavené snímačem tlaku a topným systémem (bez odlehčovací pojistky s průtržným diskem), se vloží do stojanu zapalovací svíčkou směrem dolů. Ve skleněné kádince se pomocí skleněné tyčinky smíchá 2,5 g zkoušené kapaliny s 2,5 g vysušené celulosy. Se směsí oxidovadla a celulosy se musí zacházet s patřičnou opatrností (nebezpečí výbuchu).

V praxi se připravují směsi zkoušené kapaliny a celulosy v hmotnostním poměru 1:1 v množství větším, než je potřebné pro zkoušku. Z ní se následně do nádoby vpraví ($5 \pm 0,1$) g.

Obsluha připravuje směs za použití ochranného štítu. Pokud se směs při mísení nebo plnění vznítí, není třeba ve zkoušce pokračovat. Směs se přidává do tlakové nádoby po malých částech a za pěchování poklepem, přičemž je třeba zajistit, aby směs obklopovala zapalovací cívku a byla s ní v těsném kontaktu. Je důležité, aby při plnění nedošlo k deformaci cívky a aby se sousední závity nedotýkaly. Do tlakové nádoby se vloží průtržný disk a zašroubuje se odlehčovací pojistka. Naplněná nádoba se vloží do zkušebního stojanu průtržným diskem nahoru a celá sestava se umístí do vhodné opacované digestoře nebo do výbuchové komory. Vnější svorky zapalovací svíčky se připojí k elektrickému zdroji 10 A proudu. Od zahájení mísení a připojení na zdroj proudu nesmí uplynout více než 10 minut.

Signál snímače tlaku se zaznamenává systémem, který umožňuje jak hodnocení, tak trvalé zaznamenání časového průběhu tlaku (např. zapisovač přechodových dějů se záznamem na papír). Směs se zahřívá do doby, než se roztrhne průtržný disk, nebo po dobu 60 s. Pokud se průtržný disk neroztrhne, dříve než se zařízení rozebere nechá se směs vychladnout a opatrně se odtlakuje. Proveďte se pět pokusů se zkoušenou látkou a referenční látkou (referenčními látkami). Zaznamenají se doby, za kterých dojde k nárůstu tlaku z 690 kPa na 2 070 kPa nad atmosférický tlak a vypočíte se z nich průměr.

V některých případech látky mohou generovat tlakové nárůsty příliš velké nebo příliš malé v důsledku chemických reakcí, které necharakterizují oxidační vlastnosti látky. Potom je nezbytné zkoušku opakovat s inertní látkou, např. s křemelinou (infuzoriovou hlinkou) namísto celulosy, aby se vyjasnila povaha této reakce.

IX.2 ÚDAJE PRO VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ ZKOUŠEK

Doby nárůstu tlaku jak u zkoušené látky tak u referenční látky (referenčních látek).
Doby nárůstu tlaku ze zkoušek s inertní látkou (pokud se provádí).

IX.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Vypočtou se průměrné doby nárůstu tlaku jak u zkoušené látky tak u referenční látky (referenčních látek).

Vypočte se průměrná doba nárůstu tlaku ze zkoušky s inertní látkou (pokud se provádí).
Příklady výsledků jsou uvedeny v tabulce 1.

IX.4 SDĚLOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Protokol o zkoušce obsahuje následující údaje:

- identifikaci, složení, čistotu atd. zkoušené látky nebo přípravku,
- koncentraci zkoušené látky nebo přípravku,
- postup sušení použité celulosy,
- vlhkost použité celulosy,
- výsledky měření,
- výsledky zkoušek s inertní látkou (pokud se provedou),
- vypočtené průměrné doby nárůstu tlaku,
- jakékoli odchylky od této metody a důvody pro ně,
- všechny další údaje nebo poznámky, které jsou významné pro interpretaci výsledků.

Tabulka 1

Příklady výsledků

Látka ^c	Průměrná doba nárůstu tlaku (ms) u směsi s celulosou v poměru 1:1
Dichroman amonný, nasycený vodný roztok	20 800

Látka ^c	Průměrná doba nárůstu tlaku (ms) u směsi s celulosou v poměru 1:1
Dusičnan vápenatý, nasycený vodný roztok	6 700
Dusičnan železitý, nasycený vodný roztok	4 133
Chloristan lithný, nasycený vodný roztok	1 686
Chloristan hořečnatý, nasycený vodný roztok	777
Dusičnan nikelnatý, nasycený vodný roztok	6 250
Kyselina dusičná, 65%	4 767 ^a
Kyselina chloristá, 50%	121 ^a
Kyselina chloristá, 55 %	59
Dusičnan draselný, 30% vodný roztok	26 690
Dusičnan stříbrný, nasycený vodný roztok	— ^b
Chlorečnan sodný, 40% vodný roztok	2 555 ^a
Dusičnan sodný, 45% vodný roztok	4 133
<i>Inertní látka</i>	
Voda : celulosa	— ^b

a Střední hodnota z mezilaboratorních porovnávacích zkoušek

b Maximální tlak 2 070 kPa nebyl dosažen

c Nasycený roztok se připraví při 20 °C

IX.5 INTERPRETACE VÝSLEDKŮ

Výsledky zkoušek se vyhodnocují s ohledem:

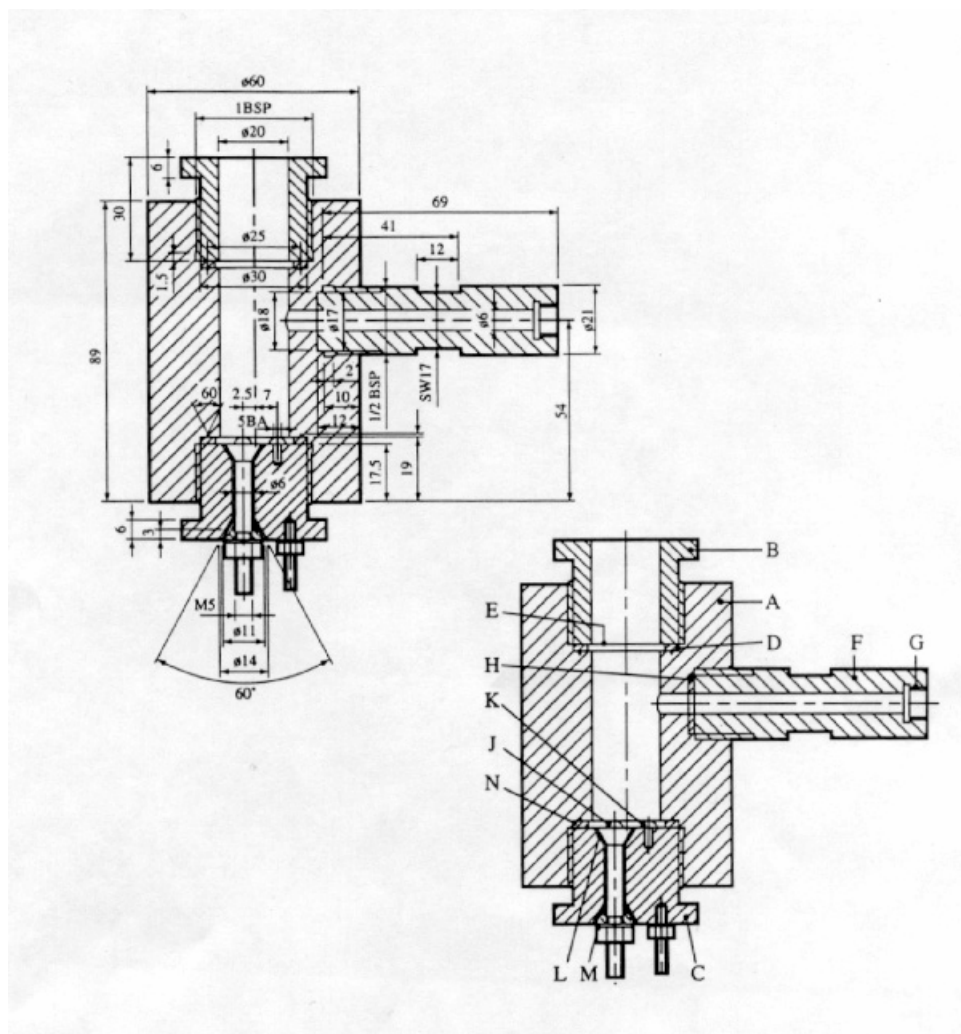
- zda došlo k samovolnému vznícení směsi zkoušené látky a celulosy, a
- na porovnání průměrné doby nárůstu tlaku z 690 kPa na 2 070 kPa s dobou, kterou vykazuje referenční látka (vykazují referenční látky).

Kapalná látka se považuje za oxidant, pokud:

- se směs látky a celulosy v poměru 1:1 (hm.) samovolně vznítí, nebo
- průměrná doba nárůstu tlaku směsi látky a celulosy v poměru 1:1 (hm.) je menší nebo rovna průměrné době nárůstu tlaku směsi 65 % (hm.) vodného roztoku kyseliny dusičné a celulosy.

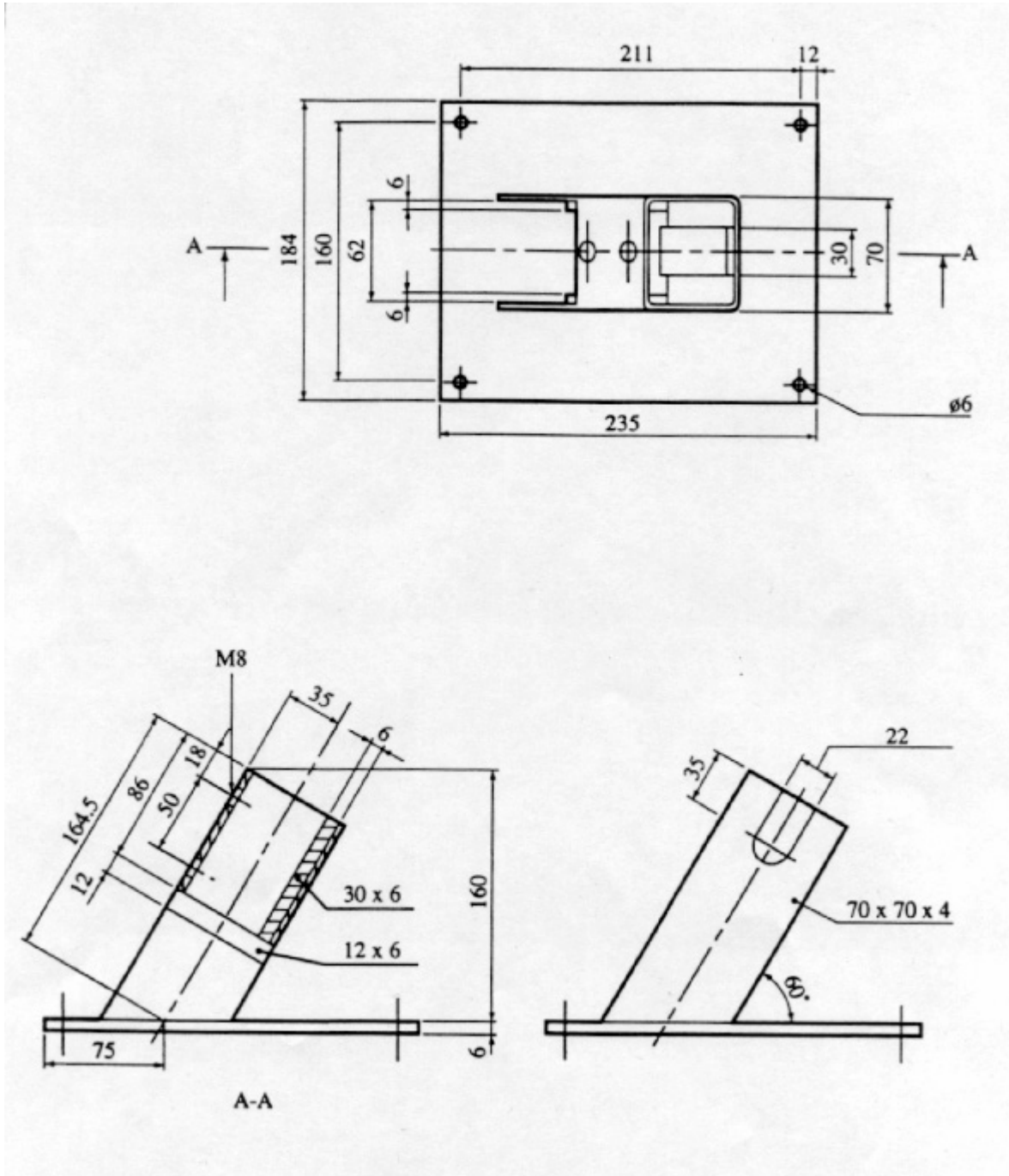
Při interpretaci výsledků je nutno zohlednit také výsledky zkoušení látky s inertním materiálem, aby se vyloučily nesprávné výsledky.

Obrázek č. 5
Tlaková nádoba

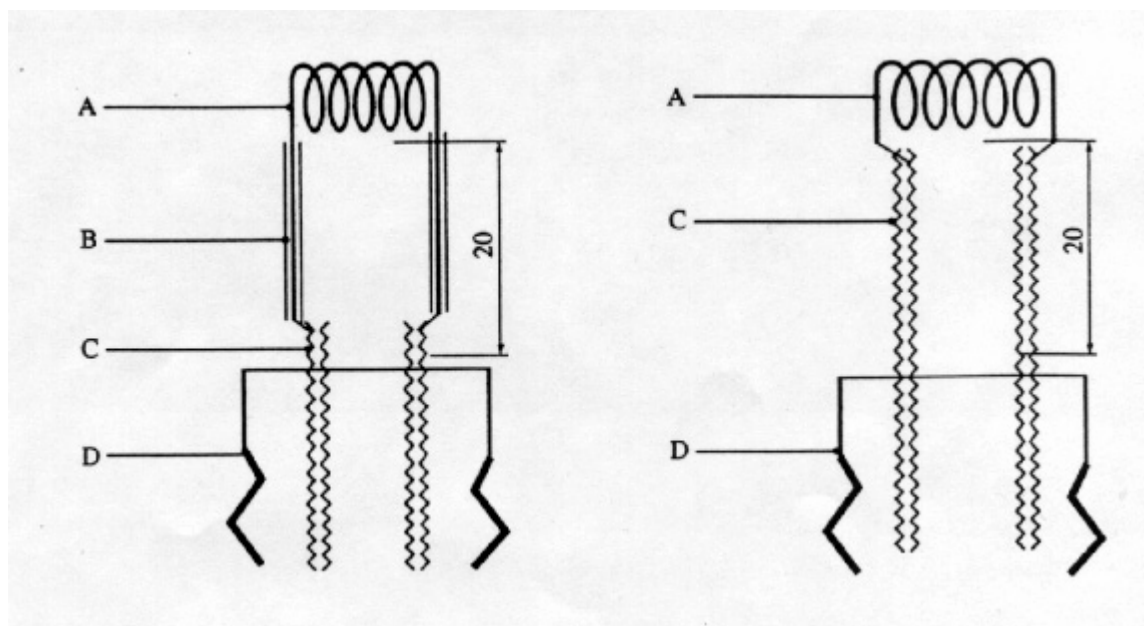


- | | | |
|---------------------------------|---|-------------------------|
| (A) Těleso tlakové nádoby | (B) Odlehčovací pojistka s průtržným diskem | (C) Zapalovací svíčka |
| (D) Měkké olověné těsnění | (E) Průtržný disk | (F) Boční rameno |
| (G) Osazení pro tlakové čidlo | (H) Těsnění | (J) Izolovaná elektroda |
| (K) Zemnicí elektroda | (L) Izolace | (M) Ocelový kužel |
| (N) Drážka pro těsnící podložku | | |

Obrázek č. 6
Stojan



Obrázek č. 7



Systém zapalování

(A) Zapalovací cívka

(B) Izolace

(C) Elektrody

(D) Zapalovací svíčka

Poznámka: může být použito kterékoli z těchto dvou uspořádání.