

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А.Соловьянов



_____ 1999 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РОДАНИДОВ
В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 14.1:2:4.156 -99

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 1999 г.
(издание 2007 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и главным метрологом Минприроды России.

Главный метролог
Минприроды России



К.И.Машкович

Начальник



Г.М. Цветков

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2001.00340

**Разработчик: Аналитический центр контроля качества воды
ЗАО «РОСА»**

Адрес: 117297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7
Телефон/факс: (495) 439-52-13

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает фотометрическую методику определения массовой концентрации роданид-ионов в питьевых, природных и сточных водах. Диапазон измеряемых концентраций от 0,02 до 200 мг/дм³. В диапазоне концентраций от 0,4 до 200 мг/дм³ требуется предварительное разбавление пробы.

Мешающее влияние цианидов, реагирующих так же, как и роданид-ионы, устраняется в ходе проведения анализа кипячением пробы после добавления соляной кислоты.

Определению не мешают сероводород и сульфиды в концентрации до 10 мг/дм³.

В литературе приводятся сведения о мешающем влиянии органических соединений, содержащих серу (ксантогенаты, дитиофосфаты) и органических аминов.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_{R1}, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm \delta, \%$
от 0,02 до 0,05 вкл.	13	18	9	36
св. 0,05 до 0,5 вкл.	7	10	8	21
св. 0,5 до 200 вкл.	4	5	8	13

2. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на реакции взаимодействия роданид-ионов с хлораминот Т в присутствии соли Fe(III) в качестве катализатора с образованием хлорциана который с пиридином и барбитуровой кислотой образует полиметиновый краситель сиреневого цвета. Оптическую плотность окрашенного соединения измеряют на фотоколориметре или спектрофотометре при длине волны 590 нм.

3. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

3.1.1. Весы аналитические по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

3.1.2. Государственный стандартный образец состава раствора роданид-ионов.

3.1.3. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см³ по ГОСТ 1770.

3.1.4. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227.

3.1.5. Пипетки с одной отметкой вместимостью 1, 5 см³ по ГОСТ 29169.

3.1.6. Пробирки с притертой пробкой вместимостью 20 см³ по ГОСТ 1770

3.1.7. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны $\lambda = 590$ нм с комплектом кювет с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

3.1.8. Цилиндры вместимостью 25, 50 см³ по ГОСТ 1770.

Допускается использование других средств измерения с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Вспомогательное оборудование и материалы

3.2.1. Воронка для фильтрования по ГОСТ 25336.

3.2.2. Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или деионизованной степени чистоты 2, по ГОСТ Р 52501

3.2.3. Стаканы вместимостью 50, 1000 см³ по ГОСТ 25336.

3.2.4. Установка для фракционной перегонки пиридина, состоящая из следующих частей:

- колба круглодонная с взаимозаменяемым конусом вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 25336;
- дефлегматор ёлочный с высотой наколов 200-300 мм по ГОСТ 25336;
- термометр лабораторный ртутный с конусным взаимозаменяемым шлифом марки ТЛ-50-10, диапазон измерения 0 – 150 °С по ТУ 25-2021.007;
- холодильник с прямой трубкой длиной 300 мм по ГОСТ 25336;
- Плонж изогнутый с отводом по ГОСТ 25336;

– колбы конические вместимостью 500 см³ для сбора дистиллята по ГОСТ 25336;

3.2.5. Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм

3.2.6. Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678.

3.2.7. Флаконы из темного стекла вместимостью 50, 100, 1000 см³ для хранения реактивов.

3.2.8. Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий хранение проб при температуре 2 – 5 °С.

3.2.9. Электрическая плитка по ГОСТ 14919 или колбонагреватель с потребляемой мощностью не менее 0,5 кВт.

Допускается использование других вспомогательных устройств с техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных

3.3. Реактивы

3.3.1. Барбитуровая кислота, ч. По ТУ 6-09-512.

3.3.2. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181.

3.3.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деминерализованная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

3.3.4. Гидроксид калия (калия гидроокись), х.ч., по ГОСТ 24363.

3.3.5. Пиридин, ч.д.а. по ГОСТ 13647 (если реактив, имеет желтый оттенок, его очищают в соответствии с п. 8.2 настоящей методики).

3.3.6. Соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), х.ч. по ГОСТ 3118.

3.3.7. Хлорамин Т, ч. По ТУ 6-09-11-1218.

3.3.8. Хлорид железа (III), ч.д.а. по ГОСТ 4147.

Допускается использование реактивов более высокой квалификации или импортных аналогов.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда должна проводиться по ГОСТ 12.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, владеющих техникой спектрофотометрического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

температура воздуха	$(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$
влажность воздуха	не более 80 % при $t = 25 ^\circ\text{C}$
частота переменного тока	$(50 \pm 1) \text{ Гц}$
напряжение в сети	$(220 \pm 22) \text{ В}$.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы отбирают по ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Вода питьевая. Отбор проб».

Пробы не консервируют. Объем пробы не менее $0,1 \text{ дм}^3$. Допускается хранение питьевых и природных вод при температуре $2 - 6 ^\circ\text{C}$ не более суток. Сточные воды анализируют как можно скорее, но не позже, чем через 3 часа после отбора проб.

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

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

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка прибора и оборудования

Подготовку спектрофотометра или фотоколориметра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2. Очистка пиридина

Пиридин предварительно в течение недели осушают с помощью гидроксида калия, используя на 1 дм^3 пиридина 200 г гидроксида калия. Под-

готовленный таким образом пиридин сливают в сухую колбу для перегонки и перегоняют пиридин, собирая фракцию с температурой кипения 114-116 °С. Перегнанный пиридин хранят в темной склянке с притертой пробкой.

8.3. Приготовление растворов

8.3.1. Хлорид железа (III), 1 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,1 г хлорида железа (III), доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят при комнатной температуре не более 7 суток.

8.3.2. Хлорамин Т, 10 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 г хлорамина Т, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в стеклянной посуде с плотно закрытой крышкой при температуре 2 – 6 °С не более 5 суток.

8.3.3. Смешанный реактив

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 3 г барбитуровой кислоты, добавляют 10 – 15 см³ горячей дистиллированной воды, приливают 15 см³ пиридина и перемешивают до полного растворения барбитуровой кислоты. Затем добавляют 3 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в стеклянной посуде из темного стекла с плотно закрытой крышкой при температуре 2 – 6 °С не более 7 суток.

Примечание: Смешанный реактив может иметь желтоватый оттенок. В случае появления ярко-выраженного желтого оттенка или помутнения реактив готовят заново. Если окраску имеет свежеприготовленный реактив, проводят очистку пиридина по п. 8.2.

8.3.4. Соляная кислота 0,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ к небольшому количеству дистиллированной воды прибавляют 40,0 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят при комнатной температуре 6 месяцев.

8.3.5. Основной градуировочный раствор роданид-ионов с концентрацией 100 мг/дм³

Для приготовления основного градуировочного раствора роданид-ионов с концентрацией 100 мг/дм³ 5 см³ раствора из ампулы ГСО вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объём раствора доводят до метки

дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темном месте при температуре $2 - 6^{\circ}\text{C}$ не более 1 месяца.

8.3.6. Рабочий градуировочный раствор роданид-ионов с концентрацией $1,0 \text{ мг/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят $1,00 \text{ см}^3$ основного градуировочного раствора, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Используют только свежеприготовленный раствор.

8.4. Установление градуировочной характеристики

В градуированные пробирки последовательно вносят $0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,5 - 1,0 - 2,0 \text{ см}^3$ рабочего градуировочного раствора и доводят объём раствора до 5 см^3 дистиллированной водой. Содержания роданид-ионов в полученных растворах равны соответственно $0,02 - 0,04 - 0,08 - 0,1 - 0,2 - 0,4 \text{ мг/дм}^3$.

В каждую пробирку прибавляют по $0,05 \text{ см}^3$ (1 капля) раствора соляной кислоты с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Открытые пробирки с градуировочными растворами помещают в кипящую воду и оставляют на 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры в те пробирки, где уменьшился объём раствора, ещё раз добавляют дистиллированную воду до 5 см^3 .

К растворам прибавляют $0,2 \text{ см}^3$ раствора хлорида железа (III), закрывают пробкой и перемешивают, далее прибавляют $0,2 \text{ см}^3$ раствора хлорамина Т, перемешивают. Через 1 минуту добавляют $0,6 \text{ см}^3$ раствора смешанного реактива, перемешивают и оставляют на 10 минут, после чего измеряют оптические плотности растворов относительно холостой пробы при длине волны $\lambda = 590 \text{ нм}$, в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду с добавлением всех реактивов.

Раствор имеет сиреневую окраску, устойчивую в течение 30 минут.

По результатам измерений строят градуировочный график зависимости значения оптической плотности от концентрации роданид-ионов в мг/дм^3 .

Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии любого из реактивов, после ремонта прибора, но не реже 1 раза в три месяца.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному градуировочному раствору перед выполнением серии анализов. Градуировочную характеристику считают стабильной, если полученное

значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 10 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики для одного градуировочного раствора не выполняется, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее двух других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от аттестованного значения более чем на 10 % строят новую градуировочную зависимость.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

В градуированную пробирку помещают 5 см³ пробы, предварительно профильтрованной через фильтр «синяя лента» или мембранный фильтр. Прибавляют по каплям (1 – 4 капли) раствор соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ до pH 2 – 4. pH контролируют с помощью индикаторной бумаги. Далее выполняют анализ, как описано в п. 8.4.

При необходимости пробы предварительно разбавляют дистиллированной водой.

Примечание: Если после фильтрования через фильтр “синяя лента” или мембранный фильтр, мутность воды полностью не устранена, то проводят подготовку к анализу этой пробы как описано в п. 8.4, но без добавления смешанного реактива. Измеряют оптическую плотность при длине волны $\lambda=590$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 10 мм. Полученное значение оптической плотности D_0 (фон пробы) записывают и учитывают при расчете оптической плотности анализируемой пробы.

Оптическую плотность анализируемой пробы рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{пробы}} = D - D_0,$$

где D – оптическая плотность пробы с реактивами, ед. оптической плотности;

D_0 – оптическая плотность фона пробы, ед. оптической плотности.

Зная $D_{\text{пробы}}$ по градуировочному графику находят концентрацию роданид-ионов A , мг/дм³.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание роданид-ионов в пробе (X , мг/дм³) находят по формуле:

$$X = A \cdot K_p$$

где A – концентрация роданид-ионов, найденная по градуировочному графику, мг/дм³

K_p – коэффициент разбавления пробы.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X \pm \Delta; \text{ мг/дм}^3 \quad (P=0,95),$$

$$\text{где } \Delta = \delta \times 0,01 \times X$$

значение δ показатель точности, приведенный в таблице 1.

Результаты измерений округляют с точностью:

При содержании от 0,02 до 0,1 мг/дм ³	—	0,001 мг/дм ³
При содержании от 0,1 до 1,0 мг/дм ³	—	0,01 мг/дм ³
При содержании от 1,0 до 10 мг/дм ³	—	0,1 мг/дм ³
При содержании свыше 10 мг/дм ³	—	1 мг/дм ³

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,02 до 0,05 вкл.	36	50
св. 0,05 до 0,5 вкл.	20	28
св. 0,5 до 200 вкл.	11	14

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = X - C$$

где X – результат анализа;

C – аттестованное значение роданид-ионов в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля K по формуле:

$$K = \pm \Delta_n$$

где $\pm \Delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_n = 0,84 \Delta_n$, где Δ – показатель точности МВИ. Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot C$, где δ – показатель точности, приведенный в Таблице 1.

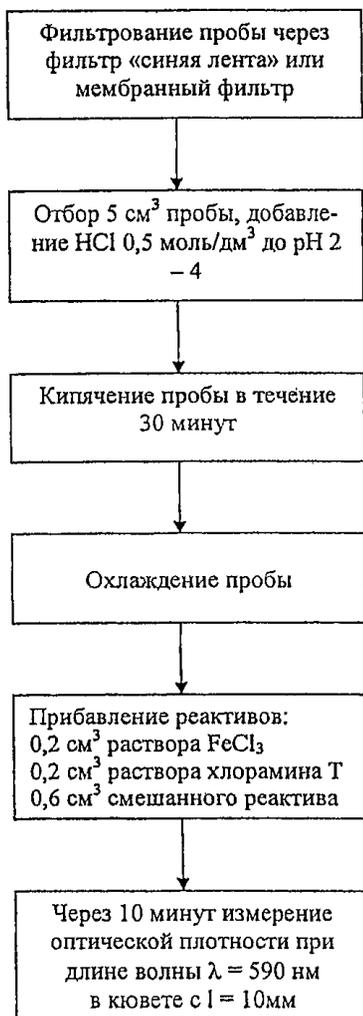
Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_k| \leq |K|,$$

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

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

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

БЛОК СХЕМА АНАЛИЗА

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE
FOR METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4

Факс: (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail: unim@unim.ru

4, Krasnoarmeyakaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Факс: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618
E-mail: unim@unim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.089 / 2004 CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации роданидов в пробах титровых, природных сточных вод фотометрическим методом,

разработанная Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработку методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm \delta$, %
от 0.02 до 0.05 вкл.	13	18	9	36
св. 0.05 до 0.5 вкл.	7	10	8	21
св. 0.5 до 200 вкл.	4	5	8	13

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 0.02 до 0.05 вкл.	50
св. 0.05 до 0.5 вкл.	28
св. 0.5 до 200 вкл.	14

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- 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 контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методик выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 23.04.2004 г.

Зам. директора по научной работе
М.П.



И.Е.Добровинский