МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33399— 2015

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение гранулометрического распределения/определение длины волокна и распределения по диаметру. Метод А: распределение частиц по размеру (эффективный гидродинамический радиус). Метод В: длина волокна и распределение по диаметру

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 июля 2015 г. № 78-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 октября 2015 г. № 1528-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33399—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2016 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному документу OECD, Test No. 110:1981 «Гранулометрическое распределение/длина волокна и распределение по диаметру. Метод А: распределение частиц по размеру (эффективный гидродинамический радиус). Метод В: длина волокна и распределение по диаметру» («Particle size distribution/Fibre length and diameter distributions. Method A: Particle size distribution (effective hydrodynamic radius). Method B: Fibre length and diameter distributions», MOD) путем изменения структуры. Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного документа приведено в дополнительном приложении ДА.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Май 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 1
3 Общие сведения . . . 1
4 Стандартные вещества . . . 2
5 Принцип испытания . . . 2
6 Достоверность испытания . . . 3
7 Описание испытания . . . 4
7.1 Подготовка . . . 4
7.2 Условия проведения испытания и оборудование . . . 5
7.3 Проведение испытания . . . 5
7.4 Анализ . . . 6
8 Данные и отчет о проведении испытания . . . 6
Приложение А (справочное) Обобщенные данные по стандартным методам определения размера частиц и основных классов размеров гранул . . . 7
Приложение ДА (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем межгосударственного документа . . . 8
Библиография . . . 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение гранулометрического распределения/определение длины волокна и распределения по диаметру. Метод А: распределение частиц по размеру (эффективный гидродинамический радиус). Метод В: длина волокна и распределение по диаметру

Test methods of chemicals of environmental hazard. Determination of the particle size distribution/determination of the fibre length and diameter distribution. Method A: Particle size distribution (effective hydrodynamic radius). Method B: Fibre length and diameter distribution

Дата введения — 2016—09—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения распределения частиц по размерам для чистых и технически чистых веществ.

1.1.1 Метод А: Метод применяют только для нерастворимых в воде (< 10^{-6} г/л) порошкообразных веществ.

Метод определения эффективного гидродинамического радиуса основан на [1]—[5].

Описание принципа испытания представлено в [6].

1.1.2 Метод В: Метод применяют только для волокнистых веществ. При использовании метода следует учитывать влияние примесей на форму частиц.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

2.1 **волокно:** Нерастворимая в воде частица с соотношением размеров длина/диаметр ≥ 3 и диаметром ≤ 100 мкм. Волокна с длиной < 5 мкм не учитываются.

3 Общие сведения

3.1 Для определения распределения частиц по размерам существуют различные методы, ни один из которых не является универсальным, т. е. применимым для всего диапазона размеров частиц. Наиболее распространенными методами являются просеивание, микроскопическая седиментация и сепарация. Также для исследования частиц аэрозолей (пыли, тумана, смога) используются метод рассеяния излучения и инерционный метод. Кроме того, для подготовки представительных образцов тестируемого вещества необходимо выбирать наиболее подходящие методы отбора и подготовки проб (метод А).

3.2 Метод А предназначен для получения информации о переносе и седиментации частиц в воздухе и воде (для нерастворимых веществ). В частном случае, когда тестируемое вещество может образовывать волокна, для определения потенциальной опасности вещества для здоровья человека при вдыхании и проглатывании рекомендуется проводить ряд дополнительных исследований (метод В).

3.3 Как правило, для определения распределения частиц по размерам используют метод А. Данный метод является гидродинамическим по своей природе. Метод В является более специфичным, редко применяется и включает микроскопическое исследование. Следует учитывать, что первоначальное распределение частиц по размерам в большой степени зависит от используемых способов промышленной обработки. Также на распределение частиц по размерам может оказывать влияние последующая трансформация вещества в окружающей среде или под действием человека.

Издание официальное

3.4 Представленные методы применимы только для нерастворимых в воде веществ (растворимость менее 10^{-6} г/л). Метод А, позволяющий определить эффективный гидродинамический радиус, R_s, следует использовать для волокнистых и неволокнистых веществ без предварительного испытания. Метод А применим только в диапазоне 2 мкм < R_s < 100 мкм. Метод В для волокнистых веществ используют только в случае, если исследование световой микроскопией, схожесть с известными волокнистыми или волокнообразующими веществами или другие данные указывают на вероятность образования волокон.

3.5 В методе А определяемым параметром является эффективный гидродинамический радиус или эффективный радиус Стокса, R_s. Конечную скорость падения сферы малого размера под действием силы тяжести в вязкой жидкости, v, м/с, вычисляют по формуле

$$v = 2gR_s^2 (d_1 - d_2) / 9\eta, \quad (1)$$

где v — скорость, м/с;

g — гравитационная постоянная, м/с^2;

R_s — радиус Стокса, м;

d_1 — плотность сферы, кг/м^3;

d_2 — плотность жидкости, кг/м^3;

η — динамическая вязкость жидкости (Н · с/м^2 = Па · с).

В иных случаях используют аналогичные соотношения. Размер частиц, как правило, выражается в микрометрах (1 мкм = 10^{-6} м).

3.5.1 Метод В позволяет построить гистограммы распределения длины (l) и диаметра (d) волокон. По оси ординат откладывается абсолютное число частиц в каждом интервале значений l или d. Типичные гистограммы приведены на рисунках 1 и 2.

4 Стандартные вещества

4.1 Аттестовано пять стандартных веществ с определенным диапазоном размеров частиц от 0,35 до 650 мкм (за исключением диапазона от 50 до 200 мкм) в отношении кумулятивного распределения массы частиц в зависимости от диаметра частиц, рассчитанного на основании эквивалентной скорости оседания или эквивалентного объема. Стандартные вещества выпускаются с сертификатами измерений и могут быть получены из Бюро стандартов Европейского экономического сообщества. Бюро стандартов также представляет отчеты о сертификации [7].

4.2 Вещества для калибровки

4.2.1 Метод А: в качестве вещества для калибровки может использоваться двухкомпонентная или трехкомпонентная смесь латексных сфер (2 мкм ≤ d ≤ 100 мкм).

4.2.2 Метод В: рекомендации отсутствуют.

4.3 Вещества для оценки

4.3.1 Метод А: в качестве вещества для оценки может использоваться трехкомпонентная смесь латексных сфер размером 2, 50 и 100 мкм (для обеспечения дискретного распределения) с пробой дробленого кварца (для обеспечения непрерывного распределения).

4.3.2 Метод В: в качестве вещества для оценки рекомендуется использовать асбест хризотиловый (специфические свойства не имеют значения при условии наличия достаточного количества тщательно перемешанного образца для идентичного распределения при проведении межлабораторных испытаний).

5 Принцип испытания

5.1 Метод А: существует несколько доступных стандартных методов, отвечающих требованиям в отношении чувствительности, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 — Рекомендуемые методы

Принцип	Методы
Седиментация	ASTM D 3360-96 [1], ASTM D 442-63 [2], NF-T 30044 [8], DIN 66115-1-83 [4]
Центрифугирование	ASTM C 678 [3], [6]
Счетчик Коултера	ANSI-C 690-75 [9]

Сопоставимость указанных методов (в частности, седиментационных методов) и других методов необходимо определять дополнительно.

Пробу тестируемого вещества исследуют с помощью стандартной световой микроскопии для определения примерной природы частиц (например, пластинки, иглы и т. п.).

5.2 Метод В: Для получения данных о волокнах малого диаметра (≥ 0,1 мкм) требуется проведение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). В настоящее время стандартный метод отсутствует, а методы, которые разрабатываются для определения загрязнения асбестом (при условии, что волокнистое строение вещества идентифицировано и вещество присутствует в высокой концентрации), часто являются более сложными и дорогостоящими, чем необходимо для настоящего испытания. Во время подготовки проб следует соблюдать предельную осторожность для предупреждения разрушения, комкования и загрязнения тестируемого вещества. Длина или диаметр изображения волокна измеряются вручную, полуавтоматически или автоматически, а результаты представляются в виде гистограммы (см. рисунки 1 и 2).

6 Достоверность испытания

6.1 Воспроизводимость

6.1.1 Распределение эффективного гидродинамического радиуса (метод А) измеряют трижды при условии, что два значения различаются между собой не более чем на 20 %.

6.1.2 Распределение волокон по длине или диаметру (метод В) при необходимости измеряют не менее двух раз — с использованием отдельных выборок и подготовки проб — с использованием не менее 70 волокон на гистограмму. В данной гистограмме два значения не должны различаться более чем на 50 % или 3 мкм волокна в зависимости от наибольшего значения. Такая воспроизводимость должна быть достаточной для моделирования и получения окончательных результатов. Однако присутствие длинных, тонких волокон — в связи с их потенциальной опасностью для здоровья — указывает на необходимость дальнейших, более точных исследований.

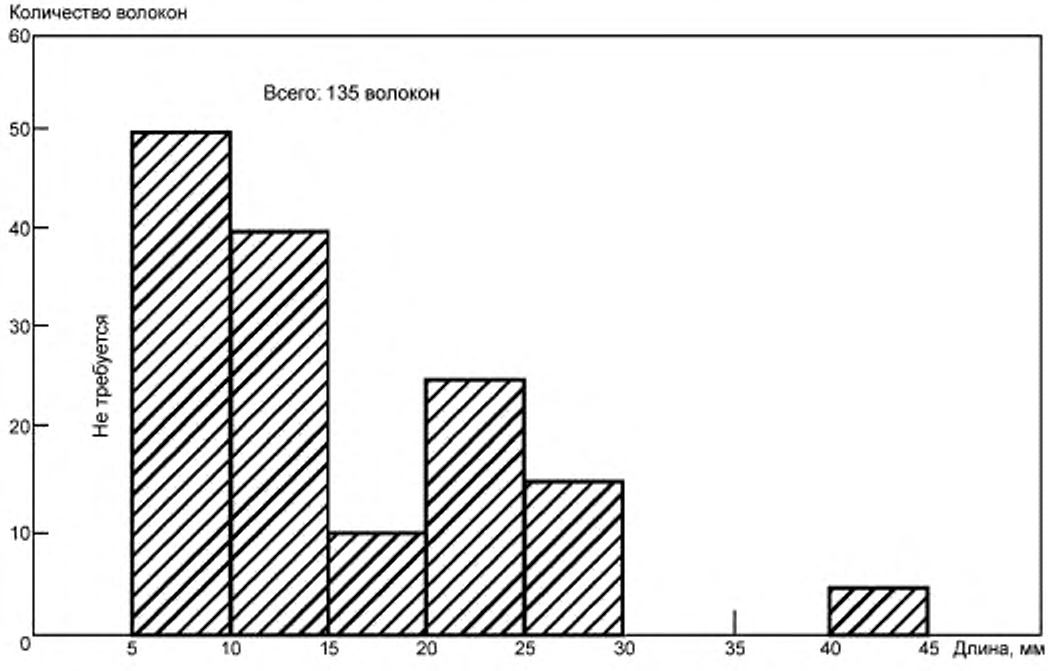


Рисунок 1 — Распределение волокон по длине в пробе (метод В)

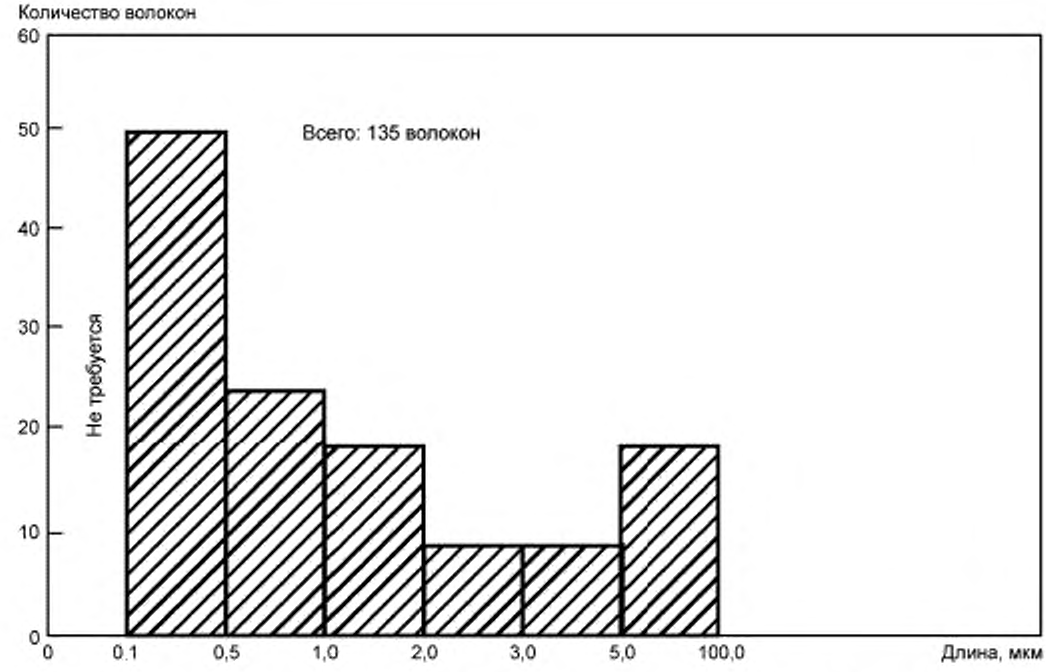


Рисунок 2 — Распределение волокон по диаметру в пробе (метод В)

6.2 Чувствительность

Метод А позволяет определить частицы размером менее 2 мкм и более 200 мкм. Для получения кривой распределения радиуса необходимо достаточное количество диапазонов радиуса. Метод В позволяет определить волокна с диаметром менее 0,2 мкм и более 100 мкм и длиной менее 5 мкм и более 300 мкм.

6.3 Специфичность

Информация представлена в 3.4.

6.4 Возможность стандартизации

При необходимости процедуры испытания могут быть стандартизированы. Однако отсутствие единой процедуры отбора, подготовки и предварительной обработки проб может привести к значительной вариабельности результатов, полученных методом В.

6.5 Возможность автоматизации

Возможна автоматизация или полуавтоматизация представленных методов. Также возможна полная автоматизация измерения и анализа длины *l* и диаметра *d* волокон.

7 Описание испытания

7.1 Подготовка

7.1.1 Метод А: пробы должны быть представительными для промышленных партий продукции, поэтому отбор и подготовку проб следует проводить тщательно. В случае если мелкие частицы тестируемого вещества образуют агломераты, требуется предварительная обработка пробы (например, добавление диспергирующих агентов, встряхивание или низкочастотная ультразвуковая обработка) перед определением первичного размера частиц. Необходимо соблюдать особые меры предосторожности в целях предупреждения изменения распределения частиц по размерам. В случае высокостабильных

агломератов частиц нет строгой необходимости четко различать исходные частицы и агломераты. Методы подготовки представительных проб приведены в стандартах, перечисленных в 5.1.

7.1.2 Метод В: для подготовки проб при использовании сканирующей электронной микроскопии могут использоваться два простых метода (В-1, В-2).

7.1.2.1 Метод подготовки проб В-1

Определенное количество тестируемого вещества суспендируют в 10—100 мл отфильтрованной дистиллированной или деионизированной воды (суспензия должна быть относительно прозрачной, не густой). Распределению частиц в суспензии может способствовать добавление поверхностно-активного вещества, например абсолютного этилового спирта или неионогенного детергента, в небольших количествах (~ 1 часть на 100 частей). Получение суспензии порошка достигается аккуратным ручным перемешиванием, смешиванием на вортексе или с помощью магнитной мешалки. Суспензию фильтруют непосредственно через фильтр Nucleopore диаметром 47 мм, наложенный на мембранный фильтр Millipore диаметром 47 мм, установленный в фильтродержателе Millipore диаметром 47 мм (Hydrosol, изготовленный из нержавеющей стали), с использованием мягкого вакуума. Необходимо убедиться, что порошок из суспензии не осаждается. В зависимости от размера исследуемых частиц используют фильтры с различным размером пор. Концентрация суспендированных частиц определяет количество фильтрата. Менее концентрированная суспензия дает более равномерное распределение частиц по поверхности фильтра [10]. Фильтр Nucleopore удаляют с поддерживающего фильтра, соблюдая меры предосторожности для предупреждения нарушения расположения частиц на поверхности. Фильтр помещают в стеклянную или пластиковую чашку Петри с фильтровальной бумагой Whatman № 1 вверх стороной, покрытой частицами. Чашку Петри накрывают и помещают в сухой бокс или под вакуум. После полного высыхания фильтр разрезают на части необходимого размера и помещают лицевой стороной вверх на медную ленту, предварительно установленную на держатель образцов для сканирующей электронной микроскопии (с использованием двухсторонней ленты). Для обеспечения прилипания ленту нагревают с использованием инфракрасного или аналогичного источника тепла в течение 5—15 мин. Обрезают края фильтра для совпадения с держателем образцов для сканирующей электронной микроскопии.

7.1.2.2 Метод подготовки проб В-2

Альтернативным методом подготовки проб является прямой перенос сухого порошка на медную ленту (клейкую изоленту), установленную в держателе образцов для сканирующей электронной микроскопии. Порошок также можно распылить на поверхность медной ленты с использованием распылителя или пипетки, снабженной большой резиновой грушей.

7.2 Условия проведения испытания и оборудование

7.2.1 Метод А: комнатные условия. Для всех методов используют стандартное измерительное оборудование. Для седиментационных методов используют пипетки и седиментационные весы.

7.2.2 Метод В: испытание следует проводить в вытяжном шкафу или герметизированном помещении, если это возможно, во избежание загрязнения тестовой системы волокнами, присутствующими в воздухе.

Для проведения испытания также требуются небольшой электронный микроскоп и иное вспомогательное оборудование.

7.3 Проведение испытания

7.3.1 Метод А: процедура проведения испытания представлена в стандартах, перечисленных в 5.1.

7.3.2 Метод В: оба метода подготовки проб (В-1 и В-2) обеспечивают распределение частиц пробы на фильтровальной бумаге или медной ленте, установленной в держателе образцов для сканирующей электронной микроскопии. Подготовленную пробу исследуют с помощью сканирующего электронного микроскопа или предварительно покрывают металлической пленкой с использованием распыляющего устройства или вакуумного испарителя. Репрезентативные участки поверхности пробы фотографируют при различном увеличении для получения представительного изображения распределения исследуемых частиц (при необходимости в это же время для оценки загрязнения пробы возможно проведение энергодисперсионного рентгеновского анализа репрезентативных частиц).

7.3.3 Распределение частиц по размерам может быть определено непосредственно путем измерения на экране или на фотографиях. Если сканирующий электронный микроскоп оснащен визуализирущей системой анализа изображений, то следует непосредственно определить популяционную статистику

(численность популяций). Такие измерения можно автоматизировать или полуавтоматизировать при необходимости [7]. Если изображение указывает на то, что проба является слишком концентрированной, то испытание следует повторить с более разбавленным раствором тестируемого вещества.

7.4 Анализ

Измерение физических показателей различными методами может привести к несколько различающимся результатам по распределению частиц по размерам; следовательно, всегда следует указывать использованные методы измерения. Репрезентативные методы анализа указаны в [7], [10]—[14].

8 Данные и отчет о проведении испытания

8.1 Метод А: данные получают для трех диапазонов размеров частиц: > 200 мкм, < 2 мкм и от 2 до 200 мкм. Только последний диапазон следует использовать для построения кривой распределения. Следует иметь достаточное количество приращений в мкм для построения кривой (субпопуляций). Для представления гистограммы требуются также данные по массе в процентах от массы вещества для частиц > 200 мкм и < 2 мкм.

8.2 Метод В: получают данные по полной длине (l) и диаметру (d) для волокон с параметрами: $l \geq 5$ мкм и $d \geq 0{,}1$ мкм. На основании полученных данных строят две гистограммы распределения с использованием не менее 50 волокон для каждой. Диапазоны диаметров составляют 0,1—0,5; 0,5—1,0; 1,0—2,0; 2,0—3,0; 3,0—5,0 мкм и более 5 мкм. Диапазоны длин составляют 0—5; 5—10; 10—15; 15—20 (и т. д.) мкм. Гистограммы представлены на рисунках 1 и 2.

8.3 Отчет о проведении испытания

8.3.1 Метод А. Отчет о проведении испытания должен содержать следующую информацию:

- предполагаемое изменение распределения частиц по размерам в процентах от полученных значений в дальнейшем (например, в случае различий между промышленными партиями);
- описание метода подготовки проб;
- описание методов анализа проб;
- предварительные данные о форме частиц (например, сферическая, пластинчатая, игольчатая);
- номер партии, номер пробы;
- характеристика пробы: суспендирующая среда, температура, pH;
- концентрация пробы;
- распределение радиуса Стокса (эффективного гидродинамического радиуса) R_s для $2 \leq R_s \leq 200$ мкм;
- среднее значение и примерная «площадь» (в процентах) любых отображаемых пиков в распределении R_s;
- процент частиц с $R_s \leq 2$ мкм;
- процент частиц с $R_s \geq 200$ мкм.

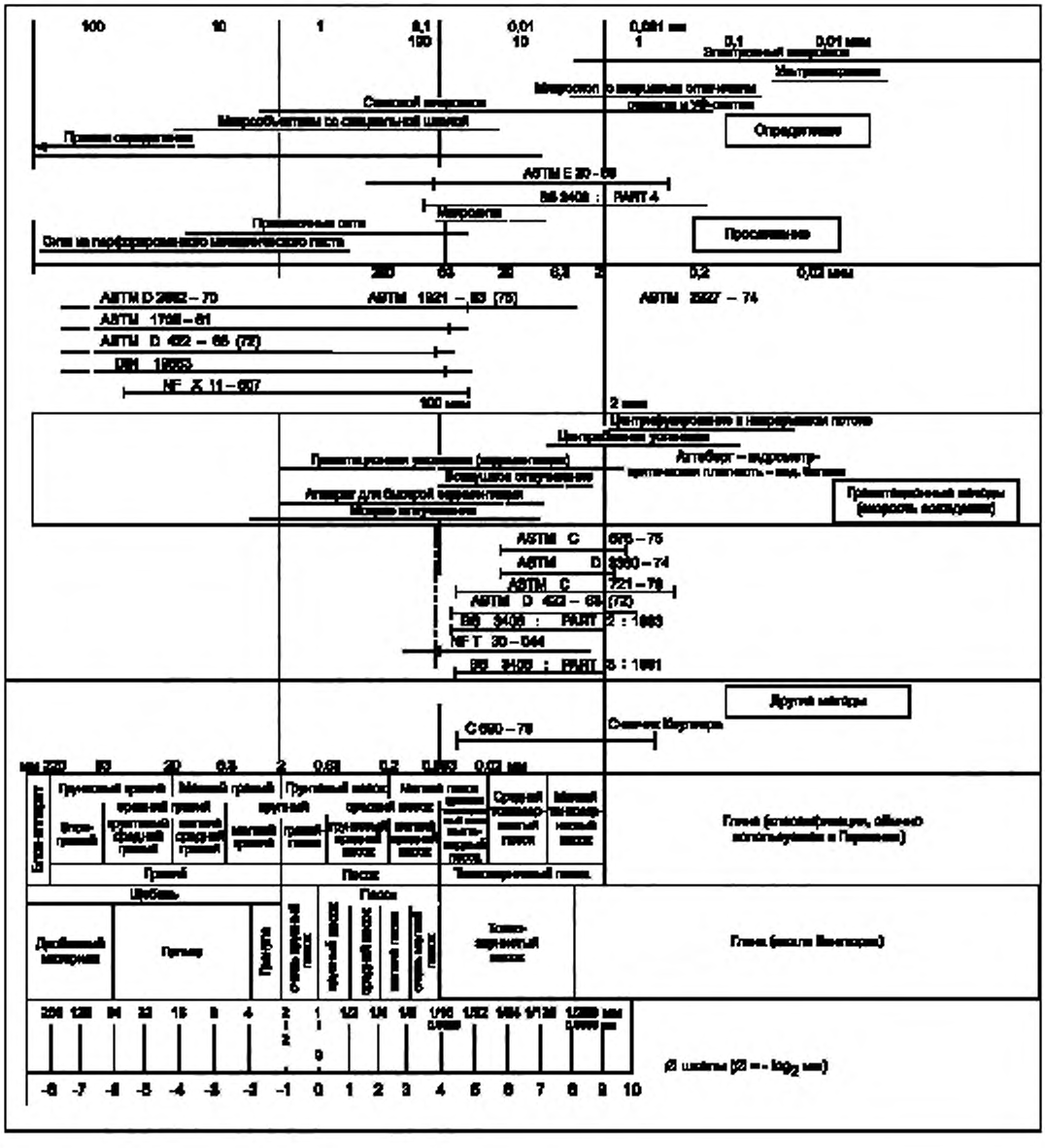
8.3.2 Метод В. Отчет о проведении испытания должен содержать следующую информацию:

- описание метода подготовки пробы, характеристика пробы;
- число частиц на исследуемом участке;
- общее число измеренных волокон;
- распределение l, d (гистограммы);
- среднее значение и примерная «площадь» (в процентах) любых отображаемых пиков в распределении R_s.

Приложение А
(справочное)

Обобщенные данные по стандартным методам определения размера частиц и основных классов размеров гранул

(согласно с G. Muller, Methoden der Sedimentuntersuchungen, 1964, p. 303, Stuugart, с соответствующими дополнениями)



Приложение ДА
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем межгосударственного документа

Таблица ДА.1

Структура международного документа	Структура межгосударственного стандарта
Раздел 1	Раздел 1
Раздел 1	Раздел 1
Раздел 2	—
Подраздел А	Раздел 3
	Раздел 4
	Раздел 5
	Раздел 6
Подраздел В	Раздел 7
Раздел 3	Раздел 8
Раздел 4	Библиография
Раздел 5	Приложение А

Библиография

[1] ASTM D3360-96 Standard Test Method for Particle Size Distribution by Hydrometer of the Common White Extender Pigments (Стандартный метод определения распределения частиц по размерам ареометром по общим белым пигментам наполнителя)

[2] ASTM D422-63 Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils (Стандартный метод определения размера частиц при анализе почв)

[3] ASTM C 678-75 Test Method for Determination of Particle Size Distribution of Alumina or Quartz Using Centrifugal Sedimentation (Метод испытаний для определения распределения частиц по размерам глинозема или кварца с использованием центробежной седиментации)

[4] DIN 66115-83 Particle size analysis; sedimentation analysis in the gravitational field; pipette method (Анализ размера частиц; седиментационный анализ в гравитационном поле; пипеточный метод)

[5] DIN 66116-1-73 Particle size analysis; sedimentation analysis in the gravitational field, sedimentation balance (Часть 1. Анализ размера частиц; седиментационный анализ в гравитационном поле, седиментационное равновесие)

[6] Chemie Ingenieur Technik, 46, 729 (1974) (Химия инженера-техника)

[7] Certification Report on Particles of Defined Particle Size, Community Bureau of Reference, Brussels (1979) (Сертификационный отчет о частицах определенного размера)

[8] NF-T 30044

[9] ANSI C 690-75

[10] R.R. Irani and C.F. Callis, Particle Size Measurement, Interpretation and Application (Измерение размера частицы, интерпретация и применение)

[11] S. Orr and J.M. Dallavalle, Fine Particle Measurement (Измерение мелких частиц)

[12] T. Allen, Particle Size Measurement, Chapman and Hall, London (1975) (Измерение размера частиц)

[13] P.P. McGrath and J.B. Evell, Application of Electron Microscopy of Problem of Particulate Contaminants in Food, Drugs and Biologicals, Scanning Electron Microscopy, Part III, 1976

[14] Symposium on Electron Microscopy of Microfibers, edited by I.M. Asher and P.P. McGrath, Proceedings of the First Office of Science Summer Symposium (August 23—25, 1976) (Симпозиум по электронной микроскопии микроволокон)

УДК 658.382.3:006.354 МКС 13.020.01

Ключевые слова: химическая продукция, окружающая среда, гранулометрическое распределение, длина волока, диаметр, эффективный гидродинамический радиус

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 15.05.2019. Подписано в печать 15.07.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru