ГОСТ Р 50279.4—92
(ИСО 3856/2—84)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ «РАСТВОРЕННОЙ» СУРЬМЫ. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОДАМИНА Б

Издание официальное

БЗ 11—92/1144

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 667.63.001.4:006.354 Группа Л19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАТЕРИАЛЫ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ

Методы определения содержания металлов. Определение содержания «растворенной» сурьмы. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и спектрофотометрический метод с использованием родамина Б

ГОСТ Р 50279.4—92

Paints and varnishes. Test methods of metal contend. Determination of „soluble" antiminy content. Flame atomic absorption spectrometric method and. Rhodamine B apectrophotometric method

(ИСО 3856/2—84)

ОКСТУ 2310

Дата введения 01.07.93

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает два метода определения содержания сурьмы в испытуемых растворах, полученных в соответствии с ГОСТ 50279.1 или другими, пригодными для этой цели, стандартами.

Указанные методы предназначены для лакокрасочных материалов с содержанием «растворенной» сурьмы от 0,05 до 5 % (по массе).

В качестве арбитражного метода в случае разногласий необходимо использовать метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) (разд. 3). По согласованию между заинтересованными сторонами можно использовать и другие методы. Если согласован спектрофотометрический метод, то следует пользоваться спектрофотометрическим методом с применением родамина Б (разд. 4).

2. ССЫЛКИ

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 20292 Приборы мерные лабораторные стеклянные Бюретки, пипетки. Технические условия.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1993

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

ГОСТ 23932 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия.

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

ГОСТ Р 50279.1 Материалы лакокрасочные. Методы определения содержания металлов. Приготовления кислых экстрактов из лакокрасочных материалов в жидкой и порошковой формах.

3. МЕТОД ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

3.1. Сущность метода

Испытуемый раствор всасывают в пламя воздушно-ацетиленовой горелки. Измеряют поглощение выбранной спектральной линии, испускаемой лампой с сурьмяным полым катодом или сурьмяной разрядной лампой при длине волны 217,6 нм (см. п. 3.5).

3.2. Реактивы и материалы

Во время испытания используют реактивы только известной аналитической квалификации и воду по ГОСТ 6709.

3.2.1. Кислота соляная, 37 %-ный раствор (по массе), ($\rho \approx$ $\approx$1,18 г/мл).

Кислота соляная, c (HCl) = 1 моль/л.

3.2.2. Ацетилен в стальном баллоне, технический.

3.2.3. Воздух сжатый.

3.2.4. Сурьма, стандартный основной раствор, содержащий 1 г Sb в 1 л

Взвешивают 119,7 мг высушенного триоксида сурьмы с погрешностью не более 0,1 мг, помещают в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл, растворяют в 40 мл соляной кислоты, добавляют до метки воду и тщательно перемешивают.

1 мл стандартного основного раствора содержит 1 мг Sb.

3.2.5. Сурьма, стандартный раствор, содержащий 100 мг Sb в 1 л.

Раствор готовят в день испытания.

10 мл стандартного основного раствора сурьмы переносят пипеткой в мерную колбу с одной меткой вместимостью 100 мл, разбавляют до метки соляной кислотой и тщательно перемешивают.

1 мл стандартного раствора содержит 100 мкг сурьмы.

3.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также

3.3.1. Спектрометр пламенный атомно-абсорбционный, работающий при длине волны 217,6 нм, снабженный горелкой с воздушно-ацетиленовым пламенем.

3.3.2 Лампа с сурьмяным полым катодом или сурьмяная разрядная лампа.

3.3.3. Бюретка вместимостью 50 мл по ГОСТ 20292.

3.3.4. Колбы мерные с одной меткой вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770.

3.4. Проведение испытания

3.4.1. *Построение калибровочного графика*

3.4.1.1. *Приготовление стандартных калибровочных растворов*

Растворы готовят в день применения.

В каждую из пяти мерных колб вместимостью 100 мл бюреткой вводят стандартный раствор сурьмы в объемах, указанных в табл. 1, разбавляют каждый до метки раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Номер стандартного калибровочного раствора	Объем стандартного раствора сурьмы, мл	Концентрация сурьмы в стандартном калибровочном растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	5	5
2	10	10
3	20	20
4	40	40

* Контрольный раствор.

3.4.1.2. *Спектрометрические измерения*

Устанавливают лампу с сурьмяным спектральным источником в спектрометре и оптимизируют условия для определения сурьмы. Настраивают прибор в соответствии с инструкцией изготовителя, и настраивают монохроматор в области длины волны 217,6 нм для получения максимума поглощения.

Устанавливают поток ацетилена и воздуха в соответствии с характеристиками всасывающей горелки и зажигают пламя. Устанавливают развертку шкалы, если таковая имеется, так, чтобы стандартный калибровочный раствор № 4 (см. табл. 1) дал почти полное отклонение на шкале.

Всасывают в пламя каждый из стандартных калибровочных растворов в порядке увеличения степени концентрации и повторяют со стандартным раствором № 3 для подтверждения стабильной работы прибора. После каждого измерения через горелку всасывают воду; следят за тем, чтобы скорость всасывания оставалась постоянной.

3.4.1.3. *Построение калибровочного графика*

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу сурьмы (мкг), содержащуюся в 1 мл стандартных калибровочных раство-

ров, а на оси ординат — разность соответствующей величины поглощения и величины поглощения при контрольном опыте.

3.4.2. *Испытуемые растворы*

3.4.2.1. Пигментная часть жидкой краски.

Тщательно перемешивают девять объемных частей каждого раствора, полученного по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1, и одну объемную часть раствора соляной кислоты.

3.4.2.2. Жидкая часть краски.

Тщательно перемешивают 9 объемных частей каждого раствора, полученного по п. 9.3 по ГОСТ Р 50279.1, и одну объемную часть соляной кислоты.

3.4.2.3. Другие испытуемые растворы.

Используют растворы, полученные другим установленным или согласованным методом.

Поддерживают кислотность растворов около 1 моль/л.

3.4.3. *Проведение испытания*

Измеряют поглощение соляной кислоты в спектрометре после настройки в соответствии с п. 3.4.1.2. Затем измеряют поглощение каждого испытуемого раствора три раза, и снова поглощение соляной кислоты. Наконец снова определяют поглощение калибровочного раствора № 3 для того, чтобы убедиться, что настройка прибора не изменилась. Если поглощение испытуемого раствора выше, чем стандартного калибровочного раствора с самым высоким содержанием сурьмы, разбавляют испытуемый раствор (коэффициент разбавления F) известным объемом соляной кислоты.

3.5. Помехи

При наличии свинца, кальция или меди на спектральную резонансную линию при длине волны 217,6 нм могут накладываться спектральные линии этих элементов. При наличии свинца используют спектральную резонансную линию сурьмы с длиной волны 206,8 нм или 231,1 нм. При наличии кальция измеряют поглощение при длине волны 217,0 нм и вычитают результат из поглощения при 217,6 нм. При наличии меди используют резонансную линию сурьмы с длиной волны 321,1 нм.

Для внесения поправки на фон используют дейтериевый корректор фона.

Выборочно можно осуществлять повторное всасывание растворов, используя соседнюю непоглощенную линию для корректировки фона (см. примечание).

Примечание. Некоторые сурьмяные лампы с полым катодом имеют непоглощенную линию при длине волны 216,9 нм.

3.6. Обработка результатов

3.6.1. *Расчеты*

3.6.1.1. *Пигментная часть жидкой краски*

Массу «растворенной» сурьмы в экстракте соляной кислоты, m_0, г, полученном по п. 8.2.3, вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^9} \cdot V_1 \cdot \frac{10}{9} \cdot F_1 = (a_1 - a_0) \cdot V_1 \cdot F_1 \cdot \frac{10^{-8}}{9},$$

где a_1 — концентрация сурьмы в испытуемом растворе, полученная по калибровочному графику, мкг/мл;

a_0 — концентрация сурьмы в контрольном испытуемом растворе, полученном по п. 8.4 ГОСТ Р 50279.1, мкг/мл;

V_1 — объем соляной кислоты и этанола, используемый для экстрагирования по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1 (предположительно до 77 мл), мл;

F_1 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

Содержание «растворенной» сурьмы в пигментной части краски C_{Sb_1}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Sb_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1},$$

где m_1 — масса испытуемой пробы, взятой для получения растворов по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1, г;

P — содержание пигмента в жидкой краске, полученное по ГОСТ Р 50279.1, разд. 6, % (по массе).

3.6.1.2. *Жидкая часть краски*

Массу сурьмы в растворе (экстракте), m_2, г, полученном по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^9} \cdot V_2 \cdot \frac{10}{9} \cdot F_2 = (b_1 - b_0) \cdot V_2 \cdot F_2 \cdot \frac{10^{-8}}{9},$$

где b_1 — концентрация сурьмы в контрольном испытуемом растворе, полученном по п. 6.5 ГОСТ Р 50279.1, мкг/мл;

b_0 — концентрация сурьмы в испытуемом растворе, полученная по калибровочному графику, мкг/мл;

F_2 — объем раствора, полученного по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1, (=100 мл);

V_2 — коэффициент разбавления (п. 3.4.3).

Содержание сурьмы в жидкой части краски C_{Sb_2}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Sb_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — общая масса краски, в г, составляющая «комплект», как определено в п. 6.4 ГОСТ Р 50279.1.

3.6.1.3. *Жидкая краска*

Содержание общей «растворенной» сурьмы в жидкой краске вычисляют как сумму результатов C_{Sb_3}, % по массе, полученных по пп. 3.6.1.1 и 3.6.1.2.

$$C_{Sb_3}=C_{Sb_1}+C_{Sb_2}.$$

3.6.1.4. *Порошковая краска*

Содержание общей «растворенной» сурьмы в порошковой краске рассчитывают при соответствующей модификации расчетов по п. 3.6.1.1.

3.6.2. *Точность расчета*

Данные отсутствуют.

4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РОДАМИНА Б

4.1. Сущность метода

После окисления сурьму экстрагируют из концентрированного раствора соляной кислоты диизопропиловым эфиром. При добавлении раствора родамина Б образуется красное комплексное соединение. Затем определяют цвет спектрофотометрическим методом при длине волны около 553 нм.

4.2. Реактивы

Во время проведения испытаний следует пользоваться только реактивами известной аналитической квалификации и водой по ГОСТ 6709.

4.2.1. Кислота соляная, приблизительно 37 %-ный раствор ($\varrho \approx 1{,}18$ г/мл).

4.2.2. Кислота азотная, приблизительно 65 %-ный раствор ($\varrho \approx 1{,}40$ г/мл).

4.2.3. Кислота серная, приблизительно 98 %-ный раствор ($\varrho \approx 1{,}84$ г/мл).

4.2.4. Эфир диизопропиловый.

4.2.5. Родамина Б раствор

150 г родамина Б (тетраэтилродамин) растворяют в 1000 мл соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л и тщательно перемешивают.

4.2.6. Церия сульфат (IV).

4.2.7. Сурьма, стандартный основной раствор, с концентрацией 200 мг/л

239,4 мг высушенного триоксида сурьмы взвешивают с погрешностью не более 0,1 мг, растворяют в 100 мл соляной кислоты в мерной колбе с одной меткой вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

1 мл стандартного основного раствора содержит 200 мкг сурьмы.

4.2.8. Сурьма, стандартный раствор, с концентрацией сурьмы 4 мг/л

Раствор готовят в день использования.

20 мл стандартного основного раствора сурьмы отбирают пипеткой в мерную колбу с одной меткой вместимостью 1000 мл, добавляют 50 мл раствора соляной кислоты, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

1 мл стандартного раствора содержит 4 мкг сурьмы.

4.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование, а также

4.3.1. Спектрофотометр, обеспечивающий измерение при длине волны около 553 нм, с кюветами рабочей длины 10 или 20 мм.

4.3.2 Воронки делительные вместимостью 100 мл по ГОСТ 23932 и ГОСТ 25336.

4.3.3. Пипетки вместимостью 20 мл по ГОСТ 20292.

4.3.4. Бюретки вместимостью 25 мл по ГОСТ 20292.

4.3.5. Колбы мерные с одной меткой вместимостью 50 мл по ГОСТ 1770.

4.4. Проведение испытания

4.4.1. *Построение калибровочного графика*

4.4.1.1. *Приготовление стандартных колориметрических растворов*

Данные растворы готовят в день применения.

В пять химических стаканов вместимостью 100 мл вносят из бюретки соответствующие объемы стандартных растворов сурьмы, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Номер стандартного колориметрического раствора	Объем стандартного раствора сурьмы, мл	Концентрация сурьмы в стандартном колориметрическом растворе, мкг/мл
0*	0	0
1	5	0,4
2	10	0,8
3	15	1,2
4	20	1,6

* Компенсационный раствор.

Обрабатывают содержимое каждого стакана следующим образом: добавляют несколько миллилитров азотной кислоты, 2 мл серной кислоты и испаряют почти досуха. Добавляют в смесь 20 мл соляной кислоты и для окисления сурьмы примерно 2 мг сульфата церия (IV). Ввиду избытка сульфата церия (IV) раствор должен приобрести желтоватый оттенок. Во время окисления

температура не должна превышать 30 °С. Смесь выдерживают в течение нескольких минут, добавляют 20 мл диизопропилового эфира и тщательно перемешивают. Смесь и 30 мл смывных вод переливают в делительную воронку А вместимостью 100 мл и энергично встряхивают. Выдерживают 5 мин, сливают нижний водный слой во вторую делительную воронку Б вместимостью 100 мл, добавляют 7 мл диизопропилового эфира, энергично встряхивают и удаляют водный слой.

В делительную воронку А, содержащую 20 мл диизопропилового эфира, добавляют 20 мл раствора родамина Б и полученную смесь тщательно встряхивают. После разделения фаз удаляют раствор родамина Б.

Сливают экстракты диизопропилового эфира и промывочные воды в мерную колбу вместимостью 50 мл с одной меткой, разбавляют до метки диизопропиловым эфиром и тщательно перемешивают.

4.4.1.2. *Спектрофотометрические измерения*

С помощью спектрофотометра измеряют поглощение стандартных колориметрических растворов при длине волны максимального поглощения (около 553 нм) по отношению к диизопропиловому эфиру в кювете сравнения.

Перед каждым измерением промывают кюветы стандартным колориметрическим раствором. Вычитают поглощение компенсирующего раствора из поглощения других стандартных колориметрических растворов.

4.4.1.3. *Построение калибровочного графика*

Строят график, откладывая на оси абсцисс массу сурьмы (мкг), содержащуюся в 1 мл стандартного колориметрического раствора, а на оси ординат — соответствующие величины поглощений. Если измерение выполнено правильно, калибровочный график должен иметь форму прямой линии.

Примечание. Необходимо, чтобы окисление проводили в концентрированном растворе соляной кислоты. Любое разбавление соляной кислоты перед добавлением диизопропилового эфира приводит к получению заниженных результатов. В процессе экстрагирования концентрация соляной кислоты в водном растворе должна быть около 5 моль/л

Растворы комплекса диизопропилового эфира сохраняют стабильность в течение ограниченного промежутка времени и величины их поглощения должны быть измерены в течение 3 ч после приготовления.

4.4.2. *Испытуемые растворы*

4.4.2.1. Пигментная часть жидкой краски

Используют растворы, полученные по п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1.

4.4.2.2. Жидкая часть краски

Используют растворы, полученные по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1.

4.4.2.3. Другие испытуемые растворы

Используют растворы, полученные другими установленными или согласованными методами.

4.4.3. *Проведение испытания*

Измерение цвета проводят в трех химических стаканах вместимостью 100 мл методом, приведенным в п. 4.4.1.1, используя такие объемы испытуемых растворов, при которых величины их поглощений находились бы в пределах калибровочного графика. Измеряют поглощение методом, приведенным в п. 4.4.1.2.

Примечание. Если в экстракте соляной кислоты присутствует железо, может возникнуть необходимость в предварительном разделении экстрагированием йодида сурьмы (III) в растворе серной кислоты толуолом.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. *Расчеты*

4.5.1.1. *Пигментная часть жидкой краски*

Массу «растворенной» сурьмы в экстракте соляной кислоты, (m_0, г), полученной методом, приведенным в п. 8.2.3 ГОСТ Р 50279.1, вычисляют по формуле

$$m_0 = \frac{(a_1 - a_0)}{10^5} \cdot \frac{V_1}{V_3} \cdot 50 = (a_1 - a_0) \cdot \frac{V_1}{V_3} \cdot 5 \cdot 10^{-5},$$

где a_1, a_0, V_1 — см. п. 3.6.1.1;

V_3 — объем аликвотной доли соляной кислоты и этанола, взятых для испытания, мл.

Содержание «растворенной» сурьмы в пигментной части краски C_{Sb_1}, % (по массе) вычисляют по формуле

$$C_{Sb_1} = m_0 \cdot \frac{10^2}{m_1} \cdot \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \cdot P}{m_1},$$

где m_1, P — см. п. 3.6.1.1.

4.5.1.2. *Жидкая часть краски*

Массу сурьмы в растворе (экстракте), полученном по п. 9.3 ГОСТ Р 50279.1 m_2, г, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^5} \cdot \frac{V_2}{V_4} \cdot 50 = (b_1 - b_0) \cdot \frac{V_2}{V_4} \cdot 5 \cdot 10^{-5},$$

где b_0, b_1, V_2 — см. п. 3.6.1.2;

V_4 — объем аликвотной доли раствора, взятого для испытания, мл.

Содержание сурьмы в жидкой части краски C_{Sb_2}, % (по массе), вычисляют по формуле

$$C_{Sb_2} = \frac{m_2}{m_3} \cdot 10^2,$$

где m_3 — см. п. 3.6.1.2.

4.5.1.3. *Жидкая краска*

Содержание общей «растворенной» сурьмы в жидкой краске вычисляют как сумму результатов, полученных в соответствии с требованиями пп. 4.5.1.1 и 4.5.1.2, по уравнению

$$C_{Sb_3} = C_{Sb_1} + C_{Sb_2}.$$

4.5.1.4. *Порошковая краска*

Содержание общей «растворенной» сурьмы в порошковой краске определяют соответствующей модификацией расчетов по п. 4.5.1.1.

4.5.2. *Точность*

Данных нет.

5. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать:

а) тип и наименование испытуемого продукта;

б) ссылку на настоящий стандарт;

в) метод отделения твердой фракции испытуемого продукта в соответствии с ГОСТ Р 50279.1 разд. 6 (метод А, Б или В); не требуется для красок в порошковой форме, см. разд. 7 ГОСТ Р 50279.1;

г) тип растворителя или смесь растворителей, используемых для экстрагирования; не требуется для красок в порошковой форме, см. разд. 7 ГОСТ Р 50279.1;

д) используемый метод определения (ААС или спектрофотометрический с использованием родамина Б);

е) результаты испытаний, выраженные в процентах (по массе), т. е. содержание «растворенной» сурьмы в пигментной части краски и содержание общей «растворенной» сурьмы в жидкой краске или содержание общей «растворенной» сурьмы в порошковой краске;

ж) любое отклонение, по согласованию или нет, от определенного метода;

з) дату испытаний.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН ТК 195 «Материалы лакокрасочные»

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 16.09.92 № 1190

Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 3856/2—84 «Лаки и краски. Определение массовой доли «растворенного» металла. Часть 2. Определение массовой доли сурьмы. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии и спектрофотометрический метод с применением родамина Б»

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение отечественного нормативно-технического документа	Обозначение соответствующего стандарта	Раздел, подраздел, пункт
ГОСТ 1770—74	ИСО 1042—83	3.3.4, 4.3.5
ГОСТ 6709—72	ИСО 3696—87	3.2, 4.2
ГОСТ 20292—74	ИСО 385/1—84	3.3.3, 4.3.4
	ИСО 648—77	3.3.3, 4.3.3, 4.3.4
ГОСТ 23932—90	ИСО 4800—77	4.3.2
ГОСТ 25336—82	ИСО 4800—77	4.3.2
ГОСТ Р50279.1—92	ИСО 6713—84	Разд 1, 5; 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.6.1.1, 3.6.1.2, 4.4.2.1, 4.4.2.2, 4.5.1.1, 4.5.1.2

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. С. Черная*

Сдано в наб. 17.12.92 Подп. в печ. 15.02.93 Усл. п. л. 0,75. Усл. кр.-отт. 0,75 Уч.-изд. л. 0,71. Тир. 273 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1769

gost.e-ecolog.ru