ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56249— 2014

СЕРА ГАЗОВАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ

Технические условия

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий –Газпром ВНИИГАЗ» (ООО Газпром ВНИИГАЗ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 60 «Химия»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 ноября 2014 г. № 1778-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 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.ru)

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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 Технические требования 3
3.2 Характеристики 3
3.3 Маркировка 7
3.4 Упаковка 7
4 Требования безопасности 8
5 Требования охраны окружающей среды 9
6 Правила приемки 9
7 Методы анализа 10
7.1 Общие указания 10
7.2 Определение массовой доли серы 10
7.3 Определение массовой доли золы 11
7.4 Определение массовой доли органических веществ и массовой доли золы 12
7.5 Определение массовой доли кислот в пересчете на серную кислоту 13
7.6 Определение массовой доли воды 15
7.7 Определение массовой доли гранул 16
7.8 Определение массовой доли нерастворимой части модифицированной серы 17
7.9 Оценка приемлемости результатов анализа (по 7.3—7.8) 18
8 Транспортирование и хранение 19
9 Гарантии изготовителя 20
Приложение А (обязательное) Отбор и подготовка проб 21
Библиография 25

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СЕРА ГАЗОВАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ

Технические условия

Technical gas sulphur. Specifications

Дата введения —2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на техническую газовую серу (далее — техническая сера), получаемую в результате очистки природного газа из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений и сероводородсодержащих газов нефтеперерабатывающих производств, и на модифицированную техническую газовую серу (далее — модифицированная техническая сера), получаемую из технической газовой серы и модифицирующих добавок.

Техническая сера предназначена для производства серной кислоты, сероуглерода, красителей, для использования в целлюлозно-бумажной, текстильной, шинной, резинотехнической и других отраслях промышленности, а также в строительстве и сельском хозяйстве.

Модифицированная техническая сера предназначена для производства серобетона и сероасфальтобетона, используемых в строительстве.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

ГОСТ 8.579—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к количеству фасованных товаров в упаковках любого вида при их производстве, расфасовке, продаже и импорте

ГОСТ 12.1.003—83 Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.041—83 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность горючих пылей. Общие требования

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

Издание официальное

ГОСТ 12.2.062—81 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Ограждения защитные

ГОСТ 12.3.002—75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.2.3.02—2014 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 17.2.4.02—81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГОСТ OIML R 111-1—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3} и M_3. Часть 1. Метрологические и технические требования

ГОСТ 127.2—93 Сера техническая. Методы испытаний

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042—83, ISO 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2226—2013 Мешки из бумаги и комбинированных материалов. Общие технические условия

ГОСТ 3826—82 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 4919.1—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14192—96 Маркировка грузов

ГОСТ 15846—2002 Продукция, отправляемая в районы Крайнего Севера и приравненные к ним местности. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 17811—78 Мешки полиэтиленовые для химической продукции. Технические условия

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 21650—76 Средства скрепления тарно-штучных грузов в транспортных пакетах. Общие требования

ГОСТ 22235—2010 Вагоны грузовые магистральных железных дорог колеи 1520 мм. Общие требования по обеспечению сохранности при производстве погрузочно-разгрузочных и маневровых работ

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

ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 24597—81 Пакеты тарно-штучных грузов. Основные параметры и размеры

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

ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 26319—84 Грузы опасные. Упаковка

ГОСТ 26663—85 Пакеты транспортные. Формирование с применением средств пакетирования. Общие технические требования

ГОСТ 27025—86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30090—93 Мешки и мешочные ткани. Общие технические условия

ГОСТ 30852.5—2002 (МЭК 60079-4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 31340—2013 Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования

ГОСТ Р 12.4.026—2001 Система стандартов безопасности труда. Цвета сигнальные, знаки безопасности и разметка сигнальная. Назначение и правила применения. Общие технические требования и характеристики. Методы испытаний

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55878—2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

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

3 Технические требования

3.1 Техническую серу и техническую модифицированную серу изготовляют в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическим регламентам, утвержденным в установленном порядке.

3.2 Характеристики

3.2.1 Техническую серу в зависимости от способа получения выпускают жидкую, комовую, гранулированную и молотую.

3.2.2 По физико-химическим показателям техническая сера и модифицированная техническая сера должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблицах 1—7.

Таблица 1 — Физико-химические показатели жидкой технической серы

Наименование показателя	Значение		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1 Внешний вид	Жидкость бурого цвета. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)		Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,99	99,98	По 7.2
3 Массовая доля золы, %, не более	0,008	0,010	По 7.3
4 Массовая доля органических веществ, %, не более	0,004	0,008	По 7.4
5 Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,0010	0,0015	По 7.5
Примечание — Значения показателей 2—5 даны в пересчете на сухое вещество.			

Таблица 2 — Физико-химические показатели комовой технической серы

Наименование показателя	Значение			Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	
1 Внешний вид	Куски желтого цвета разного размера и формы. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)			Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,98	99,92	99,20	По 7.2
3 Массовая доля золы, %, не более	0,009	0,050	0,300	По 7.3
4 Массовая доля органических веществ, %, не более	0,004	0,020	0,450	По 7.4
5 Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,001	0,010	0,020	По 7.5
6 Массовая доля воды, %, не более	0,5	1,0	3,0	По 7.6
Примечание — Значения показателей 2—5 даны в пересчете на сухое вещество				

Таблица 3 –Физико-химические показатели гранулированной технической серы

Наименование показателя	Значение			Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	
1 Внешний вид	Гранулы желтого цвета сферической, полусферической и других геометрических форм. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)			Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,98	99,92	99,20	По 7.2
3 Массовая доля золы, %, не более	0,01	0,05	0,30	По 7.3
4 Массовая доля органических веществ, %, не более	0,01	0,02	0,45	По 7.4
5 Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,001	0,010	0,020	По 7.5
6 Массовая доля воды, %, не более	0,5	3,0	Не нормируется	По 7.6
7 Массовая доля гранул, %, не менее, диаметром, мм: 2,0—7,0 1,0—10,0	 90 -	 - 90	Не нормируется	По 7.7
Примечания 1 Значения показателей 2—5 даны в пересчете на сухое вещество 2 Массовую долю гранул определяют по требованию потребителей				

Таблица 4 — Физико-химические показатели молотой технической серы для шинной и резинотехнической промышленности

Наименование показателя	Значение		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1 Внешний вид	Порошок желтого цвета. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)		Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,94	99,88	По 7.2
3 Массовая доля золы, %, не более	0,03	0,05	По 7.3
4 Массовая доля органических веществ, %, не более	0,03	0,06	По 7.4
5 Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, %, не более	0,002	0,008	По 7.5
6 Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,05	По 7.6
7 Остаток на сите с сеткой 014Н,%, не более	0,00	0,10	По ГОСТ 127.2
8 Остаток на сите с сеткой 0071Н,%, не более	3,0	3,5	По ГОСТ 127.2

Таблица 5 — Физико-химические показатели молотой технической серы для сельского хозяйства

Наименование показателя	Значение		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1 Внешний вид	Порошок желтого цвета. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)		Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,94	98,00	По 7.2
3 Массовая доля воды, %, не более	0,2	Не нормируется	По 7.6
4 Массовая доля мышьяка, %, не более	0,000	0,000	По ГОСТ 127.2
5 Остаток на сите с сеткой 014Н, %, не более	3,0	3,5	По ГОСТ 127.2
Примечание — Показатель 4 настоящей таблицы определяют по требованию потребителя или контролирующей организации.			

Таблица 6 — Физико-химические показатели модифицированной технической серы для производства серо-асфальтобетона

Наименование показателя	Значение		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1 Внешний вид	Гранулы разных оттенков желтого цвета сферической, полусферической и других геометрических форм. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)	Частицы неправильной формы разных оттенков желтого цвета. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)	Визуально
2 Массовая доля серы, %, не менее	99,0	90,0	По 7.2
3 Массовая доля органических веществ и золы, %, не более	1,0	10,0	По 7.4
4 Массовая доля воды, %, не более	0,5	Не нормируется	По 7.6
5 Массовая доля гранул, %, не менее, диаметром, мм: 2,0—7,0 1,0—16,0	90 -	- 90	По 7.7
Примечание — Значения показателей 2 и 3 даны в пересчете на сухое вещество.			

Таблица 7 — Физико-химические показатели модифицированной технической серы для производства серобетона

Наименование показателя	Значение			Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	Второй сорт	
1 Внешний вид	Гранулы разных оттенков желтого цвета сферической, полусферической и других геометрических форм. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)		Частицы неправильной формы разных оттенков желтого цвета. Не допускается присутствие механических загрязнений (бумага, дерево, песок и др.)	Визуально
2 Массовая доля нерастворимой части, %, не менее	15,0	8,0	8,0	По 7.8
3 Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,5	Не нормируется	По 7.6
4 Массовая доля гранул, %, не менее, с диаметром, мм: 2,0—7,0 1,0—16,0	90 -	- 90	- 90	По 7.7

3.2.3 Допускается наличие присадок в молотой технической сере для шинной и резинотехнической промышленности и для сельского хозяйства.

3.3 Маркировка

3.3.1 Транспортная маркировка — по ГОСТ 14192 с нанесением манипуляционного знака «Беречь от влаги», а также в соответствии с правилами перевозок опасных грузов, действующими на соответствующем виде транспорта.

Содержание транспортной маркировки — по ГОСТ 14192 (раздел 3), способ и место нанесения транспортной маркировки — по ГОСТ 14192 (раздел 5).

3.3.2 Маркировка, характеризующая опасность груза, — в соответствии с правилами перевозок опасных грузов по железным дорогам [1].

Для жидкой серы:

- класс — 4.1
- номер знака опасности — 4.1;
- классификационный шифр — 4113;
- код опасности — 44;
- классификационный код — F3;
- номер аварийной карточки — 404;
- номер ООН — 2448;
- транспортное наименование «СЕРА РАСПЛАВЛЕННАЯ».

Для твердой серы:

- класс — 4.1
- номер знака опасности — 4.1;
- классификационный шифр — 4113;
- код опасности — 40;
- классификационный код — F3;
- номер аварийной карточки — 404;
- номер ООН — 1350;
- транспортное наименование «СЕРА».

3.3.3 Предупредительная маркировка – по ГОСТ 31340.

3.3.4 Маркировка, характеризующая упакованную продукцию, должна содержать:

- наименование предприятия-изготовителя и его юридический адрес;
- наименование продукта и его сорт;
- массу нетто;
- номер партии;
- дату изготовления;
- обозначение настоящего стандарта.

Предприятие-изготовитель имеет право наносить на упаковку дополнительную информацию, не противоречащую требованиям настоящего стандарта и позволяющую идентифицировать продукцию и ее изготовителя.

3.3.5 Маркировка технической серы и модифицированной технической серы, предназначенной для экспорта, должна соответствовать требованиям договора (контракта), действующим правилам перевозки опасных грузов в международном железнодорожном грузовом сообщении.

3.3.6 Маркировка молотой технической серы, отправляемой в районы Крайнего Севера и приравненных к ним местностям, – по ГОСТ 15846 (раздел 4).

3.4 Упаковка

3.4.1 Транспортная тара и упаковка должны соответствовать требованиям ГОСТ 26319 и должны быть сертифицирована.

3.4.2 Комовую, гранулированную, молотую техническую серу и модифицированную техническую серу упаковывают в бумажные мешки по ГОСТ 2226 марок БМ, БМП или ВМ, ВМБ, ВМП типов I-1, I-2, I-3, I-4 или II-1, II-2 или в полиэтиленовые мешки для химической промышленности по ГОСТ 17811 или в контейнеры средней грузоподъемности для массовых грузов: КСГМГ по соглашению [2], КСМ по правилам [3] (инструкция по упаковке IBC08, допущенные к перевозке на конкретном виде транспорта; или в сертифицированные мягкие контейнеры разового использования по нормативному докумен-

ту или технической документации, утвержденной в установленном порядке, обладающие коэффициентом безопасности не менее 6:1.

Номинальная масса продукта (масса нетто) в мешке должна быть не более 50 кг. Допускаемое отклонение содержимого нетто от номинального количества продукта в мешке должно соответствовать требованиям ГОСТ 8.579 (таблица А.2).

3.4.3 Степень заполнения мешка не должна превышать 95 % его вместимости.

3.4.4 Способ упаковки — по ГОСТ 2226 (п. 11.2.4 и 11.2.5)

3.4.5 Тара и упаковка продукта, предназначенного для районов Крайнего Севера и приравненных к ним местностям – по ГОСТ 15846.

3.4.6 Маркировка технической серы и модифицированной технической серы, предназначенной для экспорта, должна соответствовать требованиям договора (контракта) и действующим правилам перевозки опасных грузов в международном железнодорожном грузовом сообщении.

4 Требования безопасности

4.1 Техническая сера и модифицированная техническая сера относятся к горючим веществам. Горение сопровождается образованием сернистого ангидрида.

Взвешенная в воздухе пыль серы пожаровзрывоопасна. Нижний предел массовой концентрации распространения пламени (воспламенения) — 17 г/м^3, температура самовоспламенения — 190 °С по ГОСТ 12.1.041.

Выделяющийся из жидкой технической серы сероводород взрывается при объемной концентрации в воздухе от 4,3 % до 46,0 %, температура самовоспламенения — 245 °С [4]. Категория взрывоопасности смеси сероводорода с воздухом — IIB, группа взрывоопасных смесей — Т3 по ГОСТ 30852.5.

4.2 Техническая сера относится к 4-му классу опасности по [5].

4.3 В процессе производства и при аварийных ситуациях воздух рабочей зоны может быть загрязнен серной пылью, сероводородом и сернистым ангидридом.

Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны в соответствии с гигиеническими нормативами [5]:

- пыли или паров серы — 6 мг/м^3 (среднесменная);
- сернистого ангидрида — 10 мг/м^3 (максимальная разовая);
- сероводорода — 10 мг/м^3 (максимальная разовая);
- сероводорода в смеси с углеводородами C_1-C_5 — 3 мг/м^3 (максимальная разовая).

4.4 Техническая сера и модифицированная техническая сера вызывают воспаление слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, раздражение кожных покровов, заболевание желудочно-кишечного тракта. В присутствии других веществ в воздухе сера не образует токсичных дополнительных соединений и не обладает кумулятивными свойствами.

Сероводород — сильнодействующий яд, поражающий центральную нервную систему.

Сернистый ангидрид, который образуется при горении серы, вызывает раздражение слизистых оболочек носа и верхних дыхательных путей.

4.5 При попадании технической серы и модифицированной технической серы на кожу ее следует тщательно смыть струей воды с мылом. В случае попадания серы в глаза необходимо обильно промыть открытые глаза водой, при стойком покраснении и боли обратиться к врачу.

4.6 В течение всего производственного процесса необходимо выполнять требования безопасности по ГОСТ 12.3.002, ГОСТ 12.1.007 и правилам безопасности [6], нормам и правилам [7].

4.7 Технологическое оборудование должно быть герметичным и соответствовать требованиям ГОСТ 12.2.003. Изоляция горячих аппаратов, оборудования и трубопроводов должна быть исправной. Температура на ее поверхностях в помещениях не должна превышать 45 °С, а на открытых площадках — 60 °С по санитарно-эпидемиологическим правилам [8].

4.8 Технологическое оборудование должно быть заземлено и защищено от статического электричества по ГОСТ 12.1.018. Искусственное освещение и электрооборудование должны отвечать требованиям взрывобезопасности.

4.9 С целью предупреждения травм работающих на рабочих местах должны быть установлены ограждающие устройства по ГОСТ 12.2.062 и вывешены знаки безопасности по ГОСТ Р 12.4.026.

4.10 Производственные помещения должны отвечать требованиям ГОСТ 12.1.003, ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.005.

4.11 Производственные помещения и лаборатории оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021 и гигиеническим нормативам [9], обеспечивающей концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны ниже предельно допустимых значений, а также рабочим и аварийным освещением.

4.12 Пожаровзрывобезопасность при производстве технической серы и модифицированной технической серы следует обеспечивать в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010.

4.13 В случае воспламенения техническую серу и модифицированную техническую серу тушат песком, тонко распыленной водой, воздушно-механической пеной.

4.14 Всех работающих с технической серой и модифицированной технической серой, в зависимости от условий труда должны обеспечить средствами индивидуальной защиты:

- фильтрующими средствами защиты органов дыхания;
- защитными очками;
- противошумными наушниками;
- защитными касками;
- специальной обувью.

5 Требования охраны окружающей среды

5.1 Защиту окружающей среды обеспечивают герметизацией технологического оборудования, фланцевых соединений аппаратов и трубопроводов, а также соблюдением норм технологического режима.

5.2 Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест по гигиеническим нормативам [10] не должны превышать:

- для сероводорода — 0,008 мг/м^3 (максимальная разовая);
- сернистого ангидрида — 0,5 мг/м^3 (максимальная разовая) и 0,05 мг/м^3 (среднесуточная).

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) серы в атмосферном воздухе населенных мест – 0,07 мг/м^3 в соответствии с нормативами [11].

5.3 Предельно допустимая концентрация серы в воде объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, не должна превышать 10 мг/дм^3 в соответствии с гигиеническими нормативами [12].

Предельно допустимая концентрация сероводорода в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования по [12] — 0,05 мг/дм^3.

5.4 Россыпи комовой, формованной, молотой и модифицированной технической серы смачивают водой, собирают в закрытые металлические емкости или другую герметичную тару и направляют на утилизацию. Места разлива жидкой технической серы засыпают негорючими адсорбентами и обваловывают, поверхностный слой грунта с серой срезают, собирают и направляют на утилизацию. При невозможности утилизации обеспечивают захоронение отходов. Сточные воды, содержащие серу и ее соединения, направляют на очистку.

5.5 С целью охраны атмосферного воздуха от загрязнения выбросами вредных веществ должен быть организован контроль содержания предельно допустимых выбросов. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ — по ГОСТ 17.2.3.02, гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест – по санитарно-эпидемиологическим правилам и нормам [13], требования к методам определения загрязняющих веществ — по ГОСТ 17.2.4.02.

5.6 Контроль соблюдения санитарных правил и выполнения санитарно-противоэпидемических мероприятий в процессе производства серы осуществляют в соответствии с требованиями санитарных правил [14] и [15].

6 Правила приемки

6.1 Техническую серу и модифицированную техническую серу принимают партиями. Партией считают любое количество продукта, однородного по составу и показателям качества, сопровождаемого одним документом о качестве.

6.2 Документ о качестве должен содержать:

- наименование предприятия-изготовителя и его юридический адрес;
- наименование продукта и сорт;
- номер партии;
- дату изготовления;

- результаты проведенного анализа, или подтверждение соответствия качества продукта требованиям настоящего стандарта;
- обозначение настоящего стандарта;
- дату выдачи и подпись лица, выдавшего документ о качестве.

6.3 Каждую партию продукта подвергают приемо-сдаточным испытаниям.

6.4 При получении неудовлетворительных результатов анализов хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ на удвоенной выборке той же партии.

Результаты повторного анализа распространяют на всю партию.

7 Методы анализа

7.1 Общие указания

7.1.1 Общие указания по проведению анализа — по ГОСТ 27025.

7.1.2 Отбор и подготовка проб — по приложению А настоящего стандарта.

7.1.3 Допускается применение других средств измерения с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже, указанных в настоящем стандарте.

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке, испытательное оборудование аттестовано.

7.1.4 Допускается применять другие методы анализа, обеспечивающие требуемую точность и достоверность результатов определения. Применяемые методики должны быть аттестованы в установленном порядке.

7.1.5 При разногласиях в оценке качества продукта анализ проводят методами, указанными в настоящем стандарте, с применением средств измерений, оборудования и реактивов, предусмотренных этими методами.

7.1.6 Результаты определения округляют до того количества значащих цифр, которому соответствует значение по данному показателю в таблицах 1—7.

7.1.7 Установленная доверительная вероятность, с которой погрешность определений находится в границах, указанных в методиках, равна 0,95.

7.2 Определение массовой доли серы

7.2.1 Массовую долю серы в пересчете на сухое вещество X , %, вычисляют по формуле

$$X = 100 - (X_1 + X_2 + X_3), \quad (1)$$

где X_1 — массовая доля золы, определяемая по 7.3, %;

X_2 — массовая доля органических веществ, определяемая по 7.4, %;

X_3 — массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, определяемая по 7.5, %.

7.2.2 Границы относительной погрешности определения массовой доли серы $\pm\delta_X$, %, вычисляют по формуле

$$\pm\delta_X = \frac{100 \cdot \sqrt{(\pm\delta_1 \cdot X_1)^2 + (\pm\delta_2 \cdot X_2)^2 + (\pm\delta_3 \cdot X_3)^2}}{X}, \quad (2)$$

где $\pm\delta_1$ — границы относительной погрешности определения массовой доли золы, приведенные в таблице 8, %;

X_1 — массовая доля золы, определяемая по 7.3, %;

$\pm\delta_2$ — границы относительной погрешности определения массовой доли органических веществ, приведенные в таблице 9, %;

X_2 — массовая доля органических веществ, определяемая по 7.4, %;

$\pm\delta_3$ — границы относительной погрешности определения массовой доли кислот в пересчете на серную кислоту, приведенные в таблице 10, %;

X_3 — массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту, определяемая по 7.5, %.

X – массовая доля серы, вычисляемая по формуле 1, %.

7.3 Определение массовой доли золы

7.3.1 Сущность метода

Метод основан на гравиметрическом определении массы остатка после прокаливания пробы при температуре (800±10) °С.

7.3.2 Аппаратура, посуда

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-100 г) F_1 по ГОСТ OIML R111-1.

Электропечь сопротивления лабораторная типа СНОЛ или аналогичная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева (800±10) °С.

Часы любого типа.

Эксикаторы 2 — 100, 140, 190, 250, 290, 300 по ГОСТ 25336.

Чаша-50 (80) или тигель Н-50 (80) по ГОСТ 19908.

Плитка нагревательная лабораторная, платформа нагревательная любого типа или горелка газовая.

Баня песчаная.

7.3.3 Проведение анализа

Перед проведением определения чашу тщательно моют, сушат и прокаливают в электропечи при температуре (800±10) °С в течение 15 мин. Затем чашу охлаждают сначала на открытом воздухе в течение 3 мин, потом в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. Процедуру прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

В подготовленную чашу помещают навеску (50±1) г пробы, подготовленной по А.4.7, А.4.8 (приложение А). Допускается уменьшать навеску пробы до (20±1) г. Чашу устанавливают на электрическую плитку или песчаную баню, расплавляют серу и поджигают. Температуру нагрева поддерживают таким образом, чтобы сера медленно горела в течение 30—60 мин до полного сгорания.

После этого чашу помещают в электропечь и прокаливают при температуре (800±10) °С в течение 30 мин. Затем чашу охлаждают сначала на открытом воздухе в течение 3 мин, потом в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. Процедуру прокаливания, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Допускается проводить определения массовой доли золы по 7.3.4 при совместном определении массовой доли органических веществ и золы.

Проводят два параллельных определения.

7.3.4 Обработка результатов

Массовую долю золы X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_н}, \qquad (3)$$

где m – масса остатка после прокаливания в электропечи при температуре (800±10) °С, г;

$m_н$ — масса навески серы, г.

7.3.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблице 8.

Таблица 8

Диапазон определений массовой доли золы, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, % при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, отн. % при P=0,95, n=2
От 0,0030 до 0,070 включ.	28	9	13	25
Св. 0,070 до 0,40 включ.	14	5	7	14

7.4 Определение массовой доли органических веществ и массовой доли золы

7.4.1 Сущность метода

Метод основан на гравиметрическом определении остатка по разности масс после двукратного прокаливания пробы при температуре (250±10) °С и (800±10) °С.

7.4.2 Аппаратура, посуда

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-100 г) F_1 по ГОСТ OIML R111-1.

Электропечь сопротивления лабораторная типа СНОЛ или аналогичная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева (800±10) °С и (250±10) °С.

Часы любого типа.

Эксикатор 2 — 100, 140, 190, 250, 290, 300 по ГОСТ 25336.

Чаша-50 (80) или тигель Н-50 (80) по ГОСТ 19908.

Плитка нагревательная лабораторная, платформа нагревательная любого типа или горелка газовая.

Баня песчаная.

7.4.3 Проведение анализа

Перед проведением определения чашу тщательно моют, сушат и прокаливают в электропечи при температуре (800±10) °С в течение 15 мин. Затем чашу охлаждают сначала на открытом воздухе в течение 3 мин, потом в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. Процедуру прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Затем в чашу помещают навеску (50±1) г пробы, подготовленной по А.4.7, А.4.8 (приложение А). Чашу устанавливают на электрическую плитку или песчаную баню, расплавляют серу и поджигают. Температуру нагрева поддерживают таким образом, чтобы сера медленно горела в течение 30—60 мин до полного сгорания. Затем чашу с остатком прокаливают в электропечи при температуре (250±10) °С в течение 120 мин для удаления следов серы.

Чашу с остатком, состоящим из органических веществ и золы, переносят в эксикатор, охлаждают в течение 30 мин и взвешивают. После этого чашу помещают в электропечь и прокаливают при температуре (800±10) °С в течение 30 мин. Затем чашу охлаждают сначала на открытом воздухе в течение 3 мин, потом в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. Процедуру прокаливания, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Проводят два параллельных определения.

7.4.4 Обработка результатов

7.4.4.1 Массовую долю органических веществ X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m\ ) \cdot 100}{m_н}, \qquad (4)$$

где m_1 — масса остатка после прокаливания в электропечи при температуре (250±10) °С, г;

m — масса остатка после прокаливания в электропечи при температуре (800±10) °С, г;

$m_н$ — масса навески серы, г.

7.4.4.2 Массовую долю золы вычисляют по формуле (3).

7.4.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблицах 8 и 9.

Таблица 9

Диапазон определений массовой доли органических веществ, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, отн. % при P=0,95, n=2
От 0,0020 до 0,50 включ.	15	5	7	14

7.5 Определение массовой доли кислот в пересчете на серную кислоту

7.5.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции кислых веществ с помощью воды и титровании полученного экстракта раствором гидроокиси натрия или гидроокиси калия в присутствии фенолфталеина.

7.5.2 Аппаратура, посуда, реактивы, растворы

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-100 г) F_1 по ГОСТ OIML R111-1.

Часы любого типа.

Пипетка с одной отметкой 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Бюретка 1-1-2-2-0,01; 1-1-2-5-0,02; 1-1-2-10-0,02 по ГОСТ 29251.

Цилиндр 1-25-2 по ГОСТ 1770.

Колба 1-250-2 по ГОСТ 1770.

Колба Кн-2-250 ХС по ГОСТ 25336.

Стакан В-1-400 ТХС ГОСТ 25336.

Часовое стекло.

Воронка ВФ-1-75 ХС или воронка В-75 ХС, В-100 ХС по ГОСТ 25336.

Палочка стеклянная длиной 200 мм и диаметром от 4 до 6 мм.

Бумага фильтровальная ФМ — I по ГОСТ 12026 или фильтры беззольные «красная лента».

Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 1 %; готовят по ГОСТ 4919.1 (таблица 1, пункт 39).

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, х. ч. или ч. д. а., раствор молярной концентрации c (КОН) = 0,01 моль/дм^3 (0,01 н.) или натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а., раствор молярной концентрации c (NaOH) = 0,01 моль/дм^3 (0,01 н.); готовят по ГОСТ 25794.1.

Допускается применение стандарт-титров гидроокиси калия и гидроокиси натрия концентрации 0,01 моль/дм^3 (0,01 н.).

Вода дистиллированная, не содержащая углекислоты; приготовленная по ГОСТ 4517 (пункт 2.38), или вода для лабораторного анализа со степенью чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

Плитка нагревательная лабораторная, платформа нагревательная любого типа или горелка газовая.

Баня песчаная.

pH-метр лабораторный любого типа с комплектом электродов.

Стандарт–титры для приготовления буферных растворов 2-го разряда по ГОСТ 8.135.

7.5.3 Проведение анализа

Навеску (50±1) г пробы, подготовленной по А.4.7, А.4.8 (приложение А), взвешивают, записывая результат взвешивания в граммах с точностью до четвертого десятичного знака. Помещают в стакан, смачивают 25 $см^3$ этилового спирта и добавляют 200 $см^3$ воды. Содержимое стакана перемешивают, стакан накрывают часовым стеклом и кипятят содержимое стакана в течение 15—20 мин, периодически перемешивая. После охлаждения содержимое стакана фильтруют через складчатый фильтр в мерную колбу, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

100 $см^3$ фильтрата отбирают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и титруют из бюретки раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия в присутствии фенолфталеина до светло-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Допускается проводить титрование с помощью потенциометра, принимая за точку эквивалентности (окончание титрования) значение водородного показателя от 8,2 до 8,3 ед. pH.

Перед титрованием анализируемого раствора в тех же условиях проводят контрольный опыт с раствором, содержащим воду и спирт, и с теми же количествами реактивов, но без анализируемого продукта.

Проводят два параллельных определения.

7.5.4 Обработка результатов

Массовую долю кислот в пересчете на серную кислоту X_3, %, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}00049 \cdot 250 \cdot 100}{V_3 \cdot m}, \quad (5)$$

где V_1 — объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 0,1 моль/$дм^3$ или гидроокиси калия молярной концентрации c (KOH) = 0,1 моль/$дм^3$, израсходованного на титрование анализируемого раствора, $см^3$;

V_2 – объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 0,1 моль/$дм^3$ или гидроокиси калия молярной концентрации c (KOH) = 0,1 моль/$дм^3$, израсходованного на титрование раствора контрольной пробы, $см^3$;

K — поправочный коэффициент для раствора гидроокиси натрия молярной концентрации c (NaOH) = 0,1 моль/$дм^3$ или гидроокиси калия молярной концентрации c (KOH) = 0,1 моль/$дм^3$,;

0,00049 — масса серной кислоты, соответствующая 1 $см^3$ раствора гидроокиси натрия или гидроокиси калия молярной концентрации точно 0,01 моль/$дм^3$, г/$см^3$;

250 — общий объем анализируемого раствора в мерной колбе, $см^3$;

V_3 – объем анализируемого раствора, взятый на титрование, $см^3$;

m — масса навески серы, г.

7.5.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблице 10.

Таблица 10

Диапазон определений массовой доли кислот в пересчете на серную кислоту, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\sigma$, ,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) s_R, %	Предел повторяемости r, отн. %, при P=0,95, n=2
От 0,00050 до 0,0020 вкл.	10	3	5	8
Св. 0,0020 до 0,0060 вкл.	8	2	4	5,5
Св. 0,0060 до 0,100 вкл.	5	1	2	3

7.6 Определение массовой доли воды

7.6.1 Сущность метода

Метод основан на гравиметрическом определении потери массы в результате высушивания при температуре (70±4) °С.

7.6.2 Аппаратура, посуда

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-100 г) F_1 по ГОСТ OIML R111-1.

Часы любого типа.

Чашка типа ЧКЦ или ЧВП вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336.

Эксикатор 2-100, 140, 190, 250 по ГОСТ 25336.

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ или аналогичный, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева (70±4) °С.

7.6.3 Проведение анализа

Перед проведением определения чашку тщательно моют и сушат в сушильном шкафу при температуре (70±4) °С в течение 30 мин. Затем чашку охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. Процедуру сушки, охлаждения и взвешивания повторяют до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

При предполагаемом содержании воды в технической сере до 0,5 % масс. для анализа берут навеску (100 ± 1) г пробы, подготовленной по А.4.5 (приложение А)

При предполагаемом содержании воды в технической сере от 0,5 % масс. до 3,0 % масс. для анализа берут навеску (50 ± 1) г пробы, подготовленной по А.4.5 (приложение А).

При предполагаемом содержании воды в технической сере более 3,0 % масс. для анализа берут навеску (10 ± 1) г пробы, подготовленной по А.4.5 (приложение А).

Навеску взвешивают в чашке, высушенной до постоянной массы, и сушат в сушильном шкафу при температуре (70±4) °С в течение 60 мин. Затем чашку охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают. После этого чашку помещают в сушильный шкаф, сушат при (70±4) °С в течение 30 мин, охлаждают и взвешивают. Процедуру сушки, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разница между результатами двух последних взвешиваний будет не более 0,0005 г. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Проводят два параллельных определения.

7.6.4 Обработка результатов

Массовую долю воды X_4, %, вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{(m - m_0) \cdot 100}{m}, \qquad (6)$$

где m — масса навески серы, г;

m_0 — масса остатка после высушивания, г.

7.6.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблице 11.

Таблица 11

Диапазон определений массовой доли воды, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) s_R, %	Предел повторяемости r, отн. %, при P=0,95, n=2
От 0,0010 до 0,10 включ.	25	7	12	19
Св. 0,10 до 5,0 включ.	12	4	6	11

7.7 Определение массовой доли гранул

7.7.1 Сущность метода

Метод основан на гравиметрическом определении массовой доли гранул фракций, полученных путем механического или ручного рассева пробы на ситах

7.7.2 Аппаратура, посуда

Виброприбор, с амплитудой колебаний плиты вибропривода от 0,25 мм до 1,5 мм и частотой вращения вала электродвигателя 1500 об/мин, применяется при механической рассеве

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 1000 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-500 г) F_2 по ГОСТ OIML R111-1.

Часы любого типа.

Сита с диаметром обечайки не менее 200 мм и высотой обечайки не менее 50 мм, с рабочей поверхностью из металлических сеток, группы 1: № 0,5, № 1, № 2, № 7, № 10; № 16 с номинальным размером стороны ячейки в свету 0,50, 1,00, 2,00, 7,00, 10,00, 16,00 мм по ГОСТ 3826.

Стаканчик СН-85/15 по ГОСТ 25336.

7.7.3 Проведение анализа

Навеску (200±2) г пробы, подготовленной по А.4.6 (приложение А), технической газовой формованной и модифицированной серы взвешивают в стаканчике и переносят на сито с сеткой большего номера. Под него помещают сито с сеткой меньшего номера, затем поддон, закрывают крышкой и проводят рассев ручным или механическим способом.

При ручном способе рассев проводят в течение 3 мин, осуществляя 50—60 возвратно-поступательных перемещений набора сит в минуту с амплитудой 30—40 см. При механическом способе набор сит помещают на плиту вибропривода, включают прибор и проводят рассев в течение 3 мин.

По окончании рассева открывают крышку, с помощью мягкой кисти снимают серу с обратной стороны сита в следующее сито с сеткой меньшего размера или на поддон. Остаток на сите с сеткой меньшего номера переносят в стаканчик и взвешивают. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до первого десятичного знака.

Проводят два параллельных определения.

7.7.4 Обработка результатов

7.7.4.1 Массовую долю гранул X_5, %, вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \qquad (7)$$

где m_1 – масса остатка на сите с сеткой меньшего номера, г;

m — масса навески серы, г.

7.7.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблице 12.

Таблица 12

Диапазон определений массовой доли гранул, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) s_R, %	Предел повторяемости r, отн. %, при P=0,95, n=2
От 90 до 100 включ.	1	0,2	0,5	0,55

7.8 Определение массовой доли нерастворимой части модифицированной серы

7.8.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции модифицированной серы с помощью толуола и гравиметрическом определении массы остатка после экстракции пробы при температуре (60±1) °С.

7.8.2 Аппаратура, посуда, реактивы, растворы

Термостат с водяной баней, обеспечивающий нагрев и поддержание температуры (60±1) °С.

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1-100 г) F_1 по ГОСТ OIML R111-1.

Часы любого типа.

Колба П-1-100-29/32 по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1-100-2 по ГОСТ 1770.

Воронка В 75-140 ХС по ГОСТ 23932.

Стеклянная палочка длиной 200 мм и диаметром от 5 до 7 мм.

Бумага фильтровальная ФМ — I по ГОСТ 12026.

Ступка 3 по ГОСТ 9147.

Пестик 2 по ГОСТ 9147.

Сита лабораторные с рабочей поверхностью из сетки Н 016 по ГОСТ 6613.

Толуол по ГОСТ 5789, ч. д. а.

7.8.3 Проведение анализа

В колбу вносят 100 $см^3$ толуола, затем колбу с толуолом помещают в термостат и нагревают до (60±1) °С. В разогретый толуол вносят навеску (1±0,1) г пробы модифицированной серы, подготовленной по А.4.7 (приложение А), и проводят экстракцию в течение 15 мин при периодическом перемешивании.

По окончании экстракции содержимое колбы фильтруют через предварительно взвешенный складчатый фильтр. Для удаления остатков нерастворимой части модифицированной серы колбу промывают небольшим количеством толуола и фильтруют полученный раствор через фильтр с осадком. Фильтр с осадком высушивают на воздухе в течение не менее 3 ч, а затем взвешивают. Результаты всех взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Выполняют два параллельных определения на двух навесках.

7.8.4 Обработка результатов

7.8.4.1 Массовую долю нерастворимой части модифицированной серы X_6, %, вычисляют по формуле

$$X_6 = \frac{(M_1 - M_2)\cdot 100}{M_3}, \qquad (8)$$

где M_1 — масса бумажного фильтра с осадком, г;

M_2 — масса бумажного фильтра, г;

$M_З$ — масса навески модифицированной серы, г.

7.8.5 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в соответствии с требованиями методики выполнения определений значение погрешности (и ее составляющих) результатов определений не должно превышать значений, приведенных в таблице 13.

Таблица 13

Диапазон определений массовой доли нерастворимой части модифицированной серы, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, ,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) s_R, %	Предел повторяемости r, отн. %, при P=0,95, n=2
От 5 до 85 вкл.	12	3,5	6	10

7.9 Оценка приемлемости результатов анализа (по 7.3—7.8)

7.9.1 Проверка приемлемости результатов анализа, полученных в условиях повторяемости

7.9.1.1 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2\cdot\left|X_{i_1}-X_{i_2}\right|\cdot 100}{\left(X_{i_1}+X_{i_2}\right)}\le r_i, \qquad (9)$$

где X_{i_1}, X_{i_2} — результаты параллельных определений i-го показателя;

r_i — значение предела повторяемости i-го показателя, отн. %.

7.9.1.2 Если условие (9) не выполняется, проводят еще два определения в полном соответствии с данной методикой, используя при необходимости резервную пробу серы. За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4\cdot\left|X_{i_{max}}-X_{i_{min}}\right|\cdot 100}{\left(X_{i_1}+X_{i_2}+X_{i_3}+X_{i_4}\right)}\le CR_{i_{0,95}}, \qquad (10)$$

где $X_{i_{max}}, X_{i_{min}}$ — максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений i-го показателя;

$CR_{i_{0,95}}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n-результатов определений, вычисляемое по формуле

$$CR_{i_{0,95}}=f(n)\cdot\sigma_{ir}, \qquad (11)$$

где $f(n)$ — коэффициент критического диапазона;

σ_{ir} — показатель повторяемости i-го показателя, %.

Для n = 4 значение критического диапазона $CR_{i_{0,95}}$ вычисляют по формуле

$$CR_{i_{0,95}}=3{,}6\cdot\sigma_{ir}, \qquad (12)$$

где σ_{ir} — показатель повторяемости i-го показателя, %.

Если условие (10) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение определений в соответствии с требованиями методики выполнения анализа.

7.9.1.3 Результат анализа представляют в виде

$$\overline{X}_i \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot \overline{X}_i, \text{ при } P=0{,}95, \quad (13)$$

где $\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение результатов n определений i-го показателя, признанных приемлемыми по 7.9.1.1, 7.9.1.2;

$\pm\delta_i$ — границы относительной погрешности определений i-го показателя, %.

7.9.1.4 В случае если результат определений показателя меньше нижней границы диапазона определений показателя по методике выполнения определений $X_i^{мин}$, значение этого показателя для дальнейших расчетов принимается равным $X_i^{мин}$, а результат определений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

менее $X_i^{мин} \pm 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot X_i^{мин}$, при P= 0,95, (14)

где $X_i^{мин}$ — минимальное значение диапазона определяемых концентраций i-го показателя по методике выполнения анализа;

$\pm\delta_i$ — границы относительной погрешности определений i-го показателя, %.

7.9.2 Контроль качества результатов анализа

7.9.2.1 Контроль качества результатов анализа в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 6.2.3), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта. Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

7.9.2.2 При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу лаборанта.

8 Транспортирование и хранение

8.1 Техническую серу и модифицированную техническую серу транспортируют автомобильным, водным и железнодорожным транспортом в соответствии с правилами перевозки опасных грузов, действующими на соответствующих видах транспорта [1]—[3], [16]—[18].

8.2 Железнодорожным транспортом твердую техническую серу и модифицированную техническую серу транспортируют в упакованном виде в крытых вагонах и универсальных контейнерах повагонными и контейнерными отправками в соответствии с правилами перевозки опасных грузов, действующими на железнодорожном транспорте, техническими условиями размещения и крепления грузов в вагонах и контейнерах и ГОСТ 22235.

Твердую техническую серу и модифицированную техническую серу (номер ООН 1350) допускается транспортировать в полувагонах, затаренную в сертифицированные мягкие контейнеры разового использования.

8.3 Твердую техническую серу и модифицированную техническую серу, упакованную в мешки, транспортируют в пакетированном виде, формирование транспортных пакетов — по ГОСТ 26663.

8.4 Средства скрепления в транспортных пакетах — по ГОСТ 21650. Масса и габаритные размеры пакетов — по ГОСТ 24597. Допускается по согласованию с потребителем отгружать серу в мешках в непакетированном виде.

8.5 Жидкую техническую серу транспортируют в изотермических железнодорожных вагонах-цистернах и в контейнерах-цистернах грузоотправителя (грузополучателя) или автодорожных цистернах с теплоизоляцией, оборудованных электро- или паро- разогревом, предназначенных только для перевозки жидкой технической серы.

Код специальных вагонов-цистерн и в контейнеров-цистерн — LGBV по [3], степень заполнения — не более 95 %.

8.6 Жидкую техническую серу хранят в специальных изолированных емкостях, оснащенных обогревательными устройствами и устройствами для перекачки, а также измерительными приборами и вытяжными трубами. На емкостях должна быть надпись: «Жидкая сера».

8.7 Комовую техническую серу хранят на открытых площадках с бетонным основанием, оборудованных промливневой канализацией.

8.8 Гранулированную техническую серу хранят насыпью в закрытых складах бункерного или башенного типа, в крытых складах, на открытых площадках с бетонным основанием, оборудованных промливневой канализацией, или под навесом.

8.9 Гранулированную, молотую и модифицированную техническую серу в упаковке изготовителя хранят на деревянных поддонах в крытом складском помещении, предназначенном для этой цели, или на бетонных площадках под навесом.

9 Гарантии изготовителя

9.1 Изготовитель гарантирует соответствие технической серы и модифицированной технической серы требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий транспортирования и хранения.

9.2 Гарантийный срок хранения технической серы и модифицированной технической серы – 12 месяцев с момента отгрузки.

Приложение А
(обязательное)

Отбор и подготовка проб

А.1 Общие указания

А.1.1 Минимальная масса точечной пробы при отборе вручную в зависимости от метода отбора проб должна быть не менее указанной в таблице А.1.

Таблица А.1

Масса точечной пробы, кг, не менее	Метод отбора проб
0,1	Щупом
0,4	Металлическим цилиндром или металлическим ковшом
0,5	Совком и молотком

А.1.2 При транспортировании технической серы и модифицированной технической серы по железной дороге в вагонах (цистернах), водным и автомобильным транспортом минимальное количество точечных проб определяют по таблице А.2.

Таблица А.2

Масса партии, т	Минимальное количество точечных проб
До 100 включ.	6
От 101 до 200	8
От 200 до 300	10
От 300 до 500	13
От 500 до 1000	19
От 1000 до 2000	26
От 2000 до 3000	33
От 3000 до 5000	42
От 5000 до 10000	59
От 10000	73

А.1.3 При транспортировании технической серы и модифицированной технической серы в упаковке отбор точечных проб проводят из заполненной упаковки, подготовленной к погрузке перед ее скреплением по таблице А.3.

Таблица А.3

В штуках

Количество упаковок в партии	Количество упаковок для отбора проб	Количество упаковок в партии	Количество упаковок для отбора проб
2—5	2	111—150	14
6—10	4	151—200	16
11—20	6	201—300	18
21—40	8	301—500	20
41—70	10	501—1000	22
71—110	12		

А.1.4 Количество точечных проб в зависимости от метода отбора и массы точечной пробы должно обеспечить получение общей пробы для жидкой и комовой технической серы не менее 6,0 кг, гранулированной и модифицированной технической серы для производства сероасфальтобетона — не менее 10,8 кг, модифицированной технической серы для производства серобетона — не менее 7,2, молотой технической серы — не менее 6,8 кг

А.2 Аппаратура

А.2.1 Аппаратура для отбора проб

Пробоотборник для отбора проб жидкой технической серы из заполненных емкостей хранения, представляет собой металлический цилиндр с прикрепленным к нему металлическим тросом или цепью.

Пробоотборник для отбора проб жидкой технической серы из заполненных цистерн, представляет собой металлический цилиндр с утяжеленным дном со съемной пробкой или крышкой. К цилиндру и пробке (крышке) должны быть прикреплены металлические тросы или цепи.

Металлический ковш.

Молоток массой от 0,4 до 0,5 кг.

Автоматический или механический пробоотборник, обеспечивающий полное пересечение потока по ширине с постоянной скоростью.

Совок из стали.

Ручной щуп, обеспечивающий отбор проб на всю глубину погружения с размером щели, равным трехкратному максимальному диаметру гранул, но не более 30 мм.

А.2.2 Аппаратура для подготовки проб

Весы неавтоматического действия с наибольшим пределом взвешивания 10 кг по ГОСТ Р 53228.

Набор гирь (1–5 кг) F_2 по ГОСТ OIML R111-1.

Металлический или деревянный брусок длиной не менее 1000 мм, квадратным или прямоугольным сечением (длина одной стороны — не менее 30 мм).

Механические или ручные измельчители, обеспечивающие измельчение пробы до размера частиц не более 0,16 мм и 1,0 мм.

Лабораторные сита с обечайкой диаметром не менее 200 мм и высотой обечайки не менее 50 мм, с рабочей поверхностью из металлических сеток по ГОСТ 6613, высокой точности, № 016, №10.

Пробоприемники для объединения проб, представляющие собой металлические или полиэтиленовые емкости вместимостью не менее 5 $дм^3$ или технические мешки по ГОСТ 30090, полиэтиленовые мешки по ГОСТ 17811, стеклянные или полиэтиленовые банки подходящей вместимости с плотно закрывающейся крышкой.

Металлический лист для разделки проб со сторонами размером не менее 1 м;

Делители, обеспечивающие равномерность разделения объединенной пробы.

А.3 Отбор проб

А.3.1 Отбор точечных проб жидкой технической серы проводят:

- из заполненных цистерн;
- из заполненных емкостей хранения.

А.3.2 Отбор точечных проб комовой технической серы проводят:

- с транспортного конвейера при загрузке и выгрузке транспортных средств;
- из транспортных средств.

Допускается отбор точечных проб из взрыхленного слоя карт.

А.3.3 Отбор точечных проб гранулированной технической серы проводят:

- с транспортного конвейера при загрузке и выгрузке транспортных средств и бункеров для хранения;
- из транспортных средств;
- из заполненной упаковки.

Допускается отбор точечных проб с открытых площадок хранения серы.

А.3.4 Отбор точечных проб молотой технической серы проводят из заполненной упаковки, подготовленной к погрузке.

А.3.5 Отбор точечных проб модифицированной технической серы проводят:

- с транспортного конвейера при загрузке и выгрузке транспортных средств и бункеров для хранения;
- из заполненной упаковки.

Допускается отбор точечных проб с открытых площадок хранения серы.

А.3.6 При отборе проб из транспортных средств (вагонов, цистерн, автомобилей) отбор проб проводят из каждой четвертой транспортной единицы, но не менее чем из трех. Число точечных проб, отбираемых из одной транспортной единицы, определяют путем деления общего числа точечных проб на количество транспортных единиц, подлежащих опробованию.

Если полученное число окажется дробным, его округляют до целого в сторону большего целого числа.

А.3.7 При отборе проб из водного транспорта отбор проб проводят из каждой транспортной единицы.

Допускается проводить отбор проб непосредственно из транспортных средств, доставляющих серу к водному транспортному средству.

А.3.8 Отбор точечных проб с транспортного конвейера проводят на перепаде потока механическим пробоотборником или совком вручную методом пересечения струи по всей ширине потока с периодом отбора, обеспечивающим получение необходимого числа точечных проб.

А.3.9 Из транспортных средств точечные пробы отбирают совком или ручным щупом в точках, равномерно распределенных по всей поверхности. Точки отбора проб располагают на расстоянии от борта: вагона или плавучего транспортного средства, например, баржи — не менее 0,5 м, автомобиля — не менее 0,2 м.

При наличии в намеченных точках отбора крупных кусков от них молотком отбивают куски размером не более 25 мм и наполняют этими кусками совок.

А.3.10 Из упаковки точечные пробы отбирают ручным щупом, погружая его на 2/3 глубины упаковки из каждой единицы продукции.

А.3.11 Из взрыхленного слоя карт или открытых площадок хранения серы отбор проб проводят следующим образом: поверхность площадки (карты) разбивают на квадраты, число которых должно быть не менее числа точечных проб. Отбор точечных проб проводят из середины квадрата с глубины не менее 0,2—0,25 м, с измельчением крупных кусков в намеченной точке отбора до размера не более 25 мм.

А.4 Подготовка проб

А.4.1 Точечные пробы объединяют в общую пробу и тщательно перемешивают. Общую пробу разравнивают на листе для разделки проб, с помощью линейки или делителя делят на четыре равные части и отбирают совком две противоположные по диагонали части, обеспечивая захват всей толщины слоя. Отобранные порции объединяют вместе, перемешивают и последовательно сокращают, как описано выше, до получения средней пробы.

А.4.2 Точечные пробы жидкой технической серы после застывания измельчают до кусков размером не более 10 мм.

А.4.3 Масса средней пробы должна составлять для жидкой и комовой технической серы не менее 1,5 кг; формованной и модифицированной технической серы для производства сероасфальтобетона — не менее 2,7 кг; модифицированной технической серы для производства серобетона — не менее 1,8; молотой — не менее 1,7 кг.

А.4.4 Среднюю пробу делят на три равные части — арбитражная проба, проба для анализа и резервная проба, предназначенная для проведения двух дополнительных определений показателя в случае получения неприемлемых результатов определения показателя в соответствии с 7.9.1.1, 7.9.1.2 настоящего стандарта.

Количество арбитражной пробы, пробы для анализа и резервной пробы должно обеспечивать проведение анализа по показателям 3.2 настоящего стандарта.

А.4.5 Для определения массовой доли воды из пробы для анализа комовой (жидкой), гранулированной и модифицированной технической серы отбирают не менее 0,2 кг; для молотой — не менее 0,05 кг.

А.4.6 Для определения гранулометрического состава из пробы для анализа гранулированной и модифицированной технической серы отбирают не менее 0,2 кг; для молотой — не менее 0,02 кг.

А.4.7 Оставшуюся часть пробы для испытаний измельчают и просеивают через сито с отверстиями размером 0,16 мм для определения кислотности и 1,0 мм — для определения других показателей до полного просева.

Допускается не проводить просев пробы при условии применения оборудования, обеспечивающего тонину измельчения менее 0,16 мм.

А.4.8 Пробу для анализа высушивают при температуре (70±4) °С до постоянной массы.

Допускается определять показатели без предварительного высушивания пробы в пересчете на сухое вещество по формуле

$$X_C = \frac{X' \cdot 100}{100 - X_4}, \qquad (А.1)$$

где X_c– массовая доля показателя в пересчете на сухое вещество, %;

X' — массовая доля показателя, определяемая без высушивания пробы, %;

X_4 — массовая доля воды, определяемая по 7.6 настоящего стандарта, %.

А.4.9 Пробы помещают в чистые, сухие, плотно закрывающиеся банки (стеклянные или полиэтиленовые) или полиэтиленовые пакеты с наклеенными этикетками. Этикетка должна содержать следующее:

наименование продукта;

номер партии;

дату и место отбора пробы;

наименование предприятия-изготовителя;

назначение пробы (для анализа, определения массовой доли воды, гранулометрического состава, арбитражная проба, резервная проба);

фамилию лица, отобравшего пробу.

А.4.10 Арбитражную пробу хранят в течение 45 дней. Резервную пробу хранят до окончания приемосдаточных испытаний.

Библиография

[1] Правила перевозок опасных грузов по железным дорогам (Утверждены Советом по железнодорожному транспорту государств — участников Содружества, Протокол от 05.04.1996 № 15 с изменениями и дополнениями от 23.11.2007, от 30.05.2008, от 22.05.2009; в ред. протоколов от 14.05.2010, от 21.10.2010, от 29.10.2011, от 18.05.2012, от 17.10.2012, от 07.05.2013, от 20.11.2013, от 07.05.2014)

[2] Европейское соглашение о международной дорожной перевозке опасных грузов (ДОПОГ, 2013)

[3] Правила перевозок опасных грузов [Приложение 2 к Соглашению о международном железнодорожном грузовом сообщении (СМГС)]

[4] Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения/ Справочник, издание второе, переработанное и дополненное. — Часть II. — М.: Ассоциация «Пожарнаука», 2004, с. 397

[5] Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313–03 — Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

[6] ПБ 08-622–03 — Правила безопасности для газоперерабатывающих заводов и производств

[7] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности. Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств (Утверждены приказом Ростехнадзора от 11.03.2013 № 96)

[8] Санитарно-эпидемиологические правила СП 2.2.2.1327–03 — Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту

[9] Гигиенические нормативы Минздрава России ГН 2.1.6.1338–03 — Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

[10] Гигиенические нормативы Минздрава России ГН 2.1.6.2309–07 — Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест

[11] Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектах рыбохозяйственного значения (Утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству от 18 января 2010 г. № 20)

[12] Гигиенические нормативы Минздрава России ГН 2.1.5.1315–03 — Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

[13] Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.6.1032–01 — Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест

[14] Санитарные правила Минздрава России СП 1.1.1058–01 — Организация и проведение производственного контроля за соблюдением санитарных правил и выполнением санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий

[15] Санитарные правила Минздрава России СП 1.1.2193–07 — Изменения и дополнения № 1 к санитарным правилам «Организация и проведение производственного контроля за соблюдением санитарных правил и выполнением санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий»

[16] Правила перевозок грузов автомобильным транспортом (Утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2011 г. №272)

[17] Правила морской перевозки опасных грузов (Правила МОПОГ). РД31.15.01–89.

(Утверждены приказом министра морского флота СССР от 03.05.89 г. №56)

[18] Правила перевозок жидких грузов наливом в вагонах-цистернах и вагонах бункерного типа для перевозки нефтебитума (Утверждены Советом по железнодорожному транспорту государств–участников Содружества, протокол от 21-22 мая 2009 г. № 50)

УДК 688.72:006.354 ОКС 71.060.10 ОКП 21 1222

Ключевые слова: техническая газовая сера, модифицированная техническая газовая сера, показатели качества, требования безопасности, охрана окружающей среды, методы испытаний, маркировка, упаковка, транспортирование, хранение, гарантии изготовителя

Подписано в печать 24.03.2015. Формат 60х84⅛.
Усл. печ. л. 3,72. Тираж 31 экз. Зак. 1399

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru