ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 70551— 2022

ПРОДУКТЫ ФЕНОЛЬНЫЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ

Газохроматографический метод определения компонентного состава дикрезола, трикрезола и ксиленолов

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (АО «ВУХИН»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 395 «Кокс и продукты коксохимии»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2022 г. № 1497-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2023

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКТЫ ФЕНОЛЬНЫЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ

Газохроматографический метод определения компонентного состава дикрезола, трикрезола и ксиленолов

Coal tar phenol products.
Gas chromatographic method for determination of composition of dicresol, tricresol and xylenols

Дата введения — 2024—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения компонентного состава каменноугольных дикрезола, трикрезола и ксиленолов.

Метод заключается в газохроматографическом разделении продуктов на насадочной колонке и расчете массовой доли компонентов методом «внутренней нормализации».

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 427 Линейки измерительные металлические. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4453 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия

ГОСТ 5789 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 5869 Ангидрид фталевый. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9410 Ксилол нефтяной. Технические условия

ГОСТ 9805 Спирт изопропиловый. Технические условия

ГОСТ 9880 Толуол каменноугольный и сланцевый. Технические условия

ГОСТ 9949 Ксилол каменноугольный. Технические условия

ГОСТ 11311 Фенол каменноугольный. Технические условия

ГОСТ 11312 Ортокрезол каменноугольный технический. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 18995.4 Продукты химические органические. Метод определения интервала температуры плавления

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25706 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Аппаратура, посуда, реактивы

3.1 Хроматограф газовый аналитический с двойным пламенно-ионизационным детектором и непосредственным (без соединительных капилляров) подсоединением колонок к испарителю и детектору.

3.2 Колонка газохроматографическая из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм (2 шт.). Общая длина каждой колонки — 4 м. Для соединения секций (в любом наборе) используют переходники из запасных частей к хроматографу или специально изготовленные.

3.3 Микрошприц типа «Газохром» вместимостью 1 мм^3.

3.4 Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427.

3.5 Лупа измерительная общего назначения по ГОСТ 25706 или электронный интегратор.

3.6 Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру нагрева (100 ± 10) °С.

3.7 Баня водяная.

3.8 Чашка выпарительная фарфоровая по ГОСТ 9147 вместимостью 100 или 250 см^3.

3.9 Неподвижная фаза — диметилфталат, изготовленный централизованно или в лабораторных условиях (см. приложение А) и имеющий температуру плавления 130,5 °С — 134,5 °С, удельное вращение — минус 110.

3.10 Твердый носитель: хроматон N-AW-HMDS или хроматон N-AW-HMDS с фракцией 0,16—0,20 или 0,20—0,25 мм.

3.11 Растворитель для неподвижной фазы — ксилол по ГОСТ 9949 или ГОСТ 9410.

3.12 Вещества для приготовления искусственной смеси:

- фенол по ГОСТ 11311;
- *о*-крезол по ГОСТ 11312;
- *м*-крезол с массовой долей основного вещества не менее 98 %;
- *п*-крезол с температурой кристаллизации не менее 32,5 °С.

3.13 Газ-носитель: азот газообразный по ГОСТ 9293 или гелий сжатый.

3.14 Водород технический по ГОСТ 3022.

3.15 Воздух сжатый для питания пневматических приборов и средств автоматизации.

Допускается применение аппаратуры и оборудования по классу точности, реактивов и твердых носителей по качеству не ниже указанных.

4 Подготовка к испытанию

4.1 Приготовление сорбента

Неподвижную фазу, составляющую 10 % — 15 % массы носителя, взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и растворяют в избытке растворителя.

В полученный раствор при перемешивании добавляют твердый носитель. Растворитель удаляют кипячением на водяной бане. Затем полученный сорбент сушат в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре (100 ± 10) °С.

4.2 Две хроматографические колонки заполняют сорбентом, устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детекторам, выдерживают в токе газа-носителя, повышая температуру от комнатной до 145 °С, пока не установится стабильная нулевая линия в рабочих условиях измерения.

4.3 Монтаж, наладку и вывод хроматографа на режим по двухколоночной схеме работы проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

5 Проведение испытания

5.1 Пробу отбирают микрошприцем, вводят в хроматограф и хроматографируют при условиях, указанных в таблице 1.

Таблица 1 — Условия проведения испытания

Параметр	Норма
Температура термостата, °С	140 ± 1
Температура испарителя, °С	220 ± 5
Температура детектора, °С	220 ± 10
Скорость газа-носителя, $см^3$/мин	50—70
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	200—240
Объем вводимой пробы, $мм^3$	0,2—0,4

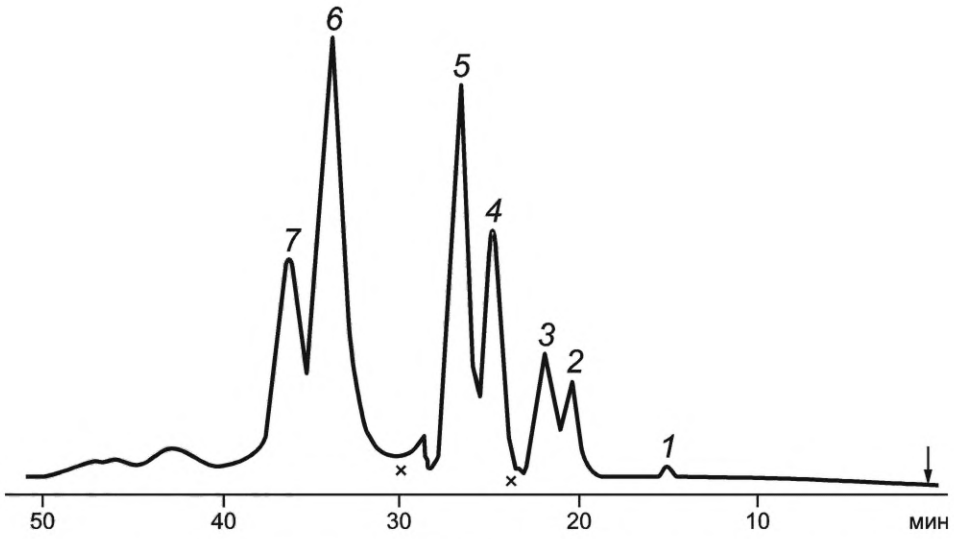
Параметры чувствительности пламенно-ионизационного детектора подбирают экспериментально так, чтобы массовой доле компонента 1 % соответствовал пик высотой не менее 10 мм (применяют переключение шкалы самописца на усилителе).

5.2 Порядок выхода основных компонентов фенольных продуктов и относительное время удерживания компонентов указаны в таблице 2.

Таблица 2 — Относительное время удерживания компонентов

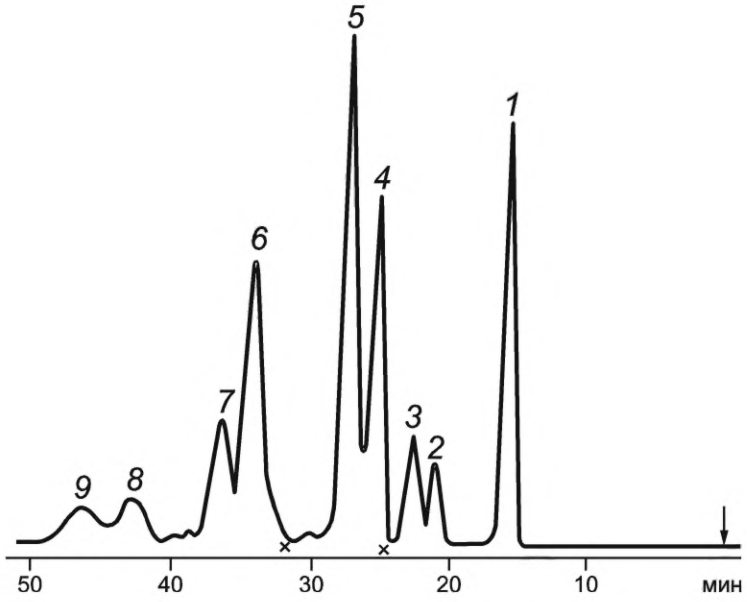
Наименование компонента	Относительное время удерживания
Фенол	1,0
о-Крезол	1,36
2,6-Ксиленол	1,45
п-Крезол	1,62
м-Крезол	1,74
2,4-Ксиленол + *о*-этилфенол	2,21
2,5-Ксиленол	2,37
2,4,6-Триметилфенол	2,46
2,3-Ксиленол + *п*-этилфенол	2,76
3,5-Ксиленол + *м*-этилфенол	3,03
3,4-Ксиленол	3,34
Неидентифицированные компоненты	3,64—6,40

5.3 Типовые хроматограммы дикрезола, трикрезола и ксиленолов представлены на рисунках 1—3.



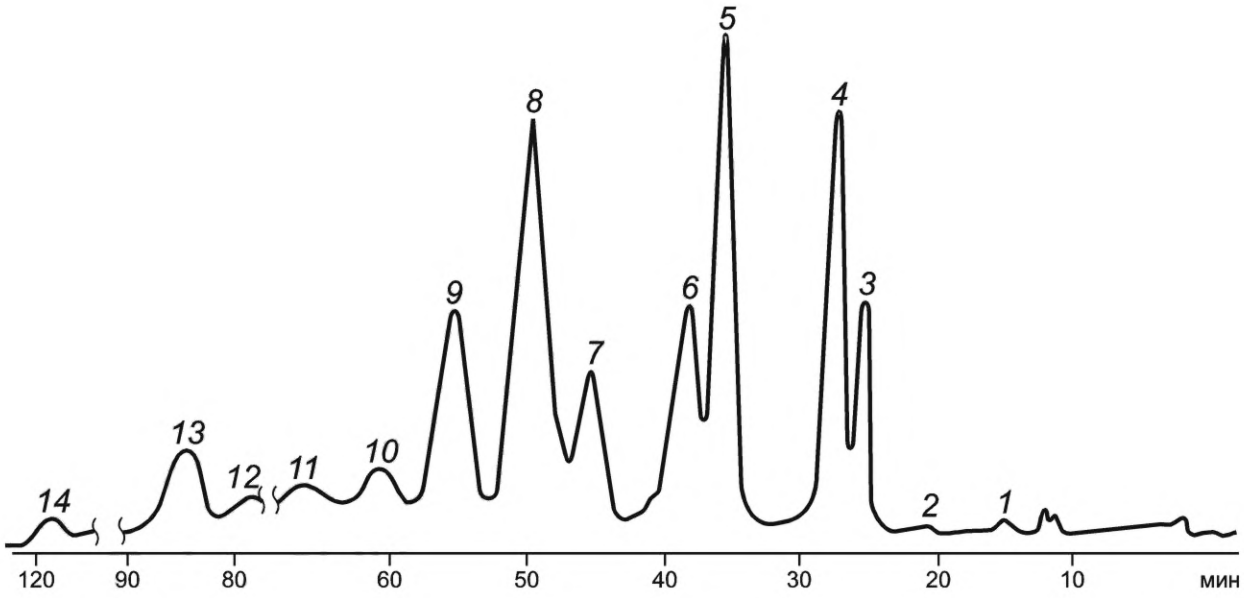
1 — фенол; *2* — *о*-крезол; *3* — 2,6-ксиленол; *4* — *п*-крезол; *5* — *м*-крезол; *6* — 2,4-ксиленол + *о*-этилфенол; *7* — 2,5-ксиленол; *x* — изменение чувствительности

Рисунок 1 — Типовая хроматограмма дикрезола



1 — фенол; *2* — *о*-крезол; *3* — 2,6-ксиленол; *4* — *п*-крезол; *5* — *м*-крезол; *6* — 2,4-ксиленол + *о*-этилфенол; *7* — 2,5-ксиленол; *8* — 2,3-ксиленол + *п*-этилфенол; *9* — 3,5-ксиленол + *м*-этилфенол; *x* — изменение чувствительности

Рисунок 2 — Типовая хроматограмма трикрезола



1 — фенол; *2* — *о*-крезол; *3* — *п*-крезол; *4* — *м*-крезол; *5* — *2,4*-ксиленол + *о*-этилфенол; *6* — *2,5*-ксиленол; *7* — *2,3*-ксиленол + + *п*-этилфенол; *8* — *3,5*-ксиленол + *м*-этилфенол; *9* — *3,4*-ксиленол; *10*—*14* — неидентифицированные примеси

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма ксиленолов

6 Обработка результатов

6.1 Хроматограммы рассчитывают методом «внутренней нормализации» с применением электронного интегратора или вручную.

Площадь пика каждого компонента S_i в квадратных миллиметрах вычисляют по формуле

$$S_i = h_i \cdot b_i \cdot M_i, \quad (1)$$

где h_i — высота пика, мм;

b_i — ширина пика, измеренная на середине его высоты, мм;

M_i — масштаб записи сигнала пика.

6.2 Высоту пика измеряют линейкой, а ширину — измерительной лупой.

При неполном разделении за ширину пика принимают удвоенную полуширину, измеренную на половине высоты пика.

Степень разделения для *м*- и *п*-крезола *R* по ГОСТ 17567 должна быть не ниже 0,5.

6.3 Массовую долю каждого компонента X_i в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot 100}{\sum S_i} \cdot K, \quad (2)$$

где S_i — площадь пика каждого компонента, мм^2;

$\sum S_i$ — сумма площадей пиков, мм^2;

K — относительный градуировочный коэффициент (для определяемых компонентов $K = 1$).

6.4 Для проверки правильности результатов анализа проводят хроматографирование искусственных смесей, близких по составу анализируемым продуктам. Готовят не менее трех искусственных смесей. Результат взвешивания каждого компонента записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Снимают не менее трех хроматограмм для каждой искусственной смеси, вычисляя массовую долю каждого компонента в соответствии с 6.3.

6.5 Для каждого компонента смеси за результат определения принимают среднее арифметическое результатов всех определений.

Относительную погрешность определения θ в процентах вычисляют по формуле

$$\theta = \frac{q_i - q}{q}, \quad (3)$$

где q_i — массовая доля *i*-го компонента искусственной смеси, рассчитанная по хроматограмме, %;

q — массовая доля компонента в искусственной смеси, %.

6.6 Полученный результат определения считается правильным, если погрешность определения массовой доли компонентов менее 20 % не превышает 10 %, массовой доли 20 % — 60 % не превышает 5 %.

6.7 Если погрешность определения превышает допускаемые значения, готовят новую искусственную смесь, повторяя процедуры хроматографирования и расчета.

Если погрешность определения, полученная с помощью новой искусственной смеси, также превышает допускаемые значения, применяемый сорбент подлежит замене.

6.8 Проверка результатов анализа осуществляется периодически по плану при ежедневных определениях не реже одного раза в два месяца и вне плана в следующих случаях:

- на вновь приготовленном сорбенте перед серийными определениями;
- при степени разделения, близкой или равной 0,5;
- при разногласиях в оценке результатов анализа.

6.9 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений, проведенных в одной лаборатории, при доверительной вероятности P = 0,95 не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 — Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений

Продукт	Нормируемый компонент	Диапазон определяемых массовых долей, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Дикрезол	*м*-Крезол	40—60	1,5
Трикрезол	*м*-Крезол Фенол Фенол *о*-Крезол	20—60 6—15 16—40 0,5—1,5 1,5—4,5	1,5 1,0 1,5 0,3
Ксиленолы	2,4-Ксиленол 3,5-Ксиленол + *м*-этилфенол	35—50 25—35 35—55 55—75	2,0 1,5 2,0 3,0

6.10 Абсолютные допускаемые расхождения между результатами анализа одной пробы, полученными в разных лабораториях, не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4 — Абсолютные допускаемые расхождения между результатами анализа одной пробы

Продукт	Нормируемый компонент	Диапазон определяемых массовых долей, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Дикрезол	*м*-Крезол	40—60	2,0
Трикрезол	*м*-Крезол Фенол Фенол *о*-Крезол о-Крезол	20—60 6—15 16—40 0,5—1,5 1,5—4,5	2,0 1,2 2,0 0,4 0,5
Ксиленолы	2,4-Ксиленол 3,5-Ксиленол + *м*-этилфенол	35—50 25—35 35—55 55—75	2,5 2,0 2,5 3,0

Приложение А
(рекомендуемое)

Получение диментилфталата

Диментиловый эфир фталевой кислоты (диментилфталат) получают путем синтеза фталевого ангидрида и ментола.

Эмпирическая формула — $C_{28}H_{42}O_4$.

Молекулярная масса — 442,64.

А.1 Аппаратура, посуда, реактивы

А.1.1 Мешалка механическая с частотой вращения 100—120 об/мин.

А.1.2 Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру (50 ± 5) °С.

А.1.3 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228 II класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления шкалы 0,01 г.

А.1.4 Баня глицериновая с электрообогревом, обеспечивающая температуру нагрева 110 °С — 150 °С.

А.1.5 Установка для проведения синтеза: круглодонная колба с тремя горловинами по ГОСТ 25336 вместимостью 500 $см^3$, приемник-ловушка вместимостью 2 $см^3$ с холодильником и термометром с пределами измерений в диапазоне от 0 °С до 150 °С.

А.1.6 Установка для проведения очистки диментилфталата:

- стеклянная колонка высотой 150 мм, диаметром 30—40 мм с конической или плоскодонной колбой вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336;
- колба круглодонная для перегонки вместимостью 1000 $см^3$ с холодильником, алонжем и плоскодонной или конической колбой по ГОСТ 25336 вместимостью 50—100 $см^3$;
- колба с тубусом по ГОСТ 25336.

А.1.7 Установка для перекристаллизации диментилфталата состоит из колбы круглодонной с двумя горловинами по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$, холодильника по ГОСТ 25336 и термометра.

А.1.8 Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147 диаметром 65 мм.

А.1.9 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336.

А.1.10 Колба плоскодонная или коническая по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$.

А.1.11 Цилиндр исполнений 1 и 3 — 100 и 500 $см^3$ соответственно по ГОСТ 1770.

А.1.12 Ангидрид фталевый по ГОСТ 5869.

А.1.13 Ментол натуральный фармакопейный кристаллический с температурой плавления 41 °С — 44 °С.

А.1.14 *п*-Толуолсульфокислота, моногидрат.

А.1.15 Толуол по ГОСТ 9880 или ГОСТ 5789.

А.1.16 Спирт изопропиловый по ГОСТ 9805.

А.1.17 Окись алюминия для хроматографии первой степени активации.

А.1.18 Уголь активный по ГОСТ 4453.

А.1.19 Фильтры бумажные по ГОСТ 12026 и бязевые.

Допускается применение аппаратуры и оборудования, имеющих аналогичные метрологические характеристики, и реактивов по качеству не ниже указанных.

А.2 Синтез диментилфталата

А.2.1 В круглодонную колбу загружают 9,90 г фталевого ангидрида, 20,90 г ментола, 0,27 г *п*-толуолсульфокислоты и 268 $см^3$ толуола. Колбу устанавливают на бане, пропускают через холодильник воду, нагревают реакционную массу до кипения (110 °С) и кипятят при этой температуре 140 ч.

В процессе синтеза получается около 260 $см^3$ реакционной смеси и выделяется 0,7 $см^3$ воды.

А.2.2 Очистка диментилфталата

В конец стеклянной колонки помещают ватный тампон и затем 50 г окиси алюминия. Через содержимое колонки пропускают 100 $см^3$ толуола, а затем реакционную смесь, полученную в соответствии с А.2.1.

После этого пропускают еще 400 $см^3$ толуола и присоединяют его к основному раствору в приемнике.

Затем раствор из приемника переливают в перегонную колбу, устанавливают ее на баню, подают воду в холодильник, нагревают баню до температуры 130 °С—140 °С и отгоняют толуол. В конце отгонки смесь переливают в колбу с тубусом и подключают к системе вакуум.

После отгонки толуола должно получиться 20—21 г технического диментилфталата.

А.2.3 Первая ступень перекристаллизации

В круглодонную колбу с очищенным в соответствии с А.2.2 диментилфталатом добавляют 58,6 $см^3$ изопропилового спирта и 0,9 г активного угля. Колбу устанавливают на баню, подают воду в холодильник, содержимое колбы нагревают до кипения (120 °С) и кипятят в течение 30 мин. Затем раствор отфильтровывают от угля на воронке Бюхнера через два бумажных фильтра.

Фильтрат охлаждают вначале на воздухе до температуры 20 °С — 30 °С. Затем фильтрат с выпавшим осадком охлаждают в емкости со льдом до температуры 5 °С — 10 °С.

Осадок диментилфталата фильтруют через бязевый фильтр и промывают 13 $см^3$ изопропилового спирта, охлажденного до 5 °С — 10 °С.

Продукт сушат в сушильном шкафу при температуре 50 °С.

Масса диментилфталата после первой ступени перекристаллизации составляет 12—13 г.

А.2.4 Вторая ступень перекристаллизации

Вторую ступень перекристаллизации диментилфталата проводят в той же последовательности и на той же установке, но при этом берут полученный после первой ступени перекристаллизации диментилфталат, 62,5 $см^3$ изопропилового спирта и 0,9 г активного угля.

Выход готового диментилфталата после второй ступени составляет 10—11 г.

А.3 Проверка качества готового продукта

А.3.1 По физико-химическим показателям диментилфталат должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице А.1.

Таблица А.1 — Физико-химические показатели

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
Внешний вид	Белый со слегка сероватым оттенком кристаллический порошок	Визуально
Температура плавления, °С	130,5—134,5	По ГОСТ 18995.4
Удельное вращение	Минус 110	По А.3.2

А.3.2 Определение удельного вращения

А.3.2.1 Удельное вращение диментилфталата измеряют в растворе хлороформа массовой концентрации диментилфталата 0,04 $г/см^3$.

А.3.2.2 Приборы и реактивы:

- сахариметр типа СУ-4 с пределами измерения от минус 40 °С до плюс 120 °С;
- кювета поляриметрическая длиной 1 дм;
- хлороформ фармакопейный с температурой кипения 59,5 °С — 62 °С;
- цилиндры по ГОСТ 1770 вместимостью 25 или 50 $см^3$;
- весы лабораторные общего назначения по ГОСТ Р 53228, II класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

А.3.2.3 Приготовление раствора диментилфталата

1,000 г продукта растворяют в 25 $см^3$ хлороформа. Готовят три раствора для параллельных определений.

А.3.2.4 Определение проводят в поляриметрической кювете в соответствии с инструкцией к прибору. Кювету с раствором препарата помещают в сахариметр и показания шкалы регистрируют 11 раз.

А.3.2.5 Обработка результатов

Удельное вращение $[\alpha]$ вычисляют по формуле

$$[\alpha] = \frac{\alpha_{изм}}{2{,}88 \cdot c \cdot l}, \qquad (А.1)$$

где $\alpha_{изм}$ — показание шкалы, °S;

2,88 — коэффициент перехода от шкалы сахарных градусов к угловым градусам;

c — концентрация раствора, $г/см^3$;

l — длина кюветы, дм.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ±10 при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

А.4 Требования безопасности

А.4.1 Синтез диментилфталата проводят в вытяжном шкафу, соблюдая общие правила безопасной работы с химическими веществами и применяя индивидуальные средства защиты.

А.4.2 Все рабочие помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

А.4.3 В рабочем помещении должны быть средства пожаротушения: асбестовое полотно, огнетушители типов ОХП и ОУ.

А.5 Хранение

А.5.1 Диментилфталат хранят в упакованном виде вдали от нагревательных приборов.

А.5.2 Срок хранения продукта — 1 год со дня изготовления.

А.5.3 По истечении срока хранения диментилфталат может быть использован при условии соответствия его качества требованиям, указанным в таблице А.1.

УДК 574.56.001.4:006.354 ОКС 71.080.90

Ключевые слова: продукты фенольные каменноугольные, газохроматографический метод определения компонентного состава дикрезола, трикрезола и ксиленолов

Редактор *Т.И. Магала*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 15.12.2022. Подписано в печать 11.01.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
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