

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 90.29.25

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>



Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида

А. В. Колобова  , О. В. Фатина, А. В. Мальгинов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 akol@b10.vniim.ru

Аннотация: Эталоны сравнения – стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением, изготовленные на эталонных комплексах аппаратуры Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019, являются стандартными образцами наивысшей точности в Российской Федерации. Предназначение эталонов сравнения – передача единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений; обеспечение проведения и участия в международных сличениях; реализация калибровочных и измерительных возможностей Российской Федерации.

Не будет преувеличением утверждать, что эталоны сравнения играют ключевую роль в реализации прослеживаемости и метрологического обеспечения всех газоаналитических измерений. До настоящего времени эталоны сравнения изготавливали в специализированных алюминиевых баллонах зарубежного производства, ввоз которых оказался затруднен в последнее время. С целью замещения зарубежных баллонов на баллоны отечественных производителей для изготовления высокоточных газовых смесей проведено описанное в статье исследование.

Опубликованы итоги разработки и выпуска трех типов стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в газе-разбавителе азоте с нормированными точностными характеристиками, соответствующими статусу эталонов сравнения: ГСО 12364-2023, ГСО 12365-2023, ГСО 12366-2023.

Практическая значимость работы заключается в сохранении и усилении технологического суверенитета страны путем разработки эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах отечественных производителей и поддержания функционирования системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений в условиях отсутствия баллонов зарубежного производства.

Результаты исследований также могут иметь практическую ценность для производителей баллонов, заинтересованных в совершенствовании технологий производства.

Ключевые слова: газоаналитические измерения, прослеживаемость, эталон сравнения, стандартный образец, газовая смесь, баллон под давлением, алюминиевый баллон, металлокомпозитный баллон, диоксид серы, сероводород, карбонилсульфид

Принятые сокращения: ГПС – Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах; СО – стандартный образец; ЭГС – эталонные газовые смеси.

Для цитирования: Колобова А. В., Фатина О. В., Мальгинов А. В. Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида // Эталон. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 61–76. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>

Статья поступила в редакцию 14.04.2025; одобрена после рецензирования 12.05.2025; принята к публикации 25.06.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Research of Cylinders of Domestic Producers for the Purpose of Development and Production of Primary Reference Materials for the Composition of Gas Mixtures Based on Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide

Anna V. Kolobova , Olga V. Fatina, Andrei V. Malginov

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 akol@b10.vniim.ru

Abstract: Primary reference materials are reference materials for the composition of gas mixtures composition in cylinders under pressure produced on the reference equipment complexes of the State Primary Standard of Units of Mole Fraction, Mass Fraction and Mass Concentration of Components in Gas and Gas Condensate Media GET 154–2019. These primary reference materials (otherwise called transfer standards) are the highest accuracy standards in the Russian Federation. The primary reference materials are designed to transfer the unit of mole fraction of components from GET 154–2019 to secondary and other working standards, high-precision measuring instruments; to ensure the conduct of and participation in international comparisons; to implement the calibration and measurement capabilities of the Russian Federation. It would not be an exaggeration to say that primary reference materials play a key role in the implementation of traceability and metrological support for all gas analytical measurements. To date, primary reference materials were prepared in specialized aluminum cylinders of foreign production, the import of which turned out to be difficult. In order to replace foreign cylinders with cylinders of domestic producers for the production of high-precision gas mixtures, the study described in the article was conducted. The results of the development and production of three types of reference materials for the composition of gas mixtures based on sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide in nitrogen diluents gas with standardized accuracy characteristics corresponding to the status of primary standards were published: GSO 12364-2023, GSO 12365-2023, GSO 12366-2023.

The practical significance of the work is to preserve and strengthen the technological sovereignty of the country by developing primary reference materials for the composition of gas mixtures in cylinders of domestic producers and maintaining the functioning of the metrological support system for gas analytical measurements in the absence of cylinders of foreign production.

The research results can be of practical value for cylinder producers interested in improving production technologies.

Keywords: gas analytical measurements, traceability, primary reference material, reference material, gas mixture, cylinder under pressure, aluminum cylinder, metal composite cylinder, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide

Abbreviations used: SVS – State Verification Schedule for Instruments Measuring the Content of Components in Gaseous Media; RM – reference material; RGM – reference gas mixtures.

For citation: Kolobova A. V., Fatina O. V., Malginov A. V. Research of cylinders of domestic producers for the purpose of development and production of primary reference materials for the composition of gas mixtures based on sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):61–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>

The article was submitted 14.04.2025; approved after reviewing 12.05.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

В Российской Федерации более 2 млн газо-аналитических средств измерений широко применяются в различных отраслях промышленности, включая газовую, химическую, нефтеперерабатывающую, приборостроительную, топливно-энергетическую, машиностроительную и металлургическую. Также они используются для экологического мониторинга, в сфере обеспечения безопасности и здравоохранения.

В целях метрологического обеспечения газоаналитических средств измерений Приказом Росстандарта № 2315¹ утверждена ГПС для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, возглавляемая ГЭТ 154–2019² [1, 2].

Указанные цели реализуются при помощи нескольких тысяч рабочих эталонов, в основном – генераторов газовых смесей разных типов и более 120 000 ежегодно выпускаемых СО

состава газовых смесей в баллонах под давлением [3]. Около 20 российских компаний серийно выпускают СО состава газовых смесей в баллонах под давлением. Выпуск этих СО осуществляется на аттестованных вторичных и рабочих эталонах с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 154–2019. Для функционирования работы вторичных и рабочих эталонов и обеспечения метрологической прослеживаемости к ГЭТ 154–2019 ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» производит порядка 350 эталонов сравнения³ в год.

До настоящего времени все эталоны сравнения изготавливались в специализированных алюминиевых баллонах, выпускаемых зарубежными производителями – мировыми лидерами по производству баллонов для эталонных газовых смесей высокой точности. Сведения о баллонах, применяемых для изготовления эталонов сравнения на ГЭТ 154–2019, приведены в табл. 1.

¹ Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 декабря 2020 года № 2315.

² ГЭТ 154–2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

³ Эталоны сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением обладают наивысшей точностью в России. Они используются для передачи единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 к вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений. Они также применяются в международных сличениях, для реализации калибровочных и измерительных возможностей России.

Таблица 1. Сведения о баллонах, применяемых для изготовления эталонов сравнения на ГЭТ 154–2019

Table 1. Information on cylinders used for the production of primary reference materials on GET 154–2019

Материал баллона	Тип покрытия внутренней поверхности баллона	Производитель	Страна-производитель
Алюминий*	без покрытия	Luxfer Gas Cylinders Ltd.	Великобритания
Алюминий*	Acilife IV**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Acilife IV+III**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Quantum**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Experis**	Air Products and Chemicals, Inc.	Бельгия

* Сплав на основе алюминия АА6061.

** Покрытия наносятся на баллоны Luxfer Gas Cylinders Ltd. Являются ноу-хау производителей.

Большинство типов СО состава газовых смесей в статусе эталонов сравнения изготавливаются в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. (Великобритания). Указанные баллоны широко применяются в мировой практике для создания высокоточных газовых смесей. Кроме того, ведущие научные метрологические институты применяют алюминиевые баллоны фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. для изготовления СО наивысшей точности и при проведении международных сличений.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» имеет многолетний опыт применения и исследования таких баллонов для изготовления эталонов сравнения – СО газовых смесей различной номенклатуры и компонентного состава. Высокие точностные характеристики и стабильность газовых смесей, изготавливаемых в баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., подтверждены результатами участия ГЭТ 154–2019 более чем в 90 международных ключевых и пилотных сличениях в области газового анализа [3] и наличием более 370 строк в международной базе данных калибровочных и измерительных возможностей Международного бюро мер и весов в категории «Газы» (по состоянию на март 2025 г.).

Для некоторых газовых смесей в зависимости от компонентного состава применяются алюминиевые баллоны с различными типами покрытий внутренней поверхности (табл. 1), что позволяет обеспечить требуемый срок годности газовой смеси.

В связи с ограничениями, которые существуют в отношении закупок алюминиевых баллонов фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., возникла необходимость применения альтернативных баллонов для выпуска СО газовых смесей в статусе эталонов сравнения.

Цели описанного в статье исследования:

- 1) комплексный анализ алюминиевых и металлокомпозитных баллонов, которые могут быть использованы для изготовления эталонов сравнения – СО состава газовых смесей;
- 2) разработка трех типов СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в газе-разбавителе азоте с нормированными точностными характеристиками, соответствующими статусу эталонов сравнения согласно ГПС.

Для достижения поставленной цели потребуется решить следующие задачи: провести анализ рынка баллонов отечественного производства; изучить физико-химические характеристики баллонов, их конструктивные особенности и эксплуатационные параметры, а также оценить их пригодность для обеспечения метрологических требований, предъявляемых к СО; провести предварительные исследования и разработать новые технологические решения по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания; провести экспериментальные исследования сорбции компонентов на внутренней поверхности баллонов

в целях оценки пригодности конкретных видов баллонов к изготовлению опытной партии СО; изготовить опытную партию СО; провести исследования стабильности СО; провести испытания в целях утверждения типа СО.

Материалы и методы

Эффекты, влияющие на стабильность газовых смесей в баллонах под давлением

Одна из основных задач при изготовлении газовых смесей – обеспечение стабильности смеси, т. е. гарантированного соответствия состава газовой смеси метрологическим характеристикам, указанным в паспорте на газовую смесь, в течение всего срока его действия. Как правило, срок годности эталонов сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением составляет 12 месяцев. На стабильность состава газовой смеси влияют следующие эффекты, происходящие внутри баллона:

- химические реакции между компонентами газовой смеси;
- химические реакции между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона;
- адсорбция/десорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона.

Перечисленные выше процессы особенно выражены в случае приготовления газовых смесей с химически активными компонентами, легко сорбируемыми компонентами, а также в случае приготовления многокомпонентных газовых смесей и смесей в диапазоне микроконцентраций.

Рассмотрим каждый из этих эффектов и возможные способы их минимизации за счет оптимального выбора материала и конструкции баллона, в котором изготавливается и хранится газовая смесь.

Компонентный состав газовой смеси должен исключать вероятность протекания химических реакций между отдельными компонентами. Данное требование обусловлено тем, что химические взаимодействия неизбежно приводят к изменению состава смеси, и этот процесс не поддается корректировке посредством внешних факторов. При определении состава газовой смеси необходимо руководствоваться

положениями ГОСТ Р 8.776–2011⁴, а также учитывать химические свойства каждого компонента.

Другим важным фактором, влияющим на стабильность состава газовой смеси, является химическое взаимодействие ее компонентов с внутренней поверхностью баллона. Для минимизации этого эффекта следует тщательно подбирать материал баллона и вентиля в зависимости от компонентного состава смеси. Выбор материала баллона должен основываться на его совместимости с компонентами смеси, при этом необходимо учитывать требования ГОСТ ISO 11114–1–2017⁵ и ГОСТ Р 8.776–2011. Аналогичные требования предъявляются и к материалу вентиля баллона.

Следует отметить, что наличие некоторых примесей, не являющихся целевыми компонентами смеси, но присутствующих в ее составе, может значительно ускорить химические реакции внутри баллона. Поэтому при производстве газовых смесей необходимо строго контролировать содержание примесей, в частности – воды и кислорода, в исходных газах, особенно в газе-разбавителе.

Кроме того следует учитывать, что активность химических реакций между компонентами смеси и внутренней поверхностью баллона зависит не только от материала баллона и вентиля, но и от качества обработки внутренней поверхности баллона, поскольку оно определяет площадь поверхности контакта компонентов с материалом баллона, и в зависимости от шероховатости эффективная площадь поверхности контакта может изменяться на порядок.

Следующим фактором, влияющим на стабильность состава газовой смеси, является адсорбция/десорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона. Эти процессы наиболее выражены для компонентов, имеющих сложную структуру молекулы, полярных молекул (например, воды), а также

⁴ ГОСТ Р 8.776–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования.

⁵ ГОСТ ISO 11114–1–2017 Баллоны газовые. Совместимость материалов, из которых изготовлены баллоны и клапаны, с содержащим газом. Часть 1. Металлические материалы.

компонентов, имеющих низкое давление насыщенных паров. Адсорбция на внутренней поверхности баллона происходит за счет двух процессов:

- химической сорбции, которая приводит к формированию мономолекулярного слоя;
- физической адсорбции, способной к образованию многослойной адсорбции.

Важно, что эффекты адсорбции протекают достаточно быстро (по сравнению с химическими реакциями) и могут иметь частично обратимый характер в зависимости от давления в баллоне и температуры. Эффекты адсорбции, также как эффекты химической реакции на внутренней поверхности баллона, напрямую зависят от площади поверхности и, соответственно, от качества обработки внутренней поверхности баллона. Адсорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллонов исследована в [4], где продемонстрировано существенно меньшее (примерно в 10 раз) влияние адсорбции/десорбции на стабильность состава газовой смеси в алюминиевых баллонах по сравнению со стальными баллонами.

Обзор материалов, конструкций и технологий изготовления баллонов

Баллоны из нержавеющей стали бывают двух видов – цельнометаллические и металлокомпозитные.

Цельнометаллические нержавеющие баллоны в зависимости от технологии изготовления бывают бесшовные (изготавливаемые из трубы методом закатки) и сварные (средняя часть, днище и горловина). В настоящее время цельнометаллические баллоны редко используются для производства и хранения газовых смесей, особенно содержащих химически активные компоненты. Причины следующие: а) низкое качество обработки внутренней поверхности бесшовных баллонов, приводящее к коррозии при контакте с агрессивными средами; б) изменение структуры материала в зонах сварных швов сварных баллонов, также способствующее развитию коррозии. Кроме того, цельнометаллические баллоны обладают значительной массой и высокой стоимостью производства.

Металлокомпозитные нержавеющие баллоны получили широкое распространение. Они

представляют собой тонкостенный внутренний лайнер из нержавеющей стали, упрочненный снаружи стекло- или углеволокном. Лайнер выполняет функцию герметизирующей оболочки, контактирующей с газовой смесью и воспринимающей часть внутреннего избыточного давления. Использование высококачественной нержавеющей стали для изготовления лайнера позволяет обеспечить высокую коррозионную стойкость баллона. Однако слабым местом металлокомпозитных баллонов являются сварные швы лайнера, которые могут быть подвержены коррозии при длительном воздействии агрессивных сред. Пример металлокомпозитного баллона с лайнером из нержавеющей стали приведен на рис. 1.

Алюминиевые баллоны (баллоны из сплавов на основе алюминия) получили наибольшее распространение для изготовления высокоточных газовых смесей, что объясняется (а) их высокой химической стойкостью, обусловленной образованием на поверхности алюминия прочной инертной оксидной пленки, и (б) удобством эксплуатации в виду относительно низкой массы баллона. Пригодность алюминиевых баллонов для производства и хранения газовых смесей во многом зависит от технологии их изготовления. Алюминиевые баллоны могут изготавливаться различными методами:

- из трубы путем приварки днища и горловины;
- из трубы путем горячей закатки горловины;
- методом экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод).

Баллоны, произведенные из труб, характеризуются низким качеством обработки внутренней поверхности. Наличие сварных швов может привести к изменению структуры материала, что, в свою очередь, создает риск возникновения коррозии, адсорбции и десорбции компонентов, а также химических реакций между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона.

Оптимальное качество для обеспечения стабильности газовых смесей имеют алюминиевые баллоны, изготовленные методом экструзии. В процессе холодной экструзии цельная заготовка выдавливается под высоким давлением, что приводит к упрочнению структуры внутренней поверхности баллона, обеспечивает

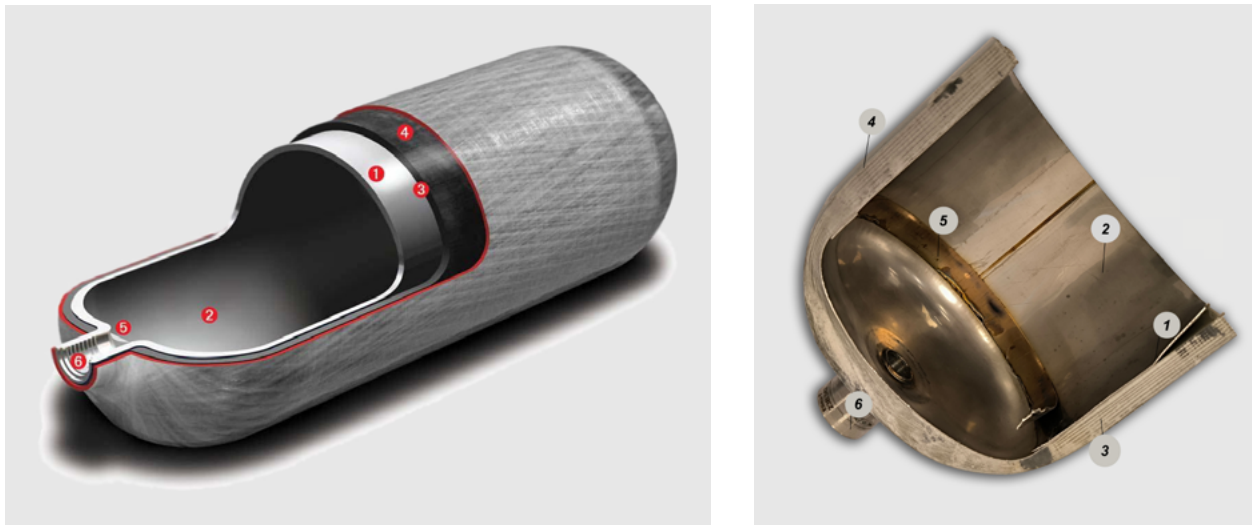


Рис. 1. Пример металлокомпозитного баллона с лайнером из нержавеющей стали (слева – схематично; справа – фото в разрезе): 1 – лайнер из нержавеющей стали; 2 – внутренняя поверхность баллона; 3 – силовая оболочка из стекло- или углеволокна; 4 – защитный слой; 5 – сварной шов; 6 – горловина баллона с резьбой

Fig. 1. An example of a metal-composite cylinder with a stainless steel liner (left – schematic; right – sectional photo): 1 – stainless steel liner; 2 – inner surface of the cylinder; 3 – fiberglass or carbon fiber power shell; 4 – protective layer; 5 – welded seam; 6 – threaded cylinder neck

высокую степень гладкости и минимальное значение шероховатости. Баллоны такого типа из алюминиевого сплава AA6061, произведенные фирмой Luxfer Gas Cylinders Ltd., используются ведущими метрологическими институтами для создания высокоточных газовых смесей. По информации фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., объем производства таких баллонов составляет около 70 млн штук. На рис. 2 изображен в разрезе алюминиевый баллон, изготовленный методом холодной экструзии.

Ряд компаний с целью гарантировать максимальную стабильность газовых смесей проводят особую, адаптированную под определенные типы компонентов, обработку внутренней поверхности баллона. Технология этой обработки является коммерческой тайной



Рис. 2. Алюминиевый баллон, изготовленный методом холодной экструзии, в разрезе

Fig. 2. A section of a cold extruded aluminum cylinder

и представляет собой уникальное изобретение разработчика. В табл. 1 представлены примеры покрытий, которые используются для алюминиевых баллонов, производимых фирмой Luxfer Gas Cylinders Ltd.

Выбор отечественных баллонов для исследований

В рамках данной исследовательской работы была сформулирована комплексная задача, включающая разработку, исследования метрологических характеристик и последующее утверждение трех новых типов СО состава газовых смесей в баллонах отечественного производства. Эти СО должны обладать метрологическими характеристиками, соответствующими требованиям (табл. 2).

Планируемое значение относительной расширенной неопределенности при $k=2$ и $P=0,95$ согласно техническому заданию не должно превышать 1 %, что соответствует статусу эталона сравнения согласно ГПС.

В настоящее время ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» осуществляет производство эталонов сравнения – СО состава газовых смесей с метрологическими характеристиками, соответствующими табл. 2, исключительно

Таблица 2. Планируемые метрологические характеристики СО

Table 2. Planned metrological characteristics of the RM

Наименование аттестуемой характеристики	Интервал аттестованных значений, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, %*
Молярная доля диоксида серы (SO_2)	от 0,000 10 до 0,10	1
Молярная доля сероводорода (H_2S)	от 0,000 10 до 0,10	1
Молярная доля карбонилсульфида (COS)	от 0,000 10 до 0,010	1

* Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k=2$, соответствующего уровню доверия, приблизительно равному 95 % при допущении нормального распределения.

в алюминиевых баллонах зарубежной фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd.

С целью продолжения производства газовых смесей, соответствующих статусу эталонов сравнения, авторы описанного в настоящей статье исследования поставили задачу подобрать баллоны отечественных производителей, обеспечивающие метрологические характеристики (табл. 2). Технологический процесс изготовления газовых смесей, включающий процедуры гравиметрического изготовления и верификации, успешно отработан. Поэтому основной акцент был на исследовании баллонов российских производителей с целью оценки эффектов взаимодействия компонентов газовой смеси с внутренней поверхностью баллона.

Предметом анализа баллонов отечественного производства в русле решаемой задачи изготовления высокоточных газовых смесей, в том числе – содержащих химически активные компоненты, были только металлокомпозитные баллоны с лайнером из нержавеющей стали и алюминиевые баллоны, изготовленные различными методами. Исследованию подверглись пять видов баллонов отечественных производителей с техническими характеристиками, приведенными в табл. 3.

Исходные чистые газы и вещества

В рамках настоящей работы для изготовления газовых смесей использовались исходные чистые газы и вещества: диоксид серы, сероводород, карбонилсульфид и азот (газ-разбавитель), аттестованные на степень чистоты по результатам измерений молярной доли примесей на эталонных комплексах установок

ГЭТ 154–2019 согласно методикам измерений, входящим в состав комплекта документов ГЭТ 154–2019.

Аттестованные исходные чистые газы и вещества применялись для изготовления ЭГС и опытных партий СО, подлежащих исследованиям в рамках настоящей работы. ЭГС изготавливались в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. на эталонном комплексе установок ГЭТ 154–2019 гравиметрическим методом; аттестованное значение молярной доли определяемого компонента и расширенная неопределенность были установлены на основе результатов аттестации чистых газов и веществ, измерения массы компонентов, оценки стабильности и верификации согласно ISO 6142-1-2015, ISO 6143-2001, ISO 19229-2015⁶.

Исследования сорбции

Одной из ключевых задач в рамках настоящего исследования являлась оценка пригодности нового вида баллона для производства СО газовых смесей заданного компонентного состава с метрологическими характеристиками из табл. 2. Для анализа эффектов взаимодействия газовой смеси определенного состава с внутренней поверхностью баллонов конкретного вида были проведены экспериментальные исследования сорбции компонентов.

⁶ ISO 6142-1-2015. Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Part 1: Gravimetric method for class I mixtures. ISO 6143-2001 Gas Analysis. Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. ISO 19229-2019 Gas analysis – Purity analysis and the treatment of purity data.

Таблица 3. Технические характеристики принятых на исследование баллонов отечественных производителей

Table 3. Technical characteristics of cylinders of domestic producers subject to research

Порядковый номер вида баллона, присвоенный при исследовании	Материал баллона	Технология изготовления баллона	Вместимость баллона, дм ³	Резьба горловины	Рабочее давление газовой смеси в баллоне, МПа, не менее	Тип вентиля, материал вентиля
Б-1	Алюминиевый сплав	Метод сварки	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-2	Алюминиевый сплав	Метод сварки	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-3	Алюминиевый сплав	Метод экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-4	Металлокомпозитный с лайнером из нержавеющей стали	Метод сварки (лейнер)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-5	Металлокомпозитный с лайнером из нержавеющей стали	Метод сварки (лейнер)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь

Эти исследования позволили оценить потери содержания определяемого компонента, вызванные двумя основными факторами:

- прохождением химических реакций между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона;
- адсорбцией/десорбцией компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона.

Исследования сорбции проведены методом перепуска ЭГС, изготовленной в алюминиевом баллоне фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. («материнский» баллон), в исследуемый «дочерний» баллон (табл. 3) [4]. Через заданный период времени выполнялись измерения молярной доли определяемого компонента в «материнском» и «дочернем» баллонах на эталонной аппаратуре ГЭТ 154–2019 и оценивались потери

содержания определяемого компонента в газовой смеси в «дочернем» баллоне.

В рамках проведенной работы исследованиям сорбции подвергались 60 баллонов: по 20 баллонов для исследований газовых смесей состава SO₂/N₂, H₂S/N₂, COS/N₂, каждый из которых заполнялся эталонной газовой смесью из «материнского» баллона. Возможные потери, обусловленные процессом перепуска ЭГС, были минимизированы путем применения отработанных технических решений, в том числе – специальной арматуры, и соблюдением термодинамического уравнивания ЭГС в «материнском» и «дочернем» баллонах. После заполнения исследуемые баллоны выдерживались в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха от 15 до 25 °C

и анализировались на эталонном комплексе аппаратуры ГЭТ 154–2019 через 24 ч после заполнения и повторно через 10–14 дней.

Для каждого исследуемого баллона рассчитывалось относительное отклонение R , %, по формуле

$$R = \left| \frac{X_2 - X_1}{X_2} \right| \cdot 100, \quad (1)$$

где X_1 – измеренное значение молярной доли определяемого компонента в исследуемом «дочернем» баллоне, %; X_2 – значение молярной доли определяемого компонента в ЭГС в «материнском» баллоне, %.

Результаты исследований сорбции принимались положительными при выполнении критерия

$$R \leq \frac{U}{3}, \quad (2)$$

где U – значение относительной расширенной неопределенности при $k=2$ и $P=0,95$ из табл. 2, %.

При положительных результатах исследований сорбции конкретный вид баллонов допускался к выпуску опытных партий СО. При отрицательных результатах вид баллонов не допускался к дальнейшим работам по разработке и выпуску опытных партий СО с данным компонентным составом.

Результаты и обсуждения

Результаты предварительных исследований баллонов

Ввиду отсутствия практики использования отечественных баллонов для изготовления высокоточных газовых смесей провели предварительную проверку закупленных баллонов. В рамках предварительных исследований проведены испытания сорбции для газовых смесей состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 путем заполнения двух баллонов каждого вида и измерения молярной доли определяемого компонента на эталонном комплексе аппаратуры ГЭТ 154–2019 через 24 часа после заполнения. Полученные результаты предварительных исследований показали, что все заполненные «дочерние» баллоны не выдержали критерий (2), т. е. потери содержания определяемого компонента в газовой смеси при взаимодействии

с внутренней поверхностью баллона оказались существенными.

Для решения данной проблемы были разработаны и опробованы новые технологические приемы подготовки баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания. Основным приемом такой подготовки баллонов стала процедура пассивации, которая в общем случае заключается в дополнительном заполнении баллона газовой смесью определенного состава и содержания компонентов. Следует отметить, что для каждой газовой смеси состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 были отработаны особые оптимальные параметры пассивации, а именно – характеристики газовой смеси и времени ее выдерживания в баллоне.

Отработка и внедрение новых технологических решений по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью позволили снизить показатели по потерям, обусловленные взаимодействием определяемого компонента газовой смеси с внутренней поверхностью баллона, и провести полномасштабные исследования сорбции по всем баллонам, закупленным для исследований.

Результаты исследований сорбции

Исследования сорбции проведены для газовых смесей состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 с номинальным значением молярной доли определяемого компонента 0,000 10 %, поскольку потери содержания определяемого компонента, обусловленные влиянием внутренней поверхности баллона и происходящими реакциями, наиболее сильно проявляются для низких значений молярной доли компонента.

Результаты исследований сорбции приведены в табл. 4. Для газовых смесей одного компонентного состава было изготовлено по две ЭГС в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. вместимостью 10 дм³ («материнские» баллоны). Указанные ЭГС перепускались в исследуемые баллоны («дочерние» баллоны) и анализировались на эталонной аппаратуре ГЭТ 154–2019 через 24 часа и повторно через 10–14 дней. По полученным результатам измерений для каждого исследуемого баллона рассчитывалось отклонение R по формуле (1). Выполнение критерия (2) проверялось

Таблица 4. Результаты исследований сорбции

Table 4. Results of sorption studies

Компонентный состав ЭГС	Аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в ЭГС, %	Порядковый номер вида баллона (количество баллонов одного вида)	Максимальное отклонение, полученное при исследовании баллонов одного вида, R , %	Выполнение критерия (2)	Вывод о допуске к выпуску опытной партии СО заданного компонентного состава
SO_2/N_2	0,000 106 45	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 108 34	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-2 (2 шт.)	0,28	+	допущены
	0,000 108 34	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-3 (2 шт.)	0,22	+	допущены
	0,000 108 34	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-4 (2 шт.)	0,25	+	допущены
	0,000 108 34	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-5 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 108 34	Б-5 (2 шт.)			
$\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$	0,000 105 87	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-2 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-3 (2 шт.)	0,22	+	допущены
	0,000 107 21	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-4 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-5 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-5 (2 шт.)			
COS/N_2	0,000 106 82	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 104 89	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-2 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 104 89	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-3 (2 шт.)	0,30	+	допущены
	0,000 104 89	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-4 (2 шт.)	0,30	+	допущены
	0,000 104 89	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-5 (2 шт.)	0,32	+	допущены
	0,000 104 89	Б-5 (2 шт.)			

для максимального отклонения, полученного при исследовании баллонов одного вида. Результаты исследований сорбции принимались положительными, если все баллоны одного вида выдерживали критерий (2).

По результатам исследований сорбции были определены конкретные виды баллонов, пригодные для изготовления опытных экземпляров СО, допускаемых к испытаниям в целях утверждения типа: для изготовления СО состава SO_2/N_2 пригодны три вида баллонов, для COS/N_2 – три вида баллонов, для $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ – один вид баллонов.

Следует отметить, что вид баллонов под номером Б-1, изготовленный из алюминиевого сплава методом сварки, не выдержал критерий (2) для всех газовых смесей состава SO_2/N_2 , COS/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. В то время как вид баллонов под номером Б-3, изготовленный из алюминиевого сплава методом экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод), выдержал критерий (2) для всех газовых смесей состава SO_2/N_2 , COS/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

Испытания в целях утверждения типа СО

К испытаниям в целях утверждения типа СО были допущены только виды баллонов с положительным результатом исследования сорбции. Аттестованные значения молярной доли определяемого компонента в изготовленных опытных образцах приведены в табл. 5.

Таблица 5. Аттестованные значения молярной доли определяемого компонента в изготовленных опытных образцах

Table 5. Certified values of the molar fraction of the component determined in the produced test samples

Компонентный состав СО (номер вида баллона)	Аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в изготовленном СО, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
SO_2/N_2 (Б-2)	0,000 102 6	0,000 105 5	0,099 5	0,099 2
SO_2/N_2 (Б-3)	0,000 105 2	0,000 103 4	0,099 6	0,099 0
SO_2/N_2 (Б-4)	0,000 104 1	0,000 105 8	0,099 8	0,099 6
$\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ (Б-3)	0,000 106 7	0,000 105 3	0,099 7	0,099 5
COS/N_2 (Б-3)	0,000 106 9	0,000 108 1	0,009 95	0,009 98
COS/N_2 (Б-4)	0,000 104 4	0,000 105 5	0,009 97	0,009 95
COS/N_2 (Б-5)	0,000 105 0	0,000 107 3	0,009 94	0,009 96

Изготовленные опытные экземпляры СО прошли исследования метрологических характеристик в рамках испытаний в целях утверждения типа СО на эталонных комплексах аппаратуры ГЭТ 154–2019.

Все опытные экземпляры СО, изготовленные для испытаний в целях утверждения типа СО (табл. 5), подвергались исследованию стабильности в соответствии с РМГ 93-2015 и ГОСТ ISO Guide 35-2015⁷. Полученные результаты исследований стабильности позволили принять гипотезу об отсутствии тренда по каждому экземпляру СО, статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено, таким образом, подтвержден срок годности СО 12 месяцев.

По результатам испытаний утверждены три новых типа СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в баллонах отечественных производителей с нормированными метрологическими характеристиками (табл. 6).

Назначение эталонов сравнения:

1) обеспечение проведения и участия в международных сличениях ГЭТ 154–2019

⁷ РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

Таблица 6. Метрологические характеристики СО, установленные при утверждении типа СО

Table 6. Metrological characteristics of the RM established during approval of the RM type

Регистрационный номер в ФИФ ОЕИ	Наименование аттестуемой характеристики	Интервал допускаемых (номинальных) аттестованных значений, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности (U)* при $k=2$ и $P=0,95$, %**	Порядковый номер вида баллона, присвоенный при исследовании
ГСО 12364–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси диоксида серы в азоте	Молярная доля диоксида серы (SO_2)	от 0,000 10 до 0,10	1	Б-2 Б-3 Б-4
ГСО 12366–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси сероводорода в азоте	Молярная доля сероводорода (H_2S)	от 0,000 10 до 0,10	1	Б-3
ГСО 12365–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси карбонилсульфида в азоте	Молярная доля карбонилсульфида (COS)	от 0,000 10 до 0,010	1	Б-3 Б-4 Б-5

* Численно равны границам относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$.

** Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k=2$, соответствующего уровню доверия, приблизительно равному 95 % при допущении нормального распределения.

с эталонами единиц величин МБМВ и национальными эталонами единиц величин иностранных государств (в рамках Соглашения МРА), а также реализация калибровочных и измерительных возможностей РФ, зарегистрированных в международной базе данных МБМВ;

2) передача единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам;

3) поверка, калибровка, установление и контроль стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, а также контроль метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа;

4) испытания СО в целях утверждения типа, обеспечение выпуска и качества серийно выпускаемых СО состава газовых смесей на вторичных и рабочих эталонах, функционирующих на предприятиях – изготовителях СО;

5) аттестация методик (методов) измерений, контроль точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами;

6) проведение межлабораторных сравнительных испытаний;

7) высокоточные измерения в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Заключение

Эталоны сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением являются СО наивысшей точности в Российской Федерации и применяются для передачи единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений, обеспечения проведения и участия в международных сличениях, реализации калибровочных

и измерительных возможностей страны. В рамках данной работы решалась проблема замещения специализированных алюминиевых баллонов зарубежного производства, в которых до настоящего времени изготавливались эталоны сравнения, на баллоны отечественных производителей.

Исследовано пять теоретически подходящих для изготовления высокоточных газовых смесей видов баллонов: три вида алюминиевых баллонов и два вида металлокомпозитных баллонов с лейнером из нержавеющей стали.

Предварительные исследования баллонов показали, что при заполнении баллонов газовой смесью потери содержания определяемого компонента при взаимодействии с внутренней поверхностью баллона существенны. Для решения данной проблемы были разработаны и опробованы новые технологические решения по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания. Основным приемом такой подготовки баллонов стала процедура пассивации, технологические параметры которой разработаны и исследованы для каждого вида баллонов в зависимости от компонентного состава смеси.

После проведения мероприятий по подготовке баллонов проведены комплексные исследования сорбции в целях оценки пригодности конкретного вида баллона, впервые применяемого для изготовления СО заданного компонентного состава с метрологическими характеристиками, соответствующими статусу эталона сравнения. По результатам исследований быстрой сорбции были определены конкретные виды баллонов, пригодных для изготовления опытных экземпляров СО, допускаемых к испытаниям в целях утверждения типа. Изготовленные опытные экземпляры СО прошли исследования метрологических характеристик в рамках испытаний в целях утверждения типа СО на эталонных комплексах аппаратуры ГЭТ 154–2019. По результатам исследования стабильности опытных экземпляров СО подтвержден срок годности СО 12 месяцев.

Результатом настоящей работы стала разработка трех новых типов СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в баллонах

отечественных производителей в статусе эталонов сравнения: ГСО 12364-2023, ГСО 12365-2023, ГСО 12366-2023.

Практическая значимость проведенной работы заключается в сохранении и усилении технологического суверенитета страны путем разработки эталонов сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах отечественных производителей и поддержании функционирования системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений в условиях отсутствия баллонов зарубежного производства. Результаты исследований могут иметь практическую ценность также для производителей баллонов, заинтересованных в совершенствовании технологий производства.

Изложенные в статье данные показали необходимость дальнейших исследований, направленных на решение проблемы замещения специализированных алюминиевых баллонов зарубежного производства баллонами отечественного производства в целях выпуска высокоточных газовых смесей различного компонентного состава.

Вклад соавторов: Колобова А. В. – разработка концепции исследований, анализ результатов исследований, окончательная редакция статьи; Мальгинов А. В. – разработка методологии, контроль проведения исследований, подготовка статьи; Фатина О. В. – обработка результатов исследований, подготовка статьи.

Acknowledgments: Kolobova A. V. – development of research concepts, analysis of research results, final revision of the article; Malginov A. V. – development of methodology, supervision of research, preparation of the article; Fatina O. V. – processing of research results, preparation of the article.

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interests: The authors are employees of the journal founder. The authors were guided by reasons of the scientific value of

the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического

суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет»).

Funding: The work was carried out within the Government Contract No. 120–38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the topic «Development and production of new complexes of reference standards and measures to ensure the uniformity of measurements in the priority areas for the purposes of securing technological sovereignty of the Russian Federation» code of the Development Work “SUVERENITET”.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Колобова А. В., Конопелько Л. А., Попов О. Г. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16, № 3. С. 23–35. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Колобова А. В. Развитие эталонной базы и средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений в Российской Федерации // Измерительная техника. 2022. № 7. С. 36–42. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>
3. Колобова А. В. Обеспечение метрологической прослеживаемости стандартных образцов состава газовых смесей // Измерительная техника. 2024. № 1. С. 61–66. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>
4. Leuenberger M. C., Schibig M. F., Nyfeler P. Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records // Atmospheric Measurement Techniques. 2015. Vol. 8, Iss. 12. P. 5289–5299. <https://doi.org/10.5194/amt-8-5289-2015>
5. Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder-to-cylinder division / S. Lee [et al.] // Metrologia. 2017. Vol. 54, № 6. P. L26–L33. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa87b8>
6. Stability of gaseous volatile organic compounds contained in gas cylinders with different internal wall treatments / G. C. Rhoderick [et al.] // Elementa: Science of the Anthropocene. 2019. Vol. 7. P. 2–28. <https://doi.org/10.1525/elementa.366>

REFERENCE

1. Kolobova A. V., Konopelko L. A., Popov O. G. State primary standard of units of molar part, mass part and mass concentration of components in gas and gas condensate environs GET 154-2019. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(3):23–35. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Kolobova A. V. Development of the reference base and means of metrological assurance of gas analytical measurements in the Russian federation. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;7:36–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>
3. Kolobova A. V. Ensuring metrological traceability of reference materials of gas mixtures composition. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2024;1:61–66. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>
4. Leuenberger M. C., Schibig M. F., Nyfeler P. Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2015;8(12):5289–5299. <https://doi.org/10.5194/amt-8-5289-2015>
5. Lee S., Kim M. E., Oh S. H., Kim J. S. Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder-to-cylinder division. *Metrologia*. 2017;54(6): L26–L33. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa87b8>
6. Rhoderick G. C., Cecelski Ch. E., Miller W. R., Worton D. R., Moreno S., Brewer P. J. et al. Stability of gaseous volatile organic compounds contained in gas cylinders with different internal wall treatments. *Elementa: Science of the Anthropocene*. 2019;7:2–28. <https://doi.org/10.1525/elementa.366>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колобова Анна Викторовна – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

e-mail: akol@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Фатина Ольга Владимировна – ведущий инженер научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

e-mail: fatina@b10.vniim.ru

Мальгинов Андрей Вениаминович – руководитель сектора гравиметрических и динамических методов получения эталонных газовых смесей научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19

e-mail: amal@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna V. Kolobova – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

e-mail: akol@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Olga V. Fatina – Leading Engineer of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

e-mail: fatina@b10.vniim.ru

Andrei V. Malginov – Head of the Sector of Gravimetric and Dynamic Methods for Preparation of Standard Gas Mixtures of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

e-mail: amal@b10.vniim.ru