

Редакція:

25.04.1995

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОЇ ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ТА
ЯДЕРНОЇ БЕЗПЕКИ УКРАЇНИ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Міністр Ю.Костенко

25 квітня 1995 р.

Керівний нормативний документ

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ТА РАЦІОНАЛЬНЕ
ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ

МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

МЕТОДИКА

визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах

КНД 211.1.4.021-95

Видання офіційне

Київ 1995

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО Українським науковим центром охорони вод (науковий керівник
Осика В.Ф., відповідальний виконавець Кравченко М.С., виконавець Кочуровська Г.Г.)

2 ВНЕСЕНО Службою головного метролога Міністерства охорони навколишнього
природного середовища та ядерної безпеки України

3 ЗАТВЕРДЖЕНО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ Наказом Міністерства охорони
навколишнього природного середовища та ядерної безпеки України від 25.04.95 р. №

Керівний нормативний документ

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО ПРИРОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ТА РАЦІОНАЛЬНЕ
ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ

МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

МЕТОДИКА

визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах

Чинний від 01.07.95 р.

1 Галузь застосування

Методика встановлює алгоритм визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах з величинами ХСК від 5 до 200 мг/дм³ О без розведення. При високих величинах ХСК пробу необхідно розводити.

Хімічне споживання кисню (ХСК) - це кількість кисню, що потрібна при хімічному окисленні органічних і неорганічних речовин, які містяться у воді, під дією окислювачів.

Величина ХСК стічних вод змінюється від десятків до сотень мг/дм³ О залежно від типу стічних вод різних виробництв.

Методика не може бути застосована для високо мінералізованих вод, що містять (після розведення) більш 2000 мг/дм³ хлориду, також для вод, які містять ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, піридин, гетероцикли), що не окислюються за умов проведення реакції навіть у присутності каталізатору.

Методика є обов'язковою для аналітичної служби органів державного контролю за забрудненням і станом природного середовища.

2 Нормативні посилання

У цьому керівному нормативному документі наведені посилання на такі стандарти та нормативні документи:

- ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков;
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия;
- ГОСТ 4148-78 Железо(II) серно-кислородное 7-водное. Технические условия;
- ГОСТ 4204-77 Кислота серная. Технические условия;

- ГОСТ 4208-72 Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора). Технические условия;
- ГОСТ 4220-75 Калий двуххлоромоксидный. Технические условия;
- ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия;
- ГОСТ 5230-74 Ртуті окись желтая. Технические условия;
- ГОСТ 6038-79 Д-глюкоза. Технические условия;
- ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;
- ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия;
- ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия;
- ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры;
- ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой;
- ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования;
- КНД 211.1.0.009-94 Гідросфера. Відбір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення;
- ТУ 6-09-3592-87 N-фенилантраниловая кислота (о-анилинбензойная кислота, дифениламин-о-карбоновая кислота) ч.д.а.;
- ТУ 6-09-3703- Серебро серноокисное;
- ТУ 6-09-4433 Калий фталевокислый кислый;
- МРТУ 6-09-2047-65 1,10-фенантролина моногидрат.

3 Характеристики похибки вимірювань

Значення найбільш можливого середнього квадратичного відхилення випадкової складової похибки (показника відтворюваності) $\sigma()$, границь інтервалу $\pm\Delta$, що накриває похибку методики з ймовірністю $P = 0,95$, наведені у таблиці 3.1.

Таблица 3.1

Піддіапазон значень ХСК, мг /дм ³ О	$\sigma()$,мг/дм ³ О	$\pm\Delta$, мг/дм ³ О
5 - 100	0,35 - 7	0,7 - 15
вище 100 - 500 ,	6 - 30	12 - 60

вище 500 - 10000	20 - 400	40 - 800
---------------------	----------	----------

Враховуючи лінійну залежність похибки вимірювання від величини визначуваного значення ХСК в середині піддіапазонів, розрахунок $\pm \Delta_x$ для точок C_x , що лежать в середині піддіапазонів, проводять за формулою:

$$(3.1)$$

Допускається брати максимальне значення похибки для всіх точок в середині піддіапазону.

4 Метод вимірювань

Метод вимірювань ХСК ґрунтується на окисленні органічних і неорганічних речовин, що містяться у воді, калієм дихромовокислим у кислому середовищі при кип'ятінні. Для підвищення повноти окислення органічних речовин до проби додають як каталізатор сірчаноокисле срібло. Частина калію дихромовокислого відновлюється присутньою речовиною, що здатна до окислення, а залишок відтитровується розчином амоній-заліза(II) сірчаноокислого. Величину ХСК розраховують по кількості відновлюваного калію дихромовокислого. 1 моль калію дихромовокислого відповідає 1,5 молям кисню (O_2).

Виміряне ХСК можна вважати приблизною мірою теоретичного споживання кисню. Ступінь, з якою аналітичні результати наближаються до теоретичного значення, залежить від повноти окислення. Велика кількість органічних сполук окислюється на 90-100%. Для міських стічних вод значення ХСК корелює з величиною теоретичного споживання кисню. При наявності у воді речовин, що здатні до слабкого окислення за умов проведення аналізу, значення ХСК мало відповідає теоретичній величині споживання кисню.

Величина значення ХСК залежить від складу води, яку аналізують.

Метод вимірювання є чутливим до деяких заважаючих факторів, зокрема до вмісту хлоридів.

Заважаючий вплив хлоридів ліквідують таким способом. При концентрації хлоридів більш ніж 1 г/дм^3 додають сульфат ртуті(II) в кількості, що перевищує у 15 разів вміст хлоридів. Одночасно вводять 5 см^3 концентрованої сірчаної кислоти для кращого розчинення сульфату ртуті(II). При вмісті хлоридів $1-2 \text{ г/дм}^3$ мінімально визначуване значення ХСК - $250 \text{ мг/дм}^3 O$; для більш низьких значень ХСК - результати невірогідні. Заважаючий вплив сульфідів можна ліквідувати, якщо додати калій дихромовокислий і невелику кількість концентрованої сірчаної кислоти (5 см^3) до проби перед визначенням і залишити суміш на кілька хвилин у холодному місці для окислення речовин, що легко окислюються, а також сірчаних сполук (меркаптанів, органічних сульфідів і дисульфідів).

Час проведення одного визначення - 3 години, серії з 6 проб -5 годин.

5 Відбір проб

Відбір проб здійснюється відповідно -з КНД 211.1.0.009. Відбір проб поверхневих вод - відповідно -з ГОСТ 17.1.5.05. Відбір проводять у скляний посуд з притертою пробкою.

Пробу зберігають при 3-4 °С, визначення проводять не пізніше, ніж через добу.

Пробу після відбору консервують додаванням 1 см³ концентрованої сірчаної кислоти на 1 дм³ проби. Строк зберігання консервованої проби 5 діб.

Об'єм проби води для визначення - не менш 500 см³, бо деякі органічні речовини при підкисленні до рН 1-2 переходять у молекулярну форму, яка не розчиняється у воді, і коагулюють.

6 Засоби вимірювань, реактиви і матеріали

При виконанні вимірювань за даною методикою використовують:

6.1 Засоби вимірювання і допоміжне обладнання:

- терези аналітичні, 2-го класу, тип ТЛР-200, похибка 0,0002 г -за ГОСТ 24104;
- печі електричні;
- штативи лабораторні;

6.2 Посуд:

- колби скляні термостійкі лабораторні, місткістю 250 см³ - за ГОСТ 10394;
- зворотні холодильники ХШ 6 - за ГОСТ 25336;
- піпетки місткістю 10 і 20 см³ 2-го класу точності, виконання 1 - за ГОСТ 29169;
- бюретки місткістю 25 см³, 2-го класу точності, виконання 1 - за ГОСТ 29251;
- циліндри місткістю 100 см³, колби місткістю 1000 см³ 2-го класу точності, спосіб визначення номінальної місткості - наливання -за ГОСТ 1770;
- воронка Бюхнера -за ГОСТ 9147;
- шпатель порцеляновий -за ГОСТ 9147;

6.3 Реактиви та матеріали - скляні кульки або шматочки пемзи;

- вода дистильована - за ГОСТ 6709;
- калій двохромовокислий - за ГОСТ 4220;
- ртуті(II) оксид - за ГОСТ 5230;
- кислота сірчана концентрована - за ГОСТ 4204;
- срібло сірчаноокисле -за ТУ 6-09-3703;
- амоній-залізо(II) сірчаноокисле (сіль Мора) - за ГОСТ 4208;

- моногідрат 1,10 - фенантроліну -за МРТУ 6-09-2047;
- залізо сірчаноокисле (II) 7-водне - за ГОСТ 4148;
- N-фенілантранілова кислота -за ТУ 6-09-3592;
- натрій-гідроксид - за ГОСТ 4328;
- калій фталевокислий кислий -за ТУ 6-09-4433;
- глюкоза - за ГОСТ 6038;
- вугілля активоване.

Усі реактиви мають бути кваліфікації х.ч. або ч.д.а.

7 Вимоги безпеки

Визначення ХСК біхроматним методом потребує додержання особливих застережних заходів, бо включає операції кип'ятіння проб з концентрованою сірчаною кислотою і калієм двохромовоокислим.

Ці операції слід проводити у халаті, рукавичках, масці, у витяжній шафі. Підливати сірчану кислоту у воду слід обережно, у термостійкому посуді, перемішуючи вміст колби.

Необхідно бути обережним у роботі зі сріблом сірчаноокислим у зв'язку з його токсичністю.

Лаборант має бути проінструктованим про застережні заходи під час роботи з реактивами: сірчаною кислотою, розчином калію двохромовоокислого у сірчаній кислоті, сульфатом ртуті(II),-сульфатом срібла, а також під час праці з електронагрівальними приладами і хімічним посудом.

8 Вимоги до кваліфікації оператора

Визначення хімічного споживання кисню у водах може виконувати лаборант, що опанував цей метод і має кваліфікацію 3-го розряду відповідно до єдиного тарифно-кваліфікаційного довідника.

9 Підготовка до виконання вимірювань

9.1 Приготування розчинів

Для проведення вимірювань готують такі розчини:

- калій двохромовоокислий з молярною концентрацією $0,0417 \text{ моль/дм}^3$ (молярна концентрація еквіваленту $\text{Cl}/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,025 \text{ моль/дм}^3$): розчиняють 12,260 г калію дво-хромовоокислого, висушеного протягом 2 годин при 105°C , в невеликій кількості дистильованої води у 1 дм^3 мірній колбі і доводять при 20°C дистильованою водою до позначки;

- калій двохромовокислий з молярною концентрацією $0,004 \text{ моль/дм}^3$ (молярна концентрація еквіваленту $\text{C1/6K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,025 \text{ моль/дм}^3$): $100 \text{ см}^3 0,0417 \text{ моль/дм}^3$ розчину калію двохромовокислого доводять дистильованою водою при 20°C у 1 дм^3 мірній колбі до позначки;

- $0,25 \text{ моль/дм}^3$ розчин амоній-заліза(II) сірчанонокислого: розчиняють $98,0 \text{ г}$ амоній-заліза(II) сірчанонокислого, зважених з точністю до $0,1 \text{ г}$, у дистильованій воді в 1 дм^3 мірній колбі, додають $20,0 \text{ см}^3$ концентрованої сірчаної кислоти та після охолодження доводять дистильованою водою до позначки.

Концентрація розчину має бути встановлена для кожної серії визначень таким чином. $10 \text{ см}^3 0,0417 \text{ моль/дм}^3$ розчину двохромовокислого калію розводять дистильованою водою приблизно до 100 см^3 , додають 10 см^3 концентрованої сірчаної кислоти і після охолодження титрують розчином амоній-заліза(II) сірчанонокислого при додаванні 2-3 краплин розчину фероїну або 5 краплин *N*-фенілантранілової кислоти (про зміну забарвлення індикаторів вказано в підрозділі 10.3).

Поправка *K* до молярності $0,25 \text{ моль/дм}^3$ розчину амоній-заліза(II) сірчанонокислого визначається із співвідношення $K = a / n$, де *n* - об'єм (см^3) розчину амоній-заліза(II) сірчанонокислого, витраченого на титрування; *a* - об'єм (см^3) $0,0417 \text{ моль/дм}^3$ розчину калію двохромовокислого (10 см^3);

- $0,025 \text{ моль/дм}^3$ розчин амоній-заліза(II) сірчанонокислого: $100 \text{ см}^3 0,25 \text{ моль/дм}^3$ розчину амоній-заліза(II) вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм^3 і об'єм доводять дистильованою водою до мітки;

- розчин фероїну, індикатор: розчиняють $1,50 \text{ г}$ моногідрату 1,10-фенантроліну і $0,7 \text{ г}$ сульфату заліза(II) 7-водного у дистильованій воді та доводять до 100 см^3 ;

- розчин *N*-фенілантранілової кислоти, індикатор: розчиняють $0,25 \text{ г}$ *N*-фенілантранілової кислоти у $12 \text{ см}^3 0,1 \text{ моль/дм}^3$ розчину гідроксиду натрію і розбавляють дистильованою водою до 250 см^3 ;

- $0,002 \text{ моль/дм}^3$ розчин калію фталевокислого: розчиняють $0,425 \text{ г}$ фталевокислого калію, висушеного при 105°C протягом 1 години, у 1 дм^3 мірній колбі у дистильованій воді та доводять до позначки дистильованою водою. Розчин відповідає значенню ХСК 500 мг/дм^3 . Розчин зберігають при температурі 4°C стабільно 1 тиждень.

9.2 Приготування реактивів

Для проведення вимірювань за даною методикою готують сульфат ртуті(II) з оксиду ртуті(II).

Перемішують 145 см^3 дистильованої води з 16 см^3 концентрованої сірчаної кислоти, додають 30 г жовтого оксиду ртуті(II). Після розчинення додають 1 г активованого вугілля, перемішують і фільтрують, фільтрат упарюють, періодично вичерпуючи

кристали сульфату ртуті порцеляновим шпателем. Сіль віджимають від маточника на воронці Бюхнера, сушать при 300-400 °С до стану повної сипкості та переносять у темну склянку.

9.3 Визначення якості дистильованої води

Якість дистильованої води суттєво впливає на точність результатів. Якість води перевіряють проведенням паралельних визначень за допомогою холостих проб при кип'ятінні і без кип'ятіння. Різниця витрати розчину амонію-заліза(II) сірчаноокислого більш 0,5 см³ вказує на забруднення дистильованої води. В цьому випадку якість дистильованої води підвищують шляхом повторної перегонки з підкисленого розчину калію дихромовокислого або перманганату калію.

9.4 Підготовка проби

Залежно від поставленої мети аналізують або профільтровану пробу, або пробу разом з присутніми в ній суспендованими завислими речовинами. Якщо аналіз проби має показати ефективність застосованого методу очищення води від органічних речовин (повноту наступного просвітлення води у відстійнику враховувати не треба), то проба перед аналізом має бути відфільтрована. Стічну воду перед спуском її у водойму необхідно аналізувати разом з частками залишку, що міститься в ній. В останньому випадку пробу стічної води гомогенізують за допомогою мішалки, відбирають пробу на аналіз піпеткою, опускаючи її до середини об'єму рідини у стакані, склад стічної води в якому однаковий по всьому об'єму.

При фільтруванні проби через паперовий фільтр уникають можливого впливу паперу фільтра шляхом попереднього промивання його гарячою дистильованою водою і відкидання першої порції

(250 см³) фільтрату. Не можна фільтрувати воду, яка містить речовини, що можуть випаровуватися або окислюватися киснем повітря при фільтруванні. В таких випадках фільтрування заміняють відстоюванням води, і для аналізу відбирають піпеткою верхній прозорий шар.

10 Виконання вимірювань

10.1 Розведення проб води

Дуже забруднені води з високими значеннями ХСК (≥ 200 мг/дм³ О) розводять перед визначенням так, щоб на окислення витрачалось не більш 50% калію дихромовокислого, що додається. Проби перед розведенням перемішують. Рекомендоване розведення проб води при визначенні ХСК стічних вод приведено в таблиці 10.1.

Таблиця 10.1

Піддіапазон ХСК, мг/дм ³	Об'єм проби,	Об'єм дистильованої
--	-----------------	------------------------

О	см ³	води, см ³
50 - 200	20,0	0,0
200 - 600	10,0	10,0
600 - 1200	5,0	15,0
1200 - 3000	2,0	18,0
3000 - 8000	1,0	19,0

При вимірюванні ХСК у діапазоні 5-50 мг/дм³ О використовують калій двохромовоокислий з молярною концентрацією 0,004 моль/дм³ і амоній-залізо(II) сірчаноокисле - 0,025 моль/дм³. При вимірюванні ХСК у діапазоні 50-200 мг/дм³ О 0,0417 моль/дм³ і 0,25 моль/дм³ відповідно.

10.2 Контрольне визначення

Перевіряють метод і чистоту реагентів, аналізуючи 10,0 см³ стандартного розчину калію фталевокислого за тією ж методикою, що і пробу і яку аналізують.

Теоретичне споживання кисню цим розчином становить 500 мг/дм³. Хід аналізу вважається задовільним, якщо контрольне визначення дає не менш 96% цього значення. Визначення проводять під час готування нової серії розчинів реактивів.

10.3 Хід визначення

20,0 см³ проби (у випадку необхідності розведення - менший її об'єм, доведений дистильованою водою до 20,0 см³) поміщають у колбу зі шліфом для кип'ятіння. Додають 0,4 г сульфату ртуті (II), 0,4 г срібла сірчаноокислого, 10 см³ 0,0417 моль/дм³ (0,004 моль/дм³, що використовується при значенні ХСК від 5 до 50 мг/дм³ О) розчину калію двохромовоокислого і скляні кульки або шматочки пемзи. Суміш перемішують. Обережно перемішуючи, приливають 30 см³ концентрованої сірчаної кислоти.

Приєднують зворотний холодильник і рівномірно кип'ятять 2 години. Кип'ятіння проводять у витяжній шафі під тягою. Далі суміш охолоджують до кімнатної температури, від'єднують холодильник, змивають продукти реакції з холодильника у колбу 25 см³ дистильованої води. Приливають у колбу 75 см³ дистильованої води і суміш знову охолоджують до кімнатної температури. Далі додають 2-3 краплини розчину фероїну або 5 крапель N-фенілантранілової кислоти і титрують надлишок калію двохромовоокислого титрованим розчином заліза (II) сірчаноокислого до зміни забарвлення індикатора. Перехід забарвлення для N-фенілантранілової кислоти - з червонофіолетового у смарагдово-зелений, для фероїну від зеленого до червонувато-синього. Як кінцеву точку титрування беруть першу різку зміну кольору.

Таким же чином обробляють холосту пробу з 20 см³ дистильованої води.

Необхідно пильнувати, щоб при кип'ятінні зберігався золотисто-жовтий відтінок рідини. Якщо проба стає жовто-зеленою, то це означає, що тієї кількості калію двохромовокислого, що добавляли, бракує для повного окислення. В цьому випадку слід забезпечити потрібне розбавлення води.

11 Обчислення результатів вимірювань

Величини ХСК поверхневих вод (x_n) в мг/дм³ О обчислюють за формулою:

$$(11.1)$$

Величину ХСК стічних вод ($x_{ст}$) в мг/дм³ О обчислюють за формулою:

$$(11.2)$$

де а - об'єм титрованого розчину амоній-заліза(II) сульфату, що витрачений на холостий дослід, см³,

б - об'єм титрованого розчину амоній-заліза(II) сульфату, що витрачений на титрування проби, см³,

V - об'єм проби, що взяли для визначення, см³;

K - поправка до 0,25M розчину амоній-заліза(II) сульфату, яка дорівнює відношенню дійсної його концентрації до номінальної, встановлюється згідно підрозділу 9.1;

200, 2000 - коефіцієнти перерахунку, які дорівнюють добутку

$$8 \cdot 0,025 \cdot (0,25) \cdot 1000,$$

де 8 - кількість кисню, що еквівалентна 1 молю амонію-заліза(II) сірчано-кислого, мг;

025; 0,25 - молярні концентрації еквіваленту амонію-заліза(II) сірчано-кислого, моль/дм³;

1000 - коефіцієнт об'ємного і масового перерахунку;

t - коефіцієнт кратності розведення проби стічної води, який дорівнює відношенню загального об'єму розведеної проби до об'єму проби стічної води, який взяли для розведення.

Форма подання результатів: $x \pm \Delta$, де $\pm \Delta$ - границі інтервалу, що накриває похибку вимірювань з ймовірністю $P=0,95$ згідно з таблицею 3.1.

12 Контроль відтворюваності результатів вимірювань

Контроль відтворюваності результатів вимірювань ХСК вод проводять за допомогою нормативу оперативного контролю. В таблиці 12.1 наведені значення нормативу оперативного контролю відтворюваності D для нижніх і верхніх границь піддіапазонів значень ХСК вод, що вимірюють за даною методикою.

Контроль відтворюваності вимірів проводиться за результатами аналізу вод при одночасному виконанні визначень ХСК двома аналітиками (C_1 , C_2).

Рішення про задовільну відтворюваність вимірів приймається за умови:

$$|C_1 - C_2| \leq D, \text{ де } D = 2,77 \sigma().$$

Піддіапазон значень ХСК, мг/дм ³ О	D , мг/дм ³ О
5-10	1,4-2,2
10-50	2,2-12
50-100	12-22
100-200	22-40
200-300	40-65
300-500	65-85
500-1500	85-200
1500-2500	200-260
2500-5000	260-670
5000-10000	670-1300

Міністерство охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки
України

Український науковий центр охорони вод (УкрНЦОВ)

СВІДОЦТВО

про метрологічну атестацію методики визначення хімічного споживання кисню
(ХСК) в поверхневих і стічних водах

На підставі результатів метрологічної атестації, проведеної в 1995 р., дана методика допускається до використання в лабораторіях аналітичної служби держуправлінь Мінекобезпеки України.

Результати метрологічної атестації

1. Значення характеристик похибки:

- найбільшого можливого значення середнього квадратичного відхилення випадкової складової похибки (показника відтворюваності) $\sigma()$;

- границь інтервалу $\pm\Delta$, що накриває похибку методики з ймовірністю $P=0,95$

Піддіапазон значень ХСК, мг /дм ³ О	$\sigma()$, мг/дм ³ О	$\pm\Delta$, мг/дм ³ О
5 - 100	0,35 - 7	0,7 - 15
вище 100 - 500 ,	6 - 30	12 - 60
вище 500 - 10000	20 - 400	40 - 800

2. Значення нормативу контролю відтворюваності Д

Діапазон значень ХСК, мг/ дм ³ О	Д, мг/дм ³ О
5 - 10000	2,77 $\sigma()$

Головний метролог Мінекобезпеки України

А.Галяпа

Науковий керівник

В.Осика

Відповідальний виконавець

М.Кравченко