

4. Dolinskiy, A.A., Ekotekhnologii i resursozberezhnie. Energoeffektivnost' i okhrana okruzhaiyushchey sredy [Environmental Technology and Resource-saving. Energy efficiency and environmental protection]. A.A. Dolinskiy, V.N. Klimenko, P.P. Sabashuk //Energoeffektivnost' [Energy efficiency]. — 2001. — # 4. — pp. 17 — 21.
5. Bekman, G . Teplovoe akkumulirovanie energii [Thermal energy storage] / G. Bekman, P. Gilli. — Moscow, 1987. — 271 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Денисова А.Є.

Надійшла до редакції 4 квітня 2013 р.

УДК 621.315.615.2

С.В. Зайцев, інженер,
В.А. Кишневский, канд. техн. наук, проф.,
Одес. нац. політехн. ун-т

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ РАСТВОРЕННЫХ В ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЛАХ КОМПОНЕНТОВ

С.В. Зайцев, В.А. Кишневский. Газохроматографічні методи визначення вмісту розчинених у трансформаторних маслах компонентів. Розглянуто деякі проблеми, пов'язані із вимірюванням методами газової хроматографії вмісту компонентів (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$, іонолу, фуранових сполук), розчинених у трансформаторних маслах у процесі їх експлуатації у електричному обладнанні, та шляхи їх вирішення.

Ключові слова: газова хроматографія, трансформаторне масло, розчинені гази, іонол, фуранові сполуки.

С.В. Зайцев, В.А. Кишневский. Газохроматографические методы определения содержания растворенных в трансформаторных маслах компонентов. Рассмотрены некоторые проблемы, связанные с определением методами газовой хроматографии содержания компонентов (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$, ионла, фурановых соединений), растворенных в трансформаторных маслах в процессе их эксплуатации в электрическом оборудовании, и пути их решения.

Ключевые слова: газовая хроматография, трансформаторное масло, растворенные газы, ионол, фурановые соединения.

S.V. Zaitsev, V. A. Kishnevsky. Gas chromatographic methods for determining the content of components dissolved in transformer oils. Some problems and ways of their solution are considered, dialing with determination of the contents of components (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$, ionol, furan compounds), dissolved in transformer oils in their operation process within the electric equipment, by the gas chromatography methods.

Keywords: gas chromatography, transformer oil, the dissolved gases, ionol, furan compounds.

На объектах электроэнергетики в Украине эксплуатируется электрическое оборудование (МНЭО), заполненное трансформаторными маслами различных марок или их смесями, в которых при их подготовке и в процессе эксплуатации необходимо контролировать содержание растворенных компонентов, характеризующих процессы изменения трансформаторных масел и возникновения и развития дефектов в МНЭО. Газохроматографические (ГХ) методы определения содержания

растворенных компонентов в трансформаторных маслах являются перспективными [1] и применяются для диагностики технического состояния МНЭО. В соответствии с действующими в Украине нормативными требованиями из МНЭО классов напряжений 35...750 кВ для выполнения ГХ измерений необходимо отбирать пробы трансформаторных масел для определения содержания растворенных компонентов: газов — H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ [2]; ионола [3]; фурановых соединений — 2-FAL (фурфурол), 2-ACF (ацетилфуран), 5-MEF (5-метилфурфурол), 2-FOL (фурфуриловый спирт) [3]. Эти ГХ измерения выполняются с использованием не менее двух газовых хроматографов [1, 3]. Вместе с тем, эти же измерения могут быть выполнены с использованием одного комбинированного газового хроматографа.

Целью работы является исследование ГХ методов определения содержания растворенных в трансформаторных маслах компонентов, а также проблем, связанных с применением ГХ методов определения содержания растворенных в трансформаторных маслах i -х газов (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$), ионола, фурановых соединений (2-FAL, 2-ACF, 5-MEF, 2-FOL) и созданием оптимальной газовой схемы комбинированного газового хроматографа.

При определении содержания растворенных в трансформаторных маслах газов основными операциями являются: градуирование газового хроматографа; извлечение анализируемых газовых компонентов из пробы трансформаторного масла; ГХ анализ извлеченных газовых компонентов; расчет концентраций газовых компонентов, содержащихся в пробе трансформаторного масла, с использованием градуировочных характеристик [2]. При этом для извлечения анализируемых газовых компонентов из пробы трансформаторного масла допускается использование двух методов — равновесного распределения анализируемых газовых компонентов между пробой трансформаторного масла и газообразным экстрагентом (метод АРГ) или термо-вакуумного выделения анализируемых газовых компонентов из пробы трансформаторного масла. Для анализа извлеченных из пробы трансформаторного масла анализируемых газовых компонентов наиболее оптимальным является использование газового хроматографа с хроматографическими колонками, заполненными сорбентом “CaA” (для газов H_2 , O_2 , N_2 с использованием детектора по теплопроводности (ДТП) и сорбентом “Porapak N” (для газов CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 с конверсией CO и CO_2 в CH_4 в метанаторе и использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД). При использовании в качестве газа-носителя аргона последовательность выходов хроматографических пиков анализируемых газовых компонентов соответствует указанным последовательностям для используемых сорбентов в хроматографических колонках. Для градуирования газового хроматографа и получения градуировочных характеристик допускается использование градуировочных смесей анализируемых газовых компонентов в трансформаторном масле или в газовой смеси, приготовленной на основе газа-носителя. При реализации метода АРГ в расчетных формулах используют нормированные значения коэффициентов растворимости Оствальда B_i для чистых i -х растворенных в трансформаторных маслах газов применительно к системе “трансформаторное масло — i -й растворенный газ — газообразный экстрагент”. При определении концентрации i -го растворенного в трансформаторном масле газа C_{i,B_i} , вычисляемой с использованием соответствующего значения коэффициента растворимости Оствальда B_i , градуирование хроматографа выполняется методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов i -х газов в градуировочном трансформаторном масле или в газе-экстрагенте. Вместе с тем известно, что коэффициенты растворимости Оствальда B_i для растворов i -х газов в градуировочном трансформаторном масле могут отличаться от экспериментально определяемых коэффициентов распределения R_i для i -х газов в анализируемых эксплуатационных трансформаторных маслах (например, для растворенных газов C_2H_4 и C_2H_6 [2]). Для расчета концентраций C_{i,R_i} растворенных в трансформаторных маслах i -х газов рекомендуется использовать формулу

$$C_{i,R_i} = C_{i,B_i} \frac{\left(R_i + \frac{V_\Gamma}{V_M} \right)}{\left(B_i + \frac{V_\Gamma}{V_M} \right)}, \quad (1)$$

где V_G , V_M — объемы газообразного экстрагента и пробы трансформаторного масла, соответственно, в сосуде для достижения экстракционного равновесия.

Для определения содержания растворенных в трансформаторных маслах газов C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ использовалась насадочная хроматографическая колонка, заполненная сорбентом “Силипор 200”. Выполненные измерения показали возможность полного разделения хроматографических пиков этих анализируемых газов при температуре 40 °С, что можно рекомендовать для практического использования. Последовательность выходов хроматографических пиков, фиксируемых с помощью ПИД: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_2H_2 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$. Градуировочные характеристики получают методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных смесей газов C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ в градуировочном газе. Для уточнения численных значений коэффициентов распределения R_i для растворенных в трансформаторных маслах газов C_3H_8 и C_3H_6 выполнялись соответствующие измерения статическим методом по методике [1] с использованием процедур последовательной 10-ти кратной газовой экстракции в изотермических условиях при 20 °С. При этом в отличие от указанной методики для расчета значений коэффициентов распределений R_i воспользовались формулой

$$R_i = \frac{V_G (S_n)^{\frac{1}{n}}}{V_M \left[(S_1)^{\frac{1}{n}} - (S_n)^{\frac{1}{n}} \right]}, \quad (2)$$

где n — количество последовательных газовых экстракций;

S_1 , S_n — площадь хроматографического пика для i -го газа после первой операции газовой экстракции и после n -й последовательной операции газовой экстракции, соответственно.

Рассчитанные средние значения коэффициентов распределений $R_i(C_3H_8)=8,6$ и $R_i(C_3H_6)=8,2$ для растворенных в трансформаторных маслах марок ГК и Т-1500 газов C_3H_8 и C_3H_6 отличаются от значений из [1] коэффициентов растворимости Оствальда $B_i(C_3H_8)=19,46$ и $B_i(C_3H_6)=12,5$. В связи с этим дополнительное экспериментальное определение значений R_i для газов C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ иным, например, динамическим способом ГХ метода, имеет практическое значение.

Содержание ионола в пробе трансформаторного масла допускается определять ГХ методом с применением хроматографа с ПИД и процедур программирования температуры насадочной хроматографической колонки в интервале температур 150...250 °С [3]. Ионол из пробы трансформаторного масла экстрагируется жидким экстрагентом — этиловым спиртом или ацетонитрилом. Полученный экстракт вводят в насадочный испаритель хроматографа. Градуирование хроматографа выполняют методом абсолютного градуирования, при этом градуировочные смеси рекомендуется готовить на основе трансформаторного масла любой марки, не содержащего ионол. Выполненные исследования показали, что градуировочные смеси, приготовленные на основе различных анализируемых трансформаторных масел, имеют отличающиеся друг от друга градуировочные коэффициенты [4], эти отличия связаны с различиями в значениях коэффициентов распределения K_n для ионола в системе “трансформаторное масло — ионол — жидкий экстрагент”, и соответственно со степенями извлечения ионола из градуировочных смесей и анализируемых трансформаторных масел, в связи с чем ГХ методика анализа [3] может быть использована в случае, если физико-химические свойства по отношению к восприимчивости к ионолу (выражающихся в близости значений коэффициентов распределения K_n для ионола в системе “трансформаторное масло — ионол — жидкий экстрагент”) для градуировочных смесей ионола в трансформаторном масле близки к соответствующим свойствам для анализируемых трансформаторных масел. Поэтому разработана методика анализа с использованием процедур стандартной добавки ионола к пробе трансформаторного масла в твердом виде или в виде его раствора в этиловом спирте (или в водном растворе ацетонитрила). Последовательность выхода хроматографических пиков на хроматограмме с использованием ПИД: экстрагент (этиловый спирт или ацетонитрил), ионол.

Содержания фурановых соединений 2-FAL, 2-ACF, 5-MEF, 2-FOL, накапливающихся в трансформаторном масле в процессе эксплуатации МНЭО, могут быть определены ГХ методом [3]. Известна ГХ методика определения содержания фурановых соединений в трансформаторном масле, основанная на использовании процедур абсолютного градуирования хроматографа и градуировочных растворов фурановых соединений на основе толуола и смесей трансформаторного масла и толуола [5]. В качестве экстрагента фурановых соединений из трансформаторного масла используется жидкий экстрагент — водный раствор ацетонитрила. Полученный экстракт вводят в насадочный испаритель хроматографа. При выполнении измерений по этой методике в равновесной экстракционной системе в сосуде для осуществления экстракционного равновесия присутствует свободный воздух, позволяющий механически перемешивать смесь “трансформаторное масло — жидкий экстрагент”, что не учитывается в алгоритме расчета концентраций фурановых соединений в трансформаторном масле. Присутствие свободного воздуха в сосуде для достижения экстракционного равновесия влияет на распределение фурановых соединений между равновесными фазами, приводя к снижению концентраций фурановых соединений в образовавшемся экстракте, что влияет на конечный результат расчета концентраций фурановых соединений, содержащихся в трансформаторном масле. Разработана методика анализа с использованием процедур экстракции фурановых соединений из пробы трансформаторного масла в отсутствие свободного воздуха с использованием механического перемешивания гетерогенной смеси “трансформаторное масло — растворенное фурановое соединение — жидкий экстрагент” в герметичном сосуде, а так же процедур метода стандартных добавок фурановых соединений, что исключает влияние различия коэффициентов распределения для фурановых соединений, находящихся в градуировочном растворе и конкретном анализируемом эксплуатационном трансформаторном масле, для которых эти коэффициенты распределения могут значительно отличаться. Последовательность выхода хроматографических пиков на хроматограмме с использованием ПИД: экстрагент (ацетонитрил), 2-FAL, 2-ACF, 5-MEF, 2-FOL.

Для оценки содержания воды и динамики изменения ее концентрации в пробах трансформаторных масел из МНЭО возможно применение ГХ метода путем введения части анализируемой пробы трансформаторного масла непосредственно в испаритель газового хроматографа [6]. При этом для выполнения анализа может быть использована газовая линия, соединенная со сравнительной камерой ДТП, рабочая камера которого используется для определения содержания растворенных газов H_2 , O_2 , N_2 в пробе трансформаторного масла методом АРГ. После определенного количества анализов выполняется обратная продувка хроматографической колонки. Анализы проводят с использованием: процедур абсолютного градуирования [6] или разработанных процедур метода сравнения или метода добавки. При использовании в качестве сорбента “Carboxen-1000” в насадочной хроматографической колонке последовательность выхода хроматографических пиков на хроматограмме: воздух, CO_2 , H_2O . В качестве газа-носителя возможно использование аргона или гелия.

Для определения ГХ методами перечисленных растворенных в трансформаторных маслах компонентов (газов, ионола, фурановых соединений, а так же H_2O) необходимо использовать не менее трех газовых хроматографов. В связи с этим актуальным является создание комбинированного газового хроматографа для определения содержания всех растворенных в трансформаторных маслах компонентов, в том числе H_2O , без выполнения периодических замен аналитических модулей в газовом хроматографе, и соответственно без частого градуирования хроматографа по соответствующим анализируемым компонентам. Разработанная газовая схема 4-х канального комбинированного газового хроматографа с использованием газа-носителя аргона и насадочных испарителей и хроматографических колонок, включает в себя:

— канал-1 (анализ газов CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2) — 14-ти портовый газовый кран-дозатор-1; хроматографическую колонку-1 с сорбентом “Porapak N”, метанатор для конверсии CO и CO_2 в CH_4 , ПИД-1;

— канал-2 (анализ газов H_2 , O_2 , N_2) — 14-ти портовый газовый кран-дозатор-1; хроматографическую колонку-2 с сорбентом “CaA”, рабочую камеру ДТП;

— канал-3 (анализ газов C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$) — 14-ти портовый газовый кран-дозатор-1, испаритель-1, хроматографическую колонку-3 с сорбентом “Силипор 200”, ПИД-2;

— канал-4 (определение H_2O) — испаритель-2; защитную колонку с кварцевой крошкой, хроматографическую колонку-4 с сорбентом “Carboxen-1000”, сравнительную камеру ДТП, кран-переключатель-2 обратной продувки.

Обратную продувку в канале-4 выполняют после суммарного ввода в испаритель-2 хроматографа анализируемых проб трансформаторных масел в объеме $0,8\text{ см}^3$, при этом температуры защитной колонки, хроматографической колонки-4 и ДТП равны $200\text{ }^\circ\text{C}$; температура испарителя-2 на уровне $300\text{ }^\circ\text{C}$; отработанный поток газа-носителя выводится в атмосферу через капилляр, устанавливаемый в испарителе-2.

При определении в пробе трансформаторного масла содержания растворенных газов H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$ полученный методом АРГ газообразный экстракт из анализируемой пробы трансформаторного масла вводится с помощью 14-ти портового газового крана-дозатора-1 одновременно в каналы 1, 2, 3 хроматографа. При определении в пробе трансформаторного масла содержания ионола в канал-3 хроматографа вместо хроматографической колонки-3 с сорбентом “Силипор 200” устанавливается хроматографическая колонка-5 с сорбентом “Хроматон N-AW” и нанесенной на него жидкой фазой “SE-30”. При определении содержания в пробе трансформаторного масла фурановых соединений в канал-3 хроматографа вместо хроматографической колонки-3 с сорбентом “Силипор 200” устанавливается хроматографическая колонка-6 с сорбентом “Полихром-1” и нанесенной на него жидкой фазой “ПЭГА”. В таблице приведены условия выполнения ГХ измерений.

Условия выполнения ГХ измерений

Компоненты	Условия выполнения ГХ измерений
H_2 , O_2 , N_2	$T_{\text{хк}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{дтп}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$
CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2	$T_{\text{хк}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{м}} = 325\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пид}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ для ПИД-1, программирование температуры от 40 до $180\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ после выхода хроматографического пика C_2H_2
C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$	$T_{\text{хк}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пид}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (ПИД-2)
Ионол или фурановые соединения	$T_{\text{исп}} = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{хк}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пид}} = 240\text{ }^\circ\text{C}$ для ПИД-2, программирование температуры от 150 до $200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ после выхода хроматографического пика ионола (или 2-FOL).
H_2O	$T_{\text{исп}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{хк}} = T_{\text{зк}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{дтп}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$, программирование температуры от 40 до $200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $24\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ после выхода хроматографического пика воздуха.

Примечания: $T_{\text{хк}}$ ($T_{\text{зк}}$), $T_{\text{дтп}}$, $T_{\text{пид}}$, $T_{\text{м}}$, $T_{\text{исп}}$ — температура хроматографической (защитной) колонки, ДТП, ПИД, метанатора, испарителя, соответственно

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы о том, что:

— оптимизация ГХ методов определения содержания растворенных в трансформаторных маслах компонентов (газов H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , $1-C_4H_8$, ионола, фурановых соединений, а так же H_2O) путем экспериментального выбора соответствующих измерительных процедур и адсорбентов в хроматографических колонках позволяет получать более достоверную информацию о содержании этих растворенных в трансформаторных маслах компонентов;

— применение метода стандартных добавок анализируемых компонентов позволяет отказаться от частого градуирования хроматографа;

— создание оптимальной газовой схемы комбинированного газового хроматографа позволяет определять содержание растворенных в трансформаторных маслах анализируемых компонентов с использованием одного газового хроматографа при выполнении в нем минимального количества замен хроматографических колонок.

Литература

1. IEC 60567:1992-07 Guide for the sampling of gases and of oil from oil-filled electrical equipment and the analysis of free and dissolved gases. Geneva, Switzerland. — 2005. — 80 p.
2. СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006. Підготовка та проведення хроматографічного аналізу газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі маслонаповненого електрообладнання. Метод. вказівки. — К.: ОЕП “ГРІФРЕ”, 2007. — 70 с.
3. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості. — К.: КВІЦ, 2009. — 152 с.
4. Зайцев, С.В. Определение содержания ионола в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности / С.В.Зайцев, Д.А. Большаков, Г.К. Янковский // Электр. сети и системы. — 2010. — № 1. — С. 58 — 64.
5. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе “Хроматэк Кристалл”. Масло трансформаторное. Определение содержания фурановых производных в трансформаторных маслах. — Йошкар-Ола: СКБ “ХРОМА-ТЭК”, 2005. — 36 с.
6. РД 34.43.107-95. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле / РАО “ЕЭС России”, АО ВНИИЭ. — М., 1995. — 17 с.

References

1. IEC 60567:1992-07 Guide for the sampling of gases and of oil from oil-filled electrical equipment and the analysis of free and dissolved gases. Geneva, Switzerland. — 2005. — 80 p.
2. SOU-N EE 46.302:2006. Pidhotovka ta provedennia khromatografichnoho analizu haziv, vidibranykh iz hazovoho rele, i haziv, rozchynenykh u izoliatsiinomu masli maslonapovnenoho elektroobladnannia. Metod. vkazivky. [Preparation and chromatographic analysis of gases selected from the gas relay, and gases dissolved in insulating oil of oil-filled electric equipment. Methodological guidelines] — Kyiv. — 2007. — 70 p.
3. SOU-N EE 43.101:2009 Pryimannia, zastosuvannia ta ekspluatatsiia transformatornykh masel. Normy otsiniuvannia yakosti. [Acceptance, application and operation of transformer oils. Quality Assessment Standards] — Kyiv. — 2009. — 152 p.
4. Zaytsev, S.V. Opredelenie soderzhaniya ionola v transformatornom masle metodom gazo-zhidkostnoy khromatografii s detektorom po teploprovodnosti. [Determination of the ionol content in transformer oil by gas-liquid chromatography method with a thermal conductivity detector] S.V. Zaytsev, D.A. Bol'shakov, G.K. Yankovskiy // Elektricheskie seti i sistemy. [Electrical networks and systems] — 2010. — # 1. — pp. 58 — 64.
5. Rukovodstvo po podgotovke i provedeniyu khromatograficheskogo analiza na aparatno-programmnom komplekse “Khromatek Kristall”. Maslo transformatornoe. Opredelenie soderzhaniya furanovykh proizvodnykh v transformatornykh maslakh. [Guidance on the preparation and conduct of the chromatographic analysis on the hardware-software complex “Chromatech Crystal”. Transformer oil. Determination of the furan derivatives content in transformer oils] — Yoshkar-Ola. SKB “KHROMATEK”. — 2005. — 36 p.
6. RD 34.43.107-95 Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu soderzhaniya vody i vozdukha v transformatornom masle. [Methodological guidelines for determination of water and air content in the transformer oil] — RAO “EES Rossii”, AO VNIIE. — Moscow — 1995 — 17 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 30 мая 2013 г.