Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств глюфосината аммония в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2374—08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Измерение концентраций глюфосината аммония в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2374-08

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций глюфосината аммония в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 14с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Юдина Т.В., Волчек С.И., Ларькина М.В., Рогачева С.К.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 16 июня 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской федерации
Г.Г. Онищенко
16 июня 2008 г.
Дата введения: 5 сентября 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

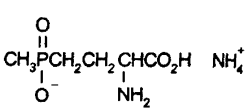
Измерение концентраций глюфосината аммония в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2374-08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации глюфосината аммония в диапазоне 0,0016–0,016 мг/м^3.

Глюфосинат аммония

Аммоний 4-[гидрокси(метил)фосфиноил]-DL-гомоаланинат (ИЮПАК)



$C_5H_{15}N_2O_4P$

Мол. масса 198,2

Кристаллическое вещество белого цвета со слабым запахом. Температура плавления: 215^{0}С. Давление паров: < 0,1мПа (20^{0}С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = <0,1 (pH 7, 22^0 С). Растворимость в воде 1370 мг/дм^3 (22^{0}С). Растворимость в органических

растворителях (г/л, 20°C): ацетон – 0,16, этиловый спирт – 0,65, этилацетат – 0,14, толуол – 0,14, гексан – 0,2. Стабилен к свету

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1620-2000 мг/кг, для мышей – 431 мг/кг; собак 200-400 мг/кг. Острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 4000 мг/кг, для кроликов – 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 1,26 - 2,6 мг/ дм^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест -0,002 мг/м^3.

Область применения препарата

Глюфосинат аммония – неселективный контактный гербицид с ограниченной системностью, передвигающийся только внутри обработанных листьев. В процессе поступления в растение вещество диссоциирует и в клетках присутствует только глюфосинат свободная кислота. Гербицид используют для уничтожения однолетних и многолетних широколистных и злаковых сорняков в парах, посадках плодовых и цитрусовых культур, ягодных кустарниках и виноградниках путем направленного опрыскивания в период активного роста сорных растений, а также на овощных культурах при довсходовом применении препарата.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций глюфосината аммония выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД), специфичным на фосфор, после превращения вещества в метил-4-(метоксиметил)фосфинил-2-ацетамидобутират при взаимодействии с триметилортоацетатом. Концентрирование глюфосината аммония из воздуха осуществляют в поглотитель Рыхтера, заполненный дистиллированной водой.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки с использованием растворов производного глюфосината аммония - метил-4-(метоксиметил) фосфинил -2 ацетамидобутирата.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг, средняя полнота извлечения 91,18 %.

Определение глюфосината аммония в предлагаемых условиях избирательно.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в метафосе не выше 1,7 х 10^{-14} г/см^3, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ПУ-4Э исп.1	Номер Госреестра 14531-03
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1;1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные вместимостью 25 , 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Глюфосинат аммония, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,2% (Байер, Германия)	
Метил-4-(метоксиметил)фосфинил-2-ацетамидобутират, содержание д.в. 98,9% (Байер, Германия).	
Аммиак водный (25% раствор), чда	ГОСТ 24177-80
Ацетон, хч	ТУ 6-09-3513-86
Азот особой чистоты, из баллона	
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 61-75
Метилацетат (> 99%)/ Мерк, Германия (8.09711.1000)	
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995
Толуол, хч	ГОСТ 5789
Триметилортоацетат (98%)/Мерк, Германия(8.18804.0100)	
Натрия сульфат, хч, безводный	
Вода дистиллированная (деионизованная)	ГОСТ 4166
Кислота муравьиная (98%), хч	ГОСТ 6702
	ГОСТ 5848

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Ванна ультразвуковая, модель DONAU LAB SONIK DLS 460 T/S (Австрия)	
Вакуумный эксикатор	ГОСТ 9737
Вата хлопковая	
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136-75
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Патроны для твердофазной экстракции Waters Oasis MAX 6cc (500 мг)	
Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 400 – 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Колонка капиллярная хроматографическая длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки 0,5 мкм, заполненная ZB-5	
Шприц для ввода образцов для газового хроматографа вместимостью 10 мм3 (Hamilton, США)	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Плитка электрическая	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8-12 мм	
Силикагель для адсорбционной хроматографии (Серва, Германия) 1 степени активности (60-100 меш)	
Шприц медицинский с разъемом Льюера, одноразовый	
Компрессор	
Генератор водорода	ЖНЛК 2.000.010.0 ТУ

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с элек-

троустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, к проведению пробоподготовки допускают специалиста с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органического растворителя (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, растворов внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем, отбор проб, проверка хроматографического поведения вещества на колонке с силикагелем.

7.1. Очистка толуола

Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление 0,015 М раствора водного аммиака

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 2,0 см^3 водного аммиака (содержит 25% аммиака), добавляют 500 см^3 деионизованной воды, перемешивают и доводят водой до метки.

7.3. Приготовление 10%-ного раствора муравьиной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 дм^3, содержащую 200-300 см^3 деионизованной воды, добавляют 50 см^3 муравьиной кислоты (98%), перемешивают и доводят до метки деионизованной водой.

7.4. Подготовка колонки с силикагелем

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1,2 см вставляют тампон из стекловаты, закрывают кран и приливают около 5 см^3 метилацетата. Затем в колонку вносят суспензию 5 г силикагеля в 10 см^3 метилацетата. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 10 см^3 метилацетата со скоростью 1-2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор производного глюфосината аммония - *метил-4-(метоксиметил)фосфинил-2-ацетамидобутирата* (соответствует концентрации глюфосината аммония 1 мг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 126 мг метил-4-(метоксиметил) фосфинил-2-ацетамидобутирата, доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4-6^{0}С в течение 3-х месяцев.

7.5.2. Раствор №1 производного глюфосината аммония - *метил-4-(метоксиметил)фосфинил-2-ацетамидобутирата* (соответствует концентрации глюфосината аммония 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора метил-4-(метоксиметил)фосфинил – 2 ацетамидобутирата с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.5.1.), добавляют 50 см^3 метилацетата, перемешивают и доводят метилацетатом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 3 месяцев.

7.5.3. Рабочие растворы № 2 – 5 производного глюфосината аммония- *метил-4- (метоксиметил)фосфинил – 2 ацетамидобутирата* для градуировки (соответствует концентрации глюфосината аммония 0,1-1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 1; 2; 5 и 10 см^3 раствора № 1, доводят до метки метилацетатом и получают растворы с содержанием 0,1; 0,2; 0,5 и 1 мкг/см^3 глюфосината аммония. В испаритель хроматографа вводят 1 мм^3 растворов и анализируют по п. 7.8.1.

Растворы хранятся в холодильнике в течение одного месяца.

7.6. Приготовление растворов внесения глюфосината аммония

7.6.1. Исходный раствор №1 глюфосината аммония для внесения

100 мг глюфосината аммония помещают в мерную колбу на 100 см^3, добавляют 60-70 см^3 0,015 М раствора аммиака, перемешивают до полного растворения и доводят объем этим же растворителем до метки. Концентрация глюфосината аммония в растворе №1 составляет 1 мг/ см^3. Раствор хранят в холодильнике не более 3-х месяцев.

7.6.2. Раствор №2 глюфосината аммония для внесения

Переносят в мерную колбу на 100 см^3 1 см^3 раствора №1 и доводят 0,015М раствором водного аммиака до метки. Концентрация глюфосината аммония в растворе № 2 составляет 10 мкг/см^3. Хранят в холодильнике не более 3-х месяцев. Раствор № 2 используют при изучении полноты извлечения глюфосината аммония.

7.7. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-5 устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 270^{0}С и скорости газа-носителя 3 см^3/мин в течение 4-5 часов.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика производного метил-4-(метоксиметил) фосфинил-2-ацетамидобутирата (мВ*сек) от концентрации глюфосината аммония в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по

4-м растворам для градуировки (№№ 2-5). Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Градуировочный график проверяют перед выполнением измерений по одному из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 9% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.8.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Кристалл 2000 М» с термоионным детектором, специфичным на фосфор с пределом детектирования (по фосфору в метафосе) не выше 1,7 х 10^{-14} г/см^3.

Колонка стеклянная, кварцевая ZB-5, длина 15м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки 0,5 мкм, фирма Phenomenex (США).

Температура детектора: 320^{0}С, испарителя: 260^{0}С, колонки (программа: 150^{0}С-2мин.; 30^0/мин до 180^{0}С – 2 мин.; 35^0/мин до 250^{0}С – 5 мин).

Расход газов: газа-носителя (азот) 4,812 см^3/мин; водорода и воздуха в ТИД – 11,0 и 200 см^3/мин соответственно.

Деление потока: 1:3,005

Объем вводимой пробы – 1 мм^3.

Время удерживания метил-4-(метоксиметил)фосфинил-2-ацетамидобутирата: 3 мин 08 сек.

Линейный диапазон детектирования: 0,1 – 1,0 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1 мкг/см^3, разбавляют метилацетатом.

7.9. Проверка хроматографического поведения глюфосината аммония на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 градуировочного раствора №1 деривата глюфосината аммония с концентрацией глюфосината аммония 10 мкг/см^3 в метилацетате (п. 7.6.2.), раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 3 см^3 метилацетата. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Промывают колонку 30 см^3 смеси метилацетат-метанол (95:5, по объему) со скоростью 1-2 капли сек., элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 60 см^3 смеси метилацетат-метанол (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в секунду. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остат-

ки растворяют в 3 $см^3$ метилацетата и анализируют содержание деривата по п. 7.8.1.

Фракции, содержащие дериват глюфосината аммония, объединяют и вновь анализируют. Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюата.

Примечание: При использовании новой партии сорбента или растворителей проводится проверка хроматографического поведения деривата глюфосината аммония.

7.10. Приготовление поглотительных приборов для отбора проб воздуха

В поглотительные приборы Рыхтера помещают по 10 $см^3$ дистиллированной воды, герметизируют заглушками.

7.11. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 ОПА «Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». Воздух с объемным расходом 3 $дм^3$/мин аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 10 $см^3$ дистиллированной воды. Для измерения концентраций глюфосината аммония на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 62,5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб (в поглотительных приборах, герметизированных заглушками) в холодильнике - 1 месяц.

8. Выполнение измерений

8.1. Концентрирование пробы

Содержимое поглотительного прибора Рыхтера объемом 10 $см^3$ с помощью медицинского шприца наносят на патрон для твердофазной экстракции Oasis MAX 6cc и пропускают через него со скоростью 4-5 капель в секунду, при нанесении последней порции продавливают раствор до нижнего края сорбента. Промывают патрон 20 $см^3$ деионизованной воды, элюат отбрасывают. Для элюирования глюфосината аммония используют 20 $см^3$ 10%-ной муравьиной кислоты, собирают элюат в грушевидную колбу вместимостью 100 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре 40-50^{0}С. Для

удаления следов муравьиной кислоты к остатку приливают 10 см^3 деионизованной воды, вновь упаривают. Остаток воды удаляют упариванием с метилацетатом (3-5 см^3). Далее подвергают дериватизации по п. 8.2.

8.2. Проведение дериватизации

К сухому остатку приливают 2 см^3 ледяной уксусной кислоты, перемешивают, помещают в ультразвуковую ванну на 1 мин. Затем добавляют 8 см^3 триметилортоацетата, снова подвергают ультразвуковой обработке в течение минуты. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4,5 часов. К охлажденной реакционной смеси трижды добавляют по 15 см^3 толуола и каждый раз упаривают содержимое на роторном испарителе при температуре 45^{0}С до объема 1-2 см^3.

Дальнейшую очистку деривата проводят по п. 8.3.

8.3. Очистка деривата на колонке с силикагелем

К раствору деривата глюфосината аммония добавляют 2 см^3 метилацетата, перемешивают и наносят пипеткой на колонку с силикагелем (п.7.9). Колбу омывают 2 см^3 метилацетата и переносят их в колонку. Дают растворителю стечь до верхнего слоя сорбента, затем промывают колонку 30 см^3 смеси метилацетат-метанол (95:5, по объему), которые отбрасывают. Дериват глюфосината аммония элюируют с колонки 50 см^3 смеси метилацетат-метанол (80:20, по объему) со скоростью 1-2 капли в секунду. Элюат упаривают на роторном испарителе при температуре 40^{0}С досуха. В колбу добавляют 1 см^3 метилацетата и анализируют дериват по п. 7.8.1.

Перед анализом опытных проб проводят контроль неэкспонированного поглотительного раствора, подвергая его процедуре пробоподготовки, дериватизации, очистки и измерения, изложенной в п.п. 8.1, 8.2, 8.3, 7.8.1.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию глюфосината аммония в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0,$$ где

С - концентрация глюфосината аммония в хроматографируемом объеме, мкг/см^3, устанавливается по градуировочным характеристикам производного;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0° С), дм^3

$$V_0 = 0{,}357 * P * ut/(273+T),$$

где Т - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

Р - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт.ст.

u - расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентраций глюфосината аммония в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\bar{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \le d.$$

$$d = d_{отн.} * \bar{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

0где d -норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 6%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), Р = 0,95 или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3 , Р = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание глюфосината аммония в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0016мг/м^3»*

* - *0,0016 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 62,5 дм^3 воздуха.*

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

gost.e-ecolog.ru