МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.410-2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРОПАЗИНА, АТРАЗИНА, СИМАЗИНА, ПРОМЕТРИНА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Гидрохимический институт» (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук; Ю.А. Андреев

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун»
и УМЗА Росгидромета 08.04.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 09.04.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 64.24-2010 от 24.06.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.410-2011 от 19.04.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.410-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации массовой концентрации пропазина, атразина, симазина, прометрина в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ГУ «ГХИ», 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Приготовление растворов и реактивов 8
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Подготовка хроматографической колонки 10
10.4 Подготовка хроматографа 11
10.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха 12
11 Выполнение измерений 12
11.1 Холостое измерение 12
11.2 Очистка проб воды гексаном 12
11.3 Извлечение триазиновых гербицидов 13
11.4 Концентрирование экстракта 13
11.5 Хроматографирование экстрактов 14
11.6 Определение коэффициента, учитывающего потери триазиновых гербицидов 15
11.7 Устранение мешающих влияний 16
12 Вычисление и оформление результатов измерений 17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 18
13.1 Общие положения 18
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 19
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 20

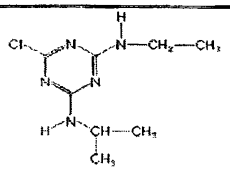
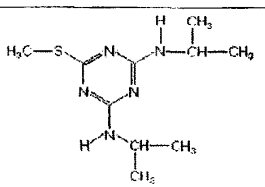
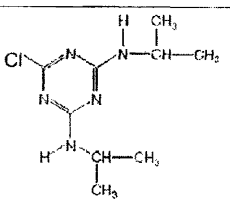
Введение

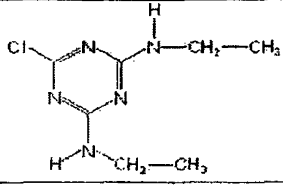
Триазиновые гербициды (атразин, симазин, прометрин, пропазин) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обусловливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Из-за значительных объемов применения и свойств (довольно длительный период разлодения, токсичность для гидробионтов и полезных насекомых, канцерогенность) гербициды атразин, симазин и прометрин включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в природных водах. Пропазин является приоритетным при контроле содержания гербицидов в почвах, но в ряде случаев возникает необходимость наблюдения за его содержанием и в природных водах.

Краткая информация о триазиновых гербицидах приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Краткая информация о триазиновых гербицидах

Гербицид	Синонимы	Химическое название	Формула
Атразин	Атрекс, гезаприм, сайлазин, майазин, зеазин, приматол А	2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин	
Прометрин	Гезагард, капарол, прометол К, мерказин, пропатрин	6-метилтио-2,4-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	
Пропазин	Гезамил, гексамил, милогард	2-хлор-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	

Гербицид	Синонимы	Химическое название	Формула
Симазин	Аквазин, гезатоп, бладекс, зеапур, приматол S	2-хлор-4,6-бис(этиламино)-1,3,5-триазин	

Предельно допустимые концентрации (ПДК) гербицидов в природных водах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Предельно допустимые концентрации триазиновых гербицидов в природных водах

Гербицид	ПДК, мкг/дм^3		
	в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (по ГН 2.1.5.1315-03)	в воде водоемов (по ГН 1.2.1323-03)	для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение
Пропазин	1000	2	Не установлена
Атразин	500	2	5
Симазин	Отсутствие	Отсутствие	2
Прометрин	3000	2	50

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРОПАЗИНА, АТРАЗИНА, СИМАЗИНА, ПРОМЕТРИНА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения – 2011-05-11

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации триазиновых гербицидов - пропазина в диапазоне от 0,5 до 30,0 мкг/дм^3, атразина, симазина и прометрина в диапазоне от 1,0 до 40,0 мкг/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод.

1.2 При анализе проб воды с массовой концентрацией триазиновых гербицидов, превышающей верхнюю границу указанного в 1.1 диапазона, допускается выполнение измерений при разбавлении экстракта в соответствии с 11.6.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГН 1.2.1323-03 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды

ГН 2.1.5.1315-03.Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водныхобъектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 3.

При выполнении измерений массовой концентрации гербицидов свыше 30,0 мкг/дм^3 для пропазина, свыше 40 мкг/дм^3 для атразина, симазина и прометрина после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 3 зависимостям.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Пропазин	От 0,50 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 30,0 включ.	0,01+ 0,046·X - 0,3+ 0,073·X	0,01+ 0,055·X - 0,2 + 0,088·X	0,01+ 0,044· X - 0,1 + 0,070·X	0,03+0,11· X - 0,3 + 0,18· X
Атразин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,1+ 0,017·X	0,2+ 0,020·X	0,1+ 0,017·X	0,4+ 0,041·X
Симазин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,1+ 0,036· X	0,1+ 0,043·X	0,1+ 0,035·X	0,2+ 0,086·X
Прометрин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,050· X	0,070· X	0,050· X	0,13· X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000 М, Хроматэк-Кристалл 5000 или другого типа с термоионным (термоаэрозольным) детектором.

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

4.1.4 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО) состава раствора пропазина в ацетоне ГСО 7155-95, состава раствора атразина в ацетоне ГСО 7156-95, состава раствора прометрина в ацетоне ГСО 7313-96, состава раствора симазина в ацетоне ГСО 7157-95.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$ – 8 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью:

0,5 $см^3$ – 7 шт., 1 $см^3$ – 8 шт., 2 $см^3$ – 8 шт., 5 $см^3$ – 2 шт.

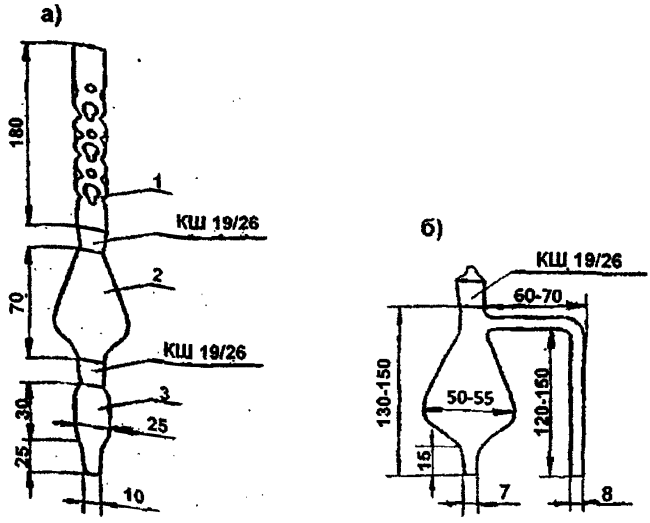
4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ – 8 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 – шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

4.1.9 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 10 $см^3$ – 6 шт.

4.1.10 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 10 шт.

4.1.11 Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 25 - 50 $см^3$ – 6 шт.



а) - аппарат Кудерна-Даниша (1 - дефлегматор, 2 - средняя часть аппарата, 3 - пробирка для сбора концентрата); б) - колба с Г-образным отводом

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.12 Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 250 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13 Устройства для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерна-Даниша (рисунок 1а) или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 $см^3$ (рисунок 1б) – 4 шт., или испаритель ротационный любого типа.

4.1.14 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82, вместимостью 1000 $см^3$ – 6 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт.

4.1.16 Стаканы типа В исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 4 шт.

4.1.17 Выпарительная чашка № 5 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 250 $см^3$.

4.1.18 Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм – 2 шт.

4.1.19 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 или 250 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.21 Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

4.1.22 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

4.1.23 Шарик стеклянный диаметр 6-7 мм или стеклянная палочка диамстром 6-7 мм.

4.1.24 Палочки стеклянные диаметром 5-6 мм – 4 шт.

4.1.25 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 50, 250, 1000 $см^3$.

4.1.26 Ложки фарфоровые по ГОСТ 9147-80: № 1 – 1 шт., № 2 – 1 шт.

4.1.27 Генератор чистого водорода ГВЧ-12К по ЖНЛК 2.000.010.ОТУ или ГВЧ-6 по ЖНЛК 2.000.017.0 ТУ.

4.1.28 Воздушный компрессор или воздух сжатый по ГОСТ 24484-80.

4.1.29 Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.30 Насос вакуумный любого типа.

4.1.31 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной, ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин.

4.1.32 Плитки электрические по ГОСТ 14919-83 с закрытой спиралью и с регулируемой мощностью нагрева.

4.1.33 Бани водяные.

4.1.34 Муфельная печь любого типа с диапазоном температур от 400 °С.

4.1.35 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.36 Холодильник бытовой.

Примечание – 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 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы карбовакс 20М.

4.2.2 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы апиезон L.

4.2.3 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч.

4.2.4 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.6 Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.7 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.8 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

4.2.8 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.9 Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

4.2.10 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.11 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.12 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

4.2.13 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.14 Фольга алюминиевая.

4.2.14 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов основано на их извлечении хлороформом из предварительно очищенной -гексаном пробы воды и последующем анализе экстракта методом газовой хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых гербицидов проводят по временам удерживания. Количественный расчёт концентрации определяемых гербицидов проводят по высотам (площадям) их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и экстрактов проб воды.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинст-

руктирован о специфических мерах предосторожности при работе с триазиновыми гербицидами.

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

6.6 Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации гербицидов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутыли вместимостью 1 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют.

Пробы воды, предназначенные для определения триазиновых гербицидов, допустимо хранить в темном прохладном месте не более 24 ч после отбора. Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты в стеклянной

посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5 °С до 7 °С не более 4 сут.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия, предназначенный для осушения экстрактов, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч.

Прокаленный сульфат натрия помещают в колбу с притёртой пробкой, промывают 3 раза декантацией гексаном, оставляют на несколько минут в вытяжном шкафу для испарения основной части гексана, а затем и сушат в сушильном шкафу при температуре 90 °С. После этого сульфат натрия двукратно промывают хлороформом, затем заливают хлороформ (уровень хлороформа должен быть на 2 см выше уровня сульфата натрия) и оставляют на 12 ч, периодически помешивая смесь. После этого хлороформ декантируют и промывают сульфат натрия 3 раза новыми порциями хлороформа. После декантации и испарения основной части хлороформа в вытяжном шкафу сушат сульфат натрия в сушильном шкафу сначала при температуре 80 °С до сыпучего состояния, а затем 5 ч при температуре 150 °С. Очищенный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе и используют для осушения хлороформных экстрактов.

10.1.2 Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см^3 дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

10.1.3 Раствор соляной кислоты, 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

10.1.4 Дистиллированная вода, очищенная гексаном

В делительную воронку помещают 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 20 см^3 гексана и экстрагируют в течение 2 мин. После расслаивания фаз воду сливают в чистую склянку. Используют в течение рабочего дня.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы гербицидов готовят из ГСО, используя в качестве растворителя ацетон.

10.2.2 Для приготовления рабочих растворов гербицидов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое пе-

реносят в сухую чистую градуированную пробирку. Отбирают 5,0 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем в колбе до метки ацетоном и перемешивают. Растворы хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 6 мес.

10.2.3 Для приготовления рабочих растворов гербицидов с массовой концентрацией 10,0 мкг/см^3 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см^3 рабочего раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки ацетоном и перемешивают. Растворы хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 3 мес.

Процедура приготовления рабочих растворов одинакова для всех гербицидов.

10.2.4 Градуировочные растворы гербицидов готовят в градуированных пробирках с притертыми пробками вместимостью 10 см^3, отмеряя градуированными пипетками вместимостью 0,5, 1 и 2 см^3 указанные в таблице 4 объёмы рабочих растворов соответствующих концентраций и помещая их а одну и ту же пробирку. Объём смеси доводят ацетоном до 10,0 см^3. Приписываемое каждому гербициду значение массовой концентрации в смеси приведено в таблице 4. Градуировочные растворы гербицидов хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Таблица 4 – Градуировочные растворы триазиновых гербицидов

Номер градуировочного раствора	Состав градуировочного раствора	Концентрация рабочего раствора гербицида, используемого для приготовления градуировочного раствора, мкг/см^3	Объем рабочего раствора гербицида, вносимый в пробирку, см^3	Массовая концентрация гербицида в градуировочном растворе, мкг/см^3
1	Пропазин	10	0,25	0,25
	Атразин	10	0,50	0,50
	Симазин	10	0,50	0,50
	Прометрин	10	0,50	0,50
2	Пропазин	10	0,50	0,50
	Атразин	10	1,0	1,0
	Симазин	10	1,0	1,0
	Прометрин	10	1,0	1,0
3	Пропазин	10	1,0	1,0
	Атразин	10	2,0	2,0
	Симазин	10	2,0	2,0
	Прометрин	10	2,0	2,0
4	Пропазин	100	0,25	2,5
	Атразин	100	0,50	5,0

Номер градуировочного раствора	Состав градуировочного раствора	Концентрация рабочего раствора гербицида, используемого для приготовления градуировочного раствора, мкг/см^3	Объем рабочего раствора гербицида, вносимый в пробирку, см^3	Массовая концентрация гербицида в градуировочном растворе, мкг/см^3
	Симазин	100	0,50	5,0
	Прометрин	100	0,50	5,0
5	Пропазин	100	0,50	5,0
	Атразин	100	1,0	10
	Симазин	100	1,0	10
	Прометрин	100	1,0	10
6	Пропазин	100	1,5	15
	Атразин	100	2,0	20
	Симазин	100	2,0	20
	Прометрин	100	2,0	20

10.3 Подготовка хроматографической колонки

10.3.1 Для заполнения хроматографической колонки готовят смесь носителей с неподвижными фазами карбовакс 20М и апиезон L. Носители одного и того же типа и зернения с указанными фазами помещают в бюкс в соотношении 1:1,5 по объему и тщательно перемешивают, вращая бюкс.

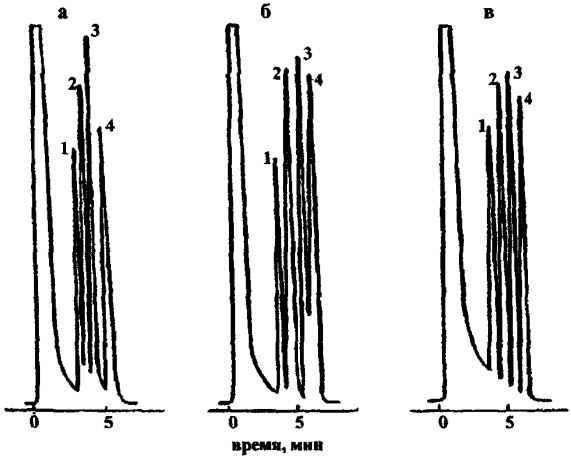
10.3.2 Стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110 – 120 °С в сушильном шкафу и заполняют смесью носителей (10.3.1).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см^3/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 – 3 град/мин до 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

Необходимо учитывать, что соотношение носителей с неподвижными фазами Апиезон L и Карбовакс 20М в их смеси, равное 1,5:1, дано как примерное. Для разных партий хроматографических материалов оно может изменяться в пределах от 1,4:1 до 1,6:1, что должно быть установлено экспериментально. При оптимальном соотношении неподвижных фаз пропазин, атразин, симазин и прометрин разделяются полностью, как показано на рисунке 2 в).

При неоптимальном составе смеси эффективность разделения триазиновых гербицидов снижается (см. рисунок 2 а), б)). В этом случае добавлением в смесь небольших количеств носителя с той или иной фазой добиваются эффективного разделения.



а) при повышенном содержании Апиезона L;
б) при повышенном содержании Карбовакса 20М;
в) при оптимальном соотношении неподвижных фаз Апиезон L-Карбовакс 20М
1 - пропазин; 2 - атразин; 3 - симазин; 4 - прометрин

Рисунок 2 - Хроматограммы градуировочного раствора

10.4 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки ее подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азот) через колонку 35 – 45 $см^3$/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм^3 градуировочных растворов гербицидов и проверяют эффективность их разделения.

10.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов СПТ. Входной и выходной отростки склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил 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 упаривания экстрактов.

11 Выполнение измерений

11.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 500 см^3 дистиллированной воды, очищенной гексаном, тот же объем растворителя, который расходуется на экстракцию одной пробы воды и проводят последовательно все операции анализа.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых гербицидов, то необходимо путём постадийного исследования установить какой из реактивов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

11.2 Очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отмеряют цилиндром 500 см^3 воды и переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 см^3. Подкисляют раствором соляной кислоты до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, вносят 20 см^3 гексана и выполняют экстракцию, встряхивая пробу в течение 3 мин. Оставляют пробу для расслаивания на 30 мин. Затем водную фазу переносят либо в другую чистую делительную воронку, либо в химический стакан вместимостью

1000 см^3, а гексановый экстракт отбрасывают. Если пробу перенесли в стакан, то делительную воронку ополаскивают ацетоном дважды по 15 см^3, ацетон отбрасывают, а пробу из стакана возвращают в делительную воронку.

11.3 Извлечение триазиновых гербицидов

Очищенную гексаном пробу воды подщелачивают раствором гидроксида натрия до pH 8 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют мерным цилиндром 6 см^3 хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 3 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15 – 30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку вместимостью 10 см^3 и накрывают алюминиевой фольгой, промытой ацетоном. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 5 см^3 хлороформа и повторяют экстракцию. Второй экстракт переносят в ту же центрифужную пробирку.

Пробирку с объединённым хлороформным экстрактом центрифугируют в течение 5 мин при скорости 3000 об/мин. Выделившийся при центрифугировании слой воды (сверху) удаляют из пробирки с помощью пипетки-капельницы (пипетка Пастера, на которую надет отрезок силиконовой трубки длиной 7-8 см, заглушенный с другого конца стеклянным шариком или кусочком стеклянной палочки) и отбрасывают. Необходимо следить за тем, чтобы при удалении водного слоя не захватить пипеткой хлороформный экстракт.

В воронку на подложку из промытой гексаном и хлороформом ваты помещают 5 г очищенного безводного сульфата натрия. Промывают слой сульфата натрия 4 см^3 хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

Через подготовленный таким образом слой сульфата натрия фильтруют отцентрифугированный экстракт. Центрифужную пробирку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 2,0 см^3. Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой сульфата натрия, который затем еще промывают 2 см^3 хлороформа.

Весь фильтрат собирают в аппарат Кудерна-Даниша. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притертой пробкой.

11.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный хлороформный экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °С так, чтобы уровень воды в

бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 $см^3$.

Удаление растворителя длится 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 $см^3$ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или очищенного воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1,0 $см^3$ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 3 $см^3$, промывные порции хлороформа также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой 60 °С под струей очищенного воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани 35 °С). В этом случае экстракт упаривают примерно до 1 $см^3$, упаренный экстракт с помощью чистой и сухой пипетки-капельницы переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 $см^3$, ополаскивая колбу, в которой упаривался экстракт 2 $см^3$ хлороформа. После этого содержимое пробирки упаривают досуха под струей азота или очищенного воздуха. Во избежание конденсации паров воды в пробирке, необходимо следить, чтобы хлороформ при упаривании не охлаждался слишком сильно. После упаривания растворяют остаток в 1,0 $см^3$ ацетона.

11.5 Хроматографирование экстрактов

11.5.1 Условия хроматографического анализа следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа, исходя из рекомендуемых ниже:

– температура испарителя ..... от 230 °С до 240 °С;

– температура колонки .....от 220 °С до 240 °С;

– расход азота через колонку ..... от 35 до 50 см^3/мин;

– температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа;

– скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....240 мм^3/ч;

– рабочий предел измерений на усилителе в зависимости от определяемых концентраций;

– объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных растворов и проб должны быть одинаковы.

11.5.2 После выхода хроматографа на рабочий режим в испаритель хроматографа вводят 4 – 5 мм^3 того или иного градуировочного раствора, содержащего смесь пропазина, атразина, симазина, прометрина, и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания гербицидов по результатам 3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом анализа проб.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (5 мм^3) ацетонового раствора пробы, полученного согласно 11.4. Пропазин, атразин, симазин, прометрин идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме градуировочного раствора со временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

При выполнении измерений следует выбирать такие градуировочные растворы, в которых концентрации триазиновых гербицидов наиболее близки к их концентрациям в ацетоновых растворах проб.

Если концентрация одного или нескольких гербицидов в ацетоновом растворе пробы превышает их концентрацию в градуировочном растворе № 6, следует повторить хроматографирование, разбавив ацетоновый раствор в соответствующее число раз.

11.6 Определение коэффициента, учитывающего потери триазиновых гербицидов

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного гербицида, введен коэффициент b, учитывающий эту потерю. Величина потерь гербицидов зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициентов, учитывающих потери гербицидов, в две делительные воронки вносят по 500 см^3 воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1,0 см^3 градуировочного раствора № 3 или № 4

и содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 11.2 -11.5.

Рассчитывают коэффициенты b для каждого из гербицидов по формулам

$$b = \frac{h_{гр}}{h - h_{в}} \quad (1)$$

$$\text{или } b = \frac{S_{гр}}{S - S_{в}}, \quad (2)$$

где $h_{гр}$ – высота пика гербицида на хроматограмме градуировочного раствора, использованного для введения добавки в анализируемую воду;

h – высота пика гербицида на хроматограмме пробы воды с добавкой;

$h_{в}$ – высота пика гербицида на хроматограмме пробы воды без добавки;

$S_{гр}$ – площадь пика гербицида на хроматограмме градуировочного раствора, использованного для введения добавки в анализируемую воду;

S – площадь пика гербицида на хроматограмме пробы воды с добавкой;

$S_{в}$ – площадь пика гербицида на хроматограмме пробы воды без добавки.

Анализ пробы воды, как с добавками, так и без добавок, повторяют 3 раза и окончательное значение коэффициента b рассчитывают как среднее арифметическое из полученных единичных результатов.

Примечание – Хроматографирование градуировочных растворов, проб без добавки гербицидов и с добавкой следует проводить при одном значении коэффициента усиления.

С пробами воды другого типа определение коэффициентов, учитывающих потери гербицидов, повторяют.

Ориентировочные величины b, полученные при метрологической аттестации методики, составляют: для пропазина – 1,23, атразина – 1,09, симазина – 1,18, прометрина – 1,07.

11.7 Устранение мешающих влияний

Газохроматографическому определению триазиновых гербицидов (преимущественно симазина) могут существенно мешать компоненты природных вод, которые в условиях хроматографирования дают размытый

пик, выходящий на хроматограмме между пиками атразина и симазина. Такой же ложный хроматографический пик вызывают соединения, попадающие в хлороформный экстракт из безводного сульфата натрия при осушении экстракта.

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды.

Очистка безводного сульфата натрия согласно 10.1.1 практически устраняет возможность загрязнения экстрактов при осушении.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Расчёт массовой концентрации триазиновых гербицидов в пробе анализируемой воды X, мкг/дм^3, осуществляют по формуле

$$X = \frac{C_{гр} \cdot h_x \cdot b \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{гр} \cdot V} \qquad (3)$$

или

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_x \cdot b \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{гр} \cdot V}, \qquad (4)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация гербицида в градуировочном растворе, мкг/см^3;

h_x – высота пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы;

S_x – площадь пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм;

η – степень разбавления ацетонового концентрата пробы (если разбавление не проводилось, η равна 1);

V – объём пробы воды, взятый для анализа, см^3.

12.2 Если часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо гербицида попадает в диапазон нелинейного детектирования используемого хроматографа, то для этой части диапазона строят градуировочную зависимость по градуировочным растворам, приведенным в таблице 4. При необходимости могут быть дополнительно приготовлены растворы с промежуточными концентрациями.

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

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P=0,95), \qquad (5)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации гербицида, мкг/дм^3 (см. таблицу 3).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.4 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (6)$$

где $\pm \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.5 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | . \quad (7)$$

где X′ – результат контрольного измерения массовой концентрации гербицида в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$С_д$ – массовая концентрация добавки, мкг/дм^3.

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

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2} . \quad (8)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации гербицида в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации гербицида в рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0,84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0,84\cdot\Delta_{х}$.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К , \quad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (10)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 64.24-2010**

Методика выполнения измерений массовой концентрации пропазина, атразина, симазина и прометрина в водах газохроматографическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.410-2011 Массовая концентрация пропазина, атразина, симазина и прометрина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении гербицидов при принятой вероятности P=0,95

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Пропазин	От 0,50 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 30,0 включ.	0,01+ 0,046·X - 0,3+ 0,073·X	0,01+ 0,055·X - 0,2 + 0,088·X	0,01+ 0,044·X - 0,1 + 0,070·X	0,03+0,11·X - 0,3 + 0,18·X
Атразин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,1+ 0,017·X	0,2+ 0,020·X	0,1+ 0,017·X	0,4+ 0,041·X
Симазин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,1+ 0,036·X	0,1+ 0,043·X	0,1+ 0,035·X	0,2+ 0,086·X
Прометрин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,050·X	0,070·X	0,050·X	0,13·X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
Пропазин	От 0,50 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 30,0 включ.	0,03+ 0,13·X - 0,8+ 0,20·X	0,03+ 0,15·X - 0,6 + 0,024·X
Атразин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,3+ 0,047·X	0,62+ 0,055·X
Симазин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,3+ 0,10· X	0,3+ 0,12·X
Прометрин	От 1,0 до 40,0 включ.	0,14·X	0,· X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.410-2011.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 24.06.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный методолог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru