ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54276— 2010

ВОДА

Методы определения меди

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1109-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 1688—02 «Стандартные методы определения меди в воде» (ASTM D 1688—02 «Standard test methods for copper in water»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004* (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов АСТМ соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Декабрь 2011 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «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

---

* В части разд. 8 и приложений Ж, И, К заменен на ГОСТ Р 1.7—2008.

© Стандартинформ, 2011
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2012

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 Термины и определения 2
4 Важность определения меди 2
5 Чистота реактивов 3
6 Отбор проб 3
Метод А — прямой атомно-абсорбционный метод 3
7 Область применения 3
8 Сущность метода 3
9 Мешающие факторы 3
10 Аппаратура 4
11 Реактивы и материалы 4
12 Стандартизация 4
13 Проведение испытаний 5
14 Обработка результатов 5
15 Прецизионность и отклонение 5
Метод В — атомно-абсорбционный метод с использованием экстракции с хелатообразованием 6
16 Область применения 6
17 Сущность метода 6
18 Мешающие факторы 6
19 Аппаратура 7
20 Реактивы и материалы 7
21 Стандартизация 7
22 Проведение испытаний 8
23 Обработка результатов 8
24 Прецизионность и отклонение 9
Метод С — атомно-абсорбционный метод с использованием графитовой печи 10
25 Область применения 10
26 Сущность метода 10
27 Мешающие факторы 10
28 Аппаратура 10
29 Реактивы и материалы 11
30 Стандартизация 11
31 Проведение испытаний 11
32 Обработка результатов 11
33 Прецизионность и отклонение 11
34 Контроль качества (QC) 12
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) 15

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Методы определения меди

Water. Methods for determination of copper

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает три атомно-абсорбционных спектрофотометрических метода определения меди в воде:

	Диапазон концентраций меди	Разделы стандарта
Метод А — прямой атомно-абсорбционный метод	От 0,05 до 5 мг/л	7—15
Метод В — атомно-абсорбционный метод с использованием экстракции с хелатообразованием	От 50 до 500 мкг/л	16—24
Метод С — атомно-абсорбционный метод с использованием графитовой печи	От 5 до 100 мкг/л	25—33

1.2 Настоящими методами можно определять растворенную или общую медь. Для определения растворенной меди проводят фильтрацию через мембранный фильтр 0,45 мкм (№ 325) во время отбора пробы воды. Предпочтительной является фильтрация на потоке.

1.3 Значения, установленные в единицах СИ, являются стандартными. Значения в скобках приведены для информации.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех мер безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за разработку соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Специальные указания по технике безопасности приведены в примечаниях 3, 5, 8 и 13.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

АСТМ Д 858 Методы определения марганца в воде (ASTM D 858, Test methods for manganese in water)[1)]

АСТМ Д 1066 Руководство по отбору проб пара (ASTM D 1066, Practice for sampling steam)[1)]

АСТМ Д 1068 Методы определения железа в воде (ASTM D 1068, Test methods for iron in water)[1)]

АСТМ Д 1129 Терминология, относящаяся к воде (ASTM D 1129, Terminology relating to water)[1)]

АСТМ Д 1192 Технические условия на оборудование для отбора проб воды и пара в закрытых трубопроводах (ASTM D 1192, Specification for equipment for sampling water and steam in closed conduits)[1)]

[1)] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 11.01 (Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.)

Издание официальное

АСТМ Д 1193 Технические условия на реактив—воду (ASTM D 1193, Specification for reagent water)[1)]

АСТМ Д 1687 Методы определения хрома в воде (ASTM D 1687, Test methods for chromium in water)[1)]

АСТМ Д 1691 Методы определения цинка в воде (ASTM D 1691, Test methods for zinc in water)[1)]

АСТМ Д 1886 Методы определения никеля в воде (ASTM D 1886, Test methods for nickel in water)[1)]

АСТМ Д 2777 Руководство для определения прецизионности и отклонения, применяемых методов Комитета АСТМ Д-19 по воде (ASTM D 2777, Practice for determination of precision and bias of applicable methods of committee D-19 on water) [1)]

АСТМ Д 3370 Руководство для отбора проб воды из закрытых трубопроводов (ASTM D 3370, Practices for sampling water from closed conduits) [1)]

АСТМ Д 3557 Методы определения кадмия в воде (ASTM D 3557, Test methods for cadmium in water)[1)]

АСТМ Д 3558 Методы определения кобальта в воде (ASTM D 3558, Test methods for cobalt in water)[1)]

АСТМ Д 3559 Методы определения свинца в воде (ASTM D 3559, Test methods for lead in water)[1)]

АСТМ Д 3919 Руководство для измерения следовых количеств элементов в воде методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с использованием графитовой печи (ASTM D 3919, Practice for measuring trace elements in water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry)[1)]

АСТМ Д 4841 Руководство для оценки времени удерживания для проб воды, содержащих органические и неорганические составляющие (ASTM D 4841, Practice for estimation of holding time for water samples containing organic and inorganic constituents)[1)]

АСТМ Д 5810 Руководство по методу добавок применительно к пробам воды (ASTM D 5810, Guide for spiking into aqueous samples)[1)]

АСТМ Д 5847 Руководство для составления требований к управлению качеством (QC) анализа воды по стандартизованным методам (ASTM D 5847, Practice for writing quality control specifications for standard test methods for water analysis)[2)]

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применены термины, используемые в АСТМ Д 1129.

4 Важность определения меди

4.1 Медь встречается в природных минералах в основном в виде сульфида, оксида или карбоната. Она составляет примерно 0,01 % земной коры и извлекается промышленным способом из таких руд, как халкоперит ($CuFeS_2$). Медь также обнаруживают в биологических комплексах гемоцианина.

4.2 Медь попадает в водные источники в результате природного процесса растворения минералов; из промышленных сточных вод при переработке сульфата меди; при контроле биологического роста в некоторых резервуарах и распределительных системах; при коррозии медных сплавов водопроводных труб. Медь может содержаться в значительных концентрациях в сточных водах горнорудной промышленности, производства боеприпасов и большинства гальванических и обрабатывающих производств или отраслей промышленности. Медь может присутствовать в простой ионной форме или в виде одного из многих комплексов таких групп, как цианиды, хлориды, аммиачные или органические лиганды.

4.3 Несмотря на то, что эти соли, в частности сульфат меди, усиливают биологический рост некоторых водорослей и бактерий, медь считается неотъемлемой частью питания людей и не является токсическим химическим веществом при концентрациях, обычно обнаруживаемых в пробах воды.

[1)] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 11.01 (Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.).

[2)] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 11.02 (Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.02.).

5 Чистота реактивов

5.1 Используемые реактивы должны быть класса химически чистые (х.ч.). Если нет других указаний, то это означает, что все реактивы соответствуют техническим условиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества (АСТМ), где можно получить технические условия на эти реактивы. Вещества других классов чистоты можно использовать, если первоначально установлено, что реактив достаточно чистый и не может привести к снижению точности измерения.

5.2 Под чистотой воды (если нет других указаний) подразумевается, что вода — лабораторного назначения (чистая для анализа — ч.д.а.) класса I по АСТМ Д 1193. Можно использовать воду лабораторного назначения других классов при условии, что в первую очередь установлена степень ее чистоты, которая не может привести к снижению точности (прецизионности) измерений и увеличению отклонений при измерении. При межлабораторных круговых испытаниях по приведенным методам была использована вода класса II.

6 Отбор проб

6.1 Пробы отбирают в соответствии с АСТМ Д 1066, АСТМ Д 1192 и АСТМ Д 3370.

6.2 Пробы должны быть обработаны азотной кислотой (HNO_3) с удельным весом 1,42 до значения pH, равного 2 или менее, сразу же после их отбора, обычно требуется около 2 мл/л азотной кислоты. Если определяют только растворенную медь, пробу перед подкислением фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм (№ 325). Время удерживания проб можно рассчитать в соответствии с АСТМ Д 48.

Метод А — прямой атомно-абсорбционный метод

7 Область применения

7.1 Настоящий метод определяет растворенную и общую извлекаемую медь в большинстве вод, в том числе и в сточных водах.

7.2 Настоящий метод применим в диапазоне концентраций меди от 0,05 до 5 мг/л. Диапазон может быть расширен до концентраций более 5 мг/л при разбавлении пробы.

7.3 Данные по межлабораторным испытаниям получены на лабораторной воде, речной воде, водопроводной воде, грунтовой воде, озерной воде, предварительно очищенных сточных водах нефтеперерабатывающего производства и двух необработанных сточных водах. Информация о прецизионности и отклонении при измерениях не применима к другим водам.

8 Сущность метода

8.1 Медь определяют с использованием атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Отфильтрованную пробу с растворенной медью вводят (засасывают) в прибор без предварительной обработки. Для определения общего количества извлекаемой меди в пробе пробу вводят после обработки смесью соляной и азотной кислот и фильтрации. Можно использовать такую же процедуру подготовки, которую используют для определения общего извлекаемого кадмия (метод по АСТМ Д 3557), хрома (метод по АСТМ Д 1687), кобальта (метод по АСТМ Д 3558), железа (метод по АСТМ Д 1068), свинца (метод по АСТМ Д 3559), марганца (метод по АСТМ Д 858), никеля (метод по АСТМ Д 1886) и цинка (метод по АСТМ Д 1691).

9 Мешающие факторы

9.1 Натрий, калий, сульфаты и хлориды (8000 мг/л каждого), кальций и магний (5000 мг/л каждого), нитраты (2000 мг/л), железо (1000 мг/л), кадмий, свинец, никель, цинк, кобальт, марганец и хром (10 мг/л каждого) не мешают определению меди в воде.

9.2 Для определения малых количеств меди в некоторых водах может понадобиться корректировка фона или применение методики экстракции хелата (метод В).

Примечание 1 — Необходимо следовать инструкциям производителя прибора при использовании специальных методик корректировки.

10 Аппаратура

10.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр, предназначенный для работы в области длины волны 324,7 нм.

Примечание 2 — Инструкции производителя должны соответствовать всем инструментальным параметрам. Длину волны, отличающуюся от значения 324,7 нм, можно использовать, если заранее было определено, что она в такой же степени пригодна.

10.1.1 Лампа с полым катодом на медь. Пригодны также лампы с полым катодом для многих элементов.

10.2 Окислитель — см. 11.6.

10.3 Горючее — см. 11.7.

10.4 Краны для редуцирования давления. Подачу горючего и окислителя следует проводить при значениях давления несколько выше, чем рабочее давление, регулируемое в приборе соответствующими кранами.

11 Реактивы и материалы

11.1 Раствор меди, исходный (1,0 мл = 1,0 мг Cu): растворяют 1,000 г электролитической меди в стакане вместимостью 250 мл в смеси — 15 мл азотной кислоты (HNO_3) (удельный вес — 1,42) и 15 мл воды. Медленно добавляют 4 мл серной кислоты (H_2SO_4, удельный вес — 1,84) (1 + 1) и нагревают, пока не начнет выделяться серный ангидрид (SO_3). Охлаждают, промывают стакан водой и разбавляют водой до 1 л. Также допускается использовать товарный исходный раствор такой же степени чистоты.

11.2 Раствор меди, стандартный (1,0 мл = 0,1 мг Cu): разбавляют 100,0 мл исходного раствора меди водой до 1 л.

11.3 Соляная кислота (удельный вес — 1,19). Концентрированная соляная кислота (HCl).

Примечание 3 — Если получен реактив высокой степени чистоты, то проводят перегонку HCl либо используют кислоту спектральной чистоты.

Внимание: При перегонке HCl получается азеотропная смесь (концентрация HCl примерно 6N). Поэтому каждый раз, когда для приготовления реактива или в методике указана концентрированная HCl, для перегонки используют двойной указанный объем.

11.4 Азотная кислота (удельный вес — 1,42). Концентрированная азотная кислота (HNO_3).

Примечание 4 — Если получен реактив высокой степени чистоты, то проводят перегонку HNO_3 или используют кислоту спектральной чистоты.

11.5 Азотная кислота (1 + 499). Добавляют 1 объем HNO_3 (удельный вес — 1,42) к 499 объемам воды.

11.6 Окислитель

11.6.1 Воздух, пропущенный через соответствующий фильтр для удаления масла, воды и других инородных веществ, обычно применяют в качестве окислителя.

11.7 Горючее

11.7.1 Ацетилен. Обычно используют в качестве горючего стандартный ацетилен. Присутствующий в ацетиленовых баллонах ацетон может влиять на аналитические результаты. Баллон вновь заполняют под давлением 50 p.s.i.g (345 кПа).

Примечание 5 — **Предупреждение** — Ацетилен класса очищенный, содержащий специальный фирменный растворитель, в большей степени, чем ацетон, нельзя использовать с трубками из поливинилхлорида, так как потеря прочности трубопроводов может привести к опасной ситуации.

12 Стандартизация

12.1 Готовят 100 мл холостой пробы и не менее чем четыре стандартных раствора в ожидаемом диапазоне концентраций анализируемых проб, разбавляя стандартный раствор меди (11.2) с HNO_3 (1 + 499). Готовят стандартные растворы непосредственно перед проведением испытаний.

12.2 При определении общей извлекаемой меди добавляют 0,5 мл HNO_3 (удельный вес — 1,42) и продолжают испытание в соответствии с 13.2—13.4. При определении растворенной меди продолжают испытание в соответствии с 13.5.

12.3 Вводят (путем отсасывания) холостую пробу и стандартные растворы и регистрируют показания прибора. Вводят HNO_3 (1 + 499) в перерывах между анализом каждого раствора.

12.4 Строят аналитическую кривую, откладывая значения абсорбции в зависимости от концентрации меди в каждом стандартном растворе. В качестве альтернативы определяют концентрацию меди непосредственно по показаниям прибора.

13 Проведение испытаний

13.1 100,0 мл хорошо перемешанной подкисленной пробы помещают в стакан или колбу вместимостью 125 мл.

Примечание 6 — Если необходимо определять только растворенную медь, начинают процедуру с 13.5.

13.2 Добавляют 5 мл HCl (удельный вес — 1,19) в каждую пробу.

13.3 Нагревают пробы на паровой бане или электрической плитке в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу до тех пор, пока объем не уменьшится до 15—20 мл, не доводя пробы до кипения.

Примечание 7 — Если анализируемые пробы содержат значительное количество суспендированного материала, величину уменьшения объема выбирают по усмотрению аналитика.

13.4 Охлаждают и фильтруют пробы в мерную колбу вместимостью 100 мл через соответствующий фильтр, например тонкую ткань, промытую кислотой, или беззольный фильтр. Промывают фильтровальную бумагу два или три раза водой и доводят пробы до нужного объема.

13.5 Вводят в атомно-абсорбционный спектрофотометр (путем отсасывания) каждую отфильтрованную и подкисленную пробу и определяют абсорбцию или концентрацию при длине волны 324,7 нм. Вводят раствор HNO_3 (1 + 499) в промежутках между анализом каждой пробы.

14 Обработка результатов

14.1 Рассчитывают концентрацию меди в каждой пробе в миллиграммах на литр, используя аналитическую кривую, или в качестве альтернативы используют показания прибора (12.4).

15 Прецизионность и отклонение

15.1 Межлабораторные испытания по настоящему методу проведены в десяти лабораториях, в пяти из которых работали по два оператора. Каждый из 15 операторов выполнял определения на трех уровнях в течение трех дней на пробах лабораторной воды и отобранных пробах воды при общем числе определений 270.

15.2 Данные по межлабораторным испытаниям получены на лабораторной воде, речной воде, водопроводной воде, грунтовой воде, озерной воде, предварительно очищенных сточных водах нефтеперерабатывающего завода, двух необработанных сточных водах. Для других материалов эти данные не применимы.

15.3 Прецизионность и отклонение данного метода соответствует АСТМ Д 2777—77, которое применено к данным, полученным в совместных испытаниях. В соответствии с допущением, сделанным в 1.4 АСТМ Д 2777—98, данные значения прецизионности и отклонения соответствуют существующим требованиям для межлабораторных испытаний согласно методам Комитета АСТМ Д 19.

15.4 Прецизионность

Получаемую одним оператором и общую прецизионность настоящего метода в обозначенном диапазоне выражают следующим образом:

в лабораторной воде класса II

$$S_O = 0{,}020\,X + 0{,}035; \quad (1)$$

$$S_T = 0{,}052\,X + 0{,}123; \quad (2)$$

в речной, водопроводной, грунтовой, озерной или сточной воде

$$S_O = 0{,}016\,X + 0{,}033; \quad (3)$$

$$S_T = 0{,}060\,X + 0{,}039, \quad (4)$$

где S_O — прецизионность результатов, получаемая одним оператором;

S_T — общая прецизионность;

X — определяемая концентрация меди, мг/л.

15.5 Отклонение

Результаты извлечения известных количеств меди приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Определение предельных отклонений по методу А

Введенное количество Cu, мг/л	Определенное количество Cu, мг/л	Предельное отклонение, %	Статистическая значимость, доверительный уровень 95 %
Лабораторная вода			
4,0	4,11	+2,75	Нет
2,0	2,06	+3,0	Нет
0,4	0,46	+15,0	Да
Вода (речная, водопроводная, грунтовая, озерная) или сточная вода			
4,0	4,03	+0,75	Нет
2,0	2,02	+1,0	Нет
0,4	0,41	+2,5	Нет

Метод В — атомно-абсорбционный метод с использованием экстракции с хелатообразованием

16 Область применения

16.1 Настоящий метод определяет растворенную и общую извлекаемую медь в большинстве вод, в том числе в морских водах.

16.2 Настоящий метод применим в диапазоне концентраций меди от 50 до 500 мкг/л. Диапазон может быть расширен до концентраций более 500 мкг/л при разбавлении пробы.

16.3 Данные по межлабораторным испытаниям получены на лабораторной воде, речной воде, водопроводной воде и на 50%-ной искусственной морской воде, а также синтетической морской воде с NaCl (50000 мг/л). Полученная информация о прецизионности и отклонении при измерениях не применима к другим водам.

17 Сущность метода

17.1 Медь определяют с использованием атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Растворенный или извлекаемый элемент подвергают реакции хелатообразования с пирролидин дитиокарбаминовой кислотой, а затем экстрагируют хлороформом. Экстракт испаряют досуха, обрабатывают горячей азотной кислотой для разрушения органического вещества, растворяют в соляной кислоте и разводят до определенного объема водой. Часть полученного раствора затем вводят (засасывают) в спектрофотометр с воздушно-ацетиленовым пламенем. Методику обработки образца или изложенную по 8.1 используют для определения общей извлекаемой меди. Такую же методику проведения экстракции с хелатообразованием используют для определения кадмия (метод по АСТМ Д 3557), кобальта (метод по АСТМ Д 3558), железа (метод по АСТМ Д 1068), свинца (метод по АСТМ Д 3559), никеля (метод по АСТМ Д 1886) и цинка (метод по АСТМ Д 1691).

18 Мешающие факторы

18.1 См. раздел 9.

19 Аппаратура

19.1 Используют оборудование, приведенное в разделе 10.

20 Реактивы и материалы

20.1 Раствор индикатора бромфенолового голубого (1 г/л): растворяют 0,1 г бромфенолового голубого в 100 мл 50%-ного этанола или изопропанола.

20.2 Хлороформ ($CHCl_3$).

20.3 Раствор меди, исходный (1,0 мл = 1,0 мг Cu): растворяют 1,000 г электролитической меди в стакане вместимостью 250 мл в смеси — 15 мл азотной кислоты (HNO_3) (удельный вес — 1,42) и 15 мл воды. Медленно добавляют 4 мл серной кислоты (H_2SO_4) (удельный вес — 1,84) (1 + 1) и нагревают до тех пор, пока не начнет выделяться серный ангидрид (SO_3). Охлаждают, промывают стакан водой и разбавляют водой до 1 л. Допускается использовать товарный исходный раствор такой же степени чистоты.

20.4 Раствор меди, промежуточный (1,0 мл = 10 мкг Cu): разбавляют водой 10,0 мл исходного раствора меди и 1 мл азотной кислоты (HNO_3) (удельный вес — 1,42) до 1 л.

20.5 Раствор меди, стандартный (1,0 мл = 1,0 мкг Cu): непосредственно перед использованием разбавляют 10,0 мл промежуточного раствора меди до 100 мл водой. Во время анализа этот стандартный раствор используют для приготовления рабочих стандартных растворов.

20.6 Соляная кислота (удельный вес — 1,19). Концентрированная соляная кислота (HCl) (см. примечание 3).

20.7 Соляная кислота (1 + 2). Добавляют 1 объем HCl (удельный вес — 1,19) к 2 объемам воды.

20.8 Соляная кислота (1 + 49). Добавляют 1 объем HCl (удельный вес — 1,19) к 49 объемам воды.

20.9 Азотная кислота (удельный вес — 1,42). Концентрированная азотная кислота (HNO_3) (см. примечание 4).

20.10 Раствор пирролидин дитиокарбаминовой кислоты в хлороформе: добавляют 36 мл пирролидина к 1 л хлороформа ($CHCl_3$). Раствор охлаждают и добавляют 30 мл сероуглерода (CS_2) небольшими порциями, перемешивая круговыми движениями между добавлением CS_2. Разбавляют раствор $CHCl_3$ до объема 2 л. Реактив хранят в прохладном и темном месте и используют в течение нескольких месяцев.

Примечание 8 — **Предупреждение** — Все компоненты данного реактива являются высоко токсичными. Сероуглерод легко воспламеняется. **Внимание:** Подготовку и использование следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

20.11 Раствор гидроксида натрия (100 г/л): растворяют 100 г гидроксида натрия (NaOH) в воде и разбавляют водой до 1 л.

20.12 Окислитель — см. 11.6.

20.13 Горючее — см. 11.7.

21 Стандартизация

21.1 Готовят холостой раствор и достаточное количество стандартных растворов, содержащих от 0,0 до 50,0 мкг меди путем разбавления порций от 0,0 до 50,0 мл стандартного раствора меди (20.5) до 100 мл водой.

21.2 Для определения общей извлекаемой меди используют стаканы или колбы вместимостью 125 мл, в которые добавляют 0,5 мл азотной кислоты (HNO_3) (удельный вес — 1,42) и выполняют испытание по 22.2 — 22.15. Для определения растворенной меди используют делительные воронки объемом 250 мл и проводят испытание по 22.5 — 22.15.

21.3 Строят аналитическую кривую, откладывая величину абсорбции стандартных растворов в зависимости от концентрации меди. В качестве альтернативы можно определить концентрацию меди непосредственно по показаниям прибора.

22 Проведение испытаний

22.1 Хорошо перемешанную подкисленную пробу, содержащую менее 50,0 мкг меди (не более 100 мл), помещают в стакан или колбу объемом 125 мл и доводят объем до 100 мл водой.

Примечание 9 — Для определения только растворенной меди отмеряют объем отфильтрованной и подкисленной пробы, содержащей менее 50,0 мкг меди (не более 100 мл), в делительную воронку объемом 250 мл и проводят определение, начиная с 22.5.

22.2 В каждую пробу добавляют 5 мл соляной кислоты (HCl) (удельный вес — 1,19).

22.3 Пробу нагревают на паровой бане или электрической плитке в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу до тех пор, пока объем не уменьшится до 15—20 мл, не доводя до кипения.

Примечание 10 — При анализе проб морской воды и проб, содержащих значительное количество суспендированного материала, объем выпаренной пробы выбирает аналитик.

22.4 Охлаждают и фильтруют пробы через фильтр, состоящий из тонкой ткани, промытой кислотой, или беззольную бумагу в делительную воронку объемом 250 мл. Промывают фильтр два или три раза водой и доводят объем до 100 мл водой.

22.5 Добавляют 2 капли раствора индикатора бромфенолового голубого и тщательно перемешивают.

22.6 К полученному раствору добавляют NaOH (1 + 49) по каплям до исчезновения голубого окрашивания, затем добавляют 2,5 мл HCl (1 + 49) в избытке, доводя pH раствора до значения 2,3.

Примечание 11 — Установление pH до определенного значения можно провести с помощью pH-метра вместо использования индикатора.

22.7 Добавляют 10 мл раствора реактива пирролидин дитиокарбаминовой кислоты в хлороформе и тщательно встряхивают в течение 2 мин (**Предупреждение** — См. примечание 8).

22.8 Закрывают горловину делительной воронки ватой, дают фазам разделиться и сливают фазу $CHCl_3$ в стакан вместимостью 100 мл.

22.9 Повторяют экстракцию с 10 мл хлороформа ($CHCl_3$) и сливают слой $CHCl_3$ в тот же стакан.

Примечание 12 — Если окрашивание еще остается в экстракте $CHCl_3$, то проводят повторное экстрагирование водной фазы до тех пор, пока слой $CHCl_3$ не обесцветится.

22.10 Помещают стакан на подставку электрической плитки при слабом нагреве или в паровую баню и проводят испарение почти досуха, после чего нагревание прекращают и дают остаточному растворителю испариться без нагрева.

Примечание 13 — **Предосторожность** — Работы проводят в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

22.11 Держат стакан под углом 45° и медленно добавляют по каплям 2 мл HNO_3 (удельный вес —1,42), после чего вращают стакан для более эффективного и полного контакта кислоты с осадком.

22.11.1 Если кислоту добавляют при вертикальном положении стакана, это может привести к интенсивной химической реакции, сопровождаемой большим выделением тепла и разбрызгиванием.

22.12 Помещают стакан на подставку электрической плитки при слабом нагреве или в паровую баню и проводят испарение почти досуха. Снимают стакан с нагревателя и дают остаточному растворителю испариться без нагрева.

22.13 Добавляют 2 мл HCl (1 + 2) в стакан и, нагревая, перемешивают его в течение 1 мин.

22.14 Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводят его до нужного объема.

22.15 Вводят пробу (путем отсасывания) в прибор и снимают показания по шкале или определяют концентрацию при длине волны 324,7 нм по 12.4.

23 Обработка результатов

23.1 Определяют массу меди в микрограммах в каждой пробе в соответствии с аналитической кривой или в качестве альтернативы, умножая непосредственные показания прибора в единицах концентрации меди на 10 мл (21.3). Рассчитывают концентрацию меди, мкг/л, в первоначальной пробе по формуле

$$\text{Медь} = (1000\ B)/A, \quad (5)$$

где A — объем первоначальной пробы, мл;
B — масса меди в пробе, мкг.

24 Прецизионность и отклонение

24.1 Межлабораторные испытания по настоящему методу были проведены в шести лабораториях, в двух из которых работали по два оператора. Каждый оператор провел анализ проб на трех уровнях концентраций. Общее число определений составило 120.

24.2 Данные межлабораторных испытаний получены на лабораторной воде, речной воде, водопроводной воде, грунтовой воде, на 50%-ной искусственной морской воде и синтетической морской воде с NaCl (50000 мг/л). Для других материалов эти данные не применимы.

24.3 Прецизионность и отклонение данного метода соответствуют АСТМ Д 2777—77, которое применено к данным межлабораторным испытаниям. В соответствии с допущением по 1.4 АСТМ Д 2777—98 данные значения прецизионности и отклонения соответствуют существующим требованиям для межлабораторных испытаний согласно методам Комитета АСТМ Д 19.

24.4 Прецизионность

Получаемую одним оператором и общую прецизионность настоящего метода в обозначенном диапазоне выражают следующим образом:

в лабораторной воде класса II

$$S_O = 0{,}119\ X + 9; \quad (6)$$

$$S_T = 0{,}247\ X + 47; \quad (7)$$

в речной, водопроводной, грунтовой или морской воде

$$S_O = 27; \quad (8)$$

$$S_T = 0{,}270\ X + 42, \quad (9)$$

где S_O — прецизионность, получаемая одним оператором, мкг/л;
S_T — общая прецизионность, мкг/л;
X — определяемая концентрация меди, мкг/л.

24.5 Отклонение

Результаты извлечения известных количеств меди приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Определение предельных отклонений по методу В

Введенное количество Cu, мкг/л	Определенное количество Cu, мкг/л	Предельное отклонение, %	Статистическая значимость, доверительный уровень 95 %
Лабораторная вода			
300	290	–3,3	Нет
100	112	+12,0	Нет
20	65	+225	Да
Вода (речная, водопроводная, грунтовая) или морская вода			
300	234	–22,0	Нет
100	93	–7,0	Нет
20	49	+145	Нет

Метод С — атомно-абсорбционный метод с использованием графитовой печи

25 Область применения

25.1 Настоящий метод определяет растворенную и общую извлекаемую медь в большинстве вод и сточных водах.

25.2 Настоящий метод применим в диапазоне концентраций меди от 5 до 100 мкг/л. Диапазон может быть увеличен или уменьшен при изменении объема вводимой пробы или приборных настроек. Высокие концентрации разбавляют прежде, чем проводить анализ прямым вводом (отсасыванием) в атомно-абсорбционный спектрофотометр (см. метод А).

25.3 Настоящий метод применяют к лабораторной воде, фильтрованной водопроводной воде, среде конденсата при процессах газификации угля, выраженного в БТЕ (Британских тепловых единицах), озерной воде, воде из скважин и воде после производственных процессов. Обязанностью потребителя является обеспечение достоверности данного метода применительно к другим материалам.

26 Сущность метода

26.1 Медь определяют атомно-абсорбционной спектрофотометрией с использованием графитовой печи. Пробу помещают в графитовую трубку, обезвоженную досуха, сжигают (подвергают пиролизу или озолению) и распыляют (подвергают атомизации). Поскольку используют графитовую печь, проба подвергается атомизации значительно более эффективно, чем в пламени; возможно также определение элементов при более низких концентрациях в небольшом объеме пробы. Сигнал абсорбции, производимый при атомизации, регистрируют и сопоставляют со стандартным. Общее руководство по применению графитовой печи приведено в АСТМ Д 3919.

26.2 Растворенную медь определяют на фильтрованной пробе без предварительной обработки.

26.3 Общую извлекаемую медь определяют после обработки кислотой и фильтрации. Из-за помех, связанных с присутствием хлоридов, следует избегать использования соляной кислоты для какой-либо обработки или на стадии растворения. Если суспендированный материал не представлен в пробе, то такую обработку и фильтрацию можно исключить.

27 Мешающие факторы

27.1 Для определения степени влияния мешающих факторов в процедурах, применяющих графитовую печь, аналитику следует обращаться к АСТМ Д 3919.

28 Аппаратура

28.1 Атомно-абсорбционный спектрофотометр, предназначенный для работы в области длины волны 324,7 нм с коррекцией фона.

Примечание 14 — Длину волны, отличающуюся от значения 324,7 нм, можно использовать, если была доказана ее пригодность. Большую линейность можно получить при высоких концентрациях, используя длины волн с меньшей чувствительностью.

Примечание 15 — Необходимо следовать инструкциям производителя при выборе параметров прибора.

28.2 Лампа с полым катодом на медь. Предпочтительной является лампа с единственным элементом, но можно также использовать лампы с большим числом элементов.

28.3 Графитовая печь, способная достигать необходимых температур для атомизации элементов, представляющих интерес.

28.4 Графитовые трубки, совместимые с конструкцией печи. Рекомендуются трубки с графитом, покрытым пиролитически.

28.5 Пипетки микролитровые со съемными наконечниками. Размеры могут быть в диапазоне от 1 до 100 мкл.

28.6 Устройства сбора данных и преобразования, устройства управляемые компьютером или микропроцессором, либо самописцы с ленточной диаграммой. Перечисленные приборы должны ис-

пользоваться для сбора, хранения, преобразования и распознавания проблемных ситуаций (например, дрейф, неполная атомизация, изменение чувствительности и др.).

28.7 Рекомендуется автоматическая система ввода проб.

29 Реактивы и материалы

29.1 Раствор меди, исходный (1,0 мл = 1,0 мг Cu) — см. 20.3.

29.2 Раствор меди, промежуточный (1,0 мл = 10 мкг Cu) — см. 20.4.

29.3 Раствор меди, стандартный (1,0 мл = 0,10 мкг Cu): разбавляют 10,0 мл промежуточного раствора меди (29.2) и 1 мл азотной кислоты (HNO_3) (удельный вес — 1,42) водой до 1 л. Этот стандартный раствор используют во время анализа для приготовления рабочих стандартных растворов.

29.4 Азотная кислота (удельный вес — 1,42). Концентрированная азотная кислота (HNO_3) (см. примечание 4).

29.5 Аргон, стандартный, для сварки, коммерчески доступный. Также можно использовать азот, если это рекомендовано производителем.

30 Стандартизация

30.1 Первоначально включают прибор в соответствии с техническими условиями производителя. Следуют общим инструкциям, как указано в АСТМ Д 3919.

31 Проведение испытаний

31.1 Очищают все стеклянные изделия, которые будут использованы для приготовления стандартных растворов или на стадии обработки, или поэтапно и те и другие путем ополаскивания сначала HNO_3 (1 + 1) и затем водой. В качестве альтернативы полезно замачивание стеклянных изделий на ночь в HNO_3 (1 + 1) в случае низких уровней определяемых количеств.

31.2 Отмеряют 100,0 мл каждого стандартного раствора и хорошо перемешивают пробу в стакане или колбе вместимостью 125 мл.

31.3 Для определения общей извлекаемой меди добавляют HNO_3 (удельный вес — 1,42) к каждому стандартному раствору и продолжают испытание, как указано в 31.4—31.6. Если только растворенная медь будет определяться, необходимо отфильтровать пробу через мембранный фильтр 0,45 мкм перед подкислением, затем добавить HNO_3 (удельный вес — 1,42) к каждому стандартному раствору и после этого ввести пробу со скоростью 5 мл/мин, а затем продолжать испытание по 31.6.

31.4 Нагревают пробы до температуры 95 °С на паровой бане или электрической плитке в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу до тех пор, пока объем не уменьшится до 15—20 мл, не доводя до кипения (см. примечание 7).

31.5 Охлаждают и отфильтровывают пробу через фильтр, например тонкую ткань, промытую кислотой, или беззольный фильтр, в мерную колбу вместимостью 100 мл. Промывают фильтр два или три раза водой и доводят объем пробы до заданного (см. примечание 16). Концентрация кислоты при этом определении должна быть 0,5 % HNO_3.

Примечание 16 — Если суспендированный материал не присутствует, такую фильтрацию можно отменить, но проба должна быть еще разбавлена водой до объема 100 мл.

31.6 Вводят отмеренное количество пробы в устройство печи, следуя указаниям, приведенным в специальной инструкции производителя. Сравнивают с АСТМ Д 3919.

32 Обработка результатов

32.1 Определяют концентрацию меди в каждой пробе в соответствии с АСТМ Д 3919.

33 Прецизионность и отклонение

33.1 Прецизионность и отклонение настоящего метода определения были проверены на примере лабораторной воды в 16 лабораториях. Тринадцать лабораторий также проверяли метод по выбору на воде после промывки котлов, озерной воде, водопроводной воде, воде после фильтрации, конденсате,

воде из скважин либо на воде производственных процессов. В каждой лаборатории были представлены результаты, полученные двумя операторами. Хотя был проведен многократный ввод проб, в заключительном протоколе было представлено только одно значение. Поэтому прецизионность результатов одного оператора невозможно было определить. Два ряда лабораторных данных были исключены из серий анализов лабораторной воды и серий анализов воды по выбору из-за того, что они были связаны с определением уровня лаборатории либо являлись грубыми выбросами. Данные по предельному отклонению и общей прецизионности приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Определение предельных отклонений и общей прецизионности по методу С

Введенное количество Cu, мкг/л	Определенное количество Cu, мкг/л	Общая прецизионность S_T	Отклонение ±	Отклонение 6 %	Статистическая значимость, доверительный уровень 95 %
Лабораторная вода					
32	31,3	4,54	–0,7	–2,2	Нет
11	11,7	1,33	+0,7	+6,4	Нет
5	5,6	1,65	+0,6	+12,0	Нет
Вода по выбору					
32	36,3	9,15	+4,3	+13,4	Нет
11	12,0	2,57	+1,0	+9,1	Нет
5	9,0	6,96	+4,0	+80,0	Нет

33.2 Приведенные данные не применимы к воде из других источников, поэтому аналитик несет ответственность за обеспечение достоверности настоящего метода в каждом определении (матрице).

33.3 Прецизионность и отклонение настоящего метода соответствуют АСТМ Д 2777—98, который может быть применен к межлабораторным испытаниям. В соответствии с допущением по 1.4 АСТМ Д 2777—98 данные значения прецизионности и отклонения соответствуют существующим требованиям для межлабораторных испытаний согласно методам Комитета АСТМ Д 19.

34 Контроль качества (QC)

34.1 Для того чтобы убедиться в достоверности и точности получаемых аналитических результатов по настоящему методу в пределах выбранного уровня доверительной вероятности, при проведении анализа необходимо осуществлять следующие процедуры контроля качества (QC).

34.2 Калибровка и проверка калибровки

34.2.1 Проводят анализ не менее чем трех рабочих стандартных растворов с концентрацией меди в пределах ожидаемых значений до анализа проб, используемых для калибровки прибора.

34.2.2 Проверяют калибровку прибора после стандартизации путем анализа стандартного раствора с концентрацией одного из стандартных растворов, примененных для калибровки. Абсорбция должна быть в пределах 4 % абсорбции при калибровке. С другой стороны, концентрация стандартного раствора, имеющая средние значения установленного диапазона, должна быть в пределах ± 10 % известной концентрации.

34.2.3 Если калибровку нельзя подтвердить (верифицировать), вновь проводят калибровку прибора.

34.3 Первоначальное доказательство возможностей лаборатории

34.3.1 Если лаборатория не проводила раньше испытания или произошли значительные изменения в измерительной системе, например новый аналитик, новый прибор и т.д., исследование прецизионности и отклонения проводят для демонстрации возможностей лаборатории.

34.3.2 Повторяют анализ семи образцов стандартного раствора, приготовленного из Независимого стандартного образца (референтного материала), со средними значениями концентрации меди установленного диапазона. Матрица и химический состав должны совпадать с раствором, используемым в межлабораторном исследовании. Каждая серия повторных измерений должна пройти все этапы анали-

тического метода испытаний, включая сохранение любой пробы и стадии предварительной обработки. Повторные анализы можно чередовать с анализами проб.

34.3.3 Рассчитывают среднее значение и стандартное отклонение по семи полученным результатам и сопоставляют их с допустимыми значениями отклонений, приведенных в таблице 1. Данное исследование должно проводиться до тех пор, пока не будет получен результат, соответствующий предельным значениям, приведенным в таблице 1. Если концентрация меди отличается от используемой рекомендуемой, за информацией о применении *F* и *t* критериев для оценки приемлемости значений стандартного отклонения и среднего значения следует обращаться к АСТМ Д 5847.

34.4 Лабораторный контрольный образец (LCS)

34.4.1 Чтобы обеспечить проверку метода, проведите анализ LCS, содержащего среднюю концентрацию меди по каждой партии проб или по 10 пробам. Если в партии проведен анализ большого числа проб, проведите анализ LCS после каждых 10 проб. LCS должны пройти через все этапы аналитического контроля, включая хранение пробы и предварительную обработку. Результат, полученный для LCS, должен быть в пределах ±15 % аттестованного значения концентрации.

34.4.2 Если результат не находится в этих пределах, то анализы образцов необходимо приостановить до устранения возникших проблем. Необходимо провести повторный анализ проб всей партии или результаты необходимо квалифицировать с указанием на то, что они не попадают в пределы критериев качества настоящего метода определения.

34.5 Холостой опыт

34.5.1 Проводят холостой опыт при анализе лабораторной воды с каждой партией анализов. Концентрация меди, определяемая в холостой пробе, должна составлять менее 0,5 минимальной концентрации в стандартном растворе для калибровки. Если обнаружена концентрация меди выше этого предела, анализы проб прекращают до устранения загрязнения системы. Холостой опыт свидетельствует об отсутствии загрязнения или превышении его уровня, или необходимости учитывать результаты с указанием того, что они не соответствуют пределам критериев качества настоящего метода определения.

34.6 Добавка к матрице (MS)

34.6.1 Для контроля помех, вносимых при испытании специфической матрицы, применяют MS не менее чем на одной пробе каждой партии, смешивая пробы с добавкой образца с известной концентрацией меди и проводя испытание согласно процедуре метода определения.

34.6.2 Концентрация добавки плюс фоновая концентрация меди не должны превышать максимальную концентрацию калибровочного стандартного раствора. Добавка должна обеспечивать концентрацию в пробе, превышающую в 2—3 раза концентрацию анализируемого вещества в растворе без добавки или в 10—50 раз более предела обнаружения настоящего метода определения.

34.6.3 Рассчитывают процент извлечения добавки *P* по следующей формуле

$$P = \frac{100[A(V_s + V) - BV_s]}{CV}, \quad (10)$$

где *A* — концентрация анализируемого вещества в пробе, содержащей добавку, мкг/л;

V_s — объем пробы с добавкой, мл;

V — объем используемой пробы, мл;

B — концентрация анализируемого вещества в пробе, не содержащей добавку, мкг/л;

C — концентрация анализируемого вещества в растворе добавки, мкг/л.

34.6.4 Процент извлечения добавки к пробе должен находиться в заданных пределах на основе значений концентраций анализируемого вещества, приведенных в АСТМ Д 5810, таблица 1. Если процент извлечения находится вне этих пределов, помеха матрицы может присутствовать в выбранной добавке к пробе для смешивания. В этих обстоятельствах должна быть предпринята одна из следующих мер: помеха в матрице должна быть удалена, все пробы в партии должны быть проанализированы настоящим методом независимо от того, подвержены ли они матричной помехе, или же результаты квалифицируются с указанием того, что они не соответствуют пределам критериев качества настоящего метода определения.

Примечание 17 — Допустимые значения извлечения добавки зависят от концентрации компонента, представляющего интерес. См. также АСТМ Д 5810.

34.7 Дублирование

34.7.1 Для контроля прецизионности результатов анализа пробы проводят анализ пробы с дублированием каждой партии. Если концентрация анализируемого вещества составляет менее пяти пределов обнаружения для данного анализируемого вещества, то необходимо использовать дубликат раствора — добавки к матрице (MSD).

34.7.2 Рассчитывают стандартное отклонение для значений дубликатов и сравнивают их с результатами межлабораторных сравнительных испытаний по *F*-критерию. Информация по применению *F*-критерия приведена в АСТМ Д 5847, пункт 6.4.4.

34.7.3 Если результаты превышают пределы прецизионности, партия образцов должна быть заново проанализирована или результаты необходимо квалифицировать с указанием того, что они не соответствуют пределам критериев качества настоящего метода определения.

34.8 Независимый стандартный образец (IRM)

34.8.1 Чтобы проверить количественное значение, получаемое настоящим методом, проводят анализ IRM в лаборатории в качестве регулярного используемого образца по возможности не менее чем один раз в квартал. Концентрация анализируемого вещества в стандартном образце должна быть в середине диапазона концентраций для данного выбранного метода. Полученное в лаборатории воспроизведенное значение (характеристика IRM) должно находиться в пределах установленной погрешности для данной лаборатории.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 858	—	*
АСТМ Д 1066	—	*
АСТМ Д 1068	—	*
АСТМ Д 1129	—	*
АСТМ Д 1192	—	*
АСТМ Д 1193	—	*
АСТМ Д 1687	—	*
АСТМ Д 1691	—	*
АСТМ Д 1886	—	*
АСТМ Д 2777	—	*
АСТМ Д 3370	—	*
АСТМ Д 3557	—	*
АСТМ Д 3558	—	*
АСТМ Д 3559	—	*
АСТМ Д 3919	—	*
АСТМ Д 4841	—	*
АСТМ Д 5810	—	*
АСТМ Д 5847	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 662.753.1:006.354 ОКС 75.060.50 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: атомная абсорбция, хелатообразование, медь, пламя, графитовая печь, вода

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.В. Бестужевой*

Подписано в печать 07.02.2012. Формат 60 ×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,00. Тираж 65 экз. Зак. 128.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru