

# ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

Центра исследования

и контроля воды



Г.Ф. Глущенко

11 2005 г.

## КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений содержания  
свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.  
Титриметрический метод.

ЦВ 1.01.17-2004

ФР.1.31.2005.01580

Санкт-Петербург

2005

---

## КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений  
содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.  
Титриметрический метод.

---

### 1 Область применения

Настоящий документ устанавливает титриметрический метод определения содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод в диапазоне измерений от 5,0 до 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Метод определения содержания свободной углекислоты включает три этапа:

- 1) определение общей кислотности;
- 2) определение свободной кислотности;
- 3) определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами.

Содержание свободной углекислоты определяют по общей кислотности за вычетом свободной кислотности и кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами. Соотношение форм углекислоты от рН воды приведено в Приложении А.

### 2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10733-98 Часы наручные и карманные механические. Общие технические условия.

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

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

ГОСТ 27752-88 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы будильники. Общие технические условия.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия. Методы испытания.

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.

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

### **3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы**

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с ценой деления не более 10 мг и наибольшим пределом взвешивания не менее 500 г.

Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498 с ценой деления 2 °С, с диапазоном измерений от 0 до 150 °С.

РН-метр с погрешностью измерения не более ± 0,1 ед.рН.

Бюретки по ГОСТ 29251, 2 класса точности, номинальной вместимостью 2, 5, 10, 25 см<sup>3</sup>.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Цилиндры с носиком 2 класса точности или мензурки по ГОСТ 1770.

Часы любого типа, например, по ГОСТ 10733 или ГОСТ 27752.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 5) °С.

Электроплитки с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические по ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а. или стандарт-титр, например, по ТУ-2642-001-0750062

Соляная кислота стандарт-титр, например, по ТУ 6-09-2540.

Метиловый оранжевый (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5171.

Фенолфталеин (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5360.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

### **4 Отбор проб**

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593.

Для измерения содержания свободной углекислоты пробы воды отбирают в посуду из стекла или полимерных материалов вместимостью не менее 500 см<sup>3</sup> так, чтобы между слоем воды и пробкой не было воздушного пространства. Пробы не консервируют, к анализу приступают как можно быстрее, но не позднее, чем через 6 ч.

## 5 Подготовка к выполнению измерений

### 5.1 Приготовление растворов

5.1.1 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH}) = 15$  моль/дм<sup>3</sup>

Растворяют 625 г гидроксида натрия в 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оставляют раствор для осветления не менее, чем на 48 часов. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 6 мес.

5.1.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора 6,6 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, приготовленного по 5.1.1, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде с закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Срок хранения – не более 1 мес. с еженедельным определением титра раствора.

В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения – не более 1 мес.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>.

5.1.3 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH}) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, приготовленного по п. 5.1.2, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>.

Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения – не более 7 сут.

5.1.4 Раствор соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>

Раствор готовят из стандарт-титра (фиксанала) в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом стеклянном сосуде. Срок хранения – не более 6 мес.

5.1.5 Раствор соляной кислоты молярной концентрации  $C(\text{HCl}) = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора 100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, приготовленного по п. 5.1.4, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Срок хранения – не более 3 мес.

5.1.6 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации  $C(\text{NaOH}) = 0,02$  моль/дм<sup>3</sup>

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора 200 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, приготовленного по п.5.1.2, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят дистиллированной прокипяченной водой до метки. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения - не более 7 сут.

### 5.1.7 Приготовление индикаторов

5.1.7.1 Раствор метилового оранжевого

Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> раствора 0,5 г метилового оранжевого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения – не более 6 мес.

### 5.1.7.2 Раствор фенолфталеина

0,5 г фенолфталеина растворяют в 50 см<sup>3</sup> 96% этилового спирта и добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В раствор по каплям добавляют раствор гидроксида натрия, приготовленный по 5.1.6, до появления слабой розовой окраски. Срок хранения – не более 1 года.

### 5.2 Установление поправочных коэффициентов растворов гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают 70 ÷ 80 см<sup>3</sup> прокипяченной дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты ( $V_{\text{HCl}}$ ), см<sup>3</sup>, добавляют 3-5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, ( $V_{\text{NaOH}}$ ), см<sup>3</sup>, до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10 ÷ 30 с. Титрование повторяют 1-3 раза. Из полученных результатов берут среднее. Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

$$K = V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$$

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор гидроксида натрия, соответственно, укрепляют или разбавляют. Поправочный коэффициент устанавливают при приготовлении растворов гидроксида натрия, но не реже 1 раза в неделю.

## 6 Выполнение измерений

### 6.1 Определение общей кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают мензуркой или цилиндром 100 см<sup>3</sup> исследуемой пробы, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 2 ÷ 3 мин.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения рН = (8,3 ± 0,1).

Если при добавлении фенолфталеина к исследуемой пробе раствор сразу приобретает розовую окраску, отмечают, что углекислота отсутствует.

При необходимости определение общей кислотности повторяют следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина, почти весь объем титрованного раствора гидроксида натрия, затем 100 см<sup>3</sup> исследуемой пробы, после чего дотитровывают по каплям до устойчивого розового окрашивания, либо до рН (8,3 ± 0,1) при потенциометрическом титровании.

### 6.2 Определение свободной кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают мензуркой или цилиндром 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3 до перехода окраски в золотисто-розовую.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения рН = (4,5 ± 0,1).

Если при добавлении раствора метилового оранжевого к исследуемой пробе раствор становится желтым, отмечают, что свободная кислотность отсутствует (значение содержания свободной кислотности равно нулю).

### 6.3 Определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами

Оттитрованную по 6.2 пробу воды кипятят в течение 2 мин для удаления свободной двуокиси углерода, быстро охлаждают, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфта-

леина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения  $pH = (8,3 \pm 0,1)$ .

## 7 Вычисление результатов измерений

7.1 Значение общей кислотности,  $c_{об}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$c_{об} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тоб} \cdot 1000}{V},$$

где  $C$  – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $K$  – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;  
 $V_{Тоб}$  – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  
 1000 – коэффициент массового пересчета;  
 $V$  – объем пробы, взятой для определения, см<sup>3</sup>.

7.2 Значение свободной кислотности,  $c_{св}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$c_{св} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тсв} \cdot 1000}{V},$$

где  $C$  – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $K$  – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;  
 $V_{Тсв}$  – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  
 1000 – коэффициент массового пересчета;  
 $V$  – объем пробы, взятой для определения, см<sup>3</sup>.

7.3 Значение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами,  $c_{снк}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$c_{снк} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тснк} \cdot 1000}{V},$$

где  $C$  – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>;  
 $K$  – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;  
 $V_{Тснк}$  – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  
 1000 – коэффициент массового пересчета;  
 $V$  – объем пробы, взятой для определения, см<sup>3</sup>.

7.4 Значение содержания свободной углекислоты,  $y$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$y = 44 \cdot (C_{об} - C_{св} - C_{снк}),$$

где 44 – коэффициент пересчета.

7.5 При необходимости проверки приемлемости результатов измерения в условиях повторяемости (например, по требованию заказчика или в случае анализа сложных проб) получают два результата измерений содержания свободной углекислоты в пробах природных и питьевых вод по разделу 6 в условиях повторяемости.

Проверяют приемлемость результатов измерений, сравнивая расхождение между ними с пределом повторяемости ( $r$  для  $n = 2$ , таблица 2). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений содержания свободной углекислоты в пробе принимают среднее из двух полученных значений. В противном случае процедуру повторяют.

### 9 Оформление и представление результатов измерений

Результаты измерений содержания свободной углекислоты в анализируемой пробе в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$y \pm U, \text{ мг/дм}^3,$$

где  $U$  – расширенная неопределенность, вычисленная по формуле:

$$U = \left[ \frac{U(y)}{y} \right] \cdot 0,01 \cdot y,$$

где  $\frac{U(y)}{y}$  – значение расширенной неопределенности в относительных единицах из таблицы 1.

### 10 Неопределенность измерений

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов с расширенной неопределенностью, значения которой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, $y$ , мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_c(y)}{y}$ , %	Расширенная неопределенность, $k = 2$ , $\pm \frac{U(y)}{y}$ , %
от 5 до 300 включ.	10	20

### 11 Контроль качества результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости. Для этого используют приведенные к среднему значению результатов анализа значения расхождений ( $w'$ ) полученных результатов единичных измерений  $c_1$  и  $c_2$ , которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$\begin{aligned} w' &\leq UCL \\ w' &= |c_1 - c_2| / y \\ y &= 0,5 (c_1 + c_2), \end{aligned}$$

где  $UCL$  – пределы действия,  $UCL_D = 3,686 \sigma_r$  или предупреждения,  $UCL_P = 2,834 \sigma_r$ ,

где  $\sigma_r$  – стандартное отклонение повторяемости результатов для значения  $y$  численно равного 1. Значение стандартного отклонения повторяемости приведено в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, мг/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости, $r$ , % ( $n = 2$ )
от 5 до 300 включ.	9	25

*Пример.* За три дня получены результаты параллельных определений: 5,2 и 6,3 мг/дм<sup>3</sup>; 23 и 25 мг/дм<sup>3</sup>; 34 и 36 мг/дм<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned} \text{Рассчитывают расхождения: } w_1' &= |5,2 - 6,3| / 0,5 \cdot (5,2 + 6,3) = 0,19 \\ w_2' &= |23 - 25| / 0,5 \cdot (23 + 25) = 0,08 \\ w_3' &= |34 - 36| / 0,5 \cdot (34 + 36) = 0,06 \end{aligned}$$

Значения расхождений наносят на контрольную карту.

Для расчета  $UCL_p$  и  $UCL_d$  из таблицы 2 берут  $\sigma_r = 9\%$ .

Расчет  $UCL_p = 2,834 \cdot 0,09 = 0,26$ ;  $UCL_d = 3,686 \cdot 0,09 = 0,33$ , где 0,09 – абсолютное значение  $\sigma_r = 9\%$  для  $y = 1$ .

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют работу оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости. Для расчета стандартного отклонения воспроизводимости используют ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002, пункт 7.4. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

## 12 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

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

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

## 13 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике может выполнять лаборант, имеющий навыки работы в химической лаборатории и освоивший данную методику.

## 14 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководстве по эксплуатации или паспортах средств измерений и вспомогательных устройств. Измерение объема воды производится при температуре от 15 до 25 °С.



Приложение А  
(информационное)

Соотношения форм производных угольной кислоты от рН воды.

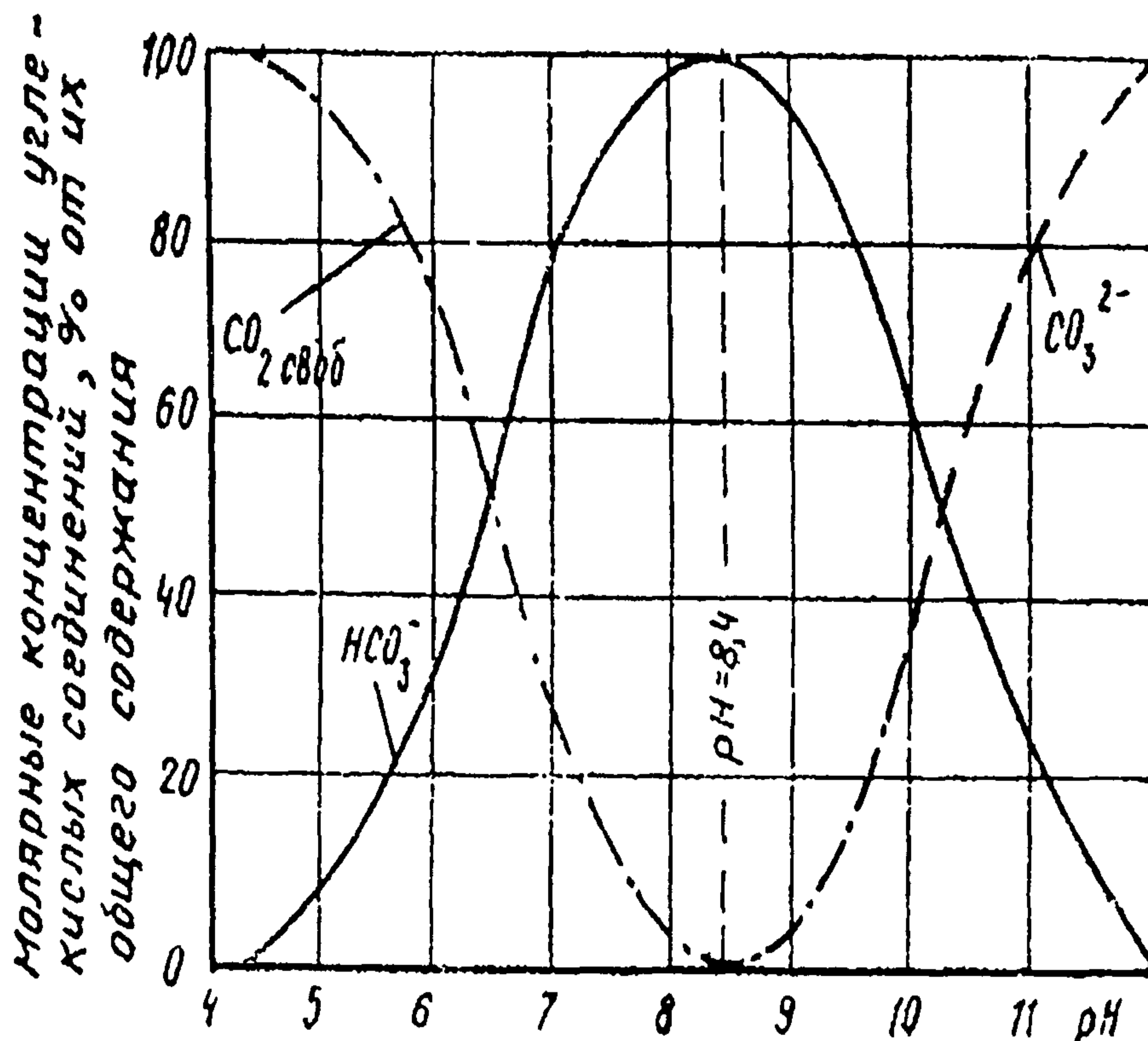


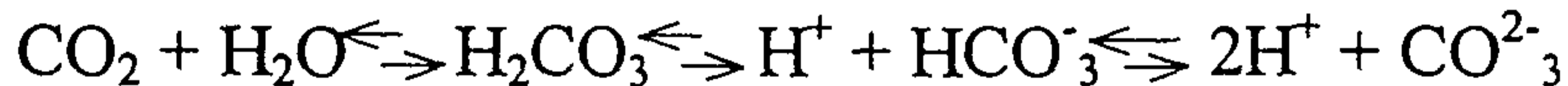
Рис. 22. Соотношения CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в зависимости от рН воды

Рисунок 1А

Соотношения форм производных угольной кислоты от рН воды.

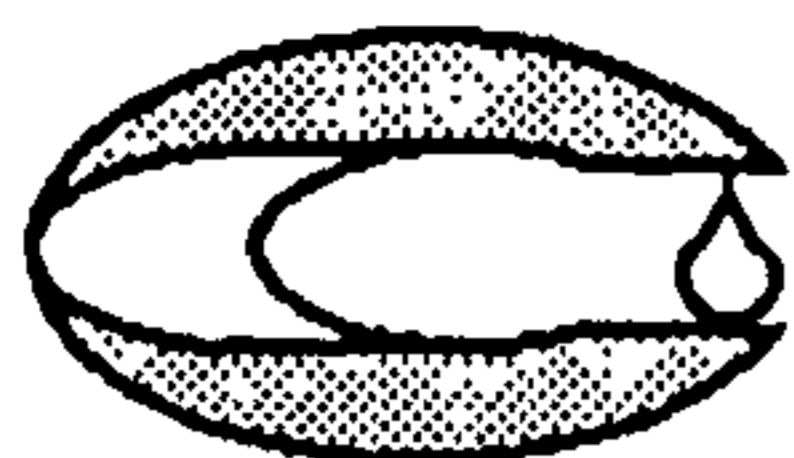
В зависимости от рН воды угольная кислота встречается в ней в свободном состоянии в виде углекислого газа CO<sub>2</sub>, в виде бикарбонат-ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и карбонат-ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. При рН < 4,0 бикарбонат-ионы в воде отсутствуют и вся угольная кислота находится в виде углекислого газа. При рН 8,4 в воде содержатся почти одни ионы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и при рН выше 10,5-только ионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Находящиеся в воде ионы HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и углекислый газ связаны угольной кислотным равновесием



Часть свободной угольной кислоты, находящаяся в равновесии с бикарбонатами, называется равновесной. Она как бы связана с бикарбонатами и поэтому не вступает в химические реакции. Избыточная свободная (или иначе агрессивная) угольная кислота в отличие от равновесной является очень активной и реакционно-способной.

В водах открытых водоемов вследствие низкого содержания угольной кислоты в воздухе наличие агрессивной угольной кислоты маловероятно. В подземных водах содержание агрессивной угольной кислоты иногда бывает довольно значительным.



**Центр Исследования и Контроля Воды**  
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)  
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045  
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и  
проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распро-  
странения государственного метрологического контроля и надзора,  
№ Госреестра 01.00031-2002

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9  
Факс (812) 542-72-38

### СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070094

о метрологической аттестации  
методики выполнения измерений содержания свободной углекислоты  
в пробах питьевых и природных вод

ЦВ 1.01.17-2004

Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах  
питьевых и природных вод,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе:

«Качество воды. Методика выполнения измерений содержания свободной углекис-  
лоты в пробах питьевых и природных вод. Титриметрический метод. ЦВ 1.01.17-2004»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ  
и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к  
ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологиче-  
скими характеристиками:

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, $y$ , мг/дм <sup>3</sup>	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_c(y)}{y}$ , %	Расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата $k = 2$ , $\pm \frac{U(y)}{y}$ , %
от 5 до 300 включ.	10	20

Дата выдачи свидетельства 22 октября 2004 года

Директор



Н.П. Ушаков