



## ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

<b>137610</b> <b>1. vydání</b>	<b>SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN VI. GUANYLUREA-DINITRAMID A TRIETYLENGLYKOL- DINITRÁT</b>
-----------------------------------	--

ZAVÁDÍ	STANAG 4700, Ed. 1 ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE) Energetické materiály, specifikace pro GUDN (GUANYLUREA-DINITRAMID) STANAG 4719, Ed. 1 ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE) Energetické materiály pro TEGDN (TRIETYLENGLYKOL-DINITRÁT) AOP-4700, Ed. A ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE) Energetické materiály, specifikace pro GUDN (GUANYLUREA-DINITRAMID) AOP-4719, Ed. A ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE) Energetické materiály pro TEGDN (TRIETYLENGLYKOL-DINITRÁT)
NAHRAZUJE	ČOS nenahrazuje žádnou normu ani standard

(VOLNÁ STRANA)

## ČESKÝ OBRANNÝ STANDARD

### SUROVINY K VÝROBĚ VOJENSKÝCH VÝBUŠNIN VI. GUANYLUREA-DINITRAMID A TRIETYLENGLYKOL-DINITRÁT

**Základem pro tvorbu tohoto standardu byly originály následujících dokumentů:**

AOP-4700, Ed. A	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE) Energetické materiály, specifikace pro GUDN (GUANYLUREA-DINITRAMID)
AOP-4719, Ed. A	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE) Energetické materiály pro TEGDN (TRIETYLENGLYKOL-DINITRÁT)
STANAG 4700, Ed. 1	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR GUDN (GUANYLUREA DINITRAMIDE) Energetické materiály, specifikace pro GUDN (GUANYLUREA-DINITRAMID)
STANAG 4719, Ed. 1	ENERGETIC MATERIALS, SPECIFICATION FOR TEGDN (TRIETHYLENE GLYCOL DINITRATE) Energetické materiály pro TEGDN (TRIETYLENGLYKOL-DINITRÁT)

© Úřad pro obrannou standardizaci, katalogizaci a státní ověřování jakosti

Praha 2021

## OBSAH

	Strana
1 Předmět standardu .....	5
2 Nahrazení standardů (norem) .....	5
3 Související dokumenty .....	5
4 Zpracovatel ČOS .....	6
5 Použité zkratky a značky .....	6
6 Guanylurea-dinitramid .....	7
6.1 Všeobecné požadavky .....	7
6.2 Požadavky na kvalitu .....	8
6.3 Metody zkoušení .....	9
7 Trietylenglykol-dinitrát .....	16
7.1 Všeobecné požadavky .....	16
7.2 Požadavky na kvalitu .....	17
7.3 Metody zkoušení .....	17

## 1 Předmět standardu

ČOS 137610, 1. vydání, zavádí do prostředí ČR STANAG 4700, Ed. 1 (AOP-4700, Ed. A) a STANAG 4719, Ed. 1 (AOP-4719, Ed. A). Standard stanovuje kvalitativní požadavky na výbušniny guanylurea-dinitramid a trietylglykol-dinitrát, určené pro dodávky mezi členskými státy NATO, a uvádí jednotné metody zkoušek pro hodnocení jejich kvality.

## 2 Nahrazení standardů (norem)

Tento standard nenahrazuje žádný předchozí standard nebo předpis ani žádnou normu.

## 3 Související dokumenty

V tomto ČOS jsou normativní odkazy na následující citované dokumenty (celé nebo jejich části), které jsou nezbytné pro jeho použití. U odkazů na datované citované dokumenty platí tento dokument bez ohledu na to, zda existují novější vydání/edice tohoto dokumentu. U odkazů na nedatované dokumenty se používá pouze nejnovější vydání/edice dokumentu (včetně všech změn).

AOP-7	– MANUAL OF DATA REQUIREMENTS AND TESTS FOR THE QUALIFICATION OF EXPLOSIVE MATERIALS FOR MILITARY USE  Příručka pro vyžadování dat a testování jakosti výbušného materiálu pro vojenské účely
ČOS 137601	– ORGANIZACE A METODY SCHVALOVÁNÍ ZPŮSOBILOSTI VÝBUŠNIN PRO VOJENSKÉ ÚČELY
ČSN EN ISO 12937	– ROPNÉ VÝROBKY – STANOVENÍ VODY – COULOMETRICKÁ TITRAČNÍ METODA PODLE KARL FISCHERA
MIL-N-246B	– MILITARY SPECIFICATION: NITROGLYCERIN  Vojenská specifikace-Nitroglycerin
STANAG 4147	– EXPLOSIVES, CHEMICAL COMPATIBILITY WITH MUNITION COMPONENTS (NON-NUCLEAR APPLICATIONS)  Výbušniny, chemická snášenlivost s muničními komponenty (nejaderné aplikace).
STANAG 4170	– PRINCIPLES AND METHODOLOGY FOR THE QUALIFICATION OF EXPLOSIVE MATERIALS FOR MILITARY USE  Principy a metodika schvalování způsobilosti výbušin pro vojenské účely
STANAG 4491	– EXPLOSIVES, THERMAL SENSITIVENESS AND EXPLOSIVENESS TESTS  Výbušniny, zkoušky tepelné citlivosti a výbušnosti

STANAG 4515	– EXPLOSIVES, THERMAL ANALYSIS USING DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (DTA), DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC), HEAT FLOW CALORIMETRY (HFC), AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)  Výbušniny, termická analýza pomocí diferenční termické analýzy, diferenční skenovací kalorimetrie, kalorimetrie tepelného toku a termogravimetrické analýzy
STANAG 4556	– EXPLOSIVES: VACUUM STABILITY TEST  Výbušniny, vakuová stabilitní zkouška
STANAG 4582	– EXPLOSIVES, NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS, STABILITY TEST PROCEDURE AND REQUIREMENTS USING HEAT FLOW CALORIMETRY  Výbušniny, nitrocelulóзовé pohonné hmoty, postupy a požadavky mikrokolorimetrické stabilitní zkoušky
TI APPLICATION NOTE NO. T-37	– NITROGEN CONTENT OF NITROCELLULOSE, METROHM  Stanovení obsahu dusíku v nitrocelulóze, METROHM

## 4 Zpracovatel ČOS

Vojenský technický ústav, s.p., odštěpný závod VTÚVM, Mgr. Josef Maryáš.

## 5 Použité zkratky a značky

Zkratka	Název v originálu	Český název
2,4-DNT	2,4-dinitrotoluene	2,4-dinitrotoluen
ADN	Ammonium Dinitramide	Amonium dinitramid
ČOS		Český obranný standard
ČR		Česká republika
PDA	Photodiode-Array Detector	Detektor s diodovým polem
DMSO	Dimethyl Sulfoxide	Dimetylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Diferenciální snímací kalorimetrie
GUDN	Guanylurea Dinitramide	Guanylurea dinitramid
HFC	Heat Flow Calorimetry	Kalorimetrie s tepelným tokem
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
IC	Ion Chromatography	Iontová chromatografie
ICP	Inductively Coupled Plasma	Indukčně vázané plazma

<b>Zkratka</b>	<b>Název v originálu</b>	<b>Český název</b>
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MIL-STD	Military Standard	vojenský standard USA
NATO	North Atlantic Treaty Organization	Organizace Severoatlantické smlouvy
NMR p.a.	Nuclear Magnetic Resonance	Nukleární magnetická rezonance Pro analýzu
STANAG	NATO Standardization Agreement	Standardizační dohoda NATO
TMS	Tetramethylsilane	Tetrametylsilan
TNT		Tritol, trinitrotoluen
UV	Ultraviolet	Ultrafialový
UV/VIS	Ultraviolet/Visible	Ultrafialová/viditelná oblast spektra
VTÚVM		Vojenský technický ústav výzbroje a munice

## **6 Guanylurea-dinitramid**

### **6.1 Všeobecné požadavky**

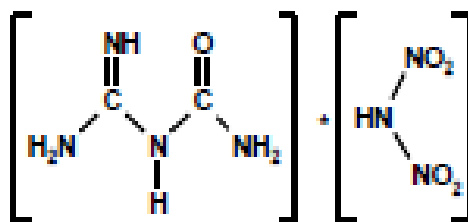
Účelem této kapitoly je stanovit takové požadavky na chemické vlastnosti guanylurea-dinitramidu (GUDN, FOX-12), které zajistí jeho použitelnost pro vojenské účely, a zároveň tak poskytnout vhodnou základnu pro jeho dodávky a certifikaci v rámci NATO.

Guanylurea-dinitramid je určen pro použití ve výbušninách a především ve střelivinách.

Guanylurea-dinitramid, musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v čl. 6.2 tohoto standardu, které jsou stanovovány postupy uvedenými v čl. 6.3. V protokolu o zkouškách musí být uvedeny výsledky zkoušek a použité metody zkoušení.

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

Strukturní vzorec guanylurea-dinitramidu je uveden na obrázku 1.



**OBRÁZEK 1 – Strukturní vzorec guanylurea-dinitramidu**

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

## 6.2 Požadavky na kvalitu

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti guanylurea-dinitramidu jsou uvedeny v tabulce 1.

Velká pozornost musí být věnována zajištění reprezentativnosti vzorků odebíraných pro analýzu.

**TABULKA 1 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti guanylurea-dinitramidu**

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz čl.)
Obsah GUDN [hm. %]	min. 98	6.3.1
Obsah dusičnanů (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) [hm. %]	max. 0,1	6.3.2
Obsah vody (těkavých látek) [hm. %]	max. 0,1	6.3.3
Kyselost	hodnota pH 0,2 % roztoku > 4,0	6.3.4
Obsah látek nerozpustných v DMSO [hm. %]	< 0,03	6.3.5
Obsah pískovitých částic • zbytek na síť o velikosti ok 0,250 mm • zbytek na síť o velikosti ok 0,425 mm	max. 1 částice/10 g 0 částic	6.3.6
Teplota exotermického rozkladu (DSC)	min. 210 °C	6.3.7
Vakuový stabilitní test při 120 °C po dobu 40 hodin [ml/g]	max. 1,5	6.3.8



## 6.3 Metody zkoušení

### 6.3.1 Stanovení čistoty (obsahu) GUDN – (metoda HPLC)

Čistota zkoušeného vzorku GUDN se stanoví na základě obsahu dinitramidu. Níže popsany protokol využívá ke stanovení obsahu dinitramidu kalibrační křivku, alternativně lze však využít i vhodný vnitřní standard např. kyselinu benzoovou.

#### 6.3.1.1 Chemikálie a činidla

Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) – čistota pro HPLC.

Hydroxid lithný – zvláště čistý.

25 – 30 % roztok amoniaku.

Destilovaná voda – čistota pro HPLC.

Amonium dinitramid (ADN) – čistota > 99 %.

ADN vhodný k použití jako základní analytický standard, čistoty větší než 99 %, může být připraven purifikací surového ADN frakční krystalizací, nejlépe odpařováním z 2-propanolu. Druhá frakce by měla obsahovat krystaly ADN o čistotě větší než 99 %, které se oddělí filtrací a vysuší při teplotě 40 °C.

40 g surového ADN se rozpustí ve 180 g 2-propanolu (čistý) o teplotě 50 °C a za stálého míchání se směs ochladí na pokojovou teplotu. Vzniklé krystaly ADN se odfiltrují (takto získané krystaly mohou být v budoucnu použity pro další purifikaci) a z matečného roztoku se za stálého míchání odpaří 100 ml 2-propanolu resp. polovina původního objemu. Vzniklé krystaly ADN se odfiltrují, promyjí malým množstvím 2-propanolu a následně etyl-acetátu (čistý) a suší se při 40 °C dokud jejich hmotnost není konstantní. Výsledný výtěžek pak činí přibližně 10 g ADN o čistotě větší než 99 %.

#### 6.3.1.2 Přístroje a zařízení

HPLC chromatograf s dávkovací smyčkou vhodné velikosti (např. 10  $\mu\text{l}$ ), detekčním systémem vybaveným UV detektorem a integrátorem nebo počítačovým systémem sběru dat.

Aniontová kolona s vnitřním průměrem 4,6 mm a délkou 50 mm.

Analytické váhy.

#### 6.3.1.3 Podmínky HPLC

Níže uvedené parametry představují jedno možné přístrojové uspořádání, které bylo ověřeno v praxi. Mohou být použity i jiné podmínky, musí však být dosaženo oddělení píků rozpouštědla, vnitřního standardu a GUDN na základní (nulové) linii.

Rychlost průtoku: 1,8 ml/min (závisí na přístroji).

Vlnová délka UV detektoru: 214 nm dusičnanový a 284 nm dinitramidový iont.

Objem nástřiku: 10  $\mu\text{l}$ .

Složení mobilní fáze: LiOH 3 mM ( $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (80/20 objemově).

#### 6.3.1.4 Příprava kalibračního standardu ADN

Musí se připravit tři nebo více kalibračních standardů překlenujících předpokládaný rozsah koncentrací dinitramidu ve vzorku. Zásobní standardní roztok ADN se připraví

tak, že do 100 ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg naváží přibližně 120 mg ADN, přidá se 5 ml roztoku amoniaku (pro stabilizaci ADN), doplní se destilovanou vodou po rysku a dobře promíchá. Takto připravený roztok se poté ještě 50 x zředí destilovanou vodou (2 ml do 100 ml resp. 0,2 ml do 10 ml) a vznikne zásobní standardní roztok o koncentraci 20 mg dinitramidu/l a 0,03 obj. % amoniaku.

#### 6.3.1.5 Příprava vzorků

K 50 mg GUDN se přidá 25 ml destilované vody a roztok se nechá 1 hod. stát v ultrazvukové lázni dokud se všechny GUDN nerozpustí. Takto připravený roztok se poté s použitím automatické pipety ještě 50 x zředí destilovanou vodou (2 ml do 100 ml resp. 0,2 ml do 10 ml).

#### 6.3.1.6 Postup zkoušky

Do chromatografu se pomocí injekční stříkačky nebo automatického vzorkovače předloží roztoky standardu a vzorku – doporučuje se objem nástřiku 10 µl. Všechny nástřiky musí být realizovány za stejných provozních podmínek. Pro zajištění reprodukovatelnosti u chromatografického systému se musí provést dostatečný počet nástřiků každého roztoku.

V souladu s návodem k použití se spustí chromatografický systém za podmínek uvedených v čl. 6.3.1.3. Chromatograf se nechá ustálit po dobu nejméně 10 až 20 min nebo do okamžiku, kdy jsou výstupní údaje UV detektoru a průtok elučního činidla neměnné.

Po ustálení systému se dávkovací (vzorkovací) smyčka nástřikového systému naplní poměrnou částí vzorku nebo standardu a spustí se měření. Procentuální obsah dinitramidu a GUDN se spočítá na základě vzorců uvedených níže.

#### 6.3.1.7 Výpočet procentuálního obsahu dinitramidu a GUDN

Procentuální obsah dinitramidu se stanoví ze vztahu:

$$Dinitramid(\%) = \frac{C(r) \times A(s) \times V(s) \times D \times 100}{A(r) \times W \times 10^6} \quad (1),$$

kde	$C(r)$	-	koncentrace dinitramidu v roztoku standardu [mg/l],
	$A(s)$	-	plocha píku dinitramidu z nástřiku roztoku vzorku,
	$V(s)$	-	objem roztoku vzorku před zředěním [ml],
	$D$	-	ředící faktor,
	$A(r)$	-	plocha píku dinitramidu z nástřiku roztoku standardu,
	$W$	-	hmotnost vzorku [g].

Procentuální obsah GUDN se stanoví ze vztahu:

$$GUDN(\%) = \frac{dinitramid(\%) \times Mw(GUDN)}{Mw(dinitramid)} \quad (2),$$

kde	$Mw(GUDN)$	-	molární hmotnost GUDN [209 g/mol],
	$Mw(dinitramid)$	-	molární hmotnost dinitramidu [106 g/mol],

Do protokolu se uvedou:

- chromatografické podmínky a výsledky analýz vzorků;
- procentuální obsahy dinitramidu a GUDN u každého z připravených vzorků a jejich průměrná hodnota (na dvě desetinná místa).

### 6.3.2 Stanovení obsahu dusičnanů (metoda HPLC)

Obsah dusičnanových aniontů ve vzorcích GUDN se stanoví pomocí kapalinové chromatografie. Níže popsaný protokol využívá ke stanovení obsahu dinitramidu kalibrační křivku, alternativně lze však využít i vhodný vnitřní standard např. kyselinu benzoovou.

#### 6.3.2.1 Chemikálie a činidla

Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN) – čistota pro HPLC.

Hydroxid lithný – zvláště čistý.

25 – 30 % roztok amoniaku.

Destilovaná voda – čistota pro HPLC.

Dusičnan sodný – čistoty p.a.

#### 6.3.2.2 Přístroje a zařízení

Přístroje a zařízení uvedené v čl. 6.3.1.2 jsou použitelné i pro tuto metodu.

#### 6.3.2.3 Vzorové podmínky HPLC

Rychlost průtoku: 1,8 ml/min (závisí na přístroji).

Vlnová délka UV detektoru: 214 nm pro dusičnanový aniont.

Objem nástřiku: 10 µl.

Složení mobilní fáze: LiOH 3 mM (H<sub>2</sub>O)/CH<sub>3</sub>CN (80/20 objemově).

#### 6.3.2.4 Příprava kalibračních standardů NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Musí se připravit tři nebo více kalibračních standardů překlenujících předpokládaný rozsah koncentrací dusičnanů ve vzorku.

Ve 100 ml destilované vody se rozpustí 140 mg suchého NaNO<sub>3</sub> naváženého s přesností na 1 mg.

Takto připravený standardní zásobní roztok má koncentraci NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1000 mg/l, jednotlivé kalibrační standardy se pak připraví jeho naředěním.

#### 6.3.2.5 Příprava vzorků

K 50 mg GUDN se přidá 25 ml destilované vody a roztok se nechá 1 hod. stát v ultrazvukové lázni dokud se všechny GUDN nerozpustí. Takto připravený roztok se poté s použitím automatické pipety ještě 50 x zředí destilovanou vodou (2 ml do 100 ml resp. 0,2 ml do 10 ml).

V závislosti na odezvě a citlivosti použitého detektoru lze zvolit i jiný vhodný stupeň zředění vzorku.

#### 6.3.2.6 Postup zkoušky

Zkušební postup uvedený v čl. 6.3.1.6 je použitelný i pro tuto metodu.

#### 6.3.2.7 Výpočet procentuálního obsahu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Procentuální obsah dusičnanů se stanoví ze vztahu:

$$NO_3^- (\%) = \frac{C(r) \times A(s) \times V(s) \times D \times 100}{A(r) \times W \times 10^6} \quad (3)$$

kde	$C(r)$	-	koncentrace $\text{NO}_3^-$ v roztoku standardu [mg/l],
	$A(s)$	-	plocha píku $\text{NO}_3^-$ z nástřiku roztoku vzorku,
	$V(s)$	-	objem roztoku vzorku před zředěním [ml],
	$D$	-	ředící faktor,
	$A(r)$	-	plocha píku $\text{NO}_3^-$ z nástřiku roztoku standardu,
	$W$	-	hmotnost vzorku [g].

Do protokolu se uvedou:

- chromatografické podmínky a výsledky analýz vzorků;
- procentuální obsah  $\text{NO}_3^-$  u každého z připravených vzorků a jeho průměrná hodnota (na dvě desetinná místa).

### 6.3.3 Stanovení vody (těkavých látek)

Obsah vody ve vzorcích GUDN se stanoví gravimetricky. Stanovení obsahu vody metodou dle Karl-Fischera není v tomto případě vhodné z důvodu špatné rozpustnosti GUDN v příslušných rozpouštědlech a reagentech.

#### 6.3.3.1 Přístroje a zařízení

Skleněné váženky o velikosti 35 x 60 mm.

Sušárna či sušící váhy schopné dosáhnout a udržet teplotu  $110 \pm 1$  °C.

#### 6.3.3.2 Postup zkoušky

Do skleněné váženky se s přesností 0,1 mg naváží 4 g vzorku ( $m_1$ ), váhy se vynulují a stanoví se hmotnost váženky se vzorkem ( $m_2$ ).

Váženky se vzorkem se umístí na 2 hodiny do sušárny o teplotě  $110 \pm 1$  °C a následně se nechají min. 20 minut chladnout v exsikátoru.

Po vychladnutí se váženka se vzorkem opět zváží a na základě níže uvedeného vztahu se stanoví procentuální obsah (hm. %) vody ve vzorku GUDN.

Pro každý vzorek se provedou min. 2 měření.

#### 6.3.3.3 Výpočet procentuálního obsahu vody (těkavých látek)

Procentuální obsah vody (těkavých látek) se stanoví ze vztahu:

$$\text{Voda}(\%) = \frac{(m_2 - m_3) \times 100}{m_1} \quad (4),$$

kde	$m_1$	-	hmotnost vzorku [g],
	$m_2$	-	hmotnost váženky se vzorkem před sušením [g],
	$m_3$	-	hmotnost váženky se vzorkem po sušení [g].

Do protokolu se uvede procentuální obsah vody z každého měření a jeho průměrná hodnota (na dvě desetinná místa).

### 6.3.4 Stanovení kyselosti – hodnota pH 0,2 % roztoku

Kyselost vzorků GUDN se stanoví na základě měření pH 0,2 % vodného roztoku těchto vzorků (pH < 4 odpovídá obsahu kyseliny > 0,005 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

POZNÁMKA 1 Acido-bazická titrace není v tomto případě vhodnou metodou stanovení kyselosti, jelikož samotný GUDN je kyselinou a při titraci interferuje s kyselými nečistotami ve vzorku.

#### 6.3.4.1 Přístroje a zařízení

pH metr s pH elektrodou a rozlišením na 2 desetiny.

#### 6.3.4.2 Postup zkoušky

Do 50 ml odměrné baňky se odváží 100 mg vzorku GUDN, doplní se převařenou a ochlazenou destilovanou vodou po rysku a baňka se ponechá stát v ultrazvukové lázni, dokud se GUDN nerozpustí.

Přibližně 20 ml připraveného roztoku se přenesse do skleněné kádinky s magnetickým míchadlem a za stálého míchání se pomocí kalibrovaného pH metru změří hodnota pH.

Do protokolu se uvede zjištěná hodnota pH s přesností na jednu desetinu.

#### 6.3.5 Stanovení obsahu látek nerozpustných v DMSO

Obsah nerozpustných látek ve vzorcích GUDN se stanoví na základě rozpuštění vzorku v DMSO a jeho přefiltrování přes skleněný filtrační kelímek. Zachycené nerozpustné látky se poté vysuší a zváží.

##### 6.3.5.1 Chemikálie a činidla

Aceton – technický.

Dimetylsulfoxid – čistoty p.a.

##### 6.3.5.2 Přístroje a zařízení

Skleněný filtrační kelímek s porositou G3 (10 – 20 µm).

Aparatura pro vakuovou filtraci vhodná pro zvolený filtrační kelímek.

Vodní lázeň.

Kádinka.

Sušárna schopná dosáhnout a udržet teplotu 105 °C.

Exsikátor.

##### 6.3.5.3 Postup zkoušky

Do kádinky se s přesností 10 mg naváží 10 g vzorku GUDN (W), k tomuto množství se přidá 20 ml DMSO a roztok se zahřívá na vodní lázni, dokud se všechen GUDN nerozpustí.

Prázdný skleněný filtrační kelímek se s přesností na 0,1 mg zváží (W1), připojí se k aparatuře pro vakuovou filtraci a roztok GUDN v DMSO se přes něj přefiltruje. Zbytek roztoku GUDN se z kádinky vypláchnou horkým DMSO a opět přefiltrují.

Nerozpustné látky zachycené na filtračním kelímku se promyjí acetonem a filtrační kelímek se při teplotě 105 °C suší dokud jeho hmotnost není konstantní. Vysušený filtrační kelímek se ochladí v exsikátoru a poté zváží s přesností na 0,1 mg (W2).

##### 6.3.5.4 Výpočet procentuálního obsahu látek nerozpustných v DMSO

Procentuální obsah látek nerozpustných v DMSO se stanoví ze vztahu:

$$\text{Látky nerozpustné v DMSO(\%)} = \frac{(W2 - W1) \times 100}{W} \quad (5),$$

kde  $W1$  - hmotnost prázdného filtračního kelímku [g],

$W_2$	-	hmotnost filtračního kelímku s nerozp. látkami [g],
$W$	-	hmotnost vzorku [g].

### 6.3.6 Stanovení obsahu pískovitých částic

Obsah pískovitých částic ve vzorcích GUDN se stanoví jejich rozpuštěním v DMSO a přefiltrováním přes vhodná síta, přičemž se hodnotí množství částic zachycených na sítích.

#### 6.3.6.1 Chemikálie a činidla

Aceton – technický.

Dimetylsulfoxid – čistoty p.a.

#### 6.3.6.2 Přístroje a zařízení

Síta s velikostí ok 425 a 250 nm.

Vodní lázeň o průměru 7,5 cm (3 palce).

Kádinka či Erlenmayerova baňka.

Sušárna schopná dosáhnout a udržet teplotu 105 °C.

#### 6.3.6.3 Postup zkoušky

Do kádinky se s přesností 10 mg naváží 10 g vzorku GUDN ( $W$ ), k tomuto množství se přidá 20 ml DMSO a roztok se zahřívá na vodní lázni, dokud se všechen GUDN nerozpustí.

Síto s velikostí ok 425 nm se umístí nad síto s otvory o velikosti 250 nm a roztok GUDN se přes tato síta přefiltruje. Zbytky roztoku GUDN se z kádinky vypláchnou horkým DMSO a opět přefiltrují.

Částice zachycené na sítích se promyjí acetonem, síta se vysuší při teplotě 105 °C a stanoví se počet zadržených částic.

Do protokolu se uvede zjištěné množství částic zachycených na jednotlivých sítích.

### 6.3.7 Stanovení teploty exotermického rozkladu metodou DSC

#### 6.3.7.1 Přístroje a zařízení

Diferenční skenovací kalorimetr.

Lis pro uzavírání pouzder se vzorky.

Třecí miska.

Uzavíratelná pouzdra na vzorky z materiálů inertních ke GUDN.

Zdroj proplachovacího plynu ( $N_2$ ).

#### 6.3.7.2 Příprava vzorků

Není-li zrnitost vzorku dostatečně jemná, naváží se přibližně 100 mg vzorku do křemenné třecí misky a krystaly se pomocí tloučku opatrně rozdrťí, dokud není zrnitost optimální.

S přesností na 0,1 mg se do uzavíratelného pouzdra naváží 1,0 – 1,2 mg připraveného vzorku, rovnoměrně rozprostře a pouzdro se zalisuje.

### 6.3.7.3 Podmínky DSC

Rychlost ohřevu: 10 °C/min (závisí na přístroji).

Počáteční teplota: 30 °C.

Koncová teplota: 400 °C.

Tlak proplachovacího plynu: 2,0 bar

Teplotní rozsah grafu: 30 – 400 °C

Při nastavení podmínek DSC je nutné vycházet z informací výrobce týkajících se používání konkrétního přístroje pro DSC.

### 6.3.7.4 Postup zkoušky

Zařízení se zkalibruje v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.2 za stejných podmínek (typu držáku vzorku, rychlosti ohřevu, proplachovacího plynu a rychlostí jeho průtoku), jaké budou použity pro měření vzorku GUDN.

Po kalibraci přístroje se provede samotná zkouška za použití výše uvedených podmínek v teplotním rozsahu od 30 °C do 400 °C. Vytvořený termogram se zaznamená a použije k vyhodnocení teploty exotermického rozkladu vzorku GUDN.

### 6.3.7.5 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Vyhodnocení zkoušky se provede v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.2, kdy bod - teplota onsetu největšího exotermického píku odpovídá hodnotě exotermického rozkladu vzorku. K vyhodnocení se běžně využívá řídicí software přístroje pro DSC.

## 6.3.8 Stanovení stability vakuovým stabilitním testem

Stanovení stability vakuovým stabilitním testem se provede v souladu s postupem uvedeným v ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.4 – zkušební teplota  $120 \pm 0,5$  °C, doba trvání zkoušky 40 hodin, hmotnost vzorku  $5,0 \pm 0,1$  g.

### 6.3.8.1 Přístroje a zařízení

Požadavky na přístrojové vybavení jsou v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.4.

### 6.3.8.2 Příprava vzorků

Před samotným stanovení stability se vzorek GUDN suší 2 hodiny při 110 °C, následná příprava vzorku je pak v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.4.

### 6.3.8.3 Postup zkoušky

Na zkumavku temperačního aparátu se vzorkem se pomocí nástavce připojí tlakové čidlo a aparát se odsaje na zbytkový tlak nižší než 6,7 mbar. Po odsátí se aparát ponechá po dobu min. 30 minut ustálit a sleduje se, zda nedochází ke změně tlaku signalizující možnou netěsnost.

Po ustálení se zaznamená hodnota tlaku v aparátu, teplota místnosti a spustí se měření ( $120 \pm 0,5$  °C, 40 hodin). Po skončení zkoušky se temperační aparát nechá min. 30 minut ochladit na teplotu místnosti a opět se zaznamená tlak v aparátu a teplota místnosti.

### 6.3.8.4 Vyhodnocení výsledků zkoušky

Objem plynů uvolněných ze vzorku, přepočítaný na standardní podmínky (273 K, 1,013 bar) se stanoví ze vztahu:

$$V = \left[ V_c + V_t - \frac{m}{d} \right] \times \left[ \frac{P_2 \times 273}{273 + t_2} - \frac{P_1 \times 273}{273 + t_1} \right] \times \frac{1}{1,013} \quad (6),$$

kde	$V$	-	objem plynu uvolněného ze vzorku [cm <sup>3</sup> ],
	$V_c$	-	objem nástavce [cm <sup>3</sup> ],
	$V_t$	-	objem zkumavky [cm <sup>3</sup> ],
	$m$	-	hmotnost vzorku [g],
	$d$	-	hustota vzorku [g/cm <sup>3</sup> ], (hustota GUDN je 1,76 g/cm <sup>3</sup> ),
	$P_1$	-	tlak v aparátce na začátku zkoušky [bar],
	$P_2$	-	tlak v aparátce na konci zkoušky [bar],
	$t_1$	-	teplota místnosti na začátku zkoušky [°C],
	$t_2$	-	teplota místnosti na konci zkoušky [°C].

Do protokolu se zaznamená objem plynů uvolněných ze vzorku v podobě aritmetického průměru ze dvou nebo více současně provedených měření.

## 7 Trietylglykol-dinitrát

### 7.1 Všeobecné požadavky

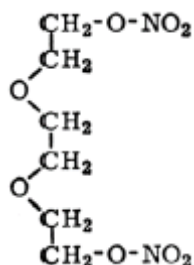
Účelem této kapitoly je stanovit takové požadavky na chemické vlastnosti trietylglykol-dinitrátu (TEGDN), které zajistí jeho použitelnost pro vojenské účely, a zároveň tak poskytnout vhodnou základnu pro jeho dodávky a certifikaci v rámci NATO.

Trietylglykol-dinitrát je určen pro použití ve výbušninách především jako energetické změkčovadlo.

Trietylglykol-dinitrát, musí splňovat kvalitativní požadavky uvedené v čl. 7.2 tohoto standardu, které jsou stanovovány postupy uvedenými v čl. 7.3. V protokolu o zkouškách musí být uvedeny výsledky zkoušek a použité metody zkoušení.

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

Strukturní vzorec trietylglykol-dinitrátu je uveden na obrázku 2.



**OBRÁZEK 2 – Strukturní vzorec trietylglykol-dinitrátu**

POZNÁMKA 2 U všech postupů uvedených v čl. 7.3 se směrodatné odchytky určují ze vztahu:



$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2} \quad (6),$$

kde	s	-	směrodatná odchylka,
	n	-	počet stupňů volnosti,
	$x_i$	-	reálná hodnota,
	x	-	průměrná hodnota.

## 7.2 Požadavky na kvalitu

Trietylenglykol-dinitrát (CAS 111-22-8) je olejovitá kapalina s bodem tání  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , molární hmotností 240,1 g/mol a kyslíkovou bilancí -66,7 %, neomezeně mísitelná s celou řadou rozpouštědel jako je např. aceton, benzen, tetrachlormethan, chloroform, dietylether, etanol, metanol, toluen či trichloretylen.

Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti trietylenglykol-dinitrátu jsou uvedeny v tabulce 2.

**TABULKA 2 – Požadavky na fyzikálně-chemické vlastnosti trietylenglykol-dinitrátu**

Vlastnost	Požadovaná hodnota	Metoda zkoušení (viz čl.)
Obsah TEGDN [hm. %] - HPLC - NMR (alternativní metoda)	min. 97	7.3.1 7.3.2
Kyselost Alkalita	max. 0,002 % max. 0,002 %	7.3.3
Obsah dusíku [hm. %]	min. 11,5	7.3.4
Stanovení obsahu vody metodou dle Karl-Fishera [hm. %] coulometricky volumetricky	max. 1	7.3.5 7.3.6
Teplota exotermického rozkladu (DSC)	onset exot. rozkladu min. $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	7.3.7
Kvantitativní analýza anorganických nečistot	-	7.3.8
Teplota vzplanutí	-	7.3.9
Stanovení termické stability pomocí HFC	-	7.3.10

## 7.3 Metody zkoušení

### 7.3.1 Stanovení čistoty (obsahu) TEGDN – (metoda HPLC)

Čistota zkoušeného vzorku TEGDN se stanoví metodou HPLC po jeho rozpuštění v acetonitrilu či jiném vhodném rozpouštědle. Kvalitativní charakteristika (složení) vzorku se určí na základě retenčních časů, kvantitativní charakteristika (obsah

TEGDN) se pak vypočítá na základě výšky či plochy píku s využitím metody vnitřního či vnějšího standardu.

#### 7.3.1.1 Chemikálie a činidla

Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) či jiné vhodné rozpouštědlo – čistota pro HPLC.

Voda – čistota pro HPLC.

TEGDN kalibrační standard – čistota podle NMR > 99 %.

Vnitřní standard, např. 2,4-DNT – čistota > 98 %.

#### 7.3.1.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Běžné laboratorní vybavení a pomůcky.

HPLC chromatograf s variabilním detekčním systémem (PDA a UV detektor) a integrátorem nebo počítačovým systémem sběru dat.

Reverzně fázová C-18 analytická kolona.

#### 7.3.1.3 Podmínky HPLC

Níže uvedené parametry představují jedno možné přístrojové uspořádání, které bylo ověřeno v praxi. Mohou být použity i jiné podmínky, musí však být dosaženo oddělení píků rozpouštědla, vnitřního standardu a TEGDN na základní (nulové) linii.

Kolona: XBridge C18 3,5  $\mu\text{m}$ , 4,6 x 250 mm nebo  
Kinetex C18 2,6  $\mu\text{m}$ , 4,6 x 150 mm.

Složení mobilní fáze:  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (65/35 objemově).

Rychlost průtoku: 1 ml/min (závisí na přístroji).

Objem nástřiku: 10  $\mu\text{l}$ .

Vlnová délka UV detektoru: 220 či 230 nm.

Teplota: 20 – 22 °C.

#### 7.3.1.4 Příprava standardů

Zásobní standardní roztok TEGDN se připraví tak, že do 50 ml odměrné baňky se s přesností na 0,1 mg naváží 500 – 550 mg TEGDN, doplní se acetonitrilem či jiným vhodným rozpouštědlem po rysku a dobře promíchá.

Z takto připraveného zásobního roztoku se odebráním 0,4; 0,8; 1,2 a 1,6 ml do 25 ml odběrných baněk připraví čtyři kalibrační standardy. V případě použití metody vnitřního standardu se do každé baňky přidá ještě 1 ml zásobního roztoku vnitřního standardu (např. 2,4-DNT). Baňky se doplní acetonitrilem po rysku, promíchají a spočítá se přesná koncentrace TEGDN a vnitřního standardu v jednotlivých kalibračních standardech.

Zásobní roztok vnitřního standardu se připraví navážením 50 – 100 mg standardu (s přesností 0,1 mg) do 50 ml odměrné baňky, která se doplní acetonitrilem či jiným vhodným rozpouštědlem po rysku a dobře promíchá.

POZNÁMKA 3 Zásobní roztok vnitřního standardu může být k jednotlivým kalibračním standardům navážen či napipetován. Zásobní standardní roztok TEGDN lze uchovávat v chladu a temnu, ne však po dobu delší než 1 týden.

### 7.3.1.5 Příprava vzorků

Přibližně 40 mg zkoušeného vzorku TEGDN se s přesností na 0,1 mg naváží do 50 ml odměrné baňky. V případě použití metody vnitřního standardu se ke vzorku přidají ještě 2 ml zásobního roztoku vnitřního standardu (např. 2,4-DNT) a baňka se doplní acetonitrem po rysku a dobře promíchá. Celkem se připraví min. 3 paralelní roztoky zkoušeného vzorku TEGDN.

### 7.3.1.6 Postup zkoušky

Do chromatografu se pomocí injekční stříkačky nebo automatického vzorkovače předloží roztoky standardu a vzorku – doporučuje se objem nástřiku 10 µl. Všechny nástřiky musí být realizovány za stejných provozních podmínek. Pro zajištění reprodukovatelnosti u chromatografického systému se musí provést dva nástřiky každého roztoku.

V souladu s návodem k použití se spustí chromatografický systém za podmínek uvedených v čl. 7.3.1.3.

Dávkovací (vzorkovací) smyčka nástřikového systému se naplní poměrnou částí vzorku nebo standardu a spustí se měření. Procentuální obsah TEGDN se spočítá na základě vzorců uvedených níže.

### 7.3.1.7 Výpočet procentuálního obsahu TEGDN

Procentuální obsah trietylglykol-dinitrátu ve vzorku se stanoví na základě kalibrační křivky s využitím metody vnitřního či vnějšího standardu.

Příklad vzorce pro výpočet obsahu TEGDN pomocí metody vnitřního standardu:

$$TEGDN(\%) = \frac{H_s \times W_{int} \times RF}{H_{int} \times W_s} \times 100\% \quad (1),$$

kde	<i>RF</i>	-	faktor odezvy TEGDN (poměr mezi plochou a koncentrací stanované látky – určí se pomocí kalibračních standardů),
	<i>H<sub>s</sub></i>	-	výška píku vzorku (TEGDN) [mAU],
	<i>H<sub>int</sub></i>	-	výška píku vnitřního standardu [mAU],
	<i>W<sub>int</sub></i>	-	hmotnost vnitřního standardu [mg],
	<i>W<sub>s</sub></i>	-	hmotnost vzorku [mg].

Do protokolu se uvedou:

- chromatografické podmínky a výsledky analýz vzorků;
- procentuální obsahy TEGDN u každého z připravených vzorků a jejich průměrná hodnota (na dvě desetinná místa).

V rámci zkoušky musí být splněny požadavky na správnost kalibrační křivky (± 3 %) a na přesnost měření < 1,0 % – vztaženo ke směrodatné odchylce deseti měření (s = max. 0,5 násobená faktorem k = 2; interval spolehlivosti 95 %).

## 7.3.2 Stanovení čistoty (obsahu) TEGDN – (metoda NMR)

Čistota zkoušeného vzorku TEGDN se stanoví pomocí <sup>1</sup>H-NMR spektroskopie metodou vnitřního standardu, přičemž se provedou nejméně dvě paralelní měření vzorku s využitím TNT jako vnitřního standardu a deuterovaného chloroformu (CDCl<sub>3</sub>) jako rozpouštědla.

### 7.3.2.1 Chemikálie a činidla

Deuterovaný chloroform s obsahem 0,1 % TMS – čistota  $\geq 99,8$  %.

Vnitřní standard, např. TNT – čistota  $\geq 99,8$  %.

### 7.3.2.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Běžné laboratorní vybavení a pomůcky.

NMR spektrometr s pracovní frekvencí min. 400 MHz ( $^1\text{H}$ ).

### 7.3.2.3 Podmínky NMR

Gradient magnetického pole se nastaví tak, aby šířka spektrální čáry  $^1\text{H}$  spektra TMS (0,0 ppm) byla v polovině výšky  $\leq 0,5$  Hz.

### 7.3.2.4 Příprava vzorku s vnitřním standardem

15 mg zkoumaného vzorku TEGDN a 30 mg vnitřního standardu např. TNT se s přesností na 0,1 mg naváží do 5 ml skleněné zkumavky a rozpustí v 0,8 ml deuterovaného chloroformu. Kapalným vzorkem se přefiltruje přímo do NMR trubice a změří se kvantitativní  $^1\text{H}$ -NMR spektrum s opakovací dobou nejméně  $5 \times T_1$  ( $T_1$  = relaxační čas).

### 7.3.2.5 Analýza NMR spekter

NMR signály vnitřního standardu (TNT – metylový triplet, 2,7 ppm) a vzorku TEGDN (multiplet, 3,8 ppm a singlet, 3,7 ppm), se integrují v integračních mezích od 2,9 do 2,5 a od 4,2 do 3,2 ppm. Při integraci je nutné vzít v potaz množství možných nečistot (např. trietylglykol, multiplet od 3,5 do 3,7 ppm) či rozkladných produktů přítomných ve vzorku.

### 7.3.2.6 Výpočet hmotnostního zastoupení TEGDN ve vzorku

Hmotnost TEGDN ve vzorku se stanoví ze vztahu:

$$m_a = \frac{M_a \times N_s \times I_a \times m_s}{M_s \times N_a \times I_s} \quad (2),$$

kde	$m_a$	-	hmotnost TEGDN [g],
	$M_a$	-	molární hmotnost analytu (vzorku) [g/mol],
	$N_s$	-	počet protonů (standardu) zodpovědných za vznik signálu v NMR spektru,
	$I_a$	-	integrál spektra analytu,
	$m_s$	-	přesná hmotnost standardu [g],
	$M_s$	-	molární hmotnost standardu [g/mol],
	$N_a$	-	počet protonů (analytu) zodpovědných za vznik signálu v NMR spektru,
	$I_s$	-	integrál spektra standardu.

Procentuální obsah TEGDN se stanoví ze vztahu:

$$\text{hm}(\%) = \frac{m_a}{m_{\text{weighed}}} \times 100\% \quad (3),$$

kde	$m_{\text{weighed}}$	-	přesná hmotnost analytu (vzorku) [g].
-----	----------------------	---	---------------------------------------

Do protokolu se uvedou:

- a) podmínky NMR a výsledky analýz vzorků (vč. spekter);
- b) hmotnost a hmotnostní procento obsahu TEGDN ve vzorku.

### 7.3.3 Stanovení kyselosti nebo alkality

Stanovení kyselosti/alkalility se provádí rozpuštěním vzorku TEGDN v toluenu s následnou extrakcí do vody, pomocí dělicí nálevky. Vodná fáze se separuje a titruje zředěným NaOH či H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s využitím bromthymolové modři jako acidobazického indikátoru.

#### 7.3.3.1 Chemikálie a činidla

Toluen – čistoty p.a.

Dekarbonizovaná H<sub>2</sub>O – odpor 18 mΩ.cm.

1% roztok bromthymolové modři v etanolu (pK<sub>in</sub> = 7,1, interval přechodu pH 6,0 až 7,6)

0,01 M NaOH.

0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 7.3.3.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Dávkovací pipeta či injekční stříkačka.

Dělicí nálevka 250 ml.

Byreta schopná dávkovat 20 µl roztoku.

Titrační baňka 150 ml.

Magnetická míchačka s míchadlem.

#### 7.3.3.3 Příprava a stanovení referenčního vzorku (blanku)

Blank se připraví extrakcí čistého toluenu 100 ml vody.

K extrahované vodné fázi se přidá 0,5 ml acidobazického indikátoru. Pokud se roztok zbarví žlutě, je titrován 0,01 M NaOH do modrého zbarvení, pokud se zbarví modře, je titrován 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do žlutého zbarvení.

Stanovený objem NaOH či H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se poté přidá k vodnému extraktu každého vzorku.

POZNÁMKA 4 Je důležité, aby reference a vzorky byly extrahovány toluenem ze stejné lahve. Acidita toluenu v různých lahvích se může lišit, při použití nové lahve je referenční vzorek nutné nově připravit a stanovit.

#### 7.3.3.4 Příprava vzorku

S přesností na 0,1 mg se naváží přibližně 10 g vzorku TEGDN, rozpustí ve 100 ml toluenu a připravená směs se extrahuje 2 x 50 ml vody. Takto se připraví vždy min. tři paralelní vzorky a blank.

#### 7.3.3.5 Postup zkoušky

Extrahované vodné fáze (2 x 50 ml) se smísí, přidá se k nim 0,5 ml acidobazického indikátoru a příslušný objem 0,1 M NaOH či 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stanovený titrací referenčního vzorku.

Je-li takto připravený roztok zbarven žlutě, titruje se roztokem 0,01 M NaOH do světle žlutého zbarvení. V případě, že je roztok zbarven modře, titruje se 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> opět do dosažení světle žlutého zbarvení.

Před samotnou zkouškou by mělo být provedeno stanovení meze detekce titrační metody.

### 7.3.3.6 Výpočet kyselosti/alkalita vzorku

Kyselost/alkalita vzorku jsou vyjádřeny jako % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resp. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a stanoví se ze vztahů:

$$Kyselost(\% H_2SO_4) = \frac{(a-b) \times n \times 49,04 \times 100}{w} \quad (4),$$

kde

<i>a</i>	-	objem NaOH (titrace vzorku) [ml],
<i>b</i>	-	objem NaOH (titrace blanku) [ml],
<i>n</i>	-	normalita NaOH,
<i>w</i>	-	hmotnost vzorku [mg].

$$Alkalita(\% Na_2CO_3) = \frac{(a-b) \times n \times 52,99 \times 100}{w} \quad (5),$$

kde

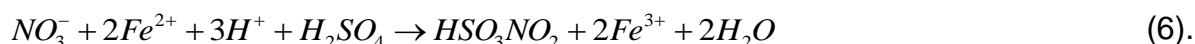
<i>a</i>	-	objem H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (titrace vzorku) [ml],
<i>b</i>	-	objem H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (titrace blanku) [ml],
<i>n</i>	-	normalita H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,
<i>w</i>	-	hmotnost vzorku [mg].

Do protokolu se uvedou:

- objemy spotřebovaného 0,1 M NaOH či 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při titraci blanku a paralelních vzorků;
- kyselost/alkalita vzorku vyjádřena jako % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> resp. % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> s přesností na 0,001 %.

### 7.3.4 Stanovení obsahu dusíku

Obsah dusíku ve vzorku TEGDN se stanoví potenciometrickou titrací s využitím Fe<sup>2+</sup> a kombinované redoxní platinové elektrody. Dusičnanový aniont je v prostředí kyseliny sírové redukován za tvorby kyseliny nitrosírové a železnatý kationt je oxidován na kationt železitý podle rovnice:



#### 7.3.4.1 Chemikálie a činidla

98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro stanovení dusíku.

99 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × 6H<sub>2</sub>O – čistoty p.a.

Deionizovaná H<sub>2</sub>O – odpor 18 mΩ.cm.

99,995 % KNO<sub>3</sub> standard pro stanovení titru (přesné koncentrace) odměrného činidla.

#### 7.3.4.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Dávkovací pipeta či injekční stříkačka.

Láhev graduovaná 1000 ml.

Titrátor.

Kombinovaná platinová elektroda.

Titrační baňka 150 ml.

Magnetická míchačka s míchadlem.

Ledová lázeň či kryostat.

#### 7.3.4.3 Příprava odměrného činidla

Titrační činidlo (0,4 M) se připraví v graduované lahvi o objemu 1000 ml rozpuštěním 157 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ve 400 ml vody a doplněním po značku 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

#### 7.3.4.4 Příprava standardu pro stanovení titru odměrného činidla

Titř odměrného činidla se stanoví pomocí suchého  $\text{KNO}_3$  (obsah dusíku 13,855 hm. %).

Do titrační baňky se přidá 15 ml 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a s přesností na 0,1 mg se do baňky naváží 0,20 – 0,23 g  $\text{KNO}_3$ . Do titrační baňky se pomalu po stěnách přidá dalších 35 ml 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a roztok se pomocí magnetického míchadla míchá, dokud nedojde k úplnému rozpuštění  $\text{KNO}_3$  (cca 6 minut).

#### 7.3.4.5 Příprava vzorku

S přesností na 0,1 mg se do titrační baňky naváží 0,2 g vzorku TEGDN a rozpustí se v 50 ml 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , která se do baňky pomalu přilévá po stěnách. Připraví se min. 3 paralelní vzorky.

#### 7.3.4.6 Postup zkoušky

Před zahájením titrace se titrační baňka ochladí na teplotu nižší než 10 °C. Během chlazení se roztok v baňce míchá, aby bylo zajištěno úplné rozpuštění vzorku/standardu. Vzorek/standard se za stálého míchání titruje roztokem  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  a pomocí kombinované platinové elektrody se měří titrační křivka.

#### 7.3.4.7 Výpočet obsahu dusíku ve vzorku

V literatuře uváděná hodnota obsahu dusíku v TEGDN činí 11,67 %, skutečný obsah dusíku se stanoví ze vztahu:

$$N(\%) = \frac{V_t \times c_t \times M_N}{m_s \times 2} \times 100\% \quad (7),$$

kde  $V_t$  - spotřeba odměrného činidla [l],  
 $c_t$  - titr (přesná koncentrace) odměrného činidla [l],  
 $M_N$  - molární hmotnost dusíku [g/mol],  
 $m_s$  - hmotnost vzorku [g].

Do protokolu se uvedou:

- objemy spotřebovaného odměrného činidla při titraci standardu a paralelních vzorků;
- obsah dusíku v hm. % s přesností na 0,01 %.

### 7.3.5 Stanovení obsahu vody – coulometrická titrace

Obsah vody ve vzorku TEGDN se stanoví coulometricky či volumetricky – titrací dle Karl-Fischerova (KF). Stanovení je založeno na oxidaci oxidu siřičitého jodem v metanolickeém roztoku hydroxidu, která probíhá podle rovnice:



Při coulometrické titraci se jod generuje přímo v titrační cele elektrochemickou oxidací jodidu. Detekce prvních stop nezreagovaného jodidu pak signalizuje bod ekvivalence a konec titrace. Množství vody se stanoví na základě prošlého náboje (součin proudu a času nutného pro generaci jodu do bodu ekvivalence) s využitím Faradayova zákona.

#### 7.3.5.1 Chemikálie a činidla

Komerční generační titrační roztok (katolyt).

Komerční rozpouštědlo titračního roztoku (anolyt).

#### 7.3.5.2 Přístroje a zařízení

Automatický coulometrický KF titrátor s řídicí jednotkou, titrační celou, generační celou, magnetickým mícháním a dvojicí indikačních platinových elektrod.

Plynotěsná injekční stříkačka 50 µl.

Zásobní lahve.

Sušárna schopná dosáhnout a udržet teplotu  $100 \pm 5$  °C.

Exsikátor.

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

#### 7.3.5.3 Nastavení přístroje

Titrační cela přístroje se vždy musí vyčistit, vysušit a sestavit podle návodu výrobce. Do vyčištěné a suché cely se přidá anolyt a katolyt, a cela se nechá, podle návodu výrobce, ustálit.

#### 7.3.5.4 Příprava vzorku

Roztok vzorku (v anolytu) se co nejrychleji naplní do vzorkovnice a uzavře víčkem. Vzorkovnice a jejich víčka se přes noc suší při teplotě 100 °C a před plněním a uzavřením se nechají v exsikátoru ochladit na okolní teplotu.

#### 7.3.5.5 Postup zkoušky

Injekční stříkačka se propláchne 30 až 50 µl vzorku (po nasátí se objem vzorku vstříkne do odpadní nádoby). Do propláchnuté injekční stříkačky se nasaje 30 µl vzorku a stříkačka se s přesností na 0,1 mg zváží. Zahájí se titrace a nasátý objem vzorku se pomalu vstříkne do titračního roztoku. Injekční stříkačka se znovu zváží s přesností na 0,1 mg a stanoví se přesná hmotnost stanovovaného vzorku. Titrace se nechá probíhat do indikace bodu ekvivalence a zaznamená se množství vody v µg.

#### 7.3.5.6 Výpočet procentuálního obsahu vody

Procentuální obsah vody ve vzorku se stanoví ze vztahu:



$$Voda(\%) = \frac{m_w}{m_s \times 10000} \times 100\% \quad (9),$$

kde  $m_w$  - hmotnost vody [ $\mu\text{g}$ ],  
 $m_s$  - hmotnost vzorku [g].

Do protokolu se uvede procentuální obsah vody ve vzorku s přesností na 0,01 %.

Přesnost metody musí splňovat požadavky ČSN EN ISO 12937.

### 7.3.6 Stanovení obsahu vody – volumetrická titrace

Stanovení obsahu vody volumetrickou titrací je založeno na stejném principu jako titrace coulometrická viz rovnice č. 14. Na rozdíl od coulometrické titrace není jod generován v titrační cele, ale je obsažen v titračním činidle. První stopová množství nadbytečného jodu signalizují bod ekvivalence a konec titrace. Obsah vody se poté stanoví na základě objemu spotřebovaného titračního činidla.

#### 7.3.6.1 Chemikálie a činidla

Komerční titrační roztok (činidlo).

Komerční rozpouštědlo titračního roztoku.

Komerční standard pro systém metanol-voda.

#### 7.3.6.2 Přístroje a zařízení

Automatický volumetrický KF titrátor s řídicí jednotkou, titrační celou, magnetickým mícháním a kombinovanou platinovou elektrodou.

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

#### 7.3.6.3 Podmínky stanovení

Roztok vzorku se titruje standardizovaným titračním činidlem za stálého míchání do bodu ekvivalence. Titrační křivka je měřena pomocí kombinované platinové elektrody.

#### 7.3.6.4 Příprava vzorku

Příprava vzorků je shodná s čl. 7.3.5.4.

#### 7.3.6.5 Postup zkoušky

Do propláchnuté injekční stříkačky se nasaje cca 300  $\mu\text{l}$  vzorku a stříkačka se s přesností na 0,1 mg zvaží. Do titrační cely se vstříkne cca 0,3 g vzorku a zahájí se měření. Injekční stříkačka se znovu zvaží s přesností na 0,1 mg a stanoví se přesná hmotnost stanovovaného vzorku. Titrace se nechá probíhat do indikace bodu ekvivalence a zaznamená se množství vody v mg.

#### 7.3.6.6 Výpočet procentuálního obsahu vody

Procentuální obsah vody ve vzorku se stanoví dle vzorce č. 15, viz. čl. 7.3.5.6.

Do protokolu se uvede procentuální obsah vody ve vzorku s přesností na 0,01 %.

### 7.3.7 Stanovení teploty exotermického rozkladu metodou DSC

Stanovení teploty exotermického rozkladu se provede v souladu s požadavky ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.2.

### 7.3.7.1 Přístroje a zařízení

Diferenční skenovací kalorimetr.

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Zdroj proplachovacího a čistícího plynu (N<sub>2</sub> popř. He je-li měřen i bod tání).

Regulátor průtoku plynu.

Uzavíratelná pouzdra na vzorky z materiálů inertních ke TEGDN (např. hliník).

Lis pro uzavírání pouzder se vzorky.

### 7.3.7.2 Podmínky DSC

Rychlost ohřevu: 5 °C/min.

Počáteční teplota: 100 °C.

Koncová teplota: 250 °C.

### 7.3.7.3 Příprava vzorků

Přibližně 5 mg vzorku se naváží do uzavíratelného hliníkového pouzdra rovnoměrně rozprostře a pouzdro se zalisuje víčkem s dírkami.

### 7.3.7.4 Postup zkoušky

Zařízení se zkalibruje v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.2 za stejných podmínek (typu držáku vzorku, rychlosti ohřevu, proplachovacího plynu a rychlostí jeho průtoku), jaké budou použity pro měření vzorku TEGDN.

Po kalibraci přístroje se provede samotná zkouška za použití výše uvedených podmínek v teplotním rozsahu od 100 °C do 250 °C. Vytvořený termogram se zaznamená a použije k vyhodnocení teploty exotermického rozkladu vzorku TEGDN.

### 7.3.7.5 Vyhodnocení a uvádění výsledků zkoušky

Vyhodnocení zkoušky se provede v souladu s ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.2. Jako hodnoty exotermického rozkladu vzorku se označují teploty onsetu ( $T_{\text{onset}}$ ) a maxima exotermického píku ( $T_{\text{peak}}$ ).

$T_{\text{onset}}$  se získá jako průsečík dvou tangent, jedné z oblasti před začátkem děje, druhé z bodu nejstrmější části děje.

$T_{\text{peak}}$  je hodnota maxima píku exotermického rozkladu.

K vyhodnocení se běžně využívá řídicí software přístroje pro DSC. Směrodatné odchytky teplot onsetu a maxima musí být při rychlosti ohřevu 5 °C/min < 1 °C.

### 7.3.8 Kvantitativní analýza anorganických nečistot

Pro stanovení anorganických nečistot se vzorek TEGDN rozpustí v toluenu a v dělicí nálevce se extrahuje vodou. Vodná fáze se odseparuje a dále analyzuje. Přítomné anionty (chloridy, dusitany, dusičnany, sírany) se stanovují iontovou chromatografií (IC). Ke stanovení prvků se pak využívá indukčně vázaného plazmatu (ICP) v kombinaci s optickou emisní spektroskopií (ICP-OES) či s hmotnostní spektroskopií (ICP-MS).

#### 7.3.8.1 Chemikálie a činidla

Toluen – čistoty p.a.

Deionizovaná H<sub>2</sub>O – odpor 18 mΩ.cm.

ICP:

HNO<sub>3</sub> 65 % - Suprapur® či ekvivalentní.

ICP jednoprvkový standardní roztok – 1000 mg/l.

ICP víceprvkový standardní roztok.

IC:

NaOH 50 % (hm. %) – čistoty p.a.

Mobilní fáze (28 mM NaOH) – připravená naředěním 50 % certifikovaného roztoku NaOH nebo rozpuštěním ekvivalentního množství pelet NaOH čistoty p.a.

IC standardní roztoky aniontů (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 1000 mg/l – mohou být zakoupeny jako certifikované roztoky nebo připraveny rozpuštěním draselných či sodných solí o čistotě p.a.

### 7.3.8.2 Přístroje a zařízení

Analytické váhy s přesností 0,1 mg.

Dávkovací pipeta či injekční stříkačka.

Dělicí nálevka 250 ml.

ICP-OES či ICP-MS.

IC s vodivostním detektorem a supresorem.

Analytické kolony a předkolony pro analýzu anorganických aniontů.

Laboratorní sklo a autosampler musí být těsně před použitím několikrát pečlivě vypláchnuty deionizovanou vodou. Nedostatečné vypláchnutí může ovlivnit koncentraci blanků vzorku.

### 7.3.8.3 Podmínky stanovení

ICP (níže uvedené parametry představují jedno možné přístrojové uspořádání):

Výkon radiofrekvenčního generátoru: 1150 W (kovy)// 950 W (alkalické kovy).

Průtok plynu plasmy (Ar): 12 l/min // 10 l/min.

Průtok zmlžovacího plynu (Ar): 0,5 l/min // 0,65 l/min.

Průtok pomocného plynu (Ar): 0,5 l/min.

Zmlžovací komůrka: cyklonická.

Zmlžovač: soustředný.

IC (níže uvedené parametry představují jedno možné přístrojové uspořádání):

Kolona: předkolona IonPac AG18, analytická kolona IonPac AS18 (kvartérní amoniová sůl).

Mobilní fáze: 28 mM NaOH.

Rychlost průtoku: 1 ml/min.

Objem dávkovací smyčky: 100 µl.

Detektor: vodivostní detektor se supresorem.

Supresor: elektrolyticky regenerovatelný supresor, proud 75 mA.

Doba analýzy: 15 min.

#### **7.3.8.4 Příprava standardů a referenčních vzorků**

##### **7.3.8.4.1 ICP**

Pro kvalitativní stanovení (screening) analytů přítomných ve vzorku se připraví roztok blanku a roztoky víceprvkových standardů pro ICP o koncentraci 1000 µg/l vzniklé naředěním zásobních roztoků standardů o koncentraci 1000 mg/l.

Pro kvantitativní analýzu se z jednoprvkových standardů pro ICP připraví zásobní standardní roztok o koncentraci 10000 µg/l (zásobní roztok musí obsahovat všechny analyty detekované při kvalitativní analýze). Naředěním zásobního roztoku se připraví 5 standardů o různých koncentracích a roztok blanku (obsah HNO<sub>3</sub> musí být stejný jako ve vzorku tj. 1 – 5 %). Kontrolní vzorek/vzorky se připraví naředěním víceprvkových standardů pro ICP na koncentraci blízkou koncentraci analytů ve vzorku TEGDN.

##### **7.3.8.4.2 IC**

V závislosti na předpokládané koncentraci aniontů ve vzorku se ze standardních zásobních roztoků aniontů připraví 5 až 10 kalibračních roztoků o různé koncentraci, rovnoměrně pokrývající předpokládaný pracovní rozsah.

#### **7.3.8.5 Příprava vzorků**

S přesností na 0,1 mg se naváží přibližně 10 g TEGDN, rozpustí v 50 ml toluenu a v dělicí nálevce dvakrát extrahuje 10 ml vody (připraví se tři paralelní vzorky).

Blank se připraví extrakcí 50 ml toluenu 2 x 10 ml vody. Stanovení blanku se provádí před první extrakcí vzorku a po každé sadě tří paralelních vzorků.

Vodný extrakt vzorku se rozdělí na dvě části do propláchnutých zkumavek autosampleru, jedna část se použije pro ICP a druhá pro IC analýzu. Kyselost vzorků pro ICP analýzu musí být stejná jako u kontrolních vzorků a standardů (1 – 5 %).

#### **7.3.8.6 Postup zkoušky**

##### **7.3.8.6.1 ICP**

V první fázi se provede kvalitativní stanovení analytů přítomných ve vzorku. Na základě kvalitativní analýzy se pak připraví příslušné kalibrační standardy, blank a kontrolní vzorky pro kvantitativní analýzu, která umožní stanovit koncentraci jednotlivých analytů obsažených ve vzorku TEGDN.

##### **7.3.8.6.2 ICP & IC**

Kalibrační standardy a kontrolní vzorky se u obou metod (ICP i IC) analyzují jako první, až poté se provede analýza blanků a analýza vzorků a to ve stejném pořadí v jakém byly extrahovány. Blanky jednotlivých vzorků musí obsahovat pouze stopová množství stanovovaných analytů a množství těchto analytů musí být u všech blanků přibližně stejné.

##### **7.3.8.7 Výpočet množství jednotlivých analytů**

Před samotným měřením by měly být stanoveny limity detekce a kvantifikace analytů, které závisí na typu použitého přístroje a použité metodě.

#### 7.3.8.7.1 ICP

Množství analytu ze vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\text{Analyt(mg/kg)} = \frac{c \times d_f \times V}{m} \quad (10),$$

kde	$c$	-	koncentrace analytu stanovená metodou ICP [ $\mu\text{g/l}$ ],
	$d_f$	-	ředící faktor (zavádí se z důvodu přidavku kyseliny),
	$V$	-	objem vody při extrakci [l],
	$m$	-	hmotnost vzorku [g].

#### 7.3.8.7.2 IC

Množství analytu ze vzorku se stanoví ze vztahu:

$$\text{Analyt(mg/kg)} = \frac{c \times V \times 1000}{m} \quad (11),$$

kde	$c$	-	koncentrace analytu stanovená metodou IC [ $\text{mg/l}$ ],
	$V$	-	objem vody při extrakci [l],
	$m$	-	hmotnost vzorku [g].

Do protokolu se uvedou množství analytu stanovená oběma metodami v mg/kg s přesností na 0,01 mg.

### 7.3.9 Stanovení teploty vzplanutí

Citlivosti TEGDN k tepelným podnětům se určí na základě stanovení teploty deflagrace/vzplanutí. Vzorek se zahřívá konstantní rychlostí, dokud nedojde k jeho vzplanutí.

#### 7.3.9.1 Chemikálie a činidla

TEGDN

#### 7.3.9.2 Přístroje a zařízení

Váhy s přesností 1 mg.

Vyhřívavý termostat s otvory pro uložení zkumavek.

Regulátor teploty s přesností  $\pm 0,2$  °C.

Skleněné zkumavky.

#### 7.3.9.3 Příprava vzorků

Po dobu jednoho dne před analýzou se vzorky nechají temperovat za laboratorní teploty.

#### 7.3.9.4 Postup zkoušky

Do skleněných zkumavek se naváží 200 mg vzorku TEGDN a zkumavky se umístí do vyhřívavého ocelového termostatu.

Vzorek se zkouší ve dvou zkumavkách a provedou se min. tři paralelní měření. Prázdné otvory termostatu se zaplní prázdnými zkumavkami.

Počáteční teplota pro měření vzorku TEGDN je 90 °C, vzorek se poté zahřívá konstantní rychlostí 5 °C/min až do doby kdy dojde k reakci.

### **7.3.9.5 Vyhodnocení zkoušky**

U vzorku TEGDN mohou nastat dva typy reakce, a to hoření vzorku nebo jeho prudký rozklad doprovázený výšlehem a kouřem.

Do protokolu se jako teplota vzplanutí uvede nejnižší dosažená teplota, z min. tří paralelních měření, při které došlo k reakci.

### **7.3.10 Stanovení termické stability pomocí HFC**

Stanovení se provede v souladu s požadavky ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.27.

Podstatou zkoušky je měření tepelného toku ( $\mu\text{W}$ ) a tepelné energie (J) uvolněné vzorkem TEGDN, který se po určitý čas zahřívá na konstantní teplotu. Zjištěné maximum uvolněného tepla se poté využívá jako kritérium chemické stability stanovovaného vzorku.

#### **7.3.10.1 Chemikálie a činidla**

TEGDN

#### **7.3.10.2 Přístroje a zařízení**

HFC kalorimetr s měřícím rozsahem od 10 do 500  $\mu\text{W/g}$ .

Skleněné vzorkovnice o minimálním objemu 2  $\text{cm}^3$  s hermetickým uzávěrem.

Zařízení pro sběr dat a výpočet včetně integrace.

Analytické váhy s přesností 1 mg.

Běžné laboratorní vybavení a pomůcky.

#### **7.3.10.3 Podmínky stanovení**

Pro každý vzorek se provedou min. 2 stanovení. Vzorkovnice naplněná vzorkem se umístí do těsného kontaktu s tepelně vodivostním detektorem. Pro stanovení se použijí dvě identické měřící jednotky se stejnou citlivostí, jedna pro stanovovaný vzorek a druhá pro vzorek referenční.

Lázeň (elektricky vyhřívané zařízení) kalorimetru se vyhřeje na požadovanou teplotu a ponechá několik hodin ustálit. Teplota zkoušky se volí buď 70 °C, 80 °C nebo 85 °C. V závislosti na teplotě se poté mění i doba trvání zkoušky (34,8; 10,6 či 5,98 dnů).

#### **7.3.10.4 Příprava vzorků**

Vzorkovnice musí být naplněna vzorkem až po horní okraj, aby objem vzduchu byl minimální, případně se musí volný objem vyplnit inertním materiálem. Pro vzorky TEGDN byla v praxi ověřena navážka 5,1 g do vzorkovnice o objemu 4 ml.

#### **7.3.10.5 Postup zkoušky**

Zkouška se provede v souladu s požadavky ČOS 137601, 4. vydání, čl. 7.27.

Lázeň kalorimetru se vyhřeje na požadovanou teplotu a ponechá několik hodin ustálit (min. 12 h). V souladu s pokyny výrobce se zařízení zkalibruje, umístí se do něj vzorkovnice s referenčním a stanovovaným vzorkem a po celou dobu zkoušky se měří tepelný tok a množství uvolněného tepla. Doba trvání zkoušky závisí na zvolené teplotě (viz. čl. 7.3.10.3).

#### **7.3.10.6 Vyhodnocení zkoušky**

Po skončení zkoušky se vyhodnotí a do protokolu uvede množství uvolněného tepla, jež nesmí překročit hodnotu 10 J/g. Všechna naměřená data se musí normalizovat na 1 g vzorku TEGDN.

Účinnost českého obranného standardu od: **10. července 2018**

Změny:

Změna číslo	Účinnost od	Změnu zapracoval	Datum zapracování	Poznámka

**Upozornění:** Oznámení o českých obranných standardech jsou uveřejňována měsíčně ve Věstníku Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví v oddíle „Ostatní oznámení“ a Věstníku MO.

V případě zjištění nesrovnalostí v textu tohoto ČOS zasílejte připomínky na adresu distributora.

---

Rok vydání: 2021, obsahuje 16 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  
[www.oos.army.cz](http://www.oos.army.cz)  
NEPRODEJNÉ

---