МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»

_____ Г.М. Цветков

"2" сентября 2003 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЦЕТОНА И МЕТАНОЛА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.201-03
(взамен 14.1:2.76-96)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2003 г.
(издание 2010 г.)

gost.e-ecolog.ru

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций ацетона и метанола в питьевых, природных и сточных водах в диапазоне концентраций для ацетона 0,3–6 мг/дм^3, для метанола 0,5–6 мг/дм^3 без разбавления и концентрирования пробы.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений массовых концентраций ацетона и метанола с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости, $\pm\sigma_r$, %	Показатель воспроизводимости, $\pm\sigma_R$, %	Показатель правильности при вероятности P=0,95, $\pm\delta_c$, %	Показатель точности при вероятности P=0,95, $\pm\delta$, %
Ацетон				
от 0,3 до 3 вкл.	7	10	4	20
св. 3 до 6 вкл.	3	5	2	10
Метанол				
от 0,5 до 3 вкл.	7	10	4	20
св. 3 до 6 вкл.	4	6	2	12

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

2.1. Средства измерений

2.1.1. Хроматограф газовый в комплекте:

- Детектор пламенно-ионизационный (ПИД), чувствительностью не менее $1*10^{-8}$ г/с (по углероду).

- Устройство для автоматического отбора и ввода проб

- Колонка хроматографическая капиллярная с фазой полиэтиленгликоль 20 000, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки 1 мкм, например, CAM фирмы «Agilent Technologies» (или Carbowax 20M, Stabilwax-DB) или колонка набивная стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Порапаком Q.

2.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,1 мг.

2.1.3. Колбы мерные вместимостью 10, 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

2.1.4. Микрошприцы вместимостью 0,001; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 и 0,25 $см^3$, например, фирмы «Hamilton».

2.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5; 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

2.1.6. Стандартный образец (ГСО) ацетона в виде раствора с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ или вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,8 %.

2.1.7. Стандартный образец (ГСО) метанола в виде раствора в воде с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ или вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,5 %..

2.1.8. Цилиндр мерный вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

Допускается использовать другие средства измерений с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1. Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

2.2.2. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм.

2.2.3. Принтер любой.

2.2.4. Стаканы из химически стойкого стекла вместимостью 25, 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

2.2.5. Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 $см^3$, 5 и 10 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

2.2.6. Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С.

2.2.7. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

2.2.8. Насос вакуумный (для подготовки набивной колонки).

2.2.9. Вибратор, например, фирмы «Wahl» (для подготовки набивной колонки).

2.2.10. Шприцы однократного применения вместимостью 1 и 5 $см^3$.

2.3. Реактивы и материалы

2.3.1. Ацетон ч.д.а. по ГОСТ 2603 (для промывки насадки при подготовке набивной колонки).

2.3.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты.

2.3.3. Водород сжатый по ГОСТ 3022.

2.3.4. Воздух сжатый по ТУ 6 21.

2.3.5. Гелий сжатый по ТУ 51-940.

2.3.6. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

Допускается использовать другие вспомогательные устройства и материалы с аналогичными характеристиками.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых концентраций ацетона и метанола выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием путем прямого анализа фильтрованной пробы воды.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20–28) °С,
относительная влажность воздуха	не более 80 % при температуре 25 °С,
частота переменного тока	(50±1) Гц,
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Отбор проб. Питьевая вода» в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 20 $см^3$.

7.2. Пробу следует анализировать в течение суток. При необходимости провести анализ позже, пробу фильтруют через мембранный фильтр, заполняют флаконы до пробки, герметично их закрывают и хранят в холодильнике при температуре 2–10 °С не более 8 суток.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, время и дата отбора;
- цель анализа;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Газовый хроматограф и устройство для автоматического отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют гелий.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

при работе с капиллярной колонкой (Carbowax 20M или Stabilwax-DB)

Расходы газов	
газа носителя (гелия)	5–10 $см^3$/мин
водорода	40 $см^3$/мин
воздуха	400 $см^3$/мин
Скорость потока газа на поддув (гелия) Make up	30–60 $см^3$/мин
Температура детектора	200–250 °С
Температура испарителя	140–160 °С
Температура термостата колонок	50–70 °С
Объем хроматографируемой пробы	0,001–0,002 $см^3$

Хроматографирование проводится в изотермическом режиме.

при работе с набивной колонкой (Порапак Q)

Расходы газов	
газа носителя (гелия)	40 $см^3$/мин
водорода	30 $см^3$/мин
воздуха	300 $см^3$/мин
Температура детектора	200 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура термостата колонок	130 °С
Объем хроматографируемой пробы	0,005 $см^3$

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку с неподвижной фазой Carbowax 20 M (или Stabilwax-DB) кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке, в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

Набивную колонку готовят следующим образом. Насадку для хроматографической колонки промывают небольшим количеством ацетона и высушивают в сушильном шкафу. Затем заполняют хроматографическую колонку готовой насадкой с помощью вакуумного насоса и вибратора, помещают колонку в термостат хроматографа, отсоединив от детектора, продувают ее гелием по следующей схеме: 2 часа при температуре 50 °С, 2 часа при температуре 100 °С, 8 часов при температуре 140 °С и 8 часов при температуре 200 °С, поднимая температуру со скоростью 2 °С/мин. При необходимости цикл кондиционирования повторяют.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

В качестве основного раствора ацетона используют водный раствор с массовой концентрацией 1 мг/см^3 (ГСО или раствор, приготовленный из вещества гарантированной чистоты).

В качестве основного раствора метанола используют водный раствор с массовой концентрацией 1 мг/см^3 (ГСО или раствор, приготовленный из вещества гарантированной чистоты).

Основные растворы ацетона и метанола хранят не более 2 месяцев при температуре 2-10 °С в герметично закрытых флаконах. Перед использованием основной раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

При работе на капиллярной колонке для анализа ацетона и метанола используют градуировочную шкалу, полученную с помощью растворов №№ 1—2—3—4—5—6—7—8.

Градуировочную шкалуготовят из основных растворов ацетона и метанола в мерных колбах вместимостью 25 см^3 в соответствии с табл. 2.

Градуировочные растворы используют в день приготовления.

Таблица 2 - Схема приготовления градуировочных растворов ацетона и метанола

Номер градуировочного раствора	Определяемое вещество	Объем основного раствора, мм^3	Объем градуировочного раствора (вместимость мерной колбы), см^3	Массовая концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3
1	Ацетон	150	25	6
	Метанол	150	25	6
2	Ацетон	100	25	4
	Метанол	100	25	4
3	Ацетон	55	25	2,2
	Метанол	75	25	3
4	Ацетон	25	25	1
	Метанол	50	25	2
5	Ацетон	20	25	0,8
	Метанол	25	25	1
6	Ацетон	15	25	0,6
	Метанол	20	25	0,8
7	Ацетон	10	25	0,4
	Метанол	15	25	0,6
8	Ацетон	7,5	25	0,3
	Метанол	12,5	25	0,5

Примечание: При работе на набивной колонке градуировочную характеристику ацетона получают с помощью градуировочных растворов №№ 1—2—3—4—5—6—7—8. Для получения градуировочной характеристики метанола используют градуировочные растворы №№ 5—6—7—8 для 1-го участка градуировочной характеристики, градуировочные растворы №№ 1—2—3—4—5 для 2-го участка градуировочной характеристики.

8.4. Установление градуировочной характеристики

Компьютер устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый из градуировочных растворов хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1.

Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы получают для каждого анализируемого вещества градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент А, который используют при обработке результатов измерений.

Коэффициент линейной корреляции должен быть не менее 0,98.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 3 мес., а также при замене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования. В случае мелкого ремонта хроматографа (замене или ремонте вентиля, промывке и чистке детектора) проверяют градуировку по двум градуировочным растворам с концентрациями ацетона и метанола, близкими к минимальному и максимальному значениям диапазона измерения.

Проверку стабильности работы хроматографа осуществляют ежедневно по результатам анализа одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора (для каждого вещества) отличается от аттестованного значения не более чем на 10 %, а времена удерживания компонентов отклоняются не более, чем на 30 с. Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, выполняют повторное хроматографирование для этого раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием этого же градуировочного раствора. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики ее устанавливают заново.

Пример хроматограммы градуировочного растора приведен в приложении 2.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций ацетона и метанола выполняют следующие операции:

Около 1 $см^3$ пробы воды с помощью шприца однократного применения фильтруют через мембранный фильтр, вводят в испаритель хроматографа необходимый объем пробы и хроматографируют в условиях построения градуировочной характеристики (п. 8.1). Анализ пробы повторяют.

Примечание: Допускается выполнять анализ пробы один раз при получении результата на уровне ниже предела определения.

Ацетон и метанол идентифицируют по времени удерживания в соответствии с градуировкой. В случае, когда концентрация определяемого соединения в пробе выше, чем верхний предел диапазона измерений, пробу разбавляют и проводят измерение массовой концентрации разбавленной пробы. При вычислении результатов измерений учитывают степень разбавления.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций ацетона и метанола выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочной характеристикой по формуле:

$$X = K_p \frac{Sx}{A} \text{ мг/дм}^3,$$

где:

X - массовая концентрация определяемого вещества в пробе, мг/дм^3;

Sx - площадь пика определяемого вещества в анализируемой пробе, мВ*с;

A - относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*дм^3/мг (см. п. 8.4);

Кр – коэффициент разбавления пробы.

При расчете окончательного результата анализа выполняют проверку приемлемости результатов согласно разд. 12.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе анализа представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мг/дм^3 , где

$\Delta = \delta * 0{,}01 * X$,

δ - значение показателя точности при P = 0,95 (см. табл. 1).

Результаты измерений округляют в диапазоне концентраций
от 0,1 мг/дм^3 до 1,0 мг/дм^3 с точностью до 0,01 мг/дм^3;
свыше 1,0 мг/дм^3 с точностью до 0,1 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Проверку приемлемости результатов измерений осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение параллельных определений при выполнении условия

$$200\,\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r, \quad \text{где,}$$

r – предел повторяемости (см. табл. 3), %

X_1 и X_2 – результаты измерений, мг/дм^3.

При превышении предела повторяемости анализ повторяют и проводят проверку приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р 5725-6.

При необходимости проводят проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$200\,\frac{|Y_1 - Y_2|}{Y_1 + Y_2} \le R, \quad \text{где}$$

R - предел воспроизводимости (см. табл. 3), %.

Y_1 и Y_2 – результаты измерений, мг/дм^3.

Таблица 3 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Ацетон		
от 0,3 до 3 вкл.	20	28
св. 3 до 6 вкл.	8	14
Метанол		
от 0,5 до 3 вкл.	20	28
св. 3 до 6 вкл.	11	17

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности).

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$K_к = |X - C|, \text{ где}$$

X–результат анализа, (мг/дм^3);

C–аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (мг/дм^3).

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К (мг/дм^3) по формуле:

$$К = X \times \delta_л \times 0{,}01,$$

где $\pm$ $\delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\delta_л = 0{,}84 \times \delta$, где δ – показатель точности МВИ (табл. 1).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$К_к \le К,$$

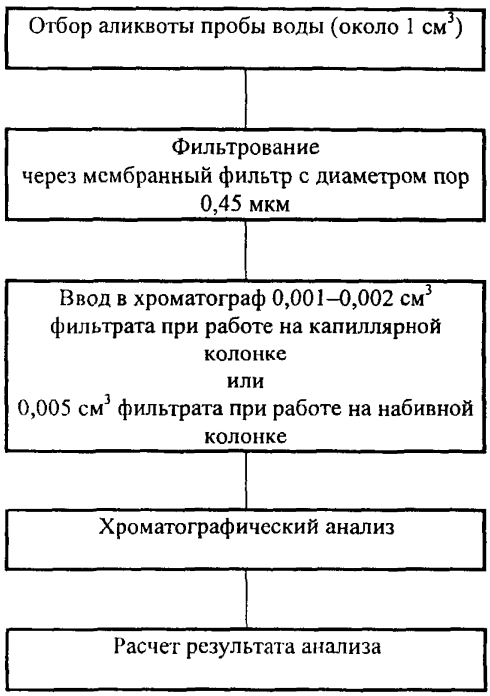
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

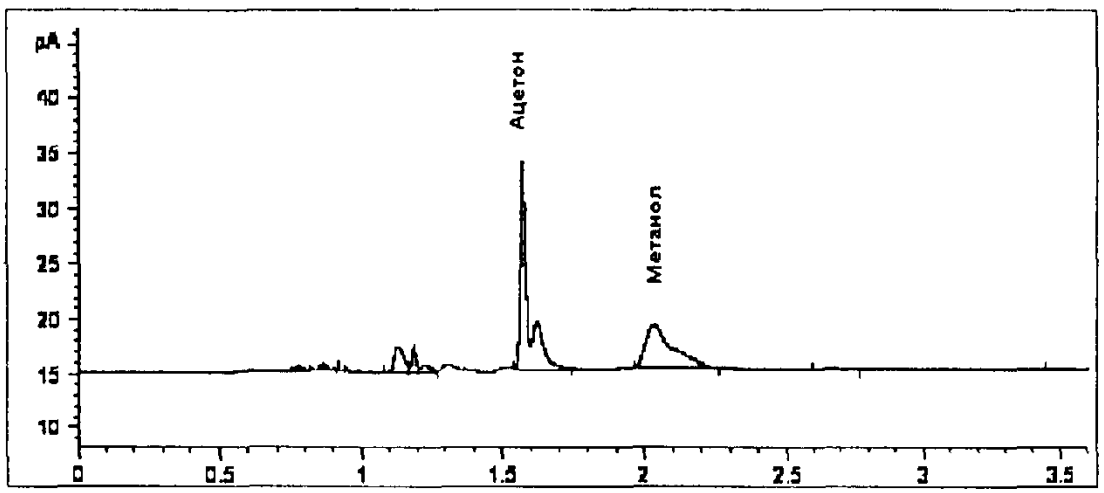
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема определения ацетона и метанола



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример типичной хроматограммы ацетона и метанола на капиллярной колонке



1906

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.11.12 / 2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций ацетона и метанола
наименование измеряемой величины; объекта
в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений) и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 28.03.2008 г.

Срок действия: МП.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.11.12/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций ацетона и метанола в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta_c$,%	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta$,%
Ацетон				
От 0.3 до 3 вкл.	7	10	4	20
Св. 3 до 6 вкл.	3	5	2	10
Метанол				
От 0.5 до 3 вкл.	7	10	4	20
Св.3 до 6 вкл.	4	6	2	12

*) соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

2 Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при вероятности P=0.95

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Ацетон	
От 0.3 до 3 вкл.	28
Св. 3 до 6 вкл.	14
Метанол	
От 0.5 до 3 вкл.	28
Св.3 до 6 вкл.	17

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В.Кочергина

gost.e-ecolog.ru