

OPONENTSKÝ POSUDEK DISERTAČNÍ PRÁCE

Ing. Ondřeje FRYŠE

Testování netoxických chemických stabilizátorů bezdýmných prachů
a vývoj nové metody pro analýzu bezdýmných prachů

Oponentský posudek byl vypracován v návaznosti na předloženou disertační práci o celkovém rozsahu 204 stran, která obsahovala úvodní (neočíslované) části – titulní list, prohlášení, poděkování, anotace, a obsah. Očíslovaná část disertační práce (počínaje str. 7) zahrnuje seznam použitých zkratk, seznam ilustrací, tabulek a chemických rovnic a sedm očíslovaných kapitol (str. 12 až 204).

Zvolené téma, které je zaměřeno zejména na netoxické chemické stabilizátory a jejich testování, posouzení metod analýzy bezdýmných prachů a vývoj nové metody analýzy, považuji za velmi aktuální.

Formálnímu zpracování práce chybí dle mého názoru samostatně uvedená část popisující hlavní cíle kladené na zpracování disertační práce (v práci jsou dílčím způsobem uvedeny v kapitolách 1, 2 a 4). V oponentském posudku neuvádím drobné, zpravidla formální nepřesnosti (převážně týkající se bezdýmných prachů) a překlepy. Přehlednosti práce by přispělo zařadit některé postupy (specifikace testování) do kapitoly 7. Příloha.

K jednotlivým částem disertační práce mám následující připomínky a hodnocení:

Kapitola 1. ÚVOD (str. 12 až 14)

Str. 13 – popis bezdýmného prachu by si zasloužil určité doplnění.

Kapitola 2. TEORETICKÁ ČÁST (str. 15 až 75)

Tato kapitola se zabývá v podkapitole 2.1 klasifikací výbušných látek poplatnou 50. létům, v podkapitole 2.2 tuhými hnacími hmotami (název této podkapitoly zcela neodpovídá jejímu obsahu), v podkapitole 2.3 (str. 37 až 58) chemickými stabilizátory bezdýmných prachů a v podkapitole 2.4 (str. 59 až 75) problematikou vývoje nových postupů analýzy bezdýmných prachů, Podkapitoly 2.3 a 2.4 tvoří těžiště teoretické části.

Str. 16 a 17 (a dále v práci) – ne vždy členění výbušin a názvosloví z 50. let odpovídají současným normám.

Str. 18 – rozebírání problematiky kapalinových kanónů nesouvisí s problematikou řešenou v této disertační práci.

Str. 20 – obsah nitrocelulózy 90 až 98% není reálný, nepřesný je i údaj na str. 22.

Str. 37 až 58 - Autor práce přináší v podkapitole 2.3 v návaznosti na hodnocení stávajícího stavu řadu nových poznatků, cenná je především část zabývající se náhradami používaných stabilizátorů novými látkami a stabilizátory na bázi epoxidových olejů.

Str. 59 až 75 – Autor logicky vychází ze současných metod analýzy bezdýmných prachů, kriticky uvádí úskalí těchto metod a navazuje novými možnostmi stanovení složek bezdýmných prachů metodou spojení plynové chromatografie a hmotnostní spektrometrie. Nepopíratelná výhoda nové metody jistě nalezne svoje uplatnění i v kriminalistice.

Na str. 64 je uváděná délka kapilárních kolon asi nereálná.

Kapitola 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST (str. 76 až 150)

Tato kapitola obsahuje dvě podkapitoly – 3.1 Testování nových stabilizátorů bezdýmných prachů a 3.2 Vývoj metody pro GC/MS analýzu bezdýmných prachů.

Lze ocenit nebyvale velký rozsah testů - na str. 78 v Tab. 7 uvedeno 10 epoxidovaných olejů. Na str. 79 až 87 v části 3.1.2 jsou shrnuty veškeré testované prachy – použit konvenční akardit II a nové netoxické chemické stabilizátory na bázi epoxidovaných olejů. Cenné je uvedení chemického složení sférických prachů v Tab.10 na str.84.

Na Obr. 21 až 28 (str. 81 až 87) uplatněné měřítko pravítka je nevyhovující.

Testy chemické stálosti v části 3.1.3 (str. 87 až 110) uvádějí velmi cenné výsledky měření v Tab.11 až 31. Část textu mohla být (za předpokladu, že nedošlo při testování ke změnám oproti citovaným normám a standardům) přesunuta do kapitoly 7. Příloha. Alespoň dílčí komentář s odkazem na následující kapitolu mohl být u některých tabulek uveden.

Z části 3.1.4 pojednávající o kvantitativní analýze bezdýmných prachů lze ocenit zejména vázkové stanovení olejů v bezdýmných prašících. Byla vypracována pracovní instrukce pro VÚPCH Pardubice týkající se stanovení epoxidovaných olejů, je uvedena v příloze č. 22 kapitoly 7.

Podkapitola 3.2 (str. 136 až 150) seznamuje s vývojem metody pro GC/MS analýzu bezdýmných prachů jako vhodnou alternativu k metodě HPLC/UV používanou v Explosii a.s. Byla provedena validace správnosti metody. Uváděná rovnice kalibrační přímky v Tab.56 na str. 144 se sedmi platnými místy se mi nezdá jako reálná. Výsledky validace správnosti metody GC/MS uvádějí Tab. 57 až 59 (str. 145-146).

Metoda GC/MS byla aplikována na reálné vzorky bezdýmných prachů, výsledky analýzy v Tab.62 jsou uvedeny až v následující kapitole.

Kapitola 4. DISKUZE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ (str. 151 až 175)

Diskuze navazuje na předchozí experimentální část. Jsou rozebírány výsledky stabilitních zkoušek prachů s chemickými stabilizátory a vyslovena doporučení (nedoporučení) k možné náhradě konvenčního stabilizátoru. Pro konečné rozhodnutí o náhradách konvenčních stabilizátorů je

zapotřebí provádět další technické a střelecké zkoušky. Lze souhlasit se závěrem autora, že zkoumané náhrady není vhodné zařazovat do sférických prachů.

Str. 156 – při stanovení chemické stability u sférického dvousložkového prachu bez stabilizátoru podle Bergmanna-Junka byla zaznamenána anomálie, která nebyla uspokojivě vysvětlena. Domnívám se, že pro její objasnění by bylo zapotřebí rozebrat detailně podklady vztahující se k přípravě nitrocelulosity a technologii výroby zkoušeného vzorku.

K podkapitole 4.2 GC/MS analýzy bezdýmných prachů nemám připomínky.

Kapitola 5. ZÁVĚR (str. 176 až 178)

Se závěry autora lze vyslovit souhlas. Cíle práce roztroušené v kapitolách 1, 2 a 4 byly splněny.

Kapitola 6. POUŽITÁ LITERATURA (str. 179 až 183)

Odkaz [3] byl doc. Lehkým doplněn o některé novější poznatky. Doporučuji pro další práce použít i publikaci SPECIÁLNÍ TECHNIKA I. a II.díl. FMVS Praha a ZVS Gřt Brno. 1976

Kapitola 7. PŘÍLOHY (str. 184 až 204)

Bez závažnějších připomínek.

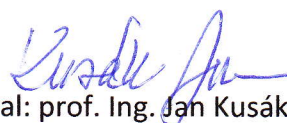
Při obhajobě disertační práce požaduji zodpovědět následující dotazy:

- 1) **Jak si vysvětlujete, že v Německu po roce 2008 nebyl další výzkum se stabilizátorem na bázi epoxidových olejů prováděn? Nešlo tehdy o souvislost s vyráběným sortimentem bezdýmných prachů (sférické prachy)?**
- 2) **Čím by bylo možné alespoň částečně vysvětlit anomální výsledek testování některých vzorků bezdýmných prachů bez stabilizátoru?**

Celkový závěr.

Disertační práce splňuje podmínky uvedené v paragrafu 47, odst. 4 zákona č. 111/1998 a jejím zpracováním prokázal Ing. Ondřej FRYŠ způsobilost k samostatné vědecké práci. V návaznosti na prostudování a posouzení předložené disertační práce doporučuji komisi pro obhajobu disertační práce práci Ing. Ondřeje FRYŠE *Testování netoxických chemických stabilizátorů bezdýmných prachů a vývoj nové metody pro analýzu bezdýmných prachů* přijmout k obhajobě.

V Brně dne 10.6.2013


Zpracoval: prof. Ing. Jan Kusák, CSc

Oponentský posudek

disertační práce Ing. Ondřeje Fryše „Testování netoxických chemických stabilizátorů bezdýmných prachů a vývoj nové metody pro analýzu bezdýmných prachů“

Oponent: Ing. Jan Skládal, Ph.D.
RMI, s.r.o.
Pernštýnská 116
533 41 Lázně Bohdaneč

Předkládaná disertační práce je zaměřena na dnes velice aktuální téma, a to toxicitu a s tím spojenou karcinogenitu základní a nejdůležitější složky bezdýmných prachů – chemického stabilizátoru. Doposud totiž veškeré stabilizátory byly buď samy o sobě toxické (karcinogenní) nebo tvořily toxické rozkladné produkty, především N-nitroso-látky. To se pak projeví jak při samotné výrobě bezdýmných prachů (ohrožení zdraví dělníků), tak i při vlastní střelbě v uzavřených nevětraných střelnicích, kde se tyto produkty hromadí. Zvolené stabilizátory na bázi epoxidovaných olejů vidím jako dobře zvolenou cestu. Neobsahují totiž žádné aromatické kruhy, neobsahují molekulu dusíku a nejsou schopny tvořit toxické N-nitroso-aminy a jejich rozkladem nemohou vznikat ani žádné toxické fenolické produkty.

V úvodu je popsán jasný cíl disertační práce. V teoretické části autor detailně a správně popisuje rozdělení tuhých pohonných hmot, jejich složení a vlastní funkci chemických stabilizátorů v bezdýmném prachu. Dále popsal i všechny známé historické i současné metody analýzy bezdýmných prachů a na závěr naznačil nové možnosti stanovení jednotlivých složek v bezdýmném prachu. Z teoretické části vyplývá, že využití metody GC/MS pro analýzu má mnoho výhod oproti zavedené a nejvíce používané metodice HPLC/UV, kdy eliminuje její nevýhody, a to nutnost měnit složení mobilní fáze, používání různých rozpouštědel jako složek mobilních fází nebo nutnost měnit vlnové délky detekce. A z této teoretické části vyplývá, že při navržení vhodných podmínek analýzy lze zanalyzovat velký počet jednotlivých složek i ve zcela neznámém vzorku výbušiny.

V experimentální části se autor zaměřil nejdříve na testování nových netoxických stabilizátorů bezdýmných prachů na bázi epoxidovaných olejů. Tyto stabilizátory byly přímo použity při výrobě reálných bezdýmných prachů, které byly potom podrobeny testům chemické stability. Autor správně vybral nejvhodnější stabilitní testy a výsledky pak

porovnával. Tyto bezdýmnné prachy před i po testech analyzoval běžně používanými metodami v Explosii a.s., Pardubice. Pro kvantitativní analýzu využil ověřenou HPLC s UV detekcí. V další části se pak zaměřil na vývoj nové metody pro analýzu bezdýmnných prachů za použití dnes velice rozšířené metody GC/MS, kterou také validoval.

Výsledky stabilitních testů jsou velice zajímavé, hlavně ta skutečnost, že v některých testech, např. podle Begmanna-Junka, projde testem stability i prach bez stabilizátoru. To samo svědčí o zastaralosti některých starších stabilitních testů a prohloubení nedůvěryhodnosti k nim. Na druhou stranu i Explosia a.s. si ne zvolila tento test jako hlavní, ale jen jako pomocný. Stejně jako další testy stability, které jsou hodnoceny jen na základě odhadu daného pracovníka, jako např. test methylvioletovou zkouškou, kdy je měřena doba za kterou se methylvioletový papírek změní z fialové barvy na lososově růžovou. Při tomto testu prach bez stabilizátoru také testem prošel.

Zajímavý je především závěr, že netoxické stabilizátory na bázi olejů stabilizují více dvousložkové prachy než ty jednosložkové. Zde je možná další cesta pro jejich využití. Toto stejné privilegium měl dříve difenylamin. Ten naopak lépe stabilizoval prachy jednosložkové a ve dvousložkových se spíše používaly centrality. Z toho vyplývá závěr, že nahlížet na stabilitu prachu jen jedním testem není příliš vhodné a vždy je třeba provést celou řadu dalších testů, které se musí provést současně a zároveň je pak vyhodnocovat komplexně. Velice vhodnou metodou, která by toto vše měla vyřešit, se jevil test stability pomocí měření tepelných toků při zvolné teplotě. Ten se hojně využívá v zahraničí, ale bohužel výsledky prokázaly, že tomu tak také není. Tím se otvírá další cesta pro hledání optimálního stabilitního testu vhodného pro všechny typy bezdýmnných prachů.

Ve druhé experimentální části pak autor navrhnul a vyvinul metodu analýzy bezdýmnných prachů s využitím plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií. Poté metodu také validoval. Její hlavní výhodou oproti zavedené HPLC/UV je stanovení většího počtu látek v jedné analýze. A také využití této metodiky ke kvalitativní analýze neznámých vzorků výbušin.

K vlastní práci bych měl pouze několik dotazů a připomínek:

Autor velice vhodně použil správný tvar hodně diskutovaného tvaru slova výbušiny vs. výbušniny, i když dle pravidel českého pravopisu jsou správné oba tvary. Je vidět, že autor má celkový přehled v této oblasti. Přesto

- na str. 26 je uvedeno, že stabilizace nitrocelulosy se provádí „pářením“, to by asi nešlo, autor jistě ví, že je to překlep a že se stabilizuje „pářením“.
- na str. 37 je výraz „a/nebo“ diskutabilní, nepřesný, bezdýmný prach obsahuje vždy nitrocelulosu
- autor velice vhodně a správně zvolil postup, jak porovnávat vlastní stabilitní testy. To je totiž skoro nemožné, v každé zemi jsou jiné limitní hodnoty nebo jsou testy lehce upraveny nebo vyhodnocování je trochu jiné. A správně také zvolil pro porovnání vedle sebe prach s novými stabilizátory s prachem se zavedeným ověřeným stabilizátorem a výsledky vztahoval k tomuto prachu
- jelikož se hodně vlastní práce vykonávalo na půdě Explosie a.s., věděl by autor která ze zkoušek chemické stability byla v Explosii a.s. vynalezena? Anebo kterou další aparaturu tu vynalezli?
- str. 46, jak si mám představit při methylvioletové zkoušce, že prach ve zkumavce přijde do exploze?
- na str. 77 a v Tab. 7 na str. 78 v názvech 2-ethylhexylftalát a oktylftalát chybí písmenko „f“
- na str. 77 je uvedeno, že látky se liší v jodovém čísle, ale není nikde vysvětlené, co to znamená?
- jaká je typická vlastnost 2-nitrodifenylaminu jako chemického stabilizátoru? Jak poznám napohled, že prach obsahuje právě tento stabilizátor?

Celkové zhodnocení

Posuzovaná disertační práce je zaměřena na použití netoxických stabilizátorů na bázi epoxidovaných olejů. A i když autor při testech neprokázal jednoznačné výsledky o tom, zda jsou či nejsou tyto stabilizátory vhodnou náhradou stávajících stabilizátorů, tak přinesl některé cenné poznatky, které lze využít v praxi. A to především, že na stabilitní zkoušky se musí nahlížet komplexně a také, že stabilizátory na bázi epoxidovaných olejů lépe stabilizují prachy dvousložkové obsahující nitroglycerin.

Práce je zpracována na základě rozsáhlého souboru experimentálních výsledků. Nová metoda pro analýzu bezdýmných prachů pomocí plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií se jeví jako velice vhodná. Metoda byla vytvořena, validována a ověřena při měření reálných vzorků výbušin. Za velice cenné považuji vytvoření metodiky pro stanovení obsahu olejů v bezdýmných prašících, která byla ověřena na reálných vzorcích, a také již byla zavedena v praxi.

Závěrem bych chtěl konstatovat, že předložená disertační práce je sepsána přehledně a obsahuje všechny náležitosti, které disertační práce má obsahovat. Autor prokázal způsobilost k tvůrčí samostatné vědecké práci a prokázal potřebné teoretické znalosti.

Doporučuji předloženou disertační práci přijmout k obhajobě.

V Lázních Bohdanči 12. 6. 2013

Skládal Jan

Ing. Jan Skládal, Ph.D.