

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32
УДК 539.217.5:620.11:53.089.68

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ КАЛОРИМЕТРОВ И АНАЛИЗАТОРОВ ЧИСЛА ВОББЕ

© К. А. Мишина, Е. Н. Корчагина, Я. В. Казарцев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: k. a.mishina@vniim.ru

Поступила в редакцию – 18 февраля 2021 г., после доработки – 15 апреля 2021 г.
Принята к публикации – 20 апреля 2021 г.

В статье рассматриваются вопросы метрологического обеспечения средств измерений – газовых калориметров и анализаторов числа Воббе. Цель проведенного исследования – разработка стандартных образцов газов с аттестованным значением низшей объемной энергии сгорания, прослеживаемым к государственному первичному эталону. Исходные чистые газы-кандидаты – водород, метан, этан и пропан, а также целевая неопределенность значения низшей объемной энергии сгорания – 0,3%, были выбраны на основе результатов анализа метрологических характеристик парка калориметрического оборудования. Аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания прослеживается к государственному первичному эталону единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16. Аттестованное значение для выбранных газов и его неопределенность были оценены с применением эталонных калориметров-компараторов для сжигания высоко- и низкокалорийных газов «УСВГ» и «УСНГ» из состава ГЭТ 16. Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований и характеристики стандартных образцов, подтвердили заявленные показатели точности. Продолжение исследований позволит в перспективе разработать стандартные образцы газовых смесей-имитаторов природного, попутного и других газов, а также включить число Воббе в список аттестуемых характеристик.

Ключевые слова: низшая объемная энергия сгорания, число Воббе, газовая калориметрия, теплофизические свойства, стандартный образец

Ссылка при цитировании:

Мишина К. А., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В. Метрологическое обеспечение газовых калориметров и анализаторов числа Воббе // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 19–32. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32.

For citation:

Mishina K. A., Korchagina E. N., Kazartsev Ia. V. Metrological Assurance of Gas Calorimeter and Wobbe Index Analyser. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2): 19–32. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32 (In Russ.).

METROLOGICAL ASSURANCE OF GAS CALORIMETER AND WOBBE INDEX ANALYSER

© Karina A. Mishina, Elena N. Korchagina, Iaroslav V. Kazartsev

D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
e-mail: k. a.mishina@vniim.ru

Received – 18 February, 2021. Revised – 15 April, 2021
Accepted for publication – 20 April, 2021

The paper describes research on metrological assurance of such measuring instruments as gas calorimeters and Wobbe index analysers. The purpose of the performed research is development of reference materials for gases with certified value of net volume-basis calorific value traceable to Russian state primary standard. Input set of candidate gases is hydrogen, methane, ethane and propane, as well as the target uncertainty of lower volumetric combustion energy value equal to 0,3% – both were selected basing on results of metrological characteristics analysis of calorimetric equipment. The certified value of lower volumetric combustion energy is traceable to the State Primary Standard of combustion energy, specific combustion energy and volumetric combustion energy units GET 16. The certified value of selected gases and the uncertainty of this value were estimated with usage of comparing calorimeters for the combustion of high- and low-calorie gases «USVG» and «USNG» included in GET 16. Results obtained during investigational study and reference materials characterisation confirmed the stated accuracy. The continuance in prospect may allow development of reference materials for gas imitating mixtures of natural and casing-head gases as well as include Wobbe index in the list of certified characteristics.

Key words: lower volumetric combustion energy, Wobbe index, gas calorimetry, thermophysical properties, reference material

Используемые в статье сокращения:

ГЭТ 16 – Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16–2018
СО – стандартный образец
СИ – средство измерений

Abbreviations used in the article:

GET 16 – State Primary Measurement Standard for units of combustion energy, specific combustion energy and volumetric combustion energy GET 16–2018.
RM – Reference Material
СИ – Means of Measurement

Введение

В настоящее время в связи с общемировым повышением внимания к экологическим проблемам значительно усилился интерес к вопросу эффективно-го использования источников энергии. В различных областях промышленности ставятся задачи наиболее полного использования традиционных видов газовых топлив, а также побочных продуктов производства и переработки, таких как коксовый и доменный газы, попутный нефтяной газ, метан газовых шахт и т. д. Масштабные исследования в области создания возобновляемых источников энергии позволили разработать способы, позволяющие извлекать низко- и высококалорийные горючие газы, включая биогаз, из отходов

сельскохозяйственной, бумажной и других видов промышленности. В настоящее время рост использования таких газовых топлив составляет в среднем 1,8% в год и по прогнозу продолжится в основном за счет увеличения доли использования в странах со строгими экологическими нормами [1].

Перечисленные виды газа имеют существенные отличия от природного газа по энергии сгорания и компонентному составу. Состав и качество таких топлив подвержены колебаниям как в долгосрочном, так и в краткосрочном периоде [2]. Поэтому при использовании в качестве топлива особое внимание необходимо уделить вопросу взаимозаменяемости газов, чтобы избежать увеличения вредных выбросов и нанесения

ущерба оборудованию при сжигании, а также сохранить энергоэффективность производства.

Основная характеристика взаимозаменяемости газового топлива – число Воббе – отражает информацию о тепловой нагрузке в системе, поскольку газы с разным компонентным составом и энергией сгорания, но одинаковым числом Воббе имеют одинаковую тепловую мощность и могут применяться без замены горелочных устройств.

Число Воббе (высшее $W_{\text{высш}}$ или низшее $W_{\text{низш}}$) определяется как отношение энергии сгорания (высшей $H_{\text{высш}}$ или низшей $H_{\text{низш}}$) газа к квадратному корню его относительной плотности d по воздуху:

$$W_{\text{высш/низш}} = \frac{H_{\text{высш/низш}}}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Относительная плотность газа по воздуху d может быть вычислена как отношение абсолютной плотности газа ρ_1 к плотности воздуха $\rho_{\text{возд}}$, которое при нормальных условиях (293,15 К, 101,325 кПа) составляет 1,204449 кг·м⁻³ [3].

Низшая теплота сгорания может быть вычислена в соответствии с ГОСТ 31369–2008 – расчетным методом определения энергии сгорания и других свойств газа на основе его компонентного состава (определяемого при помощи газового хроматографа) [3] либо определена экспериментально калориметрическими методами измерений, описанными в ISO 15971:2008 [4]. В сравнении с расчетом по ГОСТ 31369–2008 калориметрические методы измерений имеют ряд преимуществ при проведении анализа нетрадиционных видов газовых топлив: отсутствие ограничений по содержанию компонентов (например, этана и водорода), меньшую неопределенность и время отклика калориметра, а также экономичность и простоту обслуживания

калориметрических систем, включая процедуры их градуировки и калибровки [5].

На данный момент в промышленности применяются различные типы измерительного оборудования для определения энергии сгорания и числа Воббе, принципы работы которых основаны на калориметрических методах. Международные стандарты ISO 15971:2008 и OIML R140:2007 описывают классификацию и нормативные требования к точности такого оборудования (табл. 1 и 2).

Качество результатов, получаемых с применением такого оборудования, существенно зависит от правильности его градуировки и/или калибровки. В отсутствие стандартных образцов возможности для выполнения данных регламентных процедур значительно ограничены. В ISO 15971:2008 в качестве градуировочных/калибровочных стандартов предложены: чистый метан, газовые смеси со значением энергии сгорания (значение получено расчетным методом) и газы, аттестованные при помощи эталонных калориметров. Для оборудования, применяющегося в диапазоне, отличном от природного газа, первые два варианта не являются оптимальными. Предпочтительным является третий вариант, так как с его помощью может быть достигнута меньшая неопределенность измерений энергии сгорания, а также прямая прослеживаемость результатов измерений к первичному эталону.

В Европе различными аспектами исследований газа занимается GERG (European Gas Research Group – Европейская группа исследований газа, Бельгия), основанная в 1961 г. и на данный момент включающая 24 организации из 10 стран Европы.

Несколько лет назад с целью обеспечения прослеживаемости измерений в этой области в рамках GERG был осуществлен проект, направленный на разработку в PTB (Германия) и LNE (Франция) эталонных

Таблица 1. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с ISO 15971:2008 [4]

Table 1. Maximum permissible measurement errors in accordance with ISO 15971:2008 [4]

Класс СИ	0	1	2	3
$H_{\text{высш}}$	± 0,1 %	± 0,1 МДж/м ³ (~ 0,25 %)	± 0,2 МДж/м ³ (~ 0,5 %)	± 0,5 МДж/м ³ (~ 1 %)

Таблица 2. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с OIML R140:2007 [6]

Table 2. Maximum permissible measurement errors in accordance with OIML R140:2007 [6]

Класс точности	A	B	C
Энергосодержание	± 1,0 %	± 2,0 %	± 3,0 %
$H_{\text{высш}}$	± 0,5 %	± 1,0 %	± 1,0 %

газовых калориметров с неопределенностью измерений, не превышающей $\pm 0,05\%$ [7, 8]. Результаты, полученные с применением этих калориметров и калориметра «КАТЕТ» из состава ГЭТ 16–2018¹, позволили уточнить значение энергии сгорания метана в ISO 6976:2016 [9] и снизить неопределенность этого значения [10–12].

На данный момент большая часть исследований в области измерений энергии сгорания направлена на биогаз и другие газы из нетрадиционных источников [13–15]. Задачи получения достоверных и согласованных значений при измерениях с применением рабочих средств измерений (СИ) также являются актуальными. Активно исследуются вопросы измерений при использовании расчетного метода в газотранспортной сети и при смешении потоков [16], а также проводится сравнение различных методов и средств измерений энергии сгорания газов [5, 17, 18]. При этом следует отметить, что на текущий момент в других странах отсутствуют стандартные образцы объемной энергии сгорания, прослеживаемые к национальным эталонам.

В России до 2021 года метрологическое обеспечение средств измерений в области газовой калориметрии осуществлялось с применением рабочих эталонов, разработанных во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева² (г. С.-Петербург) и используемых для поверки и испытаний газовых калориметров в целях утверждения типа. Применяемые средства в полной мере не обеспечивали потребности промышленности в доступных градуировочных/калибровочных стандартах с аттестованным значением энергии сгорания, которые должны использоваться в ходе периодического регламентного обслуживания калориметрического оборудования.

Поэтому цель исследования заключалась в разработке набора стандартных образцов утвержденного типа (СО) низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. Оцененная неопределенность аттестованного значения низшей объемной энергии сгорания для этого набора не должна превышать 0,3%.

¹ ГЭТ 16–2018 Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397842> (дата обращения: 15.01.2021).

² Эталоны // ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/> (дата обращения: 15.01.2021).

Материалы и методы

При разработке СО, предназначенных для установления и контроля метрологических характеристик газовых калориметров и анализаторов числа Воббе были выбраны и исследованы 4 образца чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. Требования к метрологическим характеристикам разрабатываемых СО, а также выбор исследуемых образцов и технических требований к ним был обусловлен результатами анализа метрологических характеристик рабочих средств измерений. Аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания для исследуемых образцов и его неопределенность были вычислены исходя из экспериментальных данных, полученных прямым калориметрическим методом с применением калориметров-компараторов для сжигания высоко- и низкокалорийных газов («УСВГ» и «УСНГ») из состава государственного первичного эталона единиц энергии сгорания ГЭТ 16–2018.

Отбор и подготовка исходного материала стандартного образца

Для создания стандартных образцов газов учитывалось, что их применение планируется для оценки метрологических характеристик калориметрического оборудования при поверке, калибровке и испытаниях в целях утверждения типа.

Основные метрологические характеристики газовых калориметров и комплексных анализаторов, предназначенных для измерений энергии сгорания и числа Воббе, прошедших процедуру испытаний в целях утверждения типа в РФ, представлены в табл. 3.

Анализ характеристик рабочих средств измерений показал, что наиболее распространены газовые калориметры и анализаторы числа Воббе с широким диапазоном измерений, класса точности 3 по ISO 15971:2008 (класс точности В по OIML R140:2007) с пределом допускаемой погрешности измерений $\pm 1,0\%$ и более.

Установленные метрологические и технические требования к разрабатываемым СО приведены в табл. 4, 5. Поскольку контроль метрологических характеристик калориметрического оборудования необходимо проводить в нескольких точках во всем диапазоне измерений, для обеспечения потребности в средствах метрологического обеспечения в качестве веществ-кандидатов были выбраны чистые газы с различными значениями низшей объемной энергии сгорания в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³. Целевая неопределенность стандартных образцов с учетом требуемого соотношения показателей точностей средства поверки к поверяемому СИ «1:3» была установлена на уровне 0,3%.

Таблица 3. Основные метрологические характеристики газовых калориметров, эксплуатируемых в РФ
 Table 3. The main metrological characteristics of gas calorimeters operated in the Russian Federation

Средство измерений	Измеряемая величина	Диапазон измерений	Пределы допускаемой погрешности измерений, %
9610, Cosa Xentaur Corporation	$W_{\text{низш/высш}}, H_{\text{низш/высш}}$	1–95 МДж/м ³	± 1,0*
	d	0,1–3,0	± 0,6
NKS, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш/высш}}$	25–41 МДж/м ³	± 0,3
RBM 2000, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$W_{\text{низш/высш}}, H_{\text{низш/высш}}$	3–100 МДж/м ³	± 1,0*
		28–40 МДж/м ³	± 0,6*
	ρ	0–2 kg/m ³	± 1,0*
CWD2000, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5–50,0 МДж/м ³	± 1,0*
	$W_{\text{низш}}$	2,5–55,5 МДж/м ³	± 1,0*
CWD2005, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш/высш}}$	3,0–5,0 МДж/м ³	± 1,0*
		12,5–21,0 МДж/м ³	
WI, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5–55,5 МДж/м ³	± 1,5*
	$W_{\text{низш}}$	2,5–56,0 МДж/м ³	± 1,0*
KSNG-05, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш}}$	25–50 МДж/м ³	± 0,5
		31,8–39,8 МДж/м ³	± 0,45
EMC500, RMG Messtechnik GmbH	$H_{\text{низш/высш}}$	30,2–47,2 МДж/м ³	± 0,5
	ρ	0,65–1,3 kg/m ³	± 0,5
66, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{низш}}$	32–42 МДж/м ³	± 0,5*
WIM 9900, Horbe Instruments B. V.	$W_{\text{низш}}$	40–60 МДж/м ³	± 2,0
	d	0–2	± 0,2
WIM Compas	$W_{\text{низш/высш}}$	0–90 МДж/м ³	± 1,0*
	$H_{\text{низш/высш}}$		± 0,7*
	d	0,5–1,7	± 1,0*

* пределы допускаемой погрешности измерений, приведенной к верхнему пределу диапазона измерений

Выбор технических характеристик исходных материалов обусловлен необходимостью применения коммерчески доступных веществ.

Исследуемые образцы

При разработке стандартных образцов исследования проводились на образцах чистых газов, технические характеристики которых представлены в табл. 6.

При выпуске СО идентификация проводится путем проверки сопроводительной документации исходных веществ. Производитель исходных материалов (ООО «Мониторинг», г. С.-Петербург) гарантирует соответствие чистых газов требованиям, указанным в табл. 6, что отражено в паспортах исходных материалов. При разработке СО идентификация основного компонента

Таблица 4. Наименование аттестуемой характеристики, интервал допускаемых аттестованных значений и допускаемые значения расширенной неопределенности стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)¹

Table 4. Name of certifying property. Interval of allowed certified values and permissible values of the extended uncertainty of the reference material for gas lower volumetric combustion energy (set NOES VNIIM)¹

Номер ГСО в наборе	Индекс СО в наборе	Интервал допускаемых аттестованных значений низшей объемной энергии сгорания, $H_{inf}^{25/20}$, МДж/м ³ *	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности (U)** при коэффициенте охвата k = 2, %
ГСО 11662–2020	НОЭС-ВНИИМ-Н2	от 10,030 до 10,260	0,3
ГСО 11663–2020	НОЭС-ВНИИМ-СН4	от 33,350 до 33,580	
ГСО 11664–2020	НОЭС-ВНИИМ-С2Н6	от 59,740 до 59,980	
ГСО 11665–2020	НОЭС-ВНИИМ-С3Н8	от 86,230 до 86,470	

Примечания:

* – верхний индекс (25/20) обозначает стандартные условия сгорания: температура 25 °С (298,15 К) и давление 101,325 кПа, и стандартные условия при приведении объема газа: температура 20 °С (293,15 К) и давление 101,325 кПа.

** – соответствует допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности (P=0,95).

¹ ГСО 11662–2020/ГСО 11665–2020 Стандартный образец низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ) // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384812> (дата обращения: 15.01.2021).

Таблица 5. Технические характеристики исходных материалов стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)

Table 5. Technical characteristics of the input materials of the RM for the lower volume energy of combustion of gases (set NOES VNIIM)

Индекс СО в наборе	Исходное вещество	Нормативные документы, которым должны соответствовать исходные вещества
НОЭС-ВНИИМ-Н2	Водород (H ₂)	ТУ 2114-016-78538315-2008 ¹ или ГОСТ Р 51673–2000 ²
НОЭС-ВНИИМ-СН4	Метан (CH ₄)	ТУ 51-841–87 ³
НОЭС-ВНИИМ-С2Н6	Этан (C ₂ H ₆)	ТУ 6-09-2454-85
НОЭС-ВНИИМ-С3Н8	Пропан (C ₃ H ₈)	ТУ 51-882-90 ⁴

¹ ТУ 2114-016-78538315-2008 Водород особо чистый / ООО НПК Наука // НПК Наука [сайт]. URL: <https://nauca.ru/content/hydrogen/HydrogenSpecification2114-016-78538315-2008.pdf> (дата обращения: 15.01.2021)

² ГОСТ Р 51673–2000 Водород газообразный чистый. Технические условия. М.: Госстандарт России. 2000.

³ ТУ 51-841-87 Метан газообразный / ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» // Первый машиностроительный портал. Информационно-поисковая система [сайт]. URL: <http://www.1bm.ru/techdocs/kgs/tu/42/info/1351> (дата обращения: 15.01.2021).

⁴ ТУ 51-882-90 Пропан сжиженный // ФГУП «Стандартинформ» [сайт]. URL: <https://www.standards.ru/document/3394118.aspx> (дата обращения: 15.01.2021).

и примесей для метана и пропана была также произведена лабораторией научных исследований в области газоаналитических измерений ВНИИМ. Полученные результаты показали, что молярная доля основного компонента для исследуемых газов составила не менее 99,99 % мол., а количество каждой из определяемых примесей (CO , CO_2 , $\text{Ar}+\text{O}_2$, H_2 , He , N_2) не превышает 7 ppm.

Однородность и стабильность CO были оценены в соответствии с п. 7 и п. 8 ISO Guide 35:2017 с учетом положений, касающихся чистых веществ. В целом химические и физические свойства исследуемых чистых веществ позволяют предполагать высокую однородность и стабильность. По п. 7.1 ISO Guide 35:2017 было установлено, что необходимость в оценке межэкземплярной неоднородности отсутствует, так как каждому экземпляру CO присваивается свое аттестованное значение. Некоторая изменчивость от внутриэкземплярной

неоднородности неизбежно проявляется в стандартных отклонениях, определяемых при характеристике и исследованиях стабильности, поэтому отдельно вклад от внутриэкземплярной неоднородности не оценивался, но был учтен в совокупности с другими вкладами. Кроме того, в инструкции по применению CO пользователю были даны рекомендации по хранению и использованию CO для обеспечения его гомогенности. Стабильность CO была оценена на основании данных, полученных в ходе предварительных исследований аналогичных исходных материалов по п. 8.2.3. Результаты исследований стабильности приведены в табл. 7.

Отклонения, полученные при исследованиях стабильности, не превышают 0,05 %, что составляет менее трети от целевой неопределенности низшей энергии сгорания CO (0,3 %) и позволяет признать вклад от нестабильности в суммарную неопределенность пренебрежимо малым.

Таблица 6. Технические характеристики исследуемых образцов стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)

Table 6. Technical characteristics of the RMs under study for the lower volume energy of combustion of gases (set NOES VNIIM)

Обозначение образца	Исходное вещество	Газовый баллон (материал, объем)	Молярная доля основного компонента, не менее, %
НОЭС-ВНИИМ-Н ₂	Водород (H_2)	Углеродистая сталь, 10 л	99,95
НОЭС-ВНИИМ-СН ₄	Метан (CH_4)	Алюминиевый сплав, 8 л	
НОЭС-ВНИИМ-С ₂ Н ₆	Этан (C_2H_6)	Углеродистая сталь, 10 л	
НОЭС-ВНИИМ-С ₃ Н ₈	Пропан (C_3H_8)	Алюминиевый сплав, 10 л	

Таблица 7. Результаты измерений объемной энергии сгорания исследуемых образцов водорода, метана, этана и пропана

Table 7. Measurement results of volumetric combustion energy of hydrogen, methane, ethane, propane samples under study

Образец (№ баллона)	Дата выполнения первой серии измерений	Среднее значение низшей объемной энергии сгорания в первой серии измерений $H_{inf,1}$, МДж/м ³	Дата выполнения второй серии измерений	Среднее значение низшей объемной энергии сгорания во второй серии измерений $H_{inf,2}$, МДж/м ³	Отклонение между средними значениями низшей объемной энергии сгорания в первой и второй сериях, $\Delta(H_{inf})$, МДж/м ³ (%)
Водород (1032)	01.11.2016	10,052	11.10.2019	10,051	0,001 (0,01)
Метан (27890)	22.05.2017	33,440	11.10.2019	33,425	0,015 (0,04)
Этан (15722)	01.11.2015	59,883	17.08.2017	59,874	0,009 (0,01)
Пропан (24960)	17.10.2019	86,410	15.02.2021	86,365	0,045 (0,05)

Метод определения аттестованного значения

Для определения аттестованного значения энергии сгорания исследуемых образцов применялись эталонные газовые калориметры-компараторы «УСВГ» и «УСНГ», включенные в состав ГЭТ 16–2018 в ходе его совершенствования, завершено в 2018 г. Расширенная неопределенность результатов измерений в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³, полученных при помощи данных калориметров, оценена на уровне, не превышающем 0,3%.

Эталонные газовые калориметры предназначены для передачи единицы объемной энергии сгорания газам и газовым смесям в диапазоне от 3 до 35 МДж/м³ (калориметр «УСНГ») и от 25 до 90 МДж/м³ (калориметр «УСВГ»). Калориметры реализуют прямой метод измерений ОТС, связанный градуировочной зависимостью с измеренным временем сгорания единичной порции газа.

Принцип действия калориметров показан на рис. 1. Сгорание газа осуществляется в горелке измерительной ячейки (1), расположенной внутри теплового блока (2). Подача газа из замкнутой емкости (3) по газовой линии (4) в измерительную ячейку осуществляется дозирующим устройством с регулируемой скоростью подачи. Регулирование скорости подачи газа осуществляется методом изменения частоты импульсов, подаваемых на шаговые двигатели (5), которые с помощью червячно-винтовых пар приводят в поступательные движения поршни в рабочих цилиндрах (6, 7). Регулирование частоты осуществляется ПИД-регулятором (8), поддерживающим нулевой сигнал на блоке дифференциальных модулей (9) таким образом, чтобы тепловая мощность, выделяющаяся в измерительной ячейке в результате горения исследуемого газа, была постоянна и равна мощности, выделяемой в сравнительной ячейке (10).

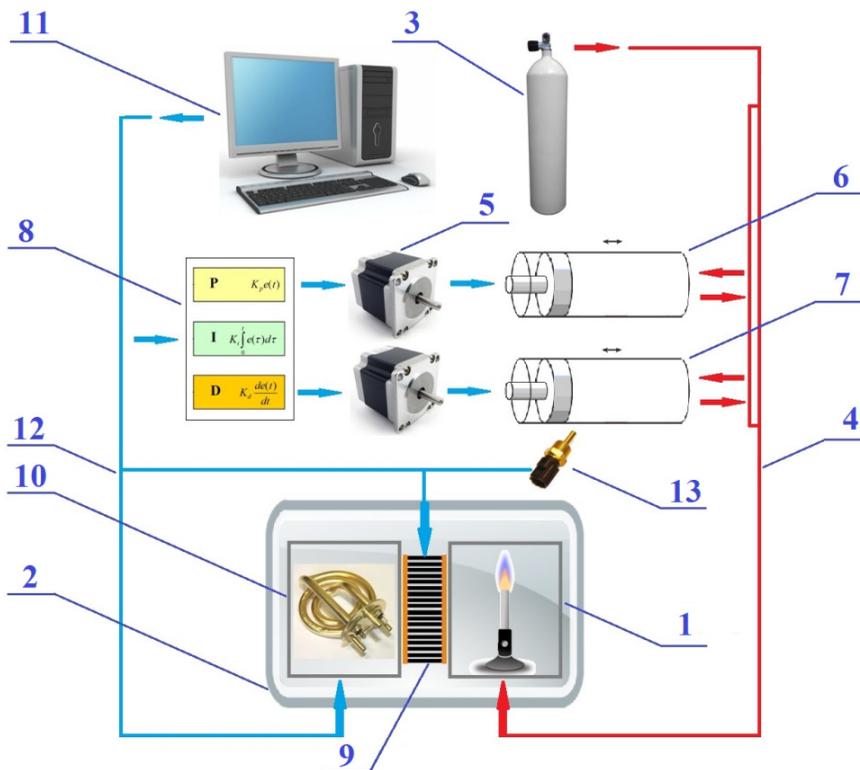


Рис. 1. Принцип действия эталонных газовых калориметров-компараторов «УСВГ» и «УСНГ», включенных в состав ГЭТ 16–2018

1 – горелка измерительной ячейки; 2 – тепловой блок; 3 – емкость; 4 – газовая линия; 5 – шаговые двигатели; 6, 7 – рабочие цилиндры; 8 – регулятор чистоты; 9 – дифференциальный модуль; 10 – сравнительная ячейка; 11 – персональный компьютер; 12 – система вспомогательных электронных блоков и электрических кабелей; 13 – датчики.

Fig. 1. The principle of operation of the reference gas calorimeters-comparators «USVG» and «USNG» included in the GET 16-2018
1 – burner of the measuring cell; 2 – heat block; 3 – capacity; 4 – gas line; 5 – stepper motors; 6, 7 – working cylinders; 8 – purity regulator; 9 – differential module; 10 – comparison cell; 11 – personal computer; 12 – system of auxiliary electronic units and electrical cables; 13 – sensors

В основу способа сравнения мощностей положен компенсационный метод, реализованный на базе дифференциальной тепловой схемы с диатермической связью через полупроводниковые преобразователи, являющиеся нуль-органами между ячейками (измерительной, в которой осуществляется процесс сжигания газа, и сравнительной, в которой расположен электрический нагреватель, выделяющий постоянную мощность).

Управление работой калориметров производится посредством персонального компьютера (11) промышленного исполнения с системой вспомогательных электронных блоков и электрических кабелей (12), образующих блоки управления, регулирования, питания и согласования.

Режим измерений калориметров непрерывно-циклический. Непрерывность обеспечивается поочередной работой двух поршневых насосов. Каждый цикл измерений связан с выдавливанием порции газа одним из насосов. Для приведения результатов измерений объемной теплоты сгорания (ОТС) к стандартным условиям в дозирующем устройстве имеется система датчиков (13), которые обеспечивают формирование сигналов, поступающих на обработку в систему управления и регулирования.

Статистические результаты были получены путём обработки массива измеренных данных (единичных значений низшей ОТС, выдаваемых калориметром в конце каждого измерительного цикла) с выделением данных по каждому из исследуемых газов из общего массива с результатами измерений.

Оценка неопределенности аттестованного значения

Поскольку входные величины являются независимыми, в соответствии с положениями ISO Guide 35:2017 суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения рассчитывалась по уравнению [19]:

$$u_{CRM} = \sqrt{(u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{lis}^2)}, \quad (2)$$

где:

u_{char} – неопределенность сертифицируемого (аттестованного) значения, полученного для экземпляра (характеризация);

u_{hom} – неопределенность, связанная с неоднородностью материала в отдельной упаковке (однородность);

u_{lis} – неопределенность, связанная с нестабильностью материала (стабильность).

Поскольку объемная энергия сгорания – аддитивная величина и напрямую зависит от компонентного состава газа, однородность и стабильность СО

была подтверждена положительными результатами экспериментальных исследований стабильности СО компонентного состава (эталонных сравнения), для изготовления которых применялись аналогичные исходные материалы. Составляющие неоднородности и нестабильности были оценены как пренебрежимо малые и исключены из оценки суммарной неопределенности.

Неопределенность характеристики была оценена в соответствии с бюджетом неопределенности калориметров «УСВГ» и «УСНГ»:

$$u_{char} = u_c(H), \quad (3)$$

$$u_c(H) = \sqrt{u_b(H)^2 + u_a(H)^2}, \quad (4)$$

где:

$u_b(H)$ – относительная стандартная неопределенность по типу В измерений объемной энергии сгорания газа;

$u_a(H)$ – относительная стандартная неопределенность по типу А измерений объемной энергии сгорания газа, вычисляемая по формуле:

$$u_A(H) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где:

H_i – значение i -го результата измерений низшей энергии сгорания, МДж/м³;

\bar{H} – среднее значение измерений низшей энергии сгорания, МДж/м³;

n – количество единичных результатов измерений.

Неопределенность $u_b(H)$ при передаче единицы энергии сгорания с применением калориметров «УСВГ» и «УСНГ» была установлена ранее в ходе их исследований в рамках совершенствования ГЭТ 16–2018 и в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³ не превышает $8 \cdot 10^{-4}$.

Расширенная неопределенность вычислялась по формуле:

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM}, \quad (6)$$

где коэффициент охвата $k = 2$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментальных исследований для четырех исследуемых образцов было получено аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания, прослеживаемое к государственному первичному эталону,

и оценена его неопределенность. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 7.

На рис. 2–5 представлены результаты измерений низшей объемной энергии сгорания исследуемых образцов. С целью получения достаточного количества исходных данных для определения искомой величины и оценки бюджета неопределенности измерений сжигание каждого образца проводилось в течение 24 часов.

Стабильность и отсутствие дрейфа энергии сгорания исследуемых образцов дополнительно свидетельствуют о правильности выбора исходных веществ с целью разработки на их основе метрологических средств для поверки, калибровки и испытаний газового калориметрического оборудования, применяемого в промышленности.

Дополнительные характеристики стандартных образцов – относительная плотность и число Воббе в дальнейшем могут быть вычислены по уравнениям состояния, приведенным в стандартах ГСССД³ [20–22].

Заключение

В настоящей статье мы рассмотрели возможность разработки стандартных образцов утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. В опоре на проведенные исследования был разработан и аттестован стандартный образец утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ) ГСО 11662–2020/ГСО 11665–2020. Набор стандартных образцов предназначен для установления и контроля

³ ГСССД – Государственная служба стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов.

Таблица 8. Результаты измерений объемной энергии сгорания исследуемых образцов водорода, метана, этана и пропана

Table 8. Results of measurements of the volumetric combustion energy of the studied samples of hydrogen, methane, ethane and propane

Образец (калориметр)	Измеренное значение низшей объемной энергии сгорания $H_{inf,1}$, МДж/м ³	СКО результата измерений, S_r , МДж/м ³ (за 24 ч, n – количество единичных результатов измерений)	Стандартная неопределенность характеристики, u_{char} , МДж/м ³	Относительная расширенная неопределенность U_{crm} при коэффициенте охвата $k = 2$, МДж/м ³ (%)
водород («УСНГ»)	10,053	0,004 ($n = 523$)	0,009	0,018 (0,18)
метан («УСВГ»)	33,431	0,005 ($n = 210$)	0,027	0,054 (0,16)
этан («УСВГ»)	59,870	0,010 ($n = 108$)	0,079	0,158 (0,26)
пропан («УСВГ»)	86,365	0,022 ($n = 77$)	0,115	0,230 (0,27)

метрологических характеристик газовых калориметров и анализаторов числа Воббе. Для исследуемых образцов чистых газов были установлены следующие аттестованные значения низшей объемной энергии сгорания: водород ($10,053 \pm 0,018$) МДж/м³, метан ($33,431 \pm 0,054$) МДж/м³, этан ($59,870 \pm 0,158$) МДж/м³, пропан ($86,365 \pm 0,230$) МДж/м³. Аттестованные значения были получены прямым калориметрическим методом, прослеживаются к государственному первичному эталону ГЭТ 16 и удовлетворяют требованиям к метрологическим характеристикам, приведенным в описании типа стандартного образца и табл. 4. В перспективе применяемый метод позволит расширить метрологическое обеспечение данной области измерений путем расширения номенклатуры стандартных образцов газовых смесей – имитаторов горючих газов. В ходе анализа также была отмечена потребность в стандартных образцах числа Воббе, для разработки которых необходимы дальнейшие исследования, в частности, выбор метода для установления значения относительной плотности газов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории научных исследований в области газоаналитических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» – Колобовой Анне Викторовне и Уваровой Наталье Витальевне за консультации и помощь в подготовке документации в ходе утверждения стандартного образца.

Вклад соавторов

Корчагина Е. Н.: общее руководство проведением исследований, редакция текста статьи.

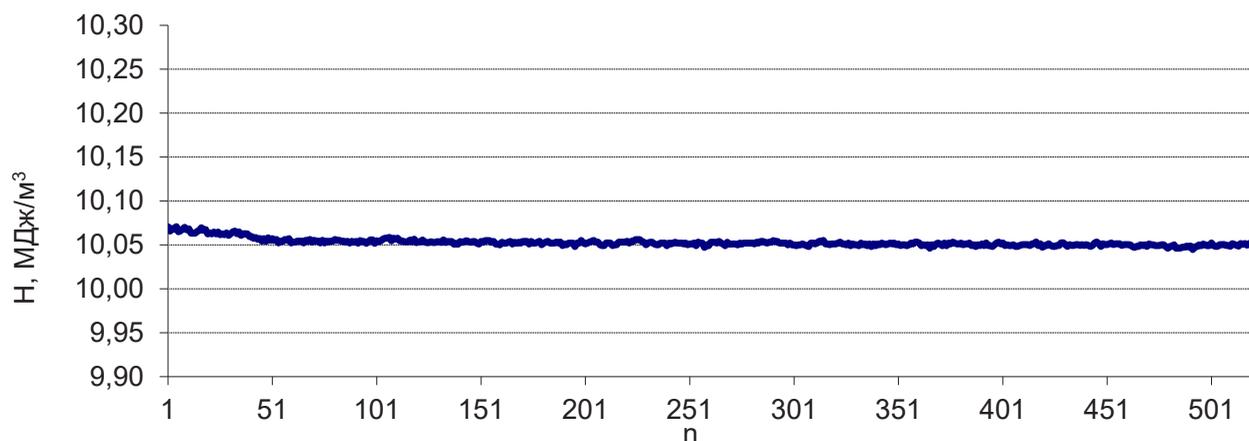


Рис. 2. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца водорода (калориметр-компаратор «УСНГ»)

Fig. 2. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of hydrogen sample (calorimeter-comparator «USNG»)

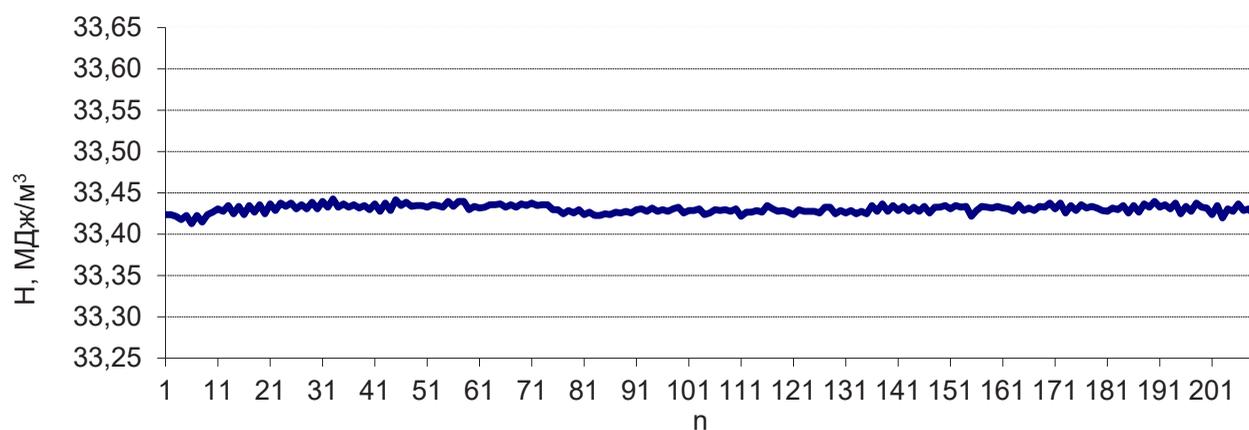


Рис. 3. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца метана (калориметр-компаратор «УСВГ»)

Fig. 3. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of methane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

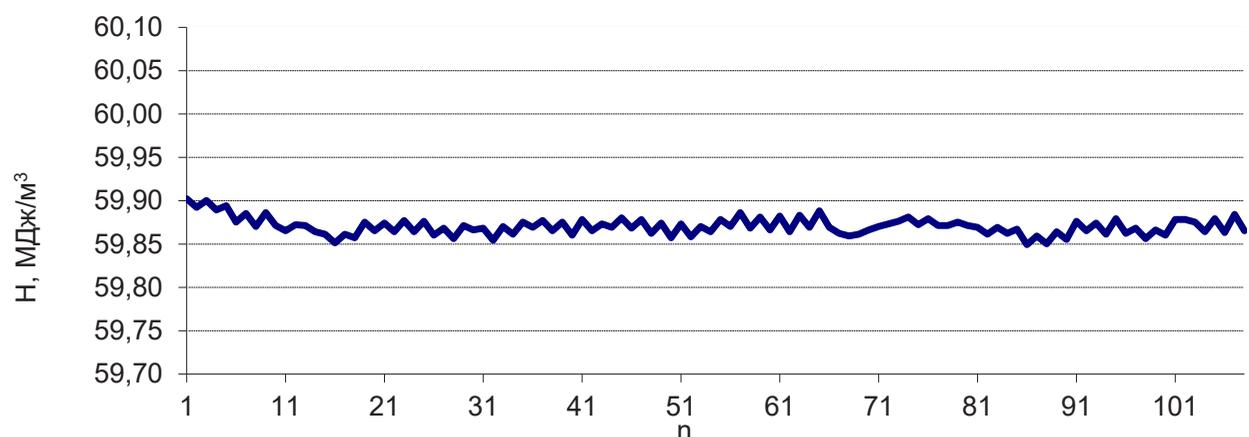


Рис. 4. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца этана (калориметр-компаратор «УСВГ»)

Fig. 4. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of ethane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

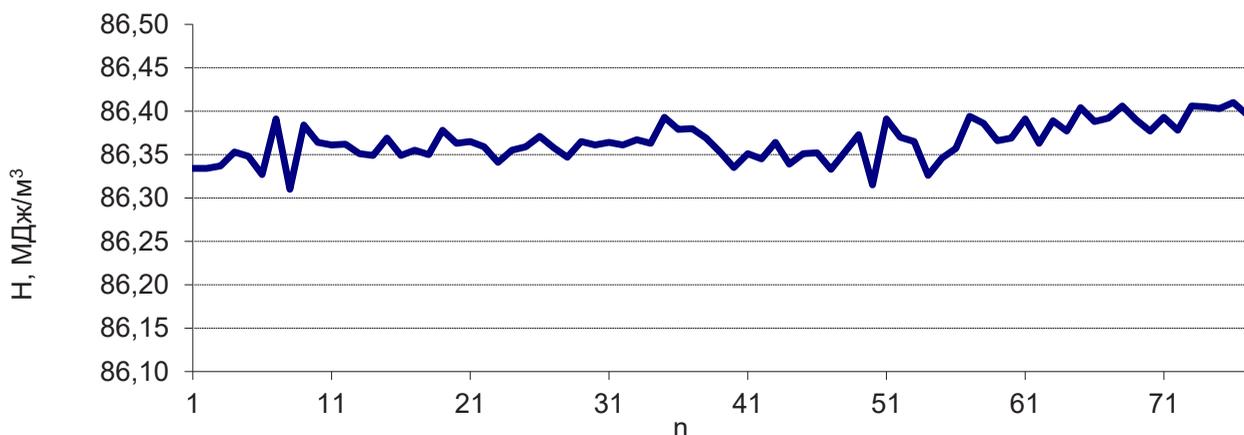


Рис. 5. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца пропана (калориметр-компаратор «УСВГ»)

Fig. 5. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of propane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

Мишина К. А.: анализ литературных данных, об- суждение, анализ и обработка экспериментальных данных, подготовка первоначального варианта текста статьи.

Казарцев Я. В.: получение и анализ эксперименталь- ных данных, доработка текста статьи.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе докла- да, представленного на IV Международной научной

конференции «Стандартные образцы в измерени- ях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Статья допущена к публикации после доработки мате- риалов тезисов доклада, оформления статьи и прове- дения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке пла- нируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

ЛИТЕРАТУРА

- Global gas report 2018 / The Boston Consulting group // Snam [website]. URL: http://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/gas_naturale/global-gas-report/global_gas_report_2018.pdf (дата обращения 23.10.2020).
- Malek L., Hulteberg C. Measuring and ensuring the gas quality of the Swedish gas grid. Energiforsk, 2016. 38 p. URL: [https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid\(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48\).html](https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48).html) (дата обращения 23.10.2020).
- ГОСТ 31369–2008 Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. М: Стандартинформ. 2009. 54 с.
- ISO 15971:2008 Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/44867.html> (дата обращения 23.10.2020).
- Dörr H., Koturbash T., Kutechero V. Review of impacts of gas qualities with regard to quality determination and energy metering of natural gas. Measurement Science and Technology. 2019. Vol. 30. № 4. 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aaef4>
- OIML R140: 2007 (E) Measuring systems for gaseous fuel // OIML [website]. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r140-e07.pdf (дата обращения 23.10.2020).
- Measurement of gas calorific value: a new frontier to be reached with an optimised reference gas calorimeter / C. Villiermaux [et al.] // 23rd World Gas Conference, Amsterdam 2006. URL: <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add12646.pdf> (дата обращения 23.10.2020).
- GERG project: development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases / M. Jaeschke [et al.] // International journal of thermophysics. 2007. Vol. 28. Pp. 220–244. <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0167-1>
- ISO 6976:2016 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/55842.html> (дата обращения 07.07.2019).
- Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry / F. Haloua [et al.] // Metrologia. 2015. Vol. 52. № 6. Pp. 741–755. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/52/6/741>.

11. Rauch J., Haloua F. Measurements of the calorific value of methane with the new GERG reference calorimeters. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1065. № 20. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
12. Alexandrov Yu. I., Chunovkina A. G., Korchagina E. N. Revised value of the heat of combustion for high purity methane. *Proceedings conference and exhibition on natural gas quality*. Loughboroug, 26–28 November 2002. NPL, 2002, p. 7
13. First experimental comparison of calorific value measurements of real biogas with reference and field calorimeters subjected to different standard methods / F. J. Perez-Sanz [et al.] // *International journal of thermal sciences*. 2019. Vol. 135. Pp. 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.06.034>
14. Kacur J., Kostur K. Indirect measurement of syngas calorific value. *Proceedings of the 2015 16th international Carpathian control conference (ICCC)*. Szilvasvarad, Hungary, 27–30 May 2015. 229–234 pp. <https://doi.org/10.1109/CarpathianCC.2015.7145079>.
15. Rauch J., Haloua F. Calorific value of biomethane: Comparative measurements using reference gas calorimeters value. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1065. № 20. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
16. Tsochatzidis N. A., Karatanas E. Assessment of calorific value at a gas transmission network. *Journal of natural gas science and engineering*. 2012. № 9. Pp. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.05.009>
17. Comparison of traceable methods for determining the calorific value of non-conventional fuel gases / F. Haloua [et al.] // *International journal of thermal sciences*. 2016. Vol. 100. Pp. 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.10.020>
18. Ulbig P., Hoburg D. Determination of the calorific value of natural gas by different methods. *Thermochimica acta*. 2002. Vol. 382. № 1–2. Pp. 37–35. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00732-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00732-8)
19. ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/60281.html>
20. ГСССД 195–01 Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...700 К и давлениях 0,1...100 МПа. М: Стандартиформ. 2008. 31 с.
21. ГСССД 196–01 Таблицы стандартных справочных данных. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...625 К и давлениях 0,1...70 МПа. М.: Стандартиформ. 2008. 36 с.
22. ГСССД 197–01 Таблицы стандартных справочных данных. Пропан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 86...700 К и давлениях 0,1...100 МПа. М.: Стандартиформ. 2008. 38 с.

REFERENCES

1. Global gas report 2018. Available at: http://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/gas_naturale/global-gas-report/global_gas_report_2018.pdf [accessed 23.10.2020].
2. Malek L, Hulteborg C. Measuring and ensuring the gas quality of the Swedish gas grid. *Energiforsk*; 2016, 38 p. Available at: [https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid\(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48\).html](https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48).html) [accessed 07.07.2019].
3. GOST 31369–2008 Gaz prirodnyj. Vychislenie teploty sgoranija, plotnosti, odnositel'noj plotnosti i chisla Vobbe na osnove komponentnogo sostava. Moscow: Standartinform; 2009, 54 p. (In Russ.).
4. ISO 15971:2008 Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index. Available at: <https://www.iso.org/standard/44867.html> [accessed 23.10.2020].
5. Dörr H., Koturbash T., Kutechero V. Review of impacts of gas qualities with regard to quality determination and energy metering of natural gas. *Measurement Science and Technology*. 2019;30(4); 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aaef4>
6. OIML R140: 2007 (E) Measuring systems for gaseous fuel. Available at: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r140-e07.pdf [accessed 23.10.2020].
7. Villermaux C., Zarea M., Haloua F., Hay B., Filtz J.-R. Measurement of gas calorific value: a new frontier to be reached with an optimised reference gas calorimeter. In: 23rd World gas conference. Amsterdam, 2006. Available at: <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add12646.pdf> [accessed 23.10.2020].
8. Jaeschke, M., Schmücker, A., Pramann, A., Ulbig P. GERG project: development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases. *International journal of thermophysics*. 2007;28:220–244. <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0167-1>
9. ISO 6976:2016 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition. Available at: <https://www.iso.org/ru/standard/55842.html> [accessed 23.10.2020].
10. Haloua F., Foulon E., Allard A., Hay B., Filtz J.-R. Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic Calorimetry. *Metrologia*. 2015;52(6):741–755. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/52/6/741>
11. Rauch J., Haloua F. Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeters. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1065(20). <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
12. Alexandrov Yu.I., Chunovkina A. G., Korchagina E. N. Revised value of the heat of combustion for high purity methane. In: *Proceedings conference and exhibition on natural gas quality*. Loughboroug, UK, 26–28 November. NPL, 2002, p.7.

13. Perez-Sanz F.J., Sarge S.M., van der Veen A., Culleton L., Beaumont O., Haloua F. First experimental comparison of calorific value measurements of real biogas with reference and field calorimeters subjected to different standard methods. *International journal of thermal sciences*. 2019;135:72–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.06.034>
14. Kacur J., Kostur K. Indirect measurement of syngas calorific value. In: *Proceedings of the 2015 16th international Carpathian control conference (ICCC)*. Szilvasvarad, Hungary, 27–30 May, 2015. 229–234 pp. <https://doi.org/10.1109/CarpathianCC.2015.7145079>.
15. Rauch J., Haloua F. Calorific value of biomethane: Comparative measurements using reference gas calorimeters value. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1065(20). <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
16. Tsochatzidis N. A., Karantanas E. Assessment of calorific value at a gas transmission network. *Journal of natural gas science and engineering*. 2012;9:45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.05.009>.
17. Haloua F., Foulon E., El-Harti E., Sarge S. M., Rauch J., Neagu M., Brown A. S., Tuma D. Comparison of traceable methods for determining the calorific value of non-conventional fuel gases. *International journal of thermal sciences*. 2016;100:438–447. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.10.020>
18. Ulbig P., Hoburg D. Determination of the calorific value of natural gas by different methods. *Thermochimica Acta*. 2002;382(1–2):37–35. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00732-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00732-8)
19. ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Available at: <https://www.iso.org/standard/60281.html>
20. GSSSD195–01 Metan zhidkij i gazoobraznyj. Termodinamicheskie svojstva, koefefficienty dinamicheskoy vjazkosti i teploprovodnosti pri temperaturah 91...700 K i davlenijah 0,1...100 MPa. Moscow: Standartinform; 2008, 31 p. (In Russ.).
21. GSSSD196–01 Tablicy standartnyh spravocnyh dannyh. Jetan zhidkij i gazoobraznyj. Termodinamicheskie svojstva, koefefficienty dinamicheskoy vjazkosti i teploprovodnosti pri temperaturah 91...625 K i davlenijah 0,1...70 MPa. Moscow: Standartinform; 2008, 36 p. (In Russ.).
22. GSSSD197–01 Tablicy standartnyh spravocnyh dannyh. Propan zhidkij i gazoobraznyj. Termodinamicheskie svojstva, koefefficienty dinamicheskoy vjazkosti i teploprovodnosti pri temperaturah 86...700 K i davlenijah 0,1...100 MPa. Moscow: Standartinform; 2008, 38 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Елена Николаевна Корчагина – канд. техн. наук, руководитель лаборатории эталонов и научных исследований в области калориметрии сжигания и высокочистых органических веществ метрологического назначения ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
190005, Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19
e-mail: e. n.korchagina@vniim.ru

Карина Андреевна Мишина – инженер ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
190005, Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19
e-mail: k. a.mishina@vniim.ru

Ярослав Валерьевич Казарцев – научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
190005, Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19
e-mail: y. v.kazartsev@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena N. Korchagina – PhD (Eng.), head of the laboratory for measurement standards and scientific research in the field of combustion calorimetry and high-purity organic substances for metrological purposes, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg,
190005, Russia
e-mail: e. n.korchagina@vniim.ru

Karina A. Mishina – engineer, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg,
190005, Russia
e-mail: k. a.mishina@vniim.ru

Yaroslav V. Kazartsev – researcher, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg,
190005, Russia
e-mail: y. v.kazartsev@vniim.ru