ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 72269— 2025 (ИСО 22940:2021)

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение химического состава методом рентгеновской флуоресценции

(ISO 22940:2021, Solid recovered fuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2025

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным автономным учреждением «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики» (ФГАУ «НИИ «ЦЭПП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 231 «Отходы и вторичные ресурсы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2025 г. № 1320-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 22940:2021 «Топливо твердое из бытовых отходов. Определение химического состава методом рентгеновской флуоресценции» (ISO 22940:2021 «Solid recovered fuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence», MOD) путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5—2001 (подразделы 4.2 и 4.3), а также путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом.

Внесение указанных технических отклонений направлено на учет потребностей национальной экономики Российской Федерации.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования являются дополнительными относительно характеристик международного стандарта ISO 22940:2021 и приведены в дополнительном приложении ДА.

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДБ.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДВ

5 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

© ISO, 2021
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

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 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения *и сокращения* 2
4 Требования техники безопасности 3
5 Сущность метода 3
6 Аппаратура 4
6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр 4
6.2 Пресс-гранулятор 4
7 Помехи и источники ошибок 4
8 Подготовка пробы образца 5
8.1 Принципы подготовки 5
8.2 Сушка материала аналитической пробы 5
8.3 Подготовка прессованной таблетки (гранулы) 5
9 Процедура измерений 6
9.1 Условия аналитических измерений 6
9.2 Калибровка 7
9.3 Процедуры коррекции матричных эффектов 9
9.4 Анализ образцов 10
10 Контроль качества 11
10.1 Процедура коррекции инструментального дрейфа 11
10.2 Эталоны и образцы контроля качества измерений 11
11 Расчет результата 11
12 Отчет об испытаниях 11
Приложение ДА (обязательное) Характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования 12
Приложение ДБ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 13
Приложение ДВ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 14
Библиография 16

Введение

Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия может использоваться как быстрый метод качественного анализа зольных макроэлементов, а также микроэлементов, содержащихся в незначительных (следовых) концентрациях в твердом топливе из коммунальных отходов.

Проведение количественного анализа химического состава различных видов твердого топлива из коммунальных отходов возможно в том случае, если калибровочная кривая построена на основе эталонов или сопоставимых аналитических матриц однородных твердых образцов аналитического материала (далее — образцы) твердого топлива из коммунальных отходов с известным содержанием определяемых макроэлементов и микроэлементов.

Точность результатов анализа напрямую зависит от типа используемого прибора (портативный или стационарный, энерго-дисперсионный или волно-дисперсионный). При выборе прибора для анализа необходимо учитывать, какие элементы планируется определять, существующие пределы обнаружения, необходимое время для проведения измерения, наличие адекватных аналитических матриц.

Низкая специфичность существующих матриц и отсутствие подходящих эталонов твердого топлива из коммунальных отходов различного происхождения, как правило, усложняет проведение количественного анализа.

Поэтому важно приготовить и использовать гомогенизированные образцы со свойствами, которые в достаточной степени совпадают со свойствами матрицы или количественный химический состав которых был подтвержден взаимно независимыми методами измерений.

Такими методами являются, например, полное растворение твердого топлива и определение макроэлементов и микроэлементов в растворе путем масс-спектрометрического измерения с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) или оптико-эмиссионного спектрометрического измерения с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), а также качественный анализ по сгоранию образца на сере или сжигание образца в атмосфере хлора и последующий анализ методом ионной хроматографии.

Настоящий стандарт описывает два метода:

- количественный анализ макроэлементов. Калибровка основана на различных эталонах и образцах твердого топлива из коммунальных отходов с известным содержанием определяемых элементов. Информация о содержании этих элементов может быть полезной при прогнозировании эффектов плавления и шлакования золы. Кроме того, высокие концентрационные значения некоторых элементов указывают на загрязнение полученного из коммунальных отходов твердого топлива песком или почвой;
- полуколичественный анализ общего содержания макроэлементов и микроэлементов в твердом топливе из коммунальных отходов. Калибровка основана на матричных независимых калибровочных кривых, ранее установленных производителем аналитического оборудования.

Как правило, чувствительность метода рентгеновской флуоресцентной спектрометрии не является достаточной для количественного определения микроэлементов, однако, это осуществимо с использованием калибровки на основе образцов известного химического состава.

Полуколичественный химический анализ с использованием матричных независимых калибровочных кривых отличается значительной общей погрешностью, но применим для экспресс-анализа большого количества образцов. При этом, такой способ вполне адекватен для выявления избыточного содержания микроэлементов в образцах исследуемого топлива.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение химического состава методом рентгеновской флуоресценции

Resources saving.
Waste treatment. Solid recovered fuels.
Determination of elemental composition by X-ray fluorescence

Дата введения — 2026—02—01

1 Область применения

Настоящий стандарт описывает процедуры определения концентраций макроэлементов и микроэлементов, в твердом топливе из коммунальных отходов методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (EDXRF) или дисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии по длине волны (WDXRF) при калибровке с использованием эталонов топлива или образцов топлива известного химического состава. Полуколичественное определение выполняется с использованием матричных независимых калибровочных кривых.

Настоящий стандарт применим к определению следующих элементов: натрий Na, магний Mg, алюминий Al, кремний Si, фосфор P, сера S, хлор Cl, калий K, кальций Ca, титан Ti, ванадий V, хром Cr, марганец Mn, железо Fe, кобальт Co, никель Ni, медь Cu, цинк Zn, мышьяк As, бром Br, молибден Mo, кадмий Cd, сурьма Sb, олово Sn, таллий Tl и свинец Pb в концентрационных пределах от 0,0001 % до 100 %, которые зависят от используемого прибора, химического элемента и применяемых калибровок, *а также представлены характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования.*

Примечание — Рентгеновскую флуоресцентную спектрометрию используют как быстрый метод качественного анализа макроэлементов и микроэлементов при производстве твердого топлива из коммунальных отходов. Наработка калибровочных кривых для выпускаемого вида топлива со временем позволит провести быстрое и качественное определение химического состава (кроме Hg) с целью выявления повышенных концентраций микроэлементов. Ртуть определяют только после разложения навески в микроволновой печи или другим прямым аналитическим методом.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 33564 (EN 15357:2011) Топливо твердое из бытовых отходов. Термины и определения

ГОСТ Р 72270 (ИСО 21660-3:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Влага аналитическая

ГОСТ Р 72271 (ИСО 21646:2022) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Методы подготовки лабораторной пробы

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агент-

Издание официальное

ства 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 Термины, определения *и сокращения*

3.1 В настоящем стандарте использованы термины по ГОСТ 33564, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **край полосы поглощения** (absorption edge): Значение энергии кванта электромагнитного излучения, при превышении которого наблюдается резкое увеличение поглощения излучения веществом.

3.1.2 **поглощение излучения** (absorption): При прохождении излучения через вещество его интенсивность уменьшается в результате поглощения энергии волны излучения атомами или молекулами вещества.

Примечание — Степень поглощения излучения зависит от толщины слоя вещества, длины волны излучения и вида поглощающего вещества (закон Бугера-Ламберта-Бера).

3.1.3 **аналитическая линия** (analytical line): Специфическая характеристическая рентгеновская спектральная линия атома или анализируемого иона, используемая для определения их содержания, образует аналитическую пару со спектральной линией сравниваемого образца.

3.1.4 **непрерывное (тормозное) излучение** (continuous radiation): Электромагнитное излучение, возникающее при ускорении заряженной частицы (например, электрона) при отклонении ее другой заряженной частицей (например, атомным ядром).

3.1.5 **линия Комптона** (Compton line): Спектральная линия, обусловленная некогерентным рассеянием (эффект Комптона), возникающая, когда падающий рентгеновский фотон сталкивается с атомом, не вызывая флуоресценции.

Примечание — При столкновении часть кинетической энергии фотона преобразуется во внутреннюю энергию атома, следовательно, полученный рассеянный рентгеновский фотон обладает меньшей кинетической энергией, чем падающий рентгеновский фотон.

3.1.6 **мониторы коррекции инструментального дрейфа** (drift correction monitors): Физически стабильные образцы, используемые для коррекции инструментального дрейфа, вызванного изменениями во времени метрологических свойств средства измерений.

3.1.7 **испускаемое излучение** (emitted radiation): Излучение, испускаемое образцом, состоящее из рентгеновского флуоресцентного излучения и рассеянных первичных рентгеновских лучей.

3.1.8 **массовый коэффициент поглощения;** *MAC* (mass absorption coefficient, *MAC*): Постоянная величина, описывающая относительное уменьшение интенсивности потока рентгеновского излучения при прохождении через поглощающую среду.

Примечания

1 Массовый коэффициент поглощения выражается в $см^2/г$.

2 Массовый коэффициент поглощения зависит от длины волны поглощенного излучения и атомного номера поглощающего элемента.

3.1.9 **образец порошка** (powder sample): Образец топлива, измельченный в порошок в аналитической чаше и готовый к проведению измерения.

3.1.10 **прессованная гранула** (pressed pellet): Образец, приготовленный путем прессования измельченного материала в диск.

3.1.11 **первичные рентгеновские лучи** (primary X-rays): Рентгеновские лучи, испускаемые источником излучения непосредственно на образец и вызывающие возбуждение содержащихся в нем атомов или молекул.

3.1.12 **контрольный образец** (quality control sample): Используемый для контроля показаний и для калибровки стабильный образец с известным содержимым, например сертифицированный эталонный материал (CRM) или гомогенизированные образцы твердого топлива из коммунальных отходов известного происхождения, содержимое которых было установлено с помощью независимых аналитических методов.

3.1.13 **рентгеновское флуоресцентное излучение** (X-ray fluorescence radiation): Преобразование возбужденными атомами или молекулами образца поглощенной энергии первичных высокоэнергичных рентгеновских или гамма-лучей в рассеянное излучение.

3.1.14 ***зольные элементы*** *(ash elements): Химические элементы, входящие в состав золы растений и животных.*

Примечания

1 Обычно это все элементы, которые могут находиться в растениях и животных, кроме углерода, водорода, кислорода и азота; последние не входят в состав золы, так как улетучиваются при сухом озолении. В состав золы входят преимущественно кремний, алюминий, железо, марганец, кальций, магний, фосфор, сера, калий, натрий и ряд микроэлементов.

2 В настоящем стандарте зольные элементы подразделяют на макроэлементы и микроэлементы.

3.1.15

твердые коммунальные отходы; *ТКО (municipal solid waste, MSW): Отходы, образующиеся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами, а также товары, утратившие свои потребительские свойства в процессе их использования физическими лицами в жилых помещениях в целях удовлетворения личных и бытовых нужд. К твердым коммунальным отходам также относятся отходы, образующиеся в процессе деятельности юридических лиц, индивидуальных предпринимателей и подобные по составу отходам, образующимся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами.*

[[1], статья 1]

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

EDXRF — энерго-дисперсионная рентгеновская флуоресцентная спектрометрия (energy dispersive X-ray fluorescent spectrometry);

MAC — коэффициент массового поглощения (mass absorption coefficient);

MCA — многоканальный анализатор (multi-channel analyzer);

WDXRF — дисперсионная рентгеновская флуоресцентная спектрометрия по длине волны (wavelength dispersive X-ray fluorescent spectrometry).

4 Требования техники безопасности

В организации, осуществляющей измерения при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра, должны быть установлены надлежащие правила техники безопасности при работе с высокочастотным излучением, соответствующие нормам законодательства в области охраны труда.

Лицо, ответственное за эксплуатацию и надзор за эксплуатацией рентгеновского оборудования, должно быть сертифицировано на знание законодательно установленных правил противорадиационной защиты.

5 Сущность метода

Подготовленную навеску образца вводят в рентгенофлуоресцентный спектрометр и возбуждают первичными рентгеновскими лучами. Интенсивность энергетических линий флуоресцентного рассеянного излучения специфична для каждого элемента, а элементный (качественный) состав образца определяют с помощью установленных ранее калибровочных графиков или уравнений и применения поправок на межэлементные (маскирующие) эффекты. Калибровочные уравнения и поправки на маскирующие эффекты устанавливают на основе аналитических исследований чистых веществ и/или серий опытов с образцами, а также справочных материалов при условии, что соблюдена методика подготовки образцов для соответствующего исследования.

6 Аппаратура

6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр

Рентгенофлуоресцентный спектрометр — спектрометр, который должен иметь возможность анализировать элементы в соответствии с областью применения настоящего стандарта. Применяют следующие типы рентгенофлуоресцентных спектрометров:

- EDXRF-спектрометр, достигает дисперсии испускаемого рентгеновского флуоресцентного излучения с помощью энерго-дисперсионного детектора;
- WDXRF-спектрометр, достигает дисперсии испускаемого рентгеновского флуоресцентного излучения путем его дифракции при прохождении через кристалл или многослойный синтетический материал.

Спектрометр состоит из следующих компонентов:

- первичный источник рентгеновского излучения, представляющий собой рентгеновскую трубку с генератором высокого напряжения;
- держатель образца;
- блок детекции, включающий электронное измерительное оборудование;
- модификаторы источника для изменения формы или интенсивности спектра источника или формы пучка (например, фильтры излучения, вторичные мишени, поляризующие мишени, коллиматоры, фокусирующая оптика).

Блоки детектора для спектрометров WDXRF и EDXRF имеют отличия. Спектрометры WDXRF используют явление дифракции испускаемого излучения, при котором энергия потока не влияет на определимость элемента. Спектрометры EDXRF используют энерго-дисперсионный детектор. Параметры электрического импульса, исходящего от детектора позволяют определить энергию входящих рентгеновских лучей, предварительно разделенных для многоканального измерения с помощью MCA.

EDXRF рекомендуют для быстрого и универсального анализа разнообразных образцов, тогда как WDXRF обеспечивает подробный и высокоточный анализ конкретных элементов, особенно при наличии сложных аналитических матриц.

Эти два метода являются взаимодополняющими: при спектрометрии по методу EDXRF все элементы измеряют одновременно, тогда как по методу WDXRF анализ проводят последовательно. WDXRF имеет преимущество по разрешению и чувствительности, что особенно полезно в диапазоне атомных чисел до 30 и от 55 до 80.

Примечания

1 При рентгеновском облучении образца увеличивается вероятность потерь летучих компонентов из-за нагревания в спектрометре во время анализа.

2 Новое поколение EDXRF-спектрометров использует преимущества теории поляризующейся мишени. Возбуждение материала образца осуществляется поляризованным излучением. Испускаемое рентгеновское флуоресцентное излучение детектируется вдоль направления поляризации, что приводит к значительному снижению маскирующего фонового рассеяния, поэтому могут быть достигнуты более низкие пределы обнаружения (сравнимые с WDXRF).

6.2 Пресс-гранулятор

Пресс-гранулятор должен обеспечивать давление прессования не менее 30 кН: холодный пресс (изготавливает таблетки) или горячий экструдер, работающий при температуре не выше 180 °С *(изготавливает гранулы)*.

Пресс-гранулятор подготавливает прессованную форму для анализа (таблетку или гранулу).

7 Помехи и источники ошибок

Помехи в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии возникают из-за межэлементного взаимного наложения (совмещения) линий спектра, матричных, минералогических эффектов, спектральных артефактов, эффектов линейного и эллиптического дихроизма и размера частиц в образце.

Взаимное наложение линий спектра возникает при совмещении на плоскости аналитических линий спектров определяемых элементов, что не позволяет их различить. Коррекцию этих помех выполняют с помощью алгоритмов программного обеспечения прибора.

Матричные эффекты возникают, когда рентгеновское флуоресцентное излучение от разных элементов, содержащихся в образце, интерферируется (поглощается или усиливается) до того, как оно достигнет детектора. При наличии сложных аналитических матриц эти эффекты, как правило, должны быть скорректированы. Процедура коррекции зависит от системы рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (EDXRF или WDXRF) и самого типа прибора.

Спектральные артефакты, например, пики утечки, пики случайного и каскадного суммирования, линии совмещения (наложения) импульсов, мертвое время и коррекция тормозного излучения учитывают с помощью алгоритмов программного обеспечения прибора. Для методов EDXRF или WDXRF спектральные артефакты различны.

8 Подготовка пробы образца

Необходимые характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования приведены в приложении ДА.

8.1 Принципы подготовки

Подготовка пробы образца очень важна для любого точного аналитического метода, каким является и рентгенофлуоресцентный анализ. Качество подготовки пробы влияет на точность результатов. Существуют следующие варианты:

- для количественного анализа образцов твердого топлива из коммунальных отходов рекомендуют приготовление прессованных таблеток (гранул) из подготовленного для общего тестирования образца материала;

- для полуколичественного анализа (предоставления быстрой базовой информации о приблизительном составе) образцов твердого топлива из коммунальных отходов материал может использоваться без какой-либо подготовки, в виде порошка или таблеток (гранул). Наиболее подходящими для такого метода являются портативные приборы рентгенофлуоресцентного анализа.

При калибровке прибора как для образцов, так и для эталонов должен использоваться один и тот же метод подготовки пробы.

Для точных количественных измерений необходимы однородные и репрезентативные пробы. Максимальный размер частицы пробы должен быть менее 0,5 мм по *ГОСТ Р 72271*.

8.2 Сушка материала аналитической пробы

Необходимо высушить достаточную навеску аналитической пробы по *ГОСТ Р 72270* непосредственно перед прессованием гранул для рентгенофлуоресцентного анализа.

Примечание — В некоторых рентгенофлуоресцентных приборах анализ производят в вакууме, что не требует предварительной сушки навески аналитической пробы.

8.3 Подготовка прессованной таблетки (гранулы)

Таблетку (гранулу) готовят в пресс-грануляторе (см. *6.2*). Перед прессованием материал образца перемешивают и гомогенизируют. Необходимо обеспечить одинаковый вес проб эталонов и образцов, при необходимости можно добавить связующее вещество (например, воск) и следовать руководству по эксплуатации пресс-гранулятора.

Примечания

1 Могут использоваться различные связующие вещества. В случае применения жидких органических связующих (приблизительно 0,6 % веса образца) прессованная таблетка должна быть помещена в печь при температуре от 70 °С до 100 °С как минимум на 10 мин для испарения органического растворителя или для образования длинноцепочечных полимеров, образующихся при нагревании (например, при использовании поливинилпирролидон-метилцеллюлозы).

2 В случае применения воскового связующего вещество соотношение веса образца к воску должно составлять около 10:1.

9 Процедура измерений

9.1 Условия аналитических измерений

9.1.1 Приборы WDXRF (с дисперсией по длине волны)

9.1.1.1 Общие положения

Предлагаемые для использования аналитические линии и рабочие условия приведены в таблице 1. Настройки зависят от конфигурации спектрометра, типа рентгеновской трубки, мощности трубки, доступных дифракционных кристаллов и типа коллиматоров. Во всех случаях необходимо соблюдать руководство по эксплуатации прибора.

9.1.1.2 Фоновые коррекции к интенсивности излучения

Для определения микроэлементов при измерении интенсивности излучения должны быть учтены фоновые поправки. При измерении фоновых значений необходимо избегать интерференции спектров. Чистую интенсивность пиков излучения анализируемого элемента выражают как число импульсов в секунду и рассчитывают как разницу между измеренной пиковой интенсивностью элемента и фоновой интенсивностью по формуле

$$I = I_p - I_b, \tag{1}$$

где I_p — ежесекундное число пиков, соответствующих анализируемому элементу;

I_b — ежесекундное число пиков, соответствующих анализируемому элементу, при отсутствии в приборе анализируемой пробы.

9.1.1.3 Временной диапазон измерения

Минимальный временной диапазон измерения — это период времени, необходимый для достижения неопределенности $2\sigma_{\%}$, которая меньше желаемой точности измерения. Необходимо выбрать эталонный образец с определенным уровнем концентрации в середине рабочего диапазона и измерить число пиков.

Временной диапазон измерения фоновой и аналитической пробы T, с, для каждого элемента рассчитывают по формуле

$$T = \left(\frac{100}{2\sigma_{\%}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}}\right)^2, \tag{2}$$

где $2\sigma_{\%}$ — двойное стандартное отклонение (выраженная в процентах точность измерений при доверительном уровне 95 %).

9.1.2 Энерго-дисперсионные приборы (EDXRF)

Предлагаемые для использования аналитические линии и рабочие условия приведены в таблице 1. Настройки зависят от конфигурации спектрометра, типа рентгеновской трубки, мощности трубки, доступных мишеней и типов фильтров. Во всех случаях следует соблюдать руководство по эксплуатации прибора.

9.1.3 Фоновые коррекции к интенсивности излучения

При анализе образцов с перекрывающими друг друга линиями спектра необходима деконволюция (развертка спектра) и фоновая коррекция. Обычно рентгеновские флуоресцентные спектрометры оснащают специальным программным модулем для достижения цели измерения.

Таблица 1 — Предлагаемые аналитические линии, перекрытия спектральных линий и методы коррекции матричных эффектов для различных химических элементов

Химический элемент	Аналитическая линия	Наложение спектральных линий	Метод коррекции матричных эффектов
Na	Kα	ZnLβ	Alpha или FP
Mg	Kα	AsLα	Alpha или FP
Al	Kα	BrLα	Alpha или FP
Si	Kα	—	Alpha или FP
P	Kα	—	Alpha или FP

Окончание таблицы 1

Химический элемент	Аналитическая линия	Наложение спектральных линий	Метод коррекции матричных эффектов
S	Kα	CoKα, PbMα, NbLβ	Alpha или FP или MAC
Cl	Kα	—	Alpha или FP или MAC
K	Kα	—	Alpha или FP
Ca	Kα	—	Alpha или FP
Ti	Kα	BaLα, IIβ	Alpha или FP
V	Kα	TiKβ	Alpha или FP или MAC
Cr	Kα	VKβ, PbLα	Alpha или FP или MAC
Mn	Kα	CrKβ	Alpha или FP
Fe	Kα	MnKβ	Alpha или FP
Co	Kα	FeKβ	Alpha или FP или MAC
Ni	Kα	CoKβ	Compton или FP или MAC
Cu	Kα	TaLα, ThLβ	Compton или FP или MAC
Zn	Kα	WLα	Compton или FP или MAC
As	Kα, Kβ	PbLα, BrKα	Compton или FP или MAC
Br	Kα	AsKβ	Compton или FP или MAC
Mo	Kα	ZrKβ, UIβ	Compton или FP или MAC
Ag	Kα, Lα	CrKβ	Compton или FP или MAC Alpha или FP
Cd	Kα, Lα	AgLβ	Compton или FP или MAC Alpha или FP
Sb	Kα, Lβ	CoKβ	Compton или FP или MAC Alpha или FP или MAC
Sn	Kα, Lβ	CoKα	Compton или FP или MAC Alpha или FP или MAC
Tl	Lβ	PbLβ	Compton или FP или MAC
Pb	Lβ	ThLα, BiLβ, SnKα	Compton или FP или MAC

Примечание — Дополнительную информацию о методах коррекции матрицы см. в *9.2.1*.

9.2 Калибровка

9.2.1 Общие положения

Для методов EDXRF и WDXRF процедура калибровки идентична.

В целом калибровка производится с использованием соответствующих матрице эталонных материалов (если они доступны) или образцов с известным содержанием макроэлементов и микроэлементов. Калибровочные уравнения и межэлементные поправки рассчитывают алгоритмами программного обеспечения прибора. Проверку точности выполняют с помощью доступных эталонов CRM или образцов с известным составом.

В зависимости от требуемой точности анализа используют различные процедуры коррекции матричных эффектов:

- метод рассеянного излучения основан на принципе, что интенсивность линии аналитического образца и линии Комптона изменяются в одинаковой пропорции из-за общего коэффициента массового

поглощения. Эта линейная зависимость сохраняется при небольших концентрациях веществ (пригодно для микроэлементов) и их коэффициенты поглощения не изменяются вблизи соседнего края поглощения. В этом случае может использоваться внутренняя коррекция (Compton);

- метод использования зависимости интенсивности комптоновского рассеяния от коэффициента массового поглощения МАС: предварительно измеряют интенсивность рассеянного излучения макроэлементов, затем проводят коррекцию края излучения для анализа микроэлементов;
- метод фундаментальных параметров FP — это способ, в котором для определения массовой доли элемента в пробе используют теоретическое выражение для интенсивности рентгеновской флуоресценции;
- метод теоретических коэффициентов Alpha учитывает основные физические принципы, инструментальную геометрию и т. д.;
- метод эмпирических коэффициентов коррекции Alpha основан на регрессионном анализе эталонов с известными концентрациями элементов. Для этой процедуры обычно требуется больше эталонов, чем для метода теоретических коэффициентов.

***9.2.2* Общая процедура калибровки**

Для калибровки проводят измерение аналитических линий образцов известного состава. Линейную зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией определяемого элемента C_i, мг/кг или % масс. сухого вещества, рассчитывают по формуле

$$C_i = a_{i,0} + a_{i,1} \cdot I_i, \quad (3)$$

где $a_{i,0}$ — точка пересечения калибровочной кривой оси ординат;

$a_{i,1}$ — наклон калибровочной кривой;

I_i — чистая интенсивность пиков излучения определяемого элемента.

Матричные эффекты учитывают в рентгеновской спектрометрии по формуле

$$C_i = (a_{i,0} + a_{i,1} \cdot I_i) \cdot M, \quad (4)$$

где M — поправочный коэффициент, обусловленный матричными эффектами.

Поправочный коэффициент матричного эффекта может включать стандартные коэффициенты ослабления излучения (Комптона) или рассчитывается с помощью математических моделей.

***9.2.3* Процедура калибровки с использованием прессованных гранул (таблеток) (рекомендуемый метод)**

Метод прессованных гранул (таблеток) используют для определения концентраций макроэлементов и микроэлементов. Необходимо отобрать калибровочные эталоны с составом, аналогичным составу исследуемых образцов, содержащими определяемые элементы и охватывающими интересующий диапазон концентраций. Рекомендуют использовать доступные для аналитической матрицы эталонные материалы от различных признанных производителей. В противном случае следует использовать образцы, состав которых был оценен с помощью независимых методов анализа. Эталонные образцы должны охватывать максимальный диапазон концентраций. Для калибровки набора элементов в широком диапазоне концентраций предусматривают максимально большое количество калибровочных образцов.

Необходимо подготовить прессованные гранулы (таблетки) из выбранных калибровочных эталонов в соответствии с методикой, указанной в *8.3*.

Определяют аналитический метод измерения (EDXRF или WDXRF) в соответствии с *9.1*.

Запускают рентгенофлуоресцентный спектрометр в соответствии с руководством по эксплуатации и измеряют калибровочные эталоны, используя указанный метод измерения. Все измерения должны проводиться в вакууме или инертной атмосфере. Следует использовать минимум четыре калибровочных эталона с различной концентрацией.

Для выполнения расчета регрессии (среднего значения измерений), фоновой коррекции, учета взаимного наложения линий спектра и коррекции матричных эффектов для набора определяемых химических элементов следуют руководству по эксплуатации измерительного прибора.

В таблице 1 указано возможное наложение линий спектра (в зависимости от конфигурации прибора), а также применимый тип коррекции матричных эффектов. Для микроэлементов с краем полосы поглощения выше края полосы поглощения железа может быть применена внутренняя стандартная коррекция (Compton). В противном случае следует выполнить теоретическую коррекцию (Alpha) или

эмпирическую коррекцию края поглощения (для этого необходимо проанализировать состав образца на содержание всех доступных к определению химических элементов).

В зависимости от типа прибора и программного обеспечения применяют альтернативные методы коррекции. Валидация окончательных калибровочных кривых должна определить меру неопределенности измерений (т. е. достоверность и точность метода).

При выполнении расчета регрессии убедитесь, что коррекционные коэффициенты находятся в регламентируемом диапазоне.

Примечание — В случае определения микроэлементов допускают более высокую меру неопределенности измерений.

9.3 Процедуры коррекции матричных эффектов

9.3.1 Общие положения

Использование методов коррекции должно осуществляться квалифицированными пользователями в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

9.3.2 Внутренняя коррекция стандарта с использованием метода некогерентного рассеяния (Комптона)

Измеренная интенсивность некогерентного рассеяния может использоваться напрямую для компенсации матричных эффектов или косвенно для определения эффективного коэффициента поглощения массы μ. Коррекция матричных эффектов основана на учете обстоятельств подготовки пробы образца и на учете множественности измерений, но не затрагивает теоретические и экспериментальные причины для ее осуществления.

Концентрацию определяемого элемента в образце $C_{i,u}$, мг/кг или % масс. сухого вещества, выражают по формуле

$$C_{i,u} = \left(C_{i,r} \cdot \frac{I_{inc,r}}{I_{i,r}}\right) \cdot \left(\frac{I_{i,u}}{I_{inc,u}}\right), \quad (5)$$

где $C_{i,r}$ — концентрация определяемого элемента в калибровочном эталоне материала, мг/кг или % масс. сухого вещества;

$I_{inc,u}$ — ежесекундное число импульсов для некогерентной линии Комптона анализируемого образца;

$I_{inc,r}$ — ежесекундное число импульсов для некогерентной линии Комптона калибровочного эталона;

$I_{i,u}$ — ежесекундное число импульсов для определяемого элемента в образце;

$I_{i,r}$ — ежесекундное число импульсов для определяемого элемента в калибровочном эталоне.

9.3.3 Метод фундаментальных параметров

В методе фундаментальных параметров для коррекции матричных эффектов используют физику процессов рентгеновской флуоресценции и рассеяния излучения. Поправочный коэффициент *M* рассчитывают на основе физических констант и параметров, которые включают коэффициенты поглощения и рассеяния, выход (коэффициент) флуоресценции, начальный спектральный состав излучения и геометрию спектрометрии.

Использование рассеянного излучения (Комптона, Рэлея или обоих) позволяет определять матричные эффекты, которые вызваны элементами, содержащимися в образце, и которые нельзя измерить непосредственно. Расчет концентраций анализируемого элемента в образце основан на последовательных итеративных процедурах. При каждой итерации мера неопределенности улучшается, циклы выполняют до тех пор, пока разница между сравниваемыми результатами не станет ниже установленного показателя.

Примечание — Вычислительные алгоритмы обычно реализованы в программном обеспечении прибора.

9.3.4 Метод теоретических коэффициентов

Метод теоретических коэффициентов представляет собой математическую зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией определяемого элемента, в которой влияющие коэффициенты определяют на основе теоретических и фундаментальных величин.

Расчет зависимости интенсивности от концентрации производят с помощью линейного уравнения, при этом чистые интенсивности корректируют с учетом матричных эффектов. Для каждого элемента концентрацию рассчитывают по формулам

$$C_{i,u} = (C_{i,r}/(I_{i,r} \cdot (1 + \sum \alpha_{ij} \cdot C_{j,r}))) \cdot I_{i,u} \cdot M, \quad (6)$$

$$C_{i,u} = (C_{i,r}/(I_{i,r} \cdot (1 + \sum \alpha_{ij} \cdot C_{j,r}))) \cdot I_{iu} \cdot (1 + \sum \alpha_{i,j} \cdot C_{j,u}), \quad (7)$$

где $C_{i,u}$ — концентрация определяемого i-го элемента в образце, мг/кг или % масс. сухого вещества;

$C_{i,r}$ — концентрация определяемого i-го элемента в калибровочном эталоне материала, мг/кг или % масс. сухого вещества;

$I_{i,u}$ — ежесекундное число импульсов для определяемого i-го элемента в образце;

$I_{i,r}$ — ежесекундное число импульсов для определяемого i-го элемента в калибровочном эталоне;

$C_{j,r}$ — концентрация матричного j-го элемента калибровочного эталона, мг/кг или % масс. сухого вещества;

$C_{j,u}$ — концентрация матричного j-го элемента образца, мг/кг или % масс. сухого вещества;

M — поправочный коэффициент для матричных эффектов;

α_{ij} — поправочный межэлементный коэффициент, рассчитанный изначально теоретически, по мере составления конкретной калибровочной кривой возможна его аппроксимация.

Альфа-коэффициенты рассчитывают теоретически и уточняют путем последовательных итераций аналогично *9.3.3*.

9.3.5 **Метод эмпирических коэффициентов**

Эмпирические значения альфа-коэффициента получают экспериментально при помощи регрессионного анализа данных об измерении эталонов, для которых известен набор измеряемых элементов и полностью охвачен возможный диапазон концентраций этих элементов.

Наилучшие результаты достигаются, когда образцы и эталоны имеют схожий состав. Таким образом, эмпирические значения альфа-коэффициентов основаны строго на экспериментальных данных и не учитывают фундаментальные и инструментальные параметры. Применяемые алгоритмы расчета основаны на использовании формул (6) и (7), при этом поправочный коэффициент для матричных эффектов зависит от концентрации определяемого элемента.

Эмпирические альфа-коэффициенты применимы для четко определенного диапазона концентраций и аналитического метода, где используют схожие матрицы образцов и эталонов. Используемые эталонные матрицы должны содержать каждый анализируемый элемент в известной концентрации, причем диапазон концентраций каждого элемента матрицы должен быть довольно широким.

Плохие аналитические результаты получают, когда выбирают неподходящие комбинации анализируемых элементов. Для определения альфа-коэффициента необходимо проанализировать большое количество эталонных материалов (как минимум в три раза больше, чем число анализируемых элементов и диапазонов концентраций).

9.4 Анализ образцов

Для корректной подготовки к работе, настройки, проведения опытов и обслуживанию рентгеновского флуоресцентного спектрометра необходимо строго следовать руководству по эксплуатации.

Выбирают соответствующий метод подготовки пробы и подготавливают образцы. Для количественного определения макроэлементов и микроэлементов рекомендуют использовать прессованные гранулы (таблетки), для полуколичественного определения основных элементов — образец порошка.

При анализе подготовленных образцов необходимо выбрать определенный метод измерения, описать измеряемые аналитические линии и особенности измерения, например параметры генератора рентгеновского излучения, выбор фильтров первичного пучка, мишеней и кристаллов, используемый детектор и время измерения.

К образцам применяют те же параметры измерения, которые используют для калибровки в соответствии с *9.2*.

В начале анализа и через достаточно частые интервалы времени необходимо измерять эталонные образцы для коррекции инструментального дрейфа прибора. Подготовленный образец вводят в рентгеновский флуоресцентный спектрометр и проводят его анализ в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

10 Контроль качества

10.1 Процедура коррекции инструментального дрейфа

Установленные калибровки рентгеновского флуоресцентного спектрометра, как правило, стабильны в течение длительного периода времени. Небольшие значения инструментального дрейфа можно скорректировать путем частого анализа мониторов коррекции инструментального дрейфа, а также учета опыта проведенных измерений.

Мониторы коррекции инструментального дрейфа представляют собой стабильные частицы сферической формы, которые должны содержать все определяемые элементы в концентрациях, сравнимых или превышающих концентрации элемента в определяемом образце.

Мониторы должны измеряться вместе с калибровочными эталонами, чтобы определить начальные параметры интенсивности импульсов. Когда требуется коррекция инструментального дрейфа, измерение проводят повторно. Начальные и фактические параметры интенсивности импульса используют для корректировки уравнения калибровки. Описанная процедура осуществляется посредством программного обеспечения прибора.

Для спектрометров EDXRF дополнительная калибровка энергетической мощности потока должна проводиться на регулярной основе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

10.2 Эталоны и образцы контроля качества измерений

Для верификации результатов на предмет точности применяют процедуру контроля качества к одному или нескольким эталонам, или образцам контроля качества измерений с известным содержанием, которые не были использованы при калибровке. При этом содержание элементов в эталоне и используемых образцах контроля качества измерений находится внутри диапазона концентраций, для которого построена калибровочная кривая.

Примечание — Необходимо применять сертифицированные эталоны, однако, ввиду их отсутствия или ограниченной доступности, рекомендуют использовать для коррекции гомогенизированные образцы контроля качества измерений с заранее определенным содержанием макроэлементов и микроэлементов.

11 Расчет результата

Для расчета результата необходимо следовать указаниям руководства по эксплуатации прибора по расчету уравнений (регрессии), фоновой коррекции и учету наложения линий спектра.

Концентрации элемента рассчитывают программным обеспечением на основе измерения интенсивности импульсов с использованием построенных ранее калибровочных кривых.

Результаты выражают в мг/кг или в %-ном содержании в сухом веществе.

12 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт;
- результаты испытания, включая их расчеты (см. раздел *11*);
- идентификацию лаборатории, проводящей испытание, и дату испытания;
- идентификацию испытанного продукта (образца);
- любую операцию, не включенную в настоящий стандарт или рассматриваемую как дополнительную;
- любые необычные явления, отмеченные во время процедуры испытания.

Приложение ДА
(обязательное)

Характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования

Эти характеристики являются дополнительными и приведены для учета национальных стандартов в части характеристик аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов.

При подготовке лабораторных проб твердого топлива из коммунальных отходов для химического анализа должны соблюдаться определенные требования.

В таблице ДА.1 приведены требования к лабораторным пробам в зависимости от определяемого элемента или группы элементов.

Таблица ДА.1 — Требования к лабораторной пробе твердого топлива из коммунальных отходов

<table>
<tr><th>Определяемый элемент (группа элементов)</th><th>Минимальная масса лабораторной пробы, г*</th><th>Условия краткосрочного хранения перед доставкой пробы в лабораторию</th><th>Условия длительного хранения перед доставкой пробы в лабораторию</th><th>Материал упаковки</th></tr>
<tr><td>Cl, S, Br, F</td><td>100</td><td rowspan="5">В условиях производства твердого топлива из бытовых отходов</td><td rowspan="6">Охлаждение до 4 °С</td><td>Пластиковая бутылка или коробка (не ПВХ)</td></tr>
<tr><td>Al</td><td>200</td><td rowspan="4">Пластиковая бутылка или коробка</td></tr>
<tr><td>Макроэлементы</td><td>400</td></tr>
<tr><td>Микроэлементы, кроме Hg</td><td>200</td></tr>
<tr><td>Макроэлементы и микроэлементы, кроме Hg</td><td>500</td></tr>
<tr><td>Полный анализ</td><td>800</td><td>Стеклянная бутылка (100 г) + пластиковая бутылка или коробка (не ПВХ)</td></tr>
<tr><td colspan="5">* Максимальный размер частиц (мм) для обеспечения гомогенности пробы определяют в зависимости от количества лабораторной пробы (г) по ГОСТ Р 72271.</td></tr>
</table>

Приложение ДБ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДБ.1

Обозначение ссылочного национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р 72270—2025 (ИСО 21660-3:2021)	MOD	ISO 21660-3:2021 «Твердое восстановленное топливо. Определение содержания влаги методом сушки в печи. Часть 3. Влага в общем аналитическом образце»
ГОСТ Р 72271—2025 (ИСО 21646:2022)	MOD	ISO 21646:2022 «Твердое восстановленное топливо. Подготовка образцов»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированные стандарты.		

Приложение ДВ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДВ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 22940:2021
1 Область применения	1 Область применения
2 Нормативные ссылки	2 Нормативные ссылки
3 Термины, определения и сокращения (разделы 3, 4)	3 Термины и определения
	4 Обозначения и сокращения
4 Требования техники безопасности (раздел 5)	5 Правила безопасности
5 Сущность метода (раздел 6)	6 Принцип
6 Аппаратура (раздел 7)	7 Приборы
6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр (7.1)	7.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр
6.2 Пресс-гранулятор (7.2)	7.2 Пресс для гранул
7 Помехи и источники ошибок (раздел 8)	8 Помехи и источники погрешностей
8 Подготовка пробы образца (раздел 9)	9 Подготовка образцов
8.1 Принципы подготовки (9.1)	9.1 Принципы подготовки
8.2 Сушка материала аналитической пробы (9.2)	9.2 Сушка общего аналитического образца
8.3 Подготовка прессованной таблетки (гранулы) (9.3)	9.3 Приготовление прессованной гранулы
9 Процедура измерений (раздел 10)	10 Процедура
9.1 Условия аналитических измерений (10.1)	10.1 Условия проведения аналитических измерений
9.2 Калибровка (10.2)	10.2 Калибровка
9.3 Процедуры коррекции матричных эффектов (10.3)	10.3 Процедуры коррекции эффектов матрицы
9.4 Анализ образцов (10.4)	10.4 Анализ образцов
10 Контроль качества (раздел 11)	11 Контроль качества
10.1 Процедура коррекции инструментального дрейфа (11.1)	11.1 Процедура коррекции дрейфа
10.2 Эталоны и образцы контроля качества измерений (11.2)	11.2 Эталонные материалы и образцы для контроля качества
11 Расчет результата (раздел 12)	12 Расчет результата
*	13 Характеристики эффективности
12 Отчет об испытаниях (раздел 14)	14 Протокол испытаний
*	Приложение А Общедоступные эталонные материалы твердого восстановленного топлива
*	Приложение В Валидация
Приложение ДА Характеристики аналитической пробы твердого топлива из коммунальных отходов для исследования	

Окончание таблицы ДВ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 22940:2021
Приложение ДБ Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	
Приложение ДВ Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	
* Данный раздел и приложения исключены, т. к. они имеют локальное применение, удовлетворяют требованиям международного стандарта ISO 22940:2021 и не влияют на полноту содержания информации в настоящем стандарте. Примечание — После заголовков разделов (подразделов) настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов (подразделов, пунктов) международного стандарта.	

Библиография

[1] *Федеральный закон от 29 декабря 2014 г. № 458-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации»*

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое из коммунальных отходов, химический состав, макроэлементы, микроэлементы, рентгеновская флуоресценция, спектрометрия

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *С.И. Фирсова*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 07.11.2025. Подписано в печать 19.11.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,97.

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