4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКЕТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 -03;

4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1785 - 4.1.1792 - 03

Выпуск 3
Часть 9

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

198

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

31.10.2003 МУК 4.1. 1792-03

Дата введения: 01.04.2004 г.

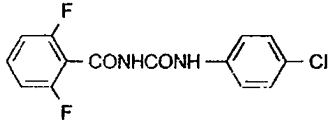
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентрации дифлубензурона в воздухе рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны методами высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии для определения в нем массовой концентрации дифлубензурона в диапазоне 0,3 - 3,0 мг/м^3.

Дифлубензурон - действующее вещество препарата ДИМИЛИН, СП (250 г/кг), фирма производитель Юнирояль Кемикал Ко Лтд, Великобритания.

3-(2,6-Дифторбензоил)-1-(4-хлорфенил)мочевина (IUPAC)



$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$
Мол. масса 310,7

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления: 239° С.

Давление паров при 20° С : менее $1,3\times10^{-5}$ Па. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): при 20°С: ацетон - 6,5; при 25°С: диметилформамид - 104,0; диметилсульфоксид - 120,0; диоксан - 24,0; метанол - 1,0; дихлорметан -0,6. Растворимость в воде при 25° С - 0,08 мг/дм^3.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей - более 4600 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 10000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс - более 35 мг/дм^3.

Область применения препарата

Дифлубензурон используется в качестве инсектицида гормонального действия, нарушающего процесс образования хитина в организме насекомых. Активен против большого числа насекомых, обладает, в основном, кишечным действием. Рекомендуется для борьбы с болезнями плодовых культур (яблоня), овощных (капуста), в лесопосадках для защиты грибов, борьбы с личинками комаров.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны - 3,0 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций дифлубензурона выполняют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором или газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов после кислотного гидролиза дифлубензурона с последующей обработкой трифторуксусным ангидридом.

Концентрирование дифлубензурона из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента".

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы - 0,1 нг (ГЖХ) и 2 нг (ВЭЖХ).

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Цвет -560", снабженный детектором постоянной скорости рекомби-

нации ионов (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4 х 10^{-14} г/см^3	ТУ 2.722.150
Жидкостной хроматограф Perkin-Elmer (США) с ультрафиолетовым детектором	Номер Госреестра 15945-97
Микрошприцы типа МШ-1 вместимостью 1мм^3	ТУ 5Е2-833-024
Аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-80Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Мерные колбы вместимостью 50, 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 20292-74Е
Пробирки градуированные со шлифом вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Цилиндры мерные вместимостью 100 и 250 см^3	ГОСТ 1770-74Е

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Дифлубензурон с содержанием действующего вещества 99,0% (Юнироял Кемикал Лтд, Великобритания)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293-79
Ангидрид трифторуксусной кислоты (Riedel-de Haen А6)	
Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79
Ацетонитрил для хроматографии, х.ч.	ТУ 6-09-4326-76
Вода бидистиллированная или деионизованная	
Вода дистиллированная	
Бензол, х.ч.	ГОСТ 5955-75
н-Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-4521-77
Натрий гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4221-76

Метиловый спирт, х.ч.	ГОСТ 6995-77
Натрий сернокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 1277-81
Соляная кислота, х.ч.	ГОСТ 3118-67
Супелкопорт с 5% OV-210 (0,16 - 0,20 мм), Хемапол, Чехия	

3.3. Вспомогательные устройства

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные, предварительно промытые ацетоном или этанолом	ТУ 6-09-2678-77
Воронки химические, конусные, диаметром 34-40 мм	ГОСТ 25336-82Е
Воронка Бюхнера, диаметром 20 мм	ГОСТ 9147-80Е
Водяная баня	
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336-82Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394-72
Колба плоскодонная со шлифом вместимостью 300 $см^3$	ГОСТ 9737-70
Насос водоструйный	ГОСТ 25336-82Е
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336-82Е
Ректификационная стационарная установка РУТ	ТУ 25-11-1103-75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М	
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336-82Е
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термостат суховоздушный	ТУ 64-1-1411-76Е
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Фильтродержатели пластмассовые, диаметром 18 - 20 мм	

Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737-70
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 мм^3	

Допускается применение другого оборудования и хроматографических колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими аналогичное разделение.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005-88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового и жидкостного хроматографов соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом и жидкостном хроматографах.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха 20±5 ^{0}С, атмосферное давление 630 - 800 мм рт. ст. и влажности не более 80%.

• выполнение измерений на газовом и жидкостном хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений осуществляют следующие работы: подготовка органических растворителей, приготовление растворов, подготовка хроматографических колонок и установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Метод ВЭЖХ

7.1.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют. Непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.1.2. Очистка ацетона

Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30. До начала отбора главной фракции приемник несколько раз промывают дистиллятом. Перегонку продолжают до тех пор, пока в сосуде для перегонки не останется приблизительно 100 $см^3$ ацетона. Температуру водяной бани следует снижать по мере уменьшения объема ацетона, во всех случаях она не должна превышать температуру кипения ацетона более чем на 20^0.

7.1.1.3. Контроль чистоты ацетона

В круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 30 $см^3$ ацетона, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха, в колбу вносят 5 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 7.1.2.) и анализируют раствор в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.1.

7.1.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 600 $см^3$ ацетонитрила, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2. Метод ГЖХ

7. 2.1. Приготовление 12,5 N раствора гидроксида натрия

Навеску гидроксида натрия массой 50,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

7. 2.2. Приготовление 3,6 М раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 30 $см^3$ соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

7. 3. Приготовление стандартных растворов

7.3.1. Серия №1 (метод ВЭЖХ)

7.3.1.1.Исходный раствор дифлубензурона для градуировки (концентрация 1мг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 0,0500 г дифлубензурона, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

7.3.1.2. Раствор №1 дифлубензурона для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного стандартного раствора дифлубензурона (п. 7.3.1.1.) с концентрацией 1 мг/$см^3$, разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.1.3. Рабочие растворы №№ 2-6 дифлубензурона для градуировки (концентрации 0,1-1,0 мкг/$см^3$).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ стандартного раствора №1 (п. 7.3.1.2.) с концентрацией 10 мкг/$см^3$, доводят до метки подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.1.2.) и тщательно перемешивают. Получают рабочие растворы №№ 2-3, 5-6 с концентрацией дифлубензурона 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/$см^3$, соответственно. Раствор № 4 с концентрацией дифлубензурона 0,3 мкг/$см^3$ готовят аналогично, помещая в мерную колбу емкостью 50 $см^3$ 1,5 $см^3$ раствора № 1 (п. 7.3.1.2.). Растворы хранятся в холодильнике в течение суток.

7.3.2. Серия № 2 (метод ГЖХ)

7.3.2.1.Исходный раствор дифлубензурона для градуировки (концентрация 100мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0100 г

дифлубензурона, доводят до метки метиловым спиртом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 2-х недель.

7.3.2.2. Раствор №1 для градуировки (соответствует концентрации дифлубензурона 20 мкг/см^3). В конический концентратор вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного стандартного раствора дифлубензурона (п. 7.3.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см^3, растворитель отдувают потоком теплого воздуха и проводят гидролиз и дериватизацию согласно п.п. 8.2. и 8.3, соответственно. Раствор полученного производного упаривают до 5-7 см^3, переносят в мерную пробирку и добавляют бензол до объема 10 см^3. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.2.3. Рабочие растворы №№ 2-6 для градуировки (соответствуют концентрации дифлубензурона 0,1-1,0 мкг/см^3).

В две мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят с помощью пипетки 0,5 и 5,0 см^3 раствора № 1 концентрации 20 мкг/см^3 в бензоле (п. 7.3.2.2.) и доводят до метки бензолом. Получают растворы № 2 и № 6 с концентрациями 0,1 и 1,0 мкг/см^3. Растворы №№ 3-5 с концентрациями 0,2; 0,3 и 0,5 мкг/см^3 готовят аналогично, помещая в мерные колбы вместимостью 50 см^3 0,5; 0,75 и 1,25 см^3 раствора № 1, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение месяца.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

В течение 15 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух с объемным расходом 0,5-1 дм^3/мин аспирируют в течение 5 минут через фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации дифлубензурона на уровне 0,5 ПДК воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,33 дм^3 воздуха (измерение по п. 7.6.1., ВЭЖХ) или 0,67 дм^3 воздуха (измерение по п. 7.6.2., ГЖХ).

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4^{0}С, - 7 дней.

7.5. Подготовка и кондиционирование хроматографических колонок

7.5.1. Метод ГЖХ

Готовую насадку (5% OV-210 на Супелкопорте, 0,16 - 0,20 мм) засыпают в стеклянную колонку длиной 1 м, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 260 °С в течение 10-12 часов.

7.5.2. Метод ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой для ВЭЖХ (п. 7.1.2.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Установление градуировочной характеристики

7.6.1. Метод ВЭЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации дифлубензурона в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной градуировки с использованием серии стандартных растворов № 1, состоящей из 5-ти растворов №№ 2 - 6, приготовленных по п. 7.3.1.3. В инжектор хроматографа вводят по 20 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.1.

7.6.1.1. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил - вода (60:40, по объему)

Скорость потока элюента: 1 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 254 (или 280)* нм

*ПРИМЕЧАНИЕ - детектирование при длине волны 280 нм приемлемо при наличии в натурных пробах воздуха примесей, поглощающих в области 254 нм, время выхода которых совпадает с временем выхода дифлубензурона.

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Время выхода дифлубензурона: 5,8 -6,0 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

Градуировочный график проверяют ежедневно по 1-2 -м стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более, чем на ±5% от данных, заложенных на графике, градуировочный график строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

7.6.2. Метод ГЖХ

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах дифлубензурона. Она выражает зависимость высоты пика (мм) от концентрации дифлубензурона в растворе (мкг/см^3) и строится с использованием серии стандартных растворов № 2, состоящей из 5-ти растворов №№ 2-6, приготовленных по п. 7.3.2.3. В испаритель прибора вводят по 1 мм^3 данных градуировочных растворов и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.2.1.

7.6.2.1. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый "Цвет - 560" с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов

Хроматографическая колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная 5% OV-210 на Супелкопорте (0,16-0,20 мм)

Температура термостата колонки - 130°С

детектора - 300°С

испарителя - 150°С

Скорость газа-носителя (азота) - 25 ± 1 мл/мин

Рабочая шкала электрометра 64×10^{10} ом

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час

Объем вводимой пробы - 1 мм^3

Время удерживания производного дифлубензурона - 2 мин 35 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,1 - 1,0 нг

Градуировочный график проверяют ежедневно по 1-2 -м стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более, чем на ±11% от данных, заложенных на графике, градуировочный график строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

8.1. Подготовка проб к анализу

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, оставляют на 10 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40 - 45^0 С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха . Сухой остаток при проведении измерений методом ВЭЖХ (по п. 7.6.1.1.) растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы, центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку), хроматографируют. При проведении измерений методом ГЖХ (по п. 7.6.2.1.). сухой остаток подвергают гидролизу и дериватизации в соответствии с пп. 8.2 и 8.3. и хроматографируют.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Измеряют площадь или высоту пика, при ручной обработке хроматограмм высоты пиков измеряют на хроматограмме с помощью линейки с точностью до 0,5 мм.

Перед анализом испытываемой пробы проводят хроматографирование холостой пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ или бензолом (ГЖХ).

8.2. Гидролиз дифлубензурона

В конический концентратор емкостью 100 $см^3$ помещают стандартный раствор дифлубензурона или экстракт с фильтра, упаривают до влажного остатка, отдувают растворитель потоком воздуха, вносят 60 $см^3$ 3,6 М раствора соляной кислоты и в течение 6-ти часов выдерживают на водяной бане при кипении с обратным холодильником. После охлаждения к реакционной массе добавляют 12,5 N раствор гидроксида натрия до pH 10, переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ и проводят экстракцию 50 $см^3$ бензола при встряхивании в течение 1 мин. Процедуру экстракции повторяют трижды. Бензольные слои собирают, пропуская через обезвоженный сульфат натрия (весом около 20 г), помещенный на бумажный фильтр. По окончании сульфат натрия промывают тремя порциями бензола по 4 $см^3$.

Объединенный бензольный экстракт упаривают на роторном испарителе до объема 20-30 $см^3$ и подвергают дериватизации.

8.3. Дериватизация

К бензольному раствору в концентраторе добавляют 0,5 $см^3$ ангидрида трифторуксусной кислоты и выдерживают с обратным холодильником в течение 3-х часов при температуре 50°С на водяной бане или в термостате. После охлаждения раствор упаривают до 5-7 $см^3$, переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$ и добавляют бензол до объема 10 $см^3$.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию дифлубензурона в пробе воздуха, X, $мг/м^3$ рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_{20}, \text{ где}$$

X - содержание дифлубензурона в пробе воздуха, $мг/м^3$;

C - концентрация дифлубензурона в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику, $мкг/см^3$;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20 ° С), $дм^3$.

$$V_{20} = 0{,}386 * P * ut/(273+T), \text{ где}$$

T - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

P - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт.ст.

u - расход воздуха при отборе пробы, $дм^3/мин$,

t - длительность отбора пробы, мин.

Если пробоотборное устройство фиксирует объем воздуха (V, $дм^3$), в вышеприведенной формуле произведение ut заменяется на V.

Идентификация и расчет концентрации дифлубензурона в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, подключенного к хроматографу.

10. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

• результат анализа $\bar{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, P = 0,95 или

$\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

За результат анализа ($\bar{X}$) принимается среднее арифметическое результатов параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превосходит значений норматива оперативного контроля сходимости d. Значения норматива оперативного контроля сходимости приведены в таблице.

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335-95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

12. Разработчики

Юдина Т.В., Волчек С.И.., Волкова В.Н. (ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.)

gost.e-ecolog.ru