

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ НЕФТЯНАЯ И ГАЗОВАЯ
Метод исследования меркаптановой серы в нефтепродуктах

СТ РК 1751 - 2008

Издание официальное

**Комитет по техническому регулированию и метрологии
Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Главное диспетчерское управление нефтяной и газовой промышленности»

2 ВНЕСЕН ТК-58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности нефти и газа»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Председателя Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 1 августа 2008 г. № 384-од

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2014 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВЗАМЕН ОСТ РК 153-39-007-2005 Промышленность нефтяная и газовая. Метод исследования меркаптановой серы в нефтепродуктах

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ НЕФТЯНАЯ И ГАЗОВАЯ

Метод исследования меркаптановой серы в нефтепродуктах

Дата введения 2009.01.01.

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах потенциометрическим титрованием нитратом серебра.

Содержание меркаптановой серы рассчитывают по объему нитрата серебра, израсходованного на титрование топлива, не содержащего сероводорода.

1.2 Настоящий стандарт распространяется на нефтепродукты: газолин (бензин), керосин, авиационное топливо и дистиллятное топливо, содержащее от 0,0003 до 0,01 массового процента меркаптановой серы.

Целесообразность данного метода заключается в том, что меркаптановая сера имеет неприятный запах, а также вредное влияние на эластомерные материалы в топливных системах и разъедает компоненты топливных систем.

1.3 Настоящий стандарт не включает каких-либо вопросов по технике безопасности, связанных с его применением. Установление надлежащих мер по технике безопасности и охране труда, а также определение применимости нормативных ограничений до начала применения настоящего стандарта является ответственностью пользователя данного стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 1642-2007 Нефть Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах API.

СТ РК ИСО 3170-2006 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб.

СТ РК ИСО 3171-2007 Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов.

ГОСТ 8.423-81 Секундомеры механические. Методы и средства проверки.

Издание официальное

ГОСТ I770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 29253-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 3. Бюретки с временем ожидания 30 с (и/или ГОСТ 29252(ИСО 385/2). Посуда лабораторная стеклянная. Принципы устройства и конструирования мерной посуды.

3 Основные положения

3.1 Краткое изложение метода исследования

Проба, не содержащая сероводорода, растворяется в спиртовом титровальном растворе натриевой соли уксусной кислоты и титруется потенциометрически раствором нитрата серебра, используя в качестве индикатора потенциал между стеклянным электродом сравнения и серебряным чувствительным электродом. В таких условиях меркаптановая сера выпадает в осадок в виде меркаптида серебра, и конечная точка титрования показывает изменение потенциала элемента.

3.2 Оборудование

3.2.1 Вольтметр электронный, имеющий входное сопротивление не менее $1 \cdot 10^{12}$ Ом и цену деления шкалы не более 2 мВ по всему минимальному диапазону 1 В. Вольтметр должен иметь экранную электростатическую защиту, и экран должен быть заземлен.

3.2.2 Электрод сравнения и чувствительный электрод. Электрод сравнения должен быть прочным стеклянным электродом палочного типа, имеющим защитный заземленный свинцовый экран. Чувствительный электрод должен быть изготовлен из серебряной проволоки диаметром 2 мм или более, смонтированный в изолированном поддерживающем устройстве. Допускается также применять серебряные палочные электроды.

3.2.3 Бюретка, емкостью 10 $см^3$, градуированная по 0,05 $см^3$ и с наконечником (желательно высотой ниже на 120 мм запорного крана).

3.2.4 Стенд титровальный, предпочтительно встроенный в виде составляющей в корпус измерительного прибора и снабженный опорами для электродов и электрической мешалкой, все должно быть заземлено. Допускаются незначительные изменения в показаниях измерительного прибора при включении мотора мешалки.

3.2.5 Стакан стеклянный по ГОСТ 25336.

3.2.6 Колбы 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

3.2.7 Пипетки 1 или 2-го исполнения, 1 или 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 $см^3$ по ГОСТ 23932 и ГОСТ 25336.

3.2.8 Весы лабораторные общего назначения с пределами взвешивания 200 г, 2-го класса точности.

3.2.9 Секундомер механический по ГОСТ 8.423.

Также может применяться любая автоматическая система титрования, с использованием пары электродов, указанных выше и допускающих выполнение титрования, как предусмотрено в подразделе 3.6, и при выборе конечной точки титрования, как указано в подразделе 3.8 с точностью, которая соответствует или превосходит точность, указанную в подразделе 3.10.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Разрешается приготовление других объемов растворов и растворителей, если сохраняется равноценная концентрация.

3.3.2 Вода дистиллированная, pH=5,4÷6,6 .

3.3.3 Кадмий сернокислый, подкисленный водный раствор, готовят следующим образом: 150 г сернокислого кадмия ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$), марки ч.д.а., растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 10 $см^3$ раствора серной кислоты и доводят объем до 1 $дм^3$.

3.3.4 Калий йодистый, эталонный раствор (0,1 моль/л) - 1 $дм^3$, марки х.ч. или ч.д.а.

3.3.5 2-Пропанол. Ингибированный.

3.3.6 Натрий уксуснокислый 3-водный, марки ч.д.а.

3.3.7 Нитрат серебра, марки ч.д.а., эталонный спиртовой раствор (0,1 моль/л) - растворить 17 г $AgNO_3$ в 100 $см^3$ воды в 1 $дм^3$ мерной колбе и разбавить до 1 $дм^3$ 2-Пропанолом (99 процентов). Хранить в темной посуде.

Примечание. Необходимо прогнать 2-Пропанол через колонну с активированным глиноземом (окисью алюминия) для удаления пероксидов, которые могут образоваться в процессе хранения.

Добавить шесть капель концентрированной HNO_3 (относительная плотность 1,42) в 10 $см^3$ воды в стакане объемом 300 $см^3$. Удалить оксиды азота кипячением в течении 5 мин. Охладить до комнатной температуры. Накапать пипеткой 5 $см^3$ 0,1моль/л раствора иодида калия KI в стакан и титровать раствором $AgNO_3$, подобрав конечную точку по перегибу кривой титрования.

3.3.8 Нитрат серебра (0,01моль/л) готовится непосредственно перед экспериментом посредством разбавления эталона 0,1N. Накапать пипеткой 100 $см^3$ 0,1 моль/л эталона в 1 $дм^3$ мерную колбу и разбавить до 1 $дм^3$ 2-пропанол.

3.3.9 Раствор сульфида натрия (Na_2S) (1 процент), марки ч.д.а. Готовить непосредственно перед каждым проведением эксперимента.

3.3.10 Кислота серная, разбавленная, 20% водный раствор (относительная плотность 1,84). На раствор сульфата кадмия требуется только 10 мл.

3.3.11 Раствор для титрования - Меркаптаны с низкой молекулярной массой, которые могут содержаться в газолине в кислотном титровальном растворе, быстро испаряются. Для определения меркаптана с более высокой молекулярной массой, который может содержаться в керосине, авиационном и дистиллятном топливе, используется кислотный титровальный раствор.

Щелочной титровальный раствор: растворить 2,7г тригидрата уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) или 1,6г безводного уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 25 $см^3$ воды, и добавить в 975 $см^3$ 2-пропанола (99 %). При необходимости удалить растворенный кислород, продувая раствор быстрым потоком азота в течение 10 мин. Хранить защищенным от атмосферного воздуха. Для предотвращения растворения кислорода в растворе во время хранения, создать азотную подушку раствора до его герметизации.

Кислотный титровальный раствор: растворить 2,7г тригидрата уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) или 1,6г безводного уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 20 $см^3$ воды, не содержащей кислорода, и добавить в 175 $см^3$ 2-пропанол (99 %), а также добавить 4,6 $см^3$ ледяной (кристаллической) уксусной кислоты. При необходимости удалить растворенный кислород, продувая раствор быстрым потоком азота в течении 10 минут при каждом применении. Хранить защищенным от атмосферного воздуха. Для предотвращения растворения кислорода в растворе во время хранения использовать азотную оболочку для раствора до герметизации.

Наждачная ткань или бумага со средней зернистостью 18 мкм.

3.4 Отбор проб

3.4.1 Пробу отбирают в соответствии с СТ РК ИСО 3170 и СТ РК ИСО 3171.

3.4.2 Метил меркаптан имеет температуру кипения 6,2°С, и возможно его присутствие в легких необработанных газолинах. Метил меркаптан с температурой кипения ниже 6,2°С должен храниться при температуре ниже 4°С с целью предотвращения его потери.

3.5 Подготовка оборудования

3.5.1 Стеклянный электрод сравнения до и после каждого титрования протирать мягкой, чистой тканью и ополаскивать водой. Регулярно очищать электрод (не реже одного раза в неделю). Электрод хранить в стакане с дистиллированной водой.

3.5.2 Перед использованием готовить свежее покрытие на электроде из сульфида серебра: электрод полируют наждачной тканью или бумагой до появления гладкой серебряной поверхности. Электрод ставят в рабочее положение и погружают в 100 $см^3$ растворителя для титрования, содержащего 8 $см^3$ раствора сернистого натрия (Na_2S) с массовой долей 1%. Из бюретки при перемешивании медленно добавляют 10 $см^3$ раствора нитрата серебра ($AgNO_3$) в течении 10-15 мин. Вынимают электрод из раствора, промывают водой и протирают мягкой чистой тканью. В промежутках между титрованиями электроды опускают не менее, чем на 5 минут в 100 $см^3$ растворителя для титрования, содержащего 0,5 $см^3$ раствора нитрата серебра.

Прибор подготавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

3.6 Порядок проведения работы

3.6.1 Определение плотности. Если проба подлежит объемному измерению, то необходимо определить плотность методом исследования СТ РК 1642 при температуре, при которой порция пробы была отобрана.

3.6.2 Удаление сероводорода. Исследовать пробу качественно на сероводород (H_2S), встряхивая 5 $см^3$ пробы с 5 $см^3$ кислотного раствора $CdSO_4$. При отсутствии осадка продолжать анализ пробы (пункт 3.6.3). Если появится желтый осадок, то необходимо удалить водяную фазу. Повторить экстрагирование с другой порцией раствора $CdSO_4$. Снова отобрать водяную фазу и промыть пробу с тремя 25-30 $см^3$ порциями воды, отбирая воду после каждой промывки. Отфильтровать углеводород через фильтровальную бумагу. Если в дальнейшем не будет формироваться никакой осадок, то продолжать в соответствии с пунктом 3.6.3. Если появится осадок, то повторить экстрагирование с раствором $CdSO_4$ пока весь H_2S не будет удален.

Примечание. Некоторые газолины могут содержать фракции обоих видов меркаптанов - низкого молекулярного веса и с растворенной атомарной серой, которые при нагревании могут образовывать сероводород (H_2S). Рекомендуется не нагревать пробу.

3.6.3 Отмерить пипеткой или взвесить от 20 до 50 $см^3$ пробу в стакан, содержащий 100 $см^3$ соответствующего титровального растворителя. Поместить стакан на титровальный стенд или автодозатор автоматической системы титрования. Если используется автоматическая система титрования, задайте параметры системы для воспроизводства экспериментальных условий, указанных в пункте 3.6.3.1. Отрегулировать положение титровального стенда так, чтобы электроды были наполовину погружены. Наполнить бюретку спиртовым раствором 0,01 моль/л $AgNO_3$ и установить ее на титровальный стенд так, чтобы наконечник был выше на 25 мм

уровня растворителя. Отрегулировать скорость мешалки, чтобы обеспечить энергичное перемешивание без разбрызгивания.

3.6.3.1 Записать начальные показания бюретки и потенциалов элементов. Типичные показания вольтметра в присутствии меркаптана находятся в диапазоне от минус 250мВ до минус 350мВ. Добавлять 0,25 $см^3$ раствора 0,01 моль/л $AgNO^3$ и записывать показания бюретки и вольтметра. Потенциал считается постоянным, если он изменяется менее, чем на 6 мВ/мин.

3.6.3.2 Если при каждом добавлении порции раствора $AgNO_3$ изменения потенциала меньше, чем 6 мВ/мин, то добавлять по 0,5 $см^3$ раствора. Когда изменения потенциалов начинают превышать 6 мВ/мин, добавлять объем 0,05$см^3$ раствора 0,01 моль/л $AgNO_3$. При приближении к конечной точке титрования может пройти 5-10 минут до того, как установится постоянный потенциал. Продолжительность титрования должна быть по возможности короткой для того, чтобы избежать окисления соединений серы кислородом.

3.6.3.3 Продолжать титрование, пока показания прибора не установят относительно постоянное изменение потенциала элемента на 0,1 $см^3$ раствора 0,01М $AgNO_3$. Считать потенциал постоянным, если он изменяется менее, чем 6 мВ/мин. Удалить титровальный раствор, промыть электроды спиртом и протереть сухой тканью. Если используется автоматическая система титрования, то хорошо промыть электроды спиртом, дать излишку спирта стечь с электрода, и затем продолжать исследование со следующей пробой.

3.6.4 Желательно ежедневно выполнять титрование контрольного раствора, следуя пункту 3.6.3, без добавления исследуемой пробы.

3.7 Расчет

Рассчитывают процентное содержание меркаптановой серы в пробе следующим образом:

$$S = 3{,}206 \cdot \frac{V_3 \cdot C_1}{m} \qquad (1)$$

где V_3 - объем 0,01 моль/л раствора нитрата серебра, израсходанного на титрование;

C_1 - концентрация раствора нитрата серебра, моль/л;

m - масса топлива, г. Объем при необходимости пересчитывают на массу, определяя плотность;

3,206 – коэффициент пересчета на меркаптановую серу.

3.8 Обработка результатов

Нанести на график результаты титрования.

3.8.1 Если в пробе присутствуют исключительно меркаптаны, титрование дает кривую первого типа, как показано на рисунке 1, имеющую начальный пологий участок (плато) при потенциале, менее или равно 250мВ, и конечная точка достигается тогда, когда потенциал изменяется менее, чем на 6 мВ/мин.

3.8.2 Если в пробе присутствуют и меркаптаны, и элементарная сера, то происходит химическое взаимодействие, которое вызывает выпадение в осадок сульфида серебра (Ag_2S).

3.8.3 В случае, когда меркаптаны присутствуют в избытке, конечная точка выпадения в осадок Ag_2S приходится на от минус 550 до минус 350 мВ/мин, и за этим следует выпадение в осадок меркаптида серебра до конечной точки 300 мВ. Такой процесс показан на средней кривой рисунка 1.

3.8.4 Если в избытке присутствует элементарная сера, то конечная точка выпадения в осадок Ag_2S берется на том же участке (300мВ), так же как и в случае с меркаптидом серебра, и рассчитывается как меркаптановая сера.

3.8.5 Если пробы легких газолинов, содержащие метантиол (метил меркаптан) или более тяжелые тиолы (меркаптаны), дают ошибочные результаты, то необходимо до начала проведения исследования охладить и поддерживать температуру исследовательского оборудования до ниже 4°С. Для таких проб этот этап может быть необходим для получения более воспроизводимых результатов.

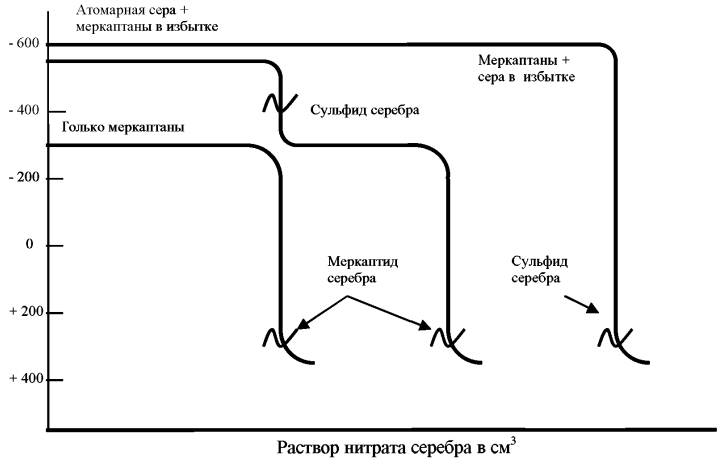

Рисунок 1. Иллюстративные потенциометрические кривые титрования

3.9 Контроль качества. Гарантия качества

3.9.1 Подтвердить функционирование измерительного прибора и процедуру исследования при помощи анализа контрольного образца.

3.9.1.1 Если протоколы контроля качества (гарантии качества) уже установлены для применения в лаборатории или исследовательском учреждении, то они могут использоваться, так как они подтверждены достоверностью результатов исследования.

3.9.1.2 Если в исследовательском учреждении нет установленных протоколов контроля качества (гарантии качества), то можно использовать приложение Б в качестве системы контроля качества (гарантии качества).

3.10 Точность метода и отклонения

3.10.1 Точность настоящего метода исследования, как было определено при статистической проверке результатов межлабораторного исследования, следующая:

Повторяемость (случайная погрешность) - разница между двумя последовательными результатами исследования, полученными одним и тем же лаборантом на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном исследовательском материале при длительной работе и при нормальном и правильном выполнении настоящего метода исследования, превышала следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$\text{Повторяемость} = 0{,}00007 + 0{,}027x \qquad (3)$$

где:

x - средний процент меркаптановой серы, массовый процент (рисунок 2)

Воспроизводимость - разница между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными лаборантами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследовательском материале при длительной работе и при нормальном и правильном выполнении настоящего метода исследования, превышала следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$\text{Воспроизводимость} = 0{,}00031 + 0{,}042x \qquad (4)$$

где:

x - средний процент меркаптановой серы, массовый процент (рисунок 2)

3.10.2 Систематическая погрешность - систематическая погрешность процедуры настоящего метода исследования не определена.

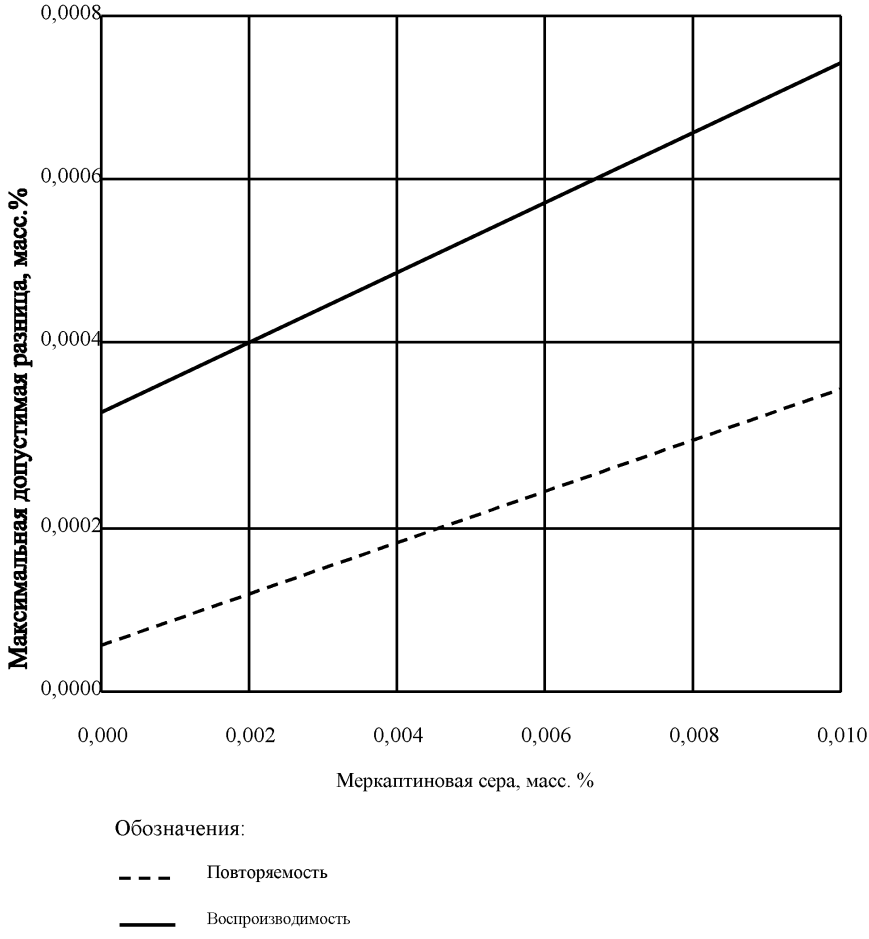

Рисунок 2. Кривая погрешности меркаптановой серы в нефтепродуктах

Приложение А
(справочное)

Альтернативный метод удаления сероводорода

А.1 Область применения

А.1.1 Настоящий метод исследования предусматривает альтернативное использование кислотного раствора сульфата кадмия.

А.1.2 Настоящий метод исследования использует индикаторную бумагу с ацетатом свинца для исследования на присутствие сероводорода и гидрокарбонат натрия для удаления сероводорода.

А.2 Краткое изложение метода исследования

А.2.1 Сероводород обнаруживается лентами фильтровальной бумаги, насыщенными ацетатом свинца и высушенными перед использованием. При правильной подготовке и использовании бумага меняет цвет с белого на более темный вследствие осаждения сульфида свинца сероводородом.

А.2.2 Сероводород удаляется посредством повторных промывок водным раствором гидрокарбоната нитрата до тех пор, пока проба не покажет отсутствие сероводорода в соответствии с проверкой с использованием ацетата свинца.

А.3 Реагенты и материалы

А.3.1 Чистота реагентов. Все реагенты должны соответствовать требованиям, указанным в пункте 3.3 настоящего стандарта.

А.3.2 Могут использоваться растворы и индикаторная бумага промышленного производства, когда они определенно соответствуют спецификациям, предусмотренным в пункте 3.3 настоящего стандарта.

А.3.3 Ацетат свинца, водный раствор. Приготовить 5 процентов (масс) раствора ацетата свинца [$(CH_3COO)2Pb{\cdot}3H_2O$].

А.3.4 Ацетат свинца, индикаторная бумага. Для исследования на насыщенность пропитать полоски фильтровальной бумаги в растворе ацетата свинца и высушить.

Примечание. Так как эта бумага вступает в реакцию с сероводородом, то необходимо ее сушить и хранить в газовой среде, свободной от сероводорода.

А.3.5 Гидрокарбонат натрия, водный раствор. Приготовить этот раствор посредством растворения 50 г ± 1 г водородного карбоната натрия ($NaHCO_3$) в воде, разбавить до 1 $дм^3$ в мерной колбе.

А.4 Процедура, исследование и удаление сероводорода

А.4.1 Исследовать небольшую порцию пробы, поместив туда полоску индикаторной бумаги с ацетатом свинца. Если индикаторная бумага меняет цвет, то это указывает на присутствие сероводорода.

А.4.2 Если присутствие сероводорода определено, продолжать следующим образом:

А.4.2.1 Взять порцию пробы, которая составляет 3/4 объема от требуемых для проведения фактического исследования, и налить в отдельную воронку.

А.4.2.2 Добавить объем гидрокарбоната натрия, равный половине объема порции для исследования, и энергично встряхнуть.

Меры предосторожности. Когда проба летучая, осторожно спустить давление, возникающее во время встряхивания.

А.4.2.3 Дать двум фазам отстояться, затем отобрать осажденную фазу и удалить водную.

А.4.2.4 Снова исследовать углеводородную фазу со свежей бумагой, пропитанной ацетатом свинца.

А.4.2.5 Продолжать процесс промывки, пока результат проверки промытой пробы не даст отрицательный результат на сероводород.

Примечание. Когда присутствуют и элементарная сера, и меркаптаны, возможно, что при повторном нагревании промытой пробы снова образуется сероводород. Так как повторное формирование сероводорода (после промывки) повлияет на результаты исследования, не нагревать повторно промытую порцию пробы.

А.4.2.6 Когда порция для исследования полностью свободна от сероводорода, можно продолжать определение процентного содержания тиола (меркаптана).

Приложение Б
(справочное)

Общее положение по контролю качества методов исследования

Б.1 Подтвердить функционирование прибора и процедуры исследования посредством анализа контроля качества пробы.

Б.2 До проведения контроля процесса измерения пользователю настоящего метода необходимо определить среднее значение и контрольные ограничения контроля качества пробы.

Б.3 Зарегистрировать результаты контроля качества, проанализировать при помощи контрольного графика для подтверждения статистического статуса контроля общего процесса исследования.

Б.4 При отсутствии четких требований, предусмотренных методом исследования, частота проверок контроля качества зависит от критичности определяемого качества, продемонстрированной стабильности исследовательского процесса и требований потребителя (заказчика). Как правило, при исследовании плановых проб контроля качества проба должна подвергаться анализу ежедневно. Частоту проверок контроля качества следует повысить, если регулярно проводятся исследования большого количества проб. Однако, когда доказывается, что исследование находится под статистическим контролем, частота проверок контроля качества может быть снижена.

Б.5 При возможности рекомендуется, регулярно исследуемый тип контроля качества пробы имел образец для проб, подвергаемых плановым анализам. В течение ожидаемого периода использования следует обеспечить постоянное наличие и поставку материала для контроля качества проб, и данный материал должен быть однородным и стабильным при планируемых условиях хранения.

УДК 662.75.001.4:006.354 **МКС 75.080**

Ключевые слова: нефтяная промышленность, нефтепродукты, меркаптановая сера, метод исследования, метод определения.

Для заметок

Басуға _____ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru