РД 52.24.507-98

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИ- И ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1998

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд хим. наук, Ю.Я. Винников, канд. хим. наук

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником УЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 8.06.98 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 21.10.97 г. протокол №2 (22)

5 АТТЕСТАТ Выдан Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 507.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1998 г. N 507.

7 РАЗРАБОТАН ВПЕРВЫЕ

Введение

Хлорфенолы представляют собой производные фенола, содержащие один или несколько атомов хлора в бензольном кольце; бензольное кольцо может содержать также другие заместители.

Хлорфенолы в отличие от их нехлорированных аналогов имеют чисто антропогенное происхождение. В природные воды они попадают как непосредственно со сточными водами ряда производств, так и в результате трансформации органических веществ других классов при обеззараживании сточных вод хлорированием. Значительные количества ди- и полихлорфенолов могут содержаться в сточных водах целлюлозно-бумажного производства, использующего хлор для отбеливания целлюлозы; производства пестицидов; ряда химических и электрохимических производств.

Хлорфенолы обладают существенно большей устойчивостью в окружающей среде по сравнению с нехлорированными аналогами и большей токсичностью, причем в целом и то и другое возрастает с увеличением
числа атомов хлора в молекуле. По этой причине хлорфенолы во многих странах включены в перечни приоритетных загрязнителей.

Хлорфенолы (особенно тетра- и пентахлорфенолы) в большой степени способны сорбироваться взвешенными веществами и донными отложениями, которые могут служить источником вторичного загрязнения как хлорфенолами, так и продуктами их трансформации.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) хлорфенолов в природных водах приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Предельно-допустимые концентрации хлорфенолов

Соединение	ПДК, мкг/дм^3, для водных объектов	
	рыбохозяйственного назначения	Хозяйственно-питьевого и культурно бытового назначения
Дихлорфенол	не установлена	2
Трихлорфенол	не установлена	4
Пентахлорфенол	0,5	10

РД 52.24.507-98

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИИ ДИ- И ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.01.2000 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений в пробах поверхностных и очищенных сточных вод массовой концентрации 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в диапазоне 0,20 - 8,0 мкг/дм^3, 3,4-, 3,5-дихлорфенолов в диапазоне 0,30 - 12,0 мкг/дм^3, три-, тетра- и пентахлорфенолов в диапазоне 0,05 - 2,00 мкг/дм^3. Анализ проб воды с массовой концентрацией хлорфенолов, превышающей 8,0, 12,0 и 2,00 мкг/дм^3 соответственно, возможен при увеличении объема гексанового экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу, либо при уменьшении объема анализируемой воды.

При наличии соответствующих стандартных образцов или препаратов гарантированной чистоты с помощью данной методики могут быть определены ди- и полихлорпроизводные метилфенолов, этилфенолов и диметилфенолов, а также ди- и полибромпроизводные фенола.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерений

Погрешность определения ди-, три-, тетра- и пентахлорфенолов в водах ГОСТ 27384 не нормируется.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Определяемое соединение	Диапазон измеряемых концентраций С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолы	0,20-1,20 св.1,20-8,00	0,02+0,10·C 0,10·C	0,01+0,06·C 0,07·C	0,04+0,20·C 0,22·C
3,4-, 3,5- дихлорфенолы	0,30-1,80 св.1,80-12,0	0,03+0,10·C 0,10·C	0,02+0,07·C 0,07·C	0,06+0,22·C 0,22·C
Трихлорфенолы	0,05-2,00	0,10·C	0,07·C	0,21·C
Терта- и пентахлорфенолы	0,05-2,00	0,01+0,10·C	0,07·C	0,02+0,21·C

При массовой концентрации 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов свыше 8,0 мкг/дм^3, 3,4-, 3,5-дихлорфенолов свыше 12,0 мкг/дм^3 и полихлорфенолов свыше 2,00 мкг/дм^3 погрешность определения не превышает значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

3 Метод измерений

Определение основано на извлечении хлорфенолов из воды толуолом, реэкстракции их раствором карбоната натрия, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном с последующим газохроматографическим определением их на хроматографе, снабженном электронозахватным детектором.

Идентификацию индивидуальных хлорфенолов проводят по временам удерживания. В случае неоднозначной идентификации используют две колонки разной полярности.

Расчет количественного содержания хлорфенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

Мешающее влияние посторонних веществ в основном устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой, лишь при анализе сильно загрязненных вод могут появиться дополнительные пики на хроматограммах, затрудняющие идентификацию и расчет количественного содержания хлорфенолов. Для устранения таких помех достаточно использовать дополнительную идентификацию определяемых соединений на колонке с полярной фазой.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый серии Цвет-500М или аналогичный с детектором по захвату электронов (ДПР, ИРД).

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337.

4.1.5 Шкаф сушильный общелабораторного назначения по ГОСТ 13474.

4.1.6 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.7 Баня песчаная.

4.1.8 Баня водяная.

4.1.9 Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.10 Секундомер по ГОСТ 8.4213.

4.1.11 Колонки кварцевые капиллярные длиной 25 м, диаметром 0,25-0,32 мм с привитыми фазами типа SE-54 (SE-30) и ХЕ-60 (OV-225), 0,25-0,30 мкм (или другие с аналогичными характеристиками);

или колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненные носителем типа Хроматон

NAW-DMCS (NAW-HMDS, N-Super), фракция 0,16-0,20 мм, с 5 % неподвижной фазы типа SE-30 или SE-54 и с 5 % неподвижной фазы XE-60 или OV-225 (или другими с аналогичными характеристиками).

4.1.12 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 с пришлифованными пробками вместимостью: 25 $см^3$ - 6
50 $см^3$ - 2

4.1.13 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью: 1 $см^3$ - 10
2 $см^3$ - 8
5 $см^3$ - 6
10 $см^3$ - 2

4.1.14 Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106 - 2

4.1.15 Цилиндры мерные или мензурки по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 $см^3$ - 3
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 2
500 $см^3$ - 1

4.1.16 Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью:
50-100 $см^3$ - 6
500 $см^3$ - 4

4.1.17 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром 3-4 см - 2

4.1.18 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:
50 $см^3$ - 6
250 $см^3$ - 1
1 $дм^3$ - 2

4.1.19 Микропробирки конические градуированные вместимостью 3-4 $см^3$ (рисунок 1) - 10-15

4.1.20 Колбы конические с пришлифованными пробками по ГОСТ 25336 вместимостью 5 $см^3$ - 6

4.1.21 Установка из стекла для перегонки растворителей с перегонной колбой вместимостью 1 $дм^3$ и елочным дефлегматором длиной не менее 40 см по ГОСТ 25336 - 1

4.1.22 Бюксы (стаканчики для взвешивания) высокие по ГОСТ 25336 диаметром 20 мм - 2

4.1.23 Чашки фарфоровые диаметром 9-12 см по ГОСТ 9147 - 2

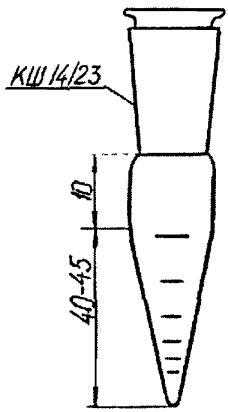


Рисунок 1 – Микробюретка коническая градуированная

4.1.24 Капельница с клювиком и тубусом с полиэтиленовой пробкой по ГОСТ 25336 вместимостью 50 $см^3$ - 1

4.1.25 Палочки стеклянные длиной: 12-15 см - 6
25-30 см - 1

4.1.26 Склянка для очистки газов типа СПТ по ГОСТ 25336 - 1

4.1.27 Капилляр стеклянный - 1

4.1.28 Трубки соединительные фторопластовые

4.1.29 Флаконы аптечные с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами по ТУ 64-2-109 номинальной вместимостью 30 и 50 $см^3$ для хранения стандартных растворов и экстрактов.

Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Препараты хлорфенолов: 2,4-дихлорфенол по ТУ 6-09-15-383, ч.; 2,5-дихлорфенол по ТУ 6-09-07-837, ч.; 2,6- дихлорфенол по

ТУ 6-09-2650,ч.; 3,4-дихлорфенол, по ТУ 6-09-11-804, ч.; 2,4,5-трихлорфенол по ТУ 6-09-11-933, ч.; 2,4,6-трихлорфенол по ТУ 6-09-11-1111, ч.; пентахлорфенол по ТУ 6-09-4827, ч., а также 2,3-дихлорфенол; 3,5-дихлорфенол; 2,3,4-трихлорфенол; 2,3,5-трихлорфенол; 2,3,6-трихлорфенол; 3,4,5-трихлорфенол и тетрахлорфенолы с содержанием основного вещества не менее 98 %, либо стандартные образцы соответствующих хлорфенолов.

4.2.2 2,4,6-трибромфенол по ТУ 6-09-08-1244, ч.

4.2.3 н-Гексан по ТУ 6-09-3375, ч.

4.2.4 Толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а.

4.2.5 Уксусный ангидрид по ГОСТ 5815, ч.д.а.

4.2.6 Ацетон по ТУ 6-09-3513, ос.ч. или по ГОСТ 2603, ч.д.а, перегнанный.

4.2.7 Спирт изопропиловый по ТУ 6-09-402, ч.

4.2.8 Серная кислота по ГОСТ 4204, ч.д.а.

4.2.9 Натрия карбонат безводный по ГОСТ 83 или натрия карбонат декагидрат по ГОСТ 84, х.ч.

4.2.9 Натрия сульфат безводный по ГОСТ 4166, ч.д.а. (допустимо ч.).

4.2.10 Меди сульфат, пентагидрат по ГОСТ 4165, ч.д.а.

4.2.11 Натрия сульфит, безводный по ГОСТ 195, ч.д.а. или натрия сульфит, гептагидрат по ГОСТ 429, ч.д.а.

4.2.12 Калия перманганат по ГОСТ 20490.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.14 Уголь активированный БАУ.

4.2.15 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

4.2.16 Азот газообразный особой чистоты по МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный по ТУ 6-21-39.

Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.15.05. 250 $см^3$ отобранной пробы воды помещают в склянки вместимостью 0,25 $дм^3$

с притертыми или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение суток с момента отбора пробы.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют, добавляя по 2 $см^3$ раствора серной кислоты 2 моль/$дм^3$, 10 % раствора сульфата меди и 10 % раствора сульфита натрия Законсервированные таким образом пробы можно хранить в темном прохладном месте три недели.

Хранение проб в течение месяца возможно в виде толуольных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или колбах с притертыми пробками вместимостью 25 $см^3$. Хранить экстракты следует в темноте.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор серной кислоты, 2 моль/$дм^3$.

К 480 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 1 $дм^3$ осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют 27 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в стеклянную склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой.

6.1.2 Раствор карбоната натрия, 0,15 моль/$дм^3$.

7,95 г безводного препарата или 21,4 г декагидрата растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде с притертой или полиэтиленовой пробкой не более 10 дней.

6.1.3 Уксусный ангидрид.

Около 20 см уксусного ангидрида помещают в чистую сухую делительную воронку, добавляют 10 $см^3$ очищенного гексана и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз уксусный ангидрид (нижний слой) сливают в чистую сухую колбу с притертой пробкой. Хранят очищенный уксусный ангидрид при комнатной температуре в темном месте не более 10 дней. При использовании уксусный ангидрид следует тщательно оберегать от попадания посторонних веществ, особенно воды и щелочных растворов.

6.1.4 Раствор сульфата меди, 10 %

15 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

6.1.5 Раствор сульфита натрия, 10 %

10 г Na_2SO_3 или 20 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в темной, плотно закрытой склянке не более месяца.

6.1.6 Очистка растворителей

Для очистки растворителей (гексана, толуола и изопропилового спирта) используют одно-двукратную перегонку в установке с дефлегматором. Степень чистоты растворителей контролируют холостым опытом.

6.1.7 Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при 450-500 °С в течение 5-6 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой.

6.1.8 Вода бидистиллированная

Дистиллированную воду подкисляют серной кислотой, добавляют несколько кристаллов перманганата калия, кипятят 15-20 мин и затем перегоняют.

6.2 Приготовление стандартных растворов хлорфенолов

Стандартные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартных образцов или соответствующих реактивов. В качестве растворителя для приготовления стандартных растворов применяют очищенный изопропиловый спирт.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора таким образом, чтобы массовая концентрация 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в рабочем стандартном растворе № 1 составляла 0,80 мкг/$см^3$; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов - 1,20 мкг/$см^3$; три-, тетра- и пентахлорфенолов 0,20 мкг/$см^3$, а в рабочем стандартном растворе № 2 массовая концентрация 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов должна быть равна 0,40 мкг/$см^3$; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов - 0,60 мкг/$см^3$; три-, тетра- и пентахлорфенолов 0,10 мкг/$см^3$.

Массовая концентрация 2,4,6-трибромфенола в рабочем растворе равна 0,10 мкг/$см^3$.

Приготовление стандартных растворов из реактивов проводят в соответствии с 6.2.1-6.2.4.

Для всех стандартных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации компонента.

6.2.1 Основные растворы индивидуальных хлорфенолов

Взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой навеску 0,05-0,1 г каждого образца хлорфенола. Растворяют навеску в изопропиловом спирте, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 25 или 50 $см^3$, доводят спиртом до метки и перемешивают. Переносят раствор во флакон с хорошо пришлифованной пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем.

Массовую концентрацию хлорфенолов в полученных растворах рассчитывают по формуле

$$C = \frac{a \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

где С - массовая концентрация конкретного хлорфенола в основном растворе, мг/$см^3$;

а - навеска образца, г;

V - объем мерной колбы, $см^3$.

В герметично закрытом флаконе в холодильнике растворы можно хранить до года.

6.2.2 Основной стандартный раствор смеси хлорфенолов

Массовая концентрация 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в основном стандартном растворе смеси хлорфенолов составляет 200 мкг/$см^3$; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов - 300 мкг/$см^3$; три-, тетра- и пентахлорфенолов - 50 мкг/$см^3$.

Поскольку некоторые изомеры хлорфенолов могут иметь одинаковые времена удерживания, следует готовить 2-3 смеси, так, чтобы в каждой смеси присутствовали вещества с разными временами удерживания для данной колонки.

Объем раствора индивидуального хлорфенола (6.2.1), необходимый для приготовления 25 $см^3$ основного стандартного раствора смеси хлорфенолов рассчитывают по формуле

$$V = \frac{C_1 \cdot 25}{C_2 \cdot 1000}, \qquad (2)$$

где V - объем раствора индивидуального хлорфенола, $см^3$;
C_1 - концентрация данного компонента в основной смеси хлорфенолов, $мкг/см^3$;
C_2 - концентрация основного раствора индивидуального хлорфенола, $мг/см^3$.

Рассчитанный объем раствора каждого хлорфенола помещают в одну мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, затем доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо пришлифованной пробкой не более 3 мес.

6.2.3 Основной стандартный раствор 2,4,6-трибромфенола (внутреннего стандарта) с массовой концентрацией 50 $мкг/см^3$

Взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой навеску 0,05-0,1 г 2,4,6-трибромфенола. Растворяют навеску в изопропиловом спирте, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 25 или 50 $см^3$, доводят спиртом до метки и перемешивают. Переносят раствор во флакон с хорошо пришлифованной пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем. Массовую концентрацию 2,4,6-трибромфенола в полученном растворе рассчитывают по формуле (1) (6.2.1)

По формуле (2) (6.2.2) рассчитывают объем полученного раствора 2,4,6-трибромфенола, необходимый для приготовления 25 $см^3$ основного стандартного раствора с массовой концентрацией 50 $мкг/см^3$.

Рассчитанный объем раствора 2,4,6-трибромфенола помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, затем доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо пришлифованной пробкой не более 3 мес.

6.2.4. Промежуточный стандартный раствор смеси хлорфенолов или 2,4,6-трибромфенола

1,00 $см^3$ основного стандартного раствора смеси хлорфенолов (или 2,4,6-трибромфенола) отбирают пипеткой вместимостью 1 $см^3$ и помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике в течение недели.

Массовая концентрация 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в промежуточном стандартном растворе смеси хлорфенолов составляет 8,00 мкг/$см^3$; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов - 12,0 мкг/$см^3$; три-, тетра- и пентахлорфенолов, а также 2,4,6-трибромфенола - 2,00 мкг/$см^3$

6.2.5 Рабочий стандартный раствор смеси хлорфенолов № 1

Градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 2,5 $см^3$ промежуточного стандартного раствора смеси хлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Используют в день приготовления.

6.2.6 Рабочий стандартный раствор смеси хлорфенолов № 2

Градуированной пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают 1,25 $см^3$ промежуточного стандартного раствора смеси хлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Используют в день приготовления.

6.2.7 Рабочий стандартный раствор 2,4,6-трибромфенола

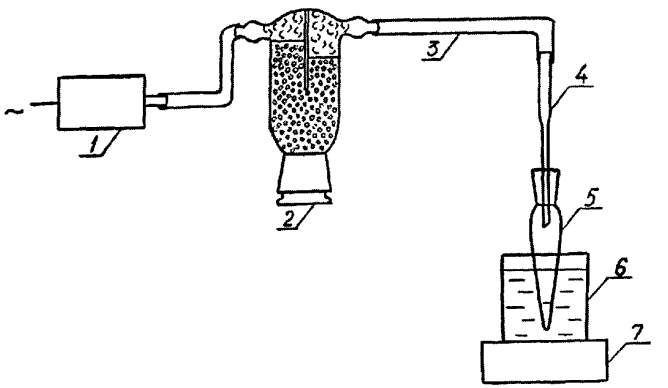
Пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают 1,25 $см^3$ промежуточного стандартного раствора 2,4,6-трибромфенола, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Используют в день приготовления.

6.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Для очистки воздуха при упаривании экстрактов его пропускают через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов. Входной и выходной отросток склянки заполняют медицинской ватой (входной 1 см толщиной, выходной –

3-4 см), наполняют склянку активным углем доверху и закрывают пробкой. Уровень активного угля не должен доходить до выходного отростка примерно на 2 см.

После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для отдувки растворителя. На выходной отросток надевают фторопластовую трубку необходимой длины, в другой конец которой вставляют стеклянный капилляр (рисунок 2).



1 - микрокомпрессор; 2 - фильтр с активным углем;
3 - фторопластовая соединительная трубка; 4 – капилляр;
5 - микробюретка: 6 - песчаная или водяная баня;
7 – нагреватель (электроплитка).

Рисунок 2 – Схема установки для упаривания экстрактов

6.4 Подготовка стеклянных хроматографических колонок

Стеклянные хроматографические колонки внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют одну колонку носителем с неподвижной фазой SE-30 или SE-54, другую колонку - носителем с фазой ХЕ-60 (OV-225).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и н-гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Включают насос и при постоянно работающем насосе заполняют колонку носителем с фазой, добавляя его небольшими порциями и постукивая по колонке палочкой с резиновым наконечником. Носитель должен заполнять колонку равномерно, без пустот.

Заполненную колонку закрывают тампоном из промытой стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход азота через колонку 40-50 $см^3$/мин, выдерживают колонку при температуре 60 - 70 °С в течение 20-30 мин и затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до температуры 230 °С При этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

После кондиционирования колонки ее подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 30 - 40 $см^3$ /мин и проверяют герметичность соединений.

6.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с инструкцией.

Режим работы для определения хлорфенолов при работе с капиллярной колонкой с фазой типа SE-54 или SE-30 устанавливают следующий: температура испарителя - 250 °С, температура детектора - 300 °С, температура термостата колонок 50 °С - 1 мин., затем повышение температуры со скоростью 15 град/мин до 270 °С и

выдержка 2 мин при 270 °С. При идентификации хлорфенолов на колонке с полярной фазой ХЕ-60 или OV-225 максимальная температура 220-230 °С, выдержка 5 мин, температура испарителя 240 °С. Расход газа-носителя (азота) через колонку 1,6 - 2,0 $см^3$ /мин, деление потока 1:8 - 1:10.

При работе с набивными колонками температура испарителя 240 °С, температура детектора 280 °С, температура термостата колонок 150 °С - 5 мин, затем повышение со скоростью 15 ° /мин до 230 °С и выдержка 5 мин при 230 °С. Расход газа-носителя (азота) через колонку 30 - 40 $см^3$ /мин.

Расход азота на поддув детектора - в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций (ориентировочно при работе на хроматографе серии Цвет-500М с капиллярными колонками $64 \cdot 10^{10}$, с набивными $256 \cdot 10^{10}$); скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

6.6 Установление градуировочных зависимостей и определение времени удерживания индивидуальных хлорфенолов по отношению к внутреннему стандарту

Для установления градуировочных зависимостей готовят градуировочные образцы - экстракты ацетатов хлорфенолов с различным их содержанием и одинаковым содержанием внутреннего стандарта (0,10 мкг 2,4,6-трибромфенола). Для этого в делительные воронки вместимостью 50-100 $см^3$ помещают 20 $см^3$ раствора карбоната натрия 0,15 моль/$дм^3$, добавляют 1,0 $см^3$ рабочего стандартного раствора 2,4,6-трибромфенола с массовой концентрацией последнего 0,10 мкг/$см^3$, добавляют рабочий стандартный раствор смеси хлорфенолов в соответствии с таблицей 3, приливают 4-5 $см^3$ очищенного гексана и встряхивают содержимое в течение 0,5 мин.

После расслоения переносят водную фазу в другую воронку такой же вместимости, добавляют 0,4 $см^3$ уксусного ангидрида и далее проводят все операции по извлечению ацетат хлорфенолов и обработке экстракта, как описано в разделе 7 и записывают хроматограммы.

Таблица 3 - Схема приготовления и состав градуировочных образцов хлорфенолов

Номер градуировочного образца	Объем рабочего раствора смеси хлорфенолов, $см^3$		Содержание хлорфенолов в градуировочном образце, мкг		
	№ 2	№ 1	2,3-; 2,4-;2,5-; 2,6-дихлорфенолы	3,4-; 3,5-дихлорфенолы	Три и тетра- и пентахлорфенолы
1	0,20	-	0,080	0,12	0,020
2	0,40	-	0,16	0,24	0,040
3	0,60	-	0,24	0,35	0,060
4	0,80	-	0,32	0,48	0,080
5	1,00	-	0,40	0,60	0,100
6	-	1,0	0,80	1,2	0,20
7	-	1,5	1,2	1,8	0,30
8	-	2,0	1,6	2,4	0,40
9	-	2,5	2,0	3,0	0,50

При хранении в темном прохладном месте полученные экстракты можно использовать в течение месяца.

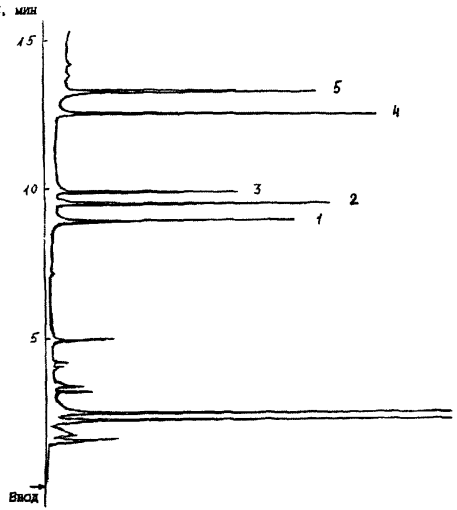
Во время хранения не следует допускать полного испарения гексана, это делает образец непригодным для дальнейшего использования.

На рисунке 3 приведена хроматограмма ряда ацетатов хлорфенолов, полученная на капиллярной колонке с иммобилизованной фазой SE-54, а на рисунке 4 хроматограмма тех же соединений на набивной колонке с неподвижной фазой ХЕ-60.

При проведении расчетов используют высоты или площади пиков.

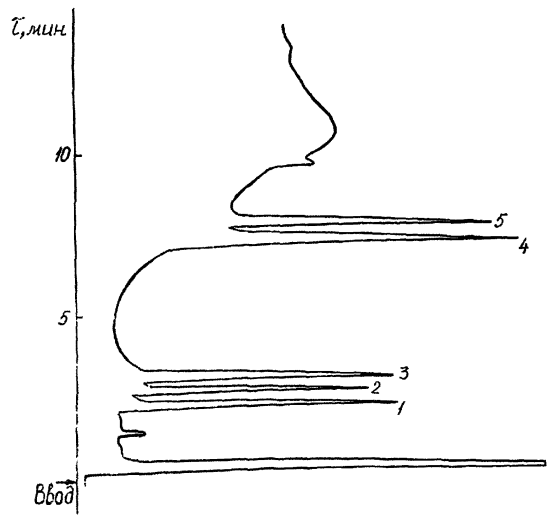
Находят отношения $K_{хп}$ высоты (площади) пика каждого хлорфенола к высоте (площади) внутреннего стандарта на той же хроматограмме.

$$K_{хп} = \frac{h_{хсп}(S_{хсп})}{h_{Тбфст}(S_{Тбфст})}, \quad (3)$$



1 – 2,4-дихлорфенолы (0,4 мкг); 2 – 3,4 дихлорфенол (0,6 мкг);
3 – 2,4,6 – трилорфенол (0,1 мкг); 4 – 2,5,6 –трибромфенол (0,1 мкг)
5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рисунок 3 – Хроматограмма ацетильных производных хлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54



1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,4,6 – трихлорфенол (0,1 мкг)
3 – 3,4- дихлорфенол (0,6 мкг); 4 – 2,4,6-трибромфенол (0,1 мкг);
5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рисунок 4 – Хроматограмма ацетильных производных хлорфенолов на набивной колонке с неподвижной фазой ХЕ-60

где - $h_{хст}(S_{хст})$ - высота (площадь) пика хлорфенола;
$h_{Тбст}(S_{Тбст})$ - высота (площадь) пика внутреннего стандарта.

По полученным данным устанавливают две градуировочные зависимости для каждого хлорфенола, откладывая по оси абсцисс его содержание в конкретном градуировочном образце (таблица 3), а по оси ординат величину $K_{хп}$ для этого же образца, графически или рассчитывают методом наименьших квадратов. Первую градуировочную зависимость устанавливают по образцам № 1-5, вторую - № 5-9.

Проверку градуировочных зависимостей следует проводить не реже одного раза в неделю при ежедневной работе, либо при анализе каждой серии проб при периодической работе на приборе.

Для определения времени удерживания хлорфенолов относительно внутреннего стандарта используют градуировочный образец N 5. Проверку времени удерживания осуществляют перед анализом каждой серии проб.

6.7 Холостая проба

Перед анализом проб природной воды следует проверить чистоту используемых растворов и реактивов. Для этого берут 250 $см^3$ бидистиллированной воды, с которой проводят все операции, описанные в разделе 7.

Если на хроматограмме холостой пробы практически отсутствуют пики, совпадающие по времени выхода с определяемыми соединениями (допускается наличие незначительных пиков, высота которых не превышает 3 % от высоты внутреннего стандарта), то все растворы и реактивы могут использоваться для анализа. В противном случае следует выяснить, какой из реактивов вносит загрязнение и очистить или заменить его.

7 Выполнение измерений

7.1 Выделение хлорфенолов из воды и ацетилирование

В делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ полностью переносят пробу из склянки, в которую ее поместили после отбора, стенки склянки тщательно ополаскивают дважды по 2 -3 $см^3$ ацетона, который присоединяют к пробе. Если проба не была законсервирована, добавляют 2 $см^3$ раствора серной кислоты 2 моль/$дм^3$, 2 $см^3$ 10 % раствора сульфата меди, 1 $см^3$ рабочего раствора внутреннего стандарта (0,1 мкг 2,4,6-трибромфенола), 15 $см^3$ толуола и экстрагируют хлорфенолы в течение 1 мин. После расслоения фаз водный слой почти полностью переносят в другую воронку вместимостью 500 $см^3$, круговыми движениями несколько раз перемешивают экстракт, дают еще несколько минут отстояться и как можно полнее отделяют воду. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 50-100 $см^3$.

Воронку, в которой проводили экстракцию, споласкивают 5 $см^3$ толуола и переносят его в воронку с пробой. Повторяют экстракцию в течение 1 мин, после расслаивания водную пробу отбрасывают (если при отборе пробы объем ее не был измерен, то предварительно переносят пробу в мерный цилиндр и записывают объем с поправкой на добавленные реактивы). Экстракты объединяют, добавляют 20 $см^3$ раствора карбоната натрия 0,15 моль/$дм^3$ и реэкстрагируют хлорфенолы в течение 1,5 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в другую делительную воронку вместимостью 50-100 $см^3$, толуол отбрасывают.

К реэкстракту приливают 4-5 $см^3$ гексана и встряхивают в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой в третью воронку вместимостью 50-100 $см^3$, добавляют 0,4 $см^3$ уксусного ангидрида, перемешивают 10-15 с и дают постоять еще 30 с, затем приливают 10 $см^3$ гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают ее и, перевернув пробкой вниз, открывают кран, чтобы сбросить избыточное давление паров гексана. Повторяют этот прием еще два-три раза, затем экстрагируют ацетаты хлорфенолов в течение 1,5 мин.

После отстаивания в течение 10-15 минут удаляют прозрачный водный слой. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого водную фазу удаляют как можно полнее, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 50 $см^3$. В делительную воронку добавляют для споласкивания 3-4 $см^3$ гексана.

К экстракту в стакане добавляют безводный сульфат натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного осушения экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку (рисунок 1), предварительно сполоснув ее очищенным гексаном, и упаривают при нагревании (60-70 °С) на песчаной или водяной бане (рисунок 2) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через фильтр.

Экстракт переносят в микропробирку частями, по мере упаривания. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для споласкивания воронки и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана переносят в микропробирку с экстрактом и вновь упаривают до объема 0,2 $см^3$.

7.2 Хроматографирование экстрактов

Устанавливают условия хроматографирования в соответствии с 6.5. Вводят в испаритель хроматографа гексановый экстракт (2 $мм^3$ при работе с капиллярной колонкой и 5 $мм^3$ при работе с набивной колонкой), записывают хроматограмму. Повторяют измерения 2-3 раза.

На рис. 5 и 6 приведены в качестве примера хроматограммы экстракта воды р. Дон без добавки и с добавкой хлорфенолов.

Идентификацию хлорфенолов осуществляют сравнением времени удерживания относительно внутреннего стандарта на хроматограмме стандартной смеси ацетатов хлорфенолов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания ацетатам хлорфенолов, особенно при появлении пиков соответствующих веществам с одинаковыми временами

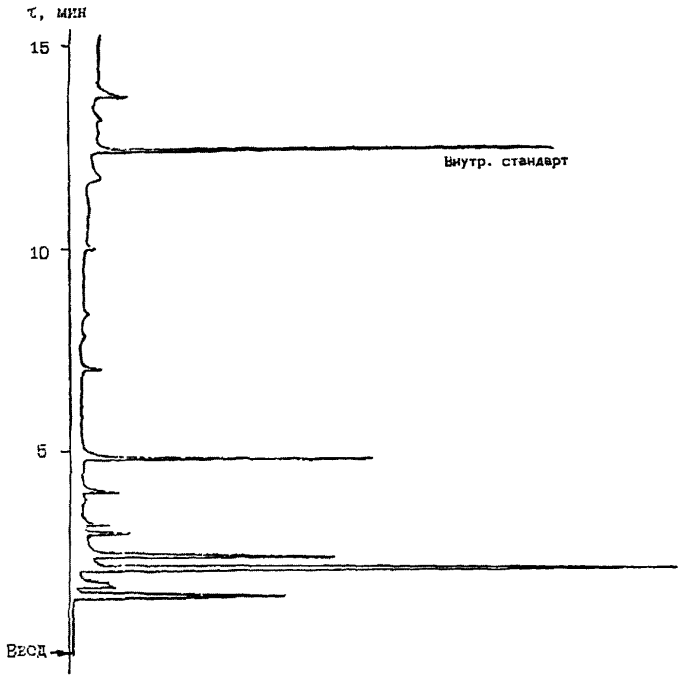
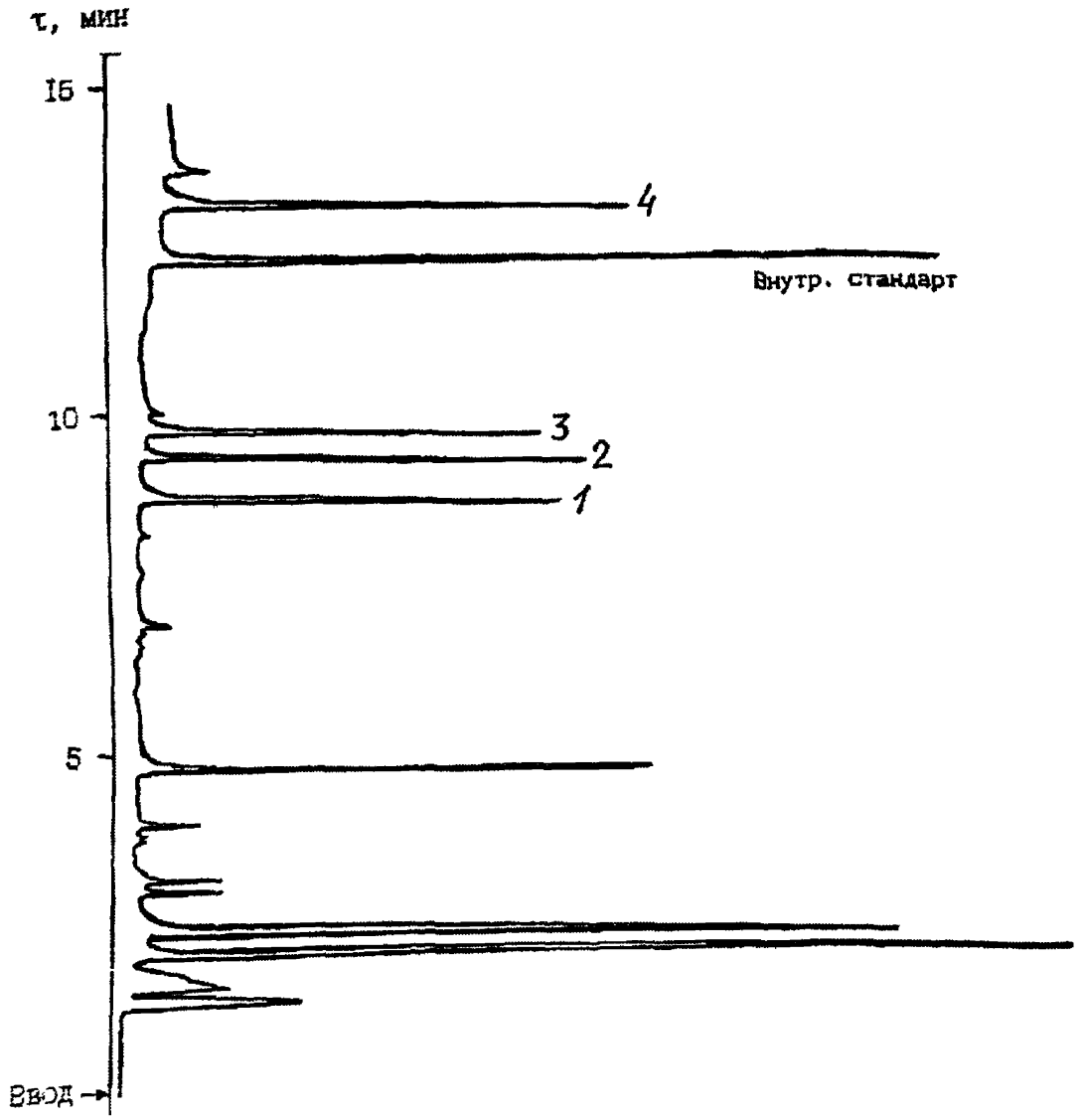


Рисунок 5 – Хроматограмма экстракта пробы воды из р. Дон на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54. Внутренний стандарт – 2,4,6-трибром фенол (0,1 мкг).



1 – 2,4-дихлорфенол (1,2 мкг/дм^3); 2 – 3,4-дихлорфенол (1,8 мкг/дм^3); 3 - 2,4,6 –трихлорфенол (0,3 мкг/дм^3) 4 – пентахлорфенол (0,03 мкг/дм^3)

Рисунок 6 – Хроматограмма экстракта пробы воды р. Дон с добавкой хлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54. Внутренний стандарт – 2,4,6-трибромфенол (0,1 мкг)

удерживания, либо при анализе сильно загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на колонке с полярной фазой. Следует иметь в виду, что некоторые изомеры трудно разделить на любой фазе, например, 2,4- и 2,5-дихлорфенолы. Соединение можно считать идентифицированным только в том случае, если соответствующий ему пик выходит на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии данного соединения в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из хлорфенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием полярной колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

8 Вычисление результатов измерений

Для расчета используют хроматограммы полученные на колонке с фазой SE-54 (SE-30), однако в том случае когда в пробе имеются соединения, времена удерживания которых совпадают на этой фазе, для расчета используют результаты, полученные на колонке с полярной фазой.

Находят отношения высот (площадей) пиков хлорфенолов на хроматограмме к высоте (площади) пика внутреннего стандарта. Если это отношение составляет менее 0,2, массовую концентрацию каждого хлорфенола (C_x, мкг/дм^3) в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{h_x(S_x) \cdot q_{x1}}{h_{тбф}(S_{тбф}) \cdot R_x \cdot V \cdot K_{x1}}, \qquad (4)$$

где h_x (S_x) - высота (площадь) пика определяемого соединения;

$h_{тбф}$ ($S_{тбф}$) - высота (площадь) пика внутреннего стандарта;

q_{x1} - количество определяемого соединения в градуировочном образце № 1 (см 6.6), мкг;

R_x - степень извлечения хлорфенолов из воды (для 3,4-, 3,5-дихлорфенолов $R_x = 0,90$, для остальных - $R_x = 1,0$);

V - объем пробы воды, взятый для анализа, $дм^3$;

K_{x1} - отношение высоты (площади) пика определяемого хлорфенола к высоте площади) пика внутреннего стандарта в градуировочном образце N 1 (см. 6.6).

Если отношение высоты (площади) пика определяемого хлорфенола к внутреннему стандарту составляет величину 0,2 или более, содержание его в аликвоте пробы, взятой для анализа находят по соответствующей градуировочной зависимости. Массовую концентрацию хлорфенола (C_x, $мкг/дм^3$) в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{q_x}{R_x \cdot V}, \qquad (5)$$

где q_x - содержание хлорфенола в аликвоте пробы, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

R_x - степень извлечения хлорфенолов из воды (для 3,4-, 3,5-дихлорфенолов $R_x = 0,90$, для остальных - $R_x = 1,0$);

V - объем пробы воды, взятый для анализа, $дм^3$.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/ дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (6)$$

где Δ - характеристика погрешности определения для данной массовой концентрации конкретного хлорфенола (таблица 2).

Численное значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

9 Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны. Образцами для контроля являются рабочие пробы воды, отобранные в соответствии с разделом 5. Их объем должен быть достаточным для проведения основного и контрольного определений.

Анализ неконсервированных проб должен быть выполнен не позднее суток, консервированных - не позднее 3 недель после отбора.

9.1 Оперативный контроль воспроизводимости

Для оперативного контроля воспроизводимости используют только пробы воды, законсервированные в соответствии с разделом 5.

Выполняют измерение массовой концентрации хлорфенолов в основной (C_{x1}) и контрольной (C_{x2}) пробах. Интервал между анализом основной и контрольной проб должен составлять 1-3 сут.

Результат контроля признают удовлетворительным, если расхождение между C_{x1} и C_{x2} не превышает норматив контроля D:

$$| C_{x1} - C_{x2} | \le D \qquad (7)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле

$$D = 2{,}77\ \sigma(\dot{\Delta}) \qquad (P=0{,}95), \qquad (8)$$

где $\sigma(\dot{\Delta})$ - характеристика случайной составляющей погрешности для концентрации хлорфенолов, рассчитанной по формуле $C = (C_{x1} + C_{x2})/2$ (таблица 2).

При превышении норматива контрольное определение повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

9.2 Оперативный контроль погрешности

Для проведения контроля погрешности отбирают пробу воды, отмеривают равные объемы ее и помещают в две склянки. Выполняют измерение массовой концентрации хлорфенолов в одной из них и получают результат C_{x1}. В другую склянку вводят добавку компонента $C_д$, выполняют анализ и получают результат C_{x2}. Величина добавки должна составлять не более 100 % от C_{x1}. При отсутствии хлорфенолов в исходной пробе добавка должна составлять удвоенную минимально определяемую концентрацию. Анализ проб без добавки и с добавкой выполняют в одно время и в одинаковых условиях.

Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\left| C_{x2} - C_{x1} - C_д \right| \le K \qquad (5)$$

Норматив оперативного контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta_{cc} + 1{,}64 \cdot \sqrt{\sigma^2_{Cx2}(\overset{0}{\Delta}) + \sigma^2_{Cx1}(\overset{0}{\Delta})}\ , \qquad (6)$$

где Δ_{cc} - характеристика систематической составляющей погрешности, соответствующая концентрации добавки $C_д$;

$\sigma^2_{Cx2}(\overset{0}{\Delta})$ и $\sigma^2_{Cx1}(\overset{0}{\Delta})$ - характеристики случайной составляющей погрешности для C_{x2} и C_{x1} соответственно.

Характеристики систематической и случайной составляющих погрешности находят из таблицы 2 в разделе 2 в соответствии с концентрациями хлорфенолов в пробах.

При превышении норматива контрольное определение повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении определений массовой концентрации хлорфенолов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

10.5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами.

11 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению определений и обработке их результатов допускаются специалисты-химики с высшим образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, прошедшие подготовку в области газовой хроматографии и освоившие методику анализа.

12 Затраты времени

12.1 Затраты времени на подготовительные работы

12.1.1 Подготовка и очистка растворов и реактивов (включая контроль их чистоты) на 100 определений - 30 чел.-ч.

12.1.2 Приготовление стандартных растворов хлорфенолов и внутреннего стандарта в год - 25 чел.-ч.

12.1.3 Установление градуировочных зависимостей:

подготовка градуировочных образцов - 5 чел.-ч; хроматографирование градуировочных образцов и расчет зависимостей - 12 чел.-ч.

12.2 Затраты времени на проведение анализа

12.2.1 Выполнение анализа единичной пробы до стадии хроматографирования - 2,0 чел-ч.

12.2.2 Выполнение анализа серии из 10 проб до стадии хроматографирования - 10 чел.-ч.

12.2.3. Хроматографирование экстракта и вычисление результата - 2,0 чел.-ч.

12.3. Дополнительные затраты времени для идентификации хлорфенолов на полярной колонке - 1,0 чел.-ч на каждую пробу.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 507
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении хлорфенолов из воды толуолом, реэкстракции их раствором карбоната натрия, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном с последующим газохроматографическим определением их на хроматографе, снабженном электронозахватным детектором. Расчет количественного содержания хлорфенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.507-98.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).
АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1996-1997 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1 МВИ соответствует предъявляемым к неи метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Определяемое соединение	Диапазон измеряемых концентраций С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, Δ, мкг/дм^3
		случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолы	0,20-1,20	0,02+0,10 С	0,01+0,06 С	0,04+0,20 С
	св.1,20-8,00	0,10 С	0,07 С	0,22 С
3,4-, 3,5- дихлорфенолы	0,30-1,80	0,03+0,10 С	0,02+0,07 С	0,06+0,22 С
	св.1,80-12,0	0,10 С	0,07 С	0,22 С
Трихлорфенолы	0,05-2,00	0,10 С	0,07 С	0,21 С
Терта- и пентахлорфенолы	0,05-2,00	0,01+0,10 С	0,07 С	0,02+0,21 С

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.507-98.

3. Дата выдачи свидетельства: июль 1997 г.

Директор

А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru