

СОГЛАСОВАНО

Директор  
ООО «МТЕ»



К.Ю. Залесский  
"14" сентября 2016 г

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП  
«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



К.В. Гоголинский  
"14" сентября 2016 г

## Газоанализатор модель HYDROCAL 1003

### Методика поверки

МП 242-1764-2014  
(с изменением № 1)

СОГЛАСОВАНО

Руководитель научно-исследовательского отдела  
государственных эталонов  
в области физико-химических измерений  
ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева"

Л.А. Конопелько

"14" сентября 2016 г.

Разработал

Руководитель сектора  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Т.А. Попова

"14" сентября 2016 г.

Санкт - Петербург  
2016 г.

Настоящая методика поверки распространяется на газоанализаторы модели HYDROCAL 1003 (далее – анализатор), производства компании «EMH Energie-Messtechnik GmbH», Германия. Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной поверки прибора после ввода в эксплуатацию или после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год.

## 1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

Поверка газоанализаторов модели HYDROCAL 1003 может осуществляться как на месте эксплуатации без демонтажа, так и в аккредитованных испытательных лабораториях, имеющих возможности и ресурсы для выполнения поверки.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1.1 При проведении поверки анализатора должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1.

N п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	
		При первичной поверке после ввода в эксплуатацию и после ремонта	При периодической поверке
1	Внешний осмотр	6.1	6.1
2	Определение соответствия программного обеспечения (ПО)	6.2	6.2
3	Определение метрологических характеристик: – определение абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли водорода и датчика измерения объемной доли монооксида углерода – определение абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды	6.3	6.3

1.2 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка газоанализатора прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

## 2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 Основные средства поверки

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.1.1 Пробы трансформаторного масла с места установки анализатора на объекте эксплуатации, отобранные в соответствии с методикой отбора, приведенной в Приложении А.

2.1.2 Методика измерений М-01-2014 (Свидетельство № 544/242-(01.00250)-2014 от 10 июля 2014 г., ФР.1.31.2014.18733) приведенная в Приложении Б.

2.1.3 Методика измерений № 242/2-14 (Свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742), приведенная в Приложении В.

2.1.4 Допускается применение других методик измерений, с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в методиках Приложений Б и В.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 2.2 Вспомогательные средства поверки

(Введено дополнительно, Изм. № 1).

Вспомогательные средства поверки приведены в таблице 2.

(Введено дополнительно, Изм. № 1).

Таблица 2.

(Введено дополнительно, Изм. № 1).

№ п/п	Вспомогательные средства поверки	Обозначение
1.	Титратор кулонометрический, работающий по методу К. Фишера, например, С20 (Меттлер-Толедо, Швейцария) с кулонометрической ячейкой, снабженной полупроницаемой мембраной из прессованного стекла («двухкомпонентная ячейка»), встроенной магнитной мешалкой, детектором – двойным платиновым электродом	Госреестр № 40628-09
2.	Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, например, ВЛР-200	ГОСТ Р 53228-2008
3.	Набор гирь (1-100) г, 2 класса точности	ГОСТ OIML R 111-1-2009
4.	Контур подачи поверочного образца масла	
5.	Поверочный образец масла	Приложение А
6.	Термометр лабораторный шкальный; цена деления 1 °С, пределы измерения от 0 до 100 °С	ТУ25-2021.003-88
7.	Аппаратно-программный хроматографический комплекс на базе лабораторного хроматографа с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором по теплопроводности (ДТП)	
8.	Стандартные образцы 1-го или 2-го разряда с метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении Б.	Например, ГСО 8378-2003, ГСО 8379-2003 и др.
9.	Флаконы вместимостью 100 см <sup>3</sup> и 200 см <sup>3</sup> с герметизирующей резиновой прокладкой	Рисунок 1. Приложение В
10.	Эксикатор	ГОСТ 1770-74
11.	Шприц медицинский	Рег. № удостоверения ФС № 2004/951
12.	Шприцы-пробоотборники вместимостью 100-200 см <sup>3</sup> марки «Элхром-Г»	
13.	Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель)	
14.	Манометр образцовый типа МО-160-0,6 МПа, к.т. 0,4; модель 11202	Госреестр № 43816-10
15.	Термометр с диапазоном измерений от 0 до 100 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498-90
16.	Барометр–анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа	Госреестр № 5738-76
17.	Психрометр аспирационный типа МВ-4М, диапазон измерения относительной влажности от 10 до 100 %	Госреестр № 10069-96
18.	Перемешивающее устройство типа ПЭ-6500 (лабораторный шейкер) с частотой колебаний 350 кол/мин, производства АОЗТ «Экрос»	Номер по каталогу 2.4.006
19.	Баллон стальной типа 150 у, вместимость 40 дм <sup>3</sup>	ГОСТ 949-73

20.	Редуктор баллонный типа РДБ -2-0,6, производства ЗАО СКБ «Хроматек»	ТУ 4218-009-12908609-2008
21.	Мыльно-пенный расходомер с объёмом бюретки 50 мл или электронный регулятор расхода газа	
22.	Аргон, высокой чистоты	ТУ 6-21-12
23.	Воздух	ГОСТ 11882-73
24.	Генератор водорода «Хроматэк» модель 6.140, производства ЗАО СКБ «Хроматек»	Номер по каталогу 1317
25.	Реактив К. Фишера анодный («Анолит»)	Марка AG производства компании Redel-de-Naion (Швейцария)
26.	Реактив К. Фишера катодный («Католит»)	Марка CG производства компании Redel-de-Naion (Швейцария)
27.	Газовая бюретка с двумя кранами	Например, SUPELCO, кат №2-1145
28.	Силикагель технический	ГОСТ 3956-54
29.	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
30.	СО массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0)	ГСО 9233-2008
31.	Смазка вакуумная	ГОСТ 9645-61

**Примечание** - Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных. Все средства должны иметь действующие свидетельства о поверке, а ГСО - действующие паспорта.

**(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

### 3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

3.1 При проведении поверки в аккредитованной испытательной лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

диапазон температуры окружающей среды	от 15 до 25 °С;
диапазон атмосферного давления	от 84 до 106,7 кПа;
относительная влажность воздуха	до 80 %;
напряжение питания	(230 ± 10 %) В;
частота питания переменного тока	(50 ± 1) Гц.

3.2 Напряжение линии питания должно быть устойчивым и свободным от скачков.  
**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

### 4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие требования:

- помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении лаборатории запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- к поверке допускаются лица, изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию, знающие правила эксплуатации

электроустановок, в том числе во взрывоопасных зонах (главы 3.4 и 7.3 ПУЭ), правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже III;

- требования безопасности должны соответствовать технической документации фирмы-изготовителя.
- для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего анализатор (под контролем поверителя).

## **5. ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ**

При подготовке к поверке необходимо провести следующие операции:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- подготовить к работе средства поверки в соответствии с требованиями их эксплуатационной документации;
- обеспечить условия проведения поверки согласно пункту 3 настоящей методики поверки;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на газоанализатор, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что анализатор подготовлен к работе согласно указаниям технической документации ТД;

## **6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ**

### **6.1 Внешний осмотр**

При внешнем осмотре следует проверить:

- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность анализатора;
- правильность установки прибора;
- соответствие комплектации анализатора, согласно технической документации на него;
- четкость и соответствие маркировки анализатора технической документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

Считается, что анализатор выдержал внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

### **6.2 Определение соответствия программного обеспечения**

Определение соответствия программного обеспечения (ПО) следует проводить по номеру версии (идентификационного номера) и контрольной сумме расчетного модуля (CRC – коды) программного обеспечения.

Анализаторы имеют встроенное (Микропрограмма) и внешнее (HydroSoft) программное обеспечение. Встроенное ПО реализовано аппаратно и является метрологически значимым. Внешнее программное обеспечение HydroSoft на базе Windows предназначено для считывания результатов измерений.

Идентификационные данные программного обеспечения анализатора приведены в таблице 3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Таблица 3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого кода)	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора
Встроенное	Микропрограмма	1.01	63EB1403132C06EF0C78D17A793147A9	MD5
Внешнее	HydroSoft	1.5	4C565DA8EC4D5320F052A5556CCA3022	MD5

Определение версии встроенного ПО анализаторов осуществляется путем визуального контроля информации на дисплее прибора (рис. 1). В нижней строке дисплея отображается серийный номер прибор и правее версия встроенного ПО.

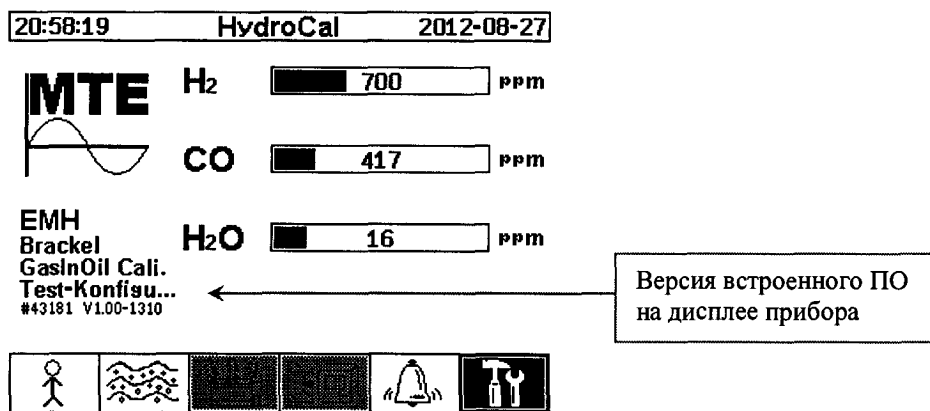


Рисунок 1 – Информационное окно.

Определение версии автономного ПО анализаторов осуществляется путем выбора меню в программе HydroSoft «Подсказка → О программе». В результате отображается диалоговое окно с наименованием программы и версией ПО (рис 2).

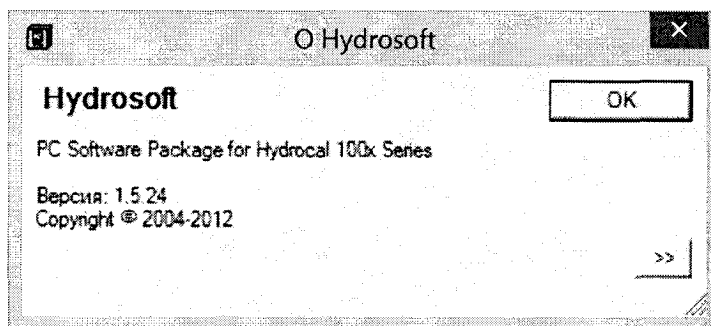


Рисунок 2 – Диалоговое окно.

Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 6.2, если в информационном и диалоговом окне указанный номера версии и CRC-коды соответствуют указанным в таблице 3.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

В случае изменения установленного программного обеспечения номер версии и контрольную сумму, указанные в таблице 3, сравнивают с номером версии и контрольной суммой, приведенными в документации на новое программное обеспечение.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

### 6.3 Определение метрологических характеристик

### 6.3.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли водорода и монооксида углерода

6.3.1.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли водорода и монооксида углерода на объекте эксплуатации анализатора проводят в следующем порядке:

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

- 1) На объекте эксплуатации по дисплею анализатора фиксируют последовательные показания (не менее трех) для объемной доли водорода и монооксида углерода в трансформаторном масле.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

- 2) За результат измерения объемной доли газов ( $Y_j^T$ , ppm), растворенных в трансформаторном масле принимают среднее арифметическое из трех последних полученных показаний, значение относительного размаха которых не превышает 10 %. В случае, если значение относительного размаха превышает 10 %, проводят дополнительные измерения до получения трех последовательных показаний, удовлетворяющих нормативу, но не более десяти.

**(Измененная редакция, Изм. № 1)**

- 3) После получения результата измерения объемной доли газов в возможно короткий срок отбирают пробу масла в соответствии с методикой, приведенной в п. А.1 Приложении А.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

- 4) Проводят в лаборатории анализ отобранной пробы масла и расчет значения объемной доли ( $Y_j^X$ , ppm) водорода и оксида углерода по методике измерений М-01-2014 (Свидетельство № 544/242-(01.00250)-2014 от 10 июля 2014 г, ФР.1.31.2014.18733), приведенной в Приложении Б.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**Внимание.** Анализ пробы масла в удаленной лаборатории должен быть проведен в течение 24 часов после отбора.

6.3.1.2 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли водорода и монооксида углерода в аккредитованной испытательной лаборатории проводят в следующем порядке:

- 1) Анализатор подсоединяют к контуру подачи поверочного образца масла, обеспечивающему постоянство состава и содержания растворенных газов и воды в масле.
- 2) Поверочный образец приготавливают посредством растворения газов (водорода и монооксида углерода) и воды в масле. Процедура приготовления поверочного образца описан в п. А.2 Приложения А.
- 3) После выхода анализатора в рабочий режим фиксируют последовательные показания (не менее трех) для объемной доли водорода и монооксида углерода в масле.
- 4) За результат измерения объемной доли компонента ( $Y_j^T$ , ppm) принимают среднее арифметическое из трех показаний, значение относительного размаха которых не превышает 10 %.

**(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

6.3.1.3 Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 6.3.1, если соблюдается неравенство

$$|Y_j^r - Y_j^x| \leq 0,25 \cdot Y_j^r, \quad (1)$$

где  $Y_j^x$  – значение объемной доли  $j$ -го компонента (водорода или монооксида углерода), определенное по методике измерений М-01-2014, ppm.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**6.3.2 Определение абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды**

6.3.2.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли воды на объекте эксплуатации анализатора

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Определение проводят в следующем порядке:

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1) На объекте эксплуатации по дисплею анализатора фиксируют последовательные показания (не менее трех) для объемной доли воды в трансформаторном масле.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2) За результат измерения объемной доли воды ( $Y_{H_2O}^r$ , ppm) принимают среднее арифметическое из трех показаний, значение относительного размаха которых не превышает допустимого значения, приведенного в таблице 4.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Таблица 4.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Диапазон объемной доли воды, ppm	Допускаемое значение относительного размаха, %
От 4,0 до 5,0	40
Свыше 5,0 до 10,0	25
Свыше 10,0 до 50	20
Свыше 50 до 100	15

3) После получения результата измерения объемной доли воды в возможно короткий срок отбирают пробу масла в соответствии с методикой, приведенной в п. А.1 Приложения А.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4) В лаборатории проводят измерение объемной доли воды в отобранной пробе масла по методике измерений № 242/2-14 (Свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742), приведенной в Приложении В.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**Внимание.** Анализ пробы масла в удаленной лаборатории должен быть проведен в течение 24 часов после отбора.

6.3.2.2 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли воды в аккредитованной испытательной лаборатории.



Определение проводят в следующем порядке:

- 1) Анализатор подсоединяют к контуру подачи поверочного образца масла, обеспечивающему постоянство состава и содержания растворенных газов и воды в масле.
- 2) Процедура приготовления поверочного образца описан в п. А.2 Приложения А.
- 3) После выхода анализатора в рабочий режим фиксируют последовательные показания (не менее трех) для объемной доли воды в масле.
- 4) За результат измерения объемной доли воды ( $Y_{H_2O}^r$ , ppm) принимают среднее арифметическое из трех показаний, значение относительного размаха которых не превышает допустимого значения, приведенного в таблице 4.

**(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

6.3.2.3 Считают, что газоанализатор выдержал проверку по п. 6.3.2, если соблюдается неравенство

$$|Y_{H_2O}^r - Y_{H_2O}^\Phi| \leq \Delta(Y_{H_2O}^r), \quad (2)$$

где  $Y_{H_2O}^\Phi$  - значение объемной доли воды, определенное по методике измерений № 242/2-14, ppm.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Допускаемое значение  $\Delta(Y_{H_2O}^r)$  для диапазонов объемной доли воды в масле приведено в таблице 5.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Таблица 5.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

Диапазон значения объемной доли, ppm	Допускаемое значение $\Delta(Y_{H_2O}^r)$ , ppm, не более
от 4 до 5	$0,5 \cdot Y_{H_2O}^r$
св. 5 до 10	$0,3 \cdot Y_{H_2O}^r$
св. 10 до 50	$0,25 \cdot Y_{H_2O}^r$
св. 50 до 100	$0,20 \cdot Y_{H_2O}^r$

6.3.3 Допускается совмещать операции по 6.3.1 и 6.3.2.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Форма протокола приведена в Приложении Г.

7.2 Анализатор, удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» (далее Приказ Минпромторга России от 02.07.2015 №1815).

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

7.3 При отрицательных результатах поверки аннулируют предыдущее свидетельство о поверке, эксплуатацию анализатора запрещают и выдают извещение установленной формы согласно Приказу Минпромторга России от 02.07.2015 №1815 с указанием причин непригодности.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

7.4 Знак поверки анализатора наносится на свидетельство о поверке.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**Приложение А (обязательное)****А.1 Методика отбора проб трансформаторного масла**

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.1 Отбор образца масла проводят с соблюдением положений методики РД 34.46.303-89.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.2 Отбор образца масла должен осуществляться из штуцера, расположенного максимально близко к месту установки анализатора в пробоотборный контейнер.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.3 Маслоотборный штуцер должен быть очищен от загрязнений, ржавчины, пыли и т.п.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.4 Штуцер для отбора пробы должен быть оснащен трубкой из нержавеющей стали или другого твердого химически инертного материала с внутренним диаметром 4-6 мм, длиной не менее 10 см, предназначенной для соединения штуцера с пробоотборным контейнером. Перед отбором пробы штуцер и трубку дренируют продуктом в количестве не менее двукратного объема отбираемой пробы.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.5 Пробоотборный контейнер (рисунок А.1) представляет собой стеклянный флакон из темного стекла, вместимостью от 100 до 200 см<sup>3</sup>, герметизированный резиновой прокладкой толщиной от 2 до 4 мм. Предпочтительны прокладки из силиконовой резины. Контейнер должен быть снабжен завинчивающейся крышкой с двумя отверстиями диаметром от 2 до 3 мм для ввода игл шприцов.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.6 Допускается использовать только сухие и чистые контейнеры. Контейнеры сушат в сушильном шкафу при температуре  $120 \pm 5$  °С в течение часа. После окончания сушки шкаф отключают. Контейнеры помещают в эксикатор и хранят в нем до момента отбора пробы.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.7 Для отбора пробы в отверстия крышки вставляют две металлические трубки в виде сифона. Операция отбора пробы схематично показана на рисунке А.2. Линию пробоотборного устройства присоединяют к входу сифона на крышке контейнера, конец которого находится почти у дна флакона. Открывают кран пробоотборного устройства и наполняют контейнер пробой так, чтобы поток масла был направлен под слой отбираемого продукта и было обеспечено постепенное вытеснение воздуха через короткий патрубок сифона.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.8 После заполнения контейнера поток масла перекрывают, наружные концы трубок сифона сразу соединяют отрезком силиконового шланга для герметизации. Контейнер с пробой транспортируют и хранят в эксикаторе с силикагелем.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

А.1.9 После доставки контейнера в лабораторию крышку с сифоном быстро заменяют на крышку с герметизирующей прокладкой (рисунок А.1).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

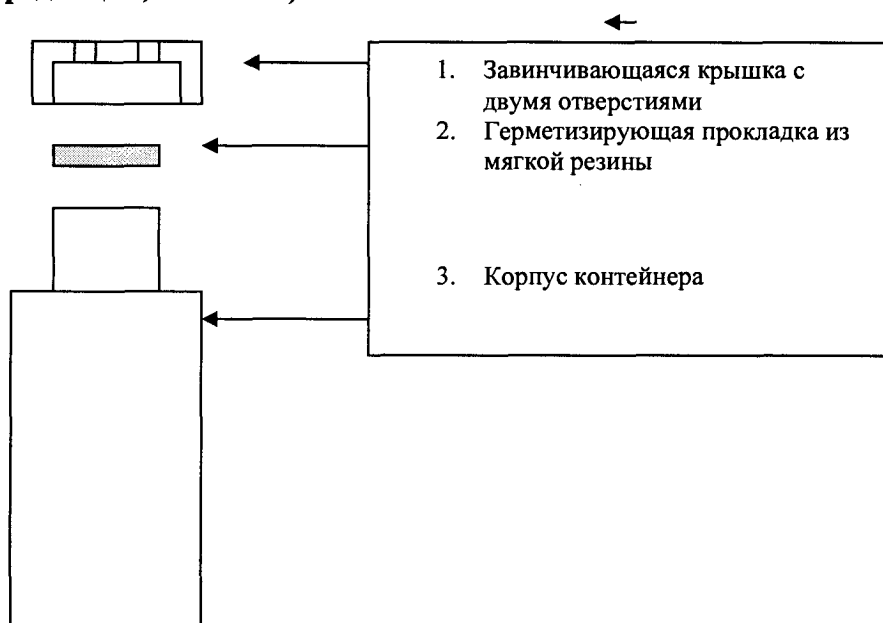


Рисунок А.1 - Схема контейнера для отбора проб с герметизирующей прокладкой.

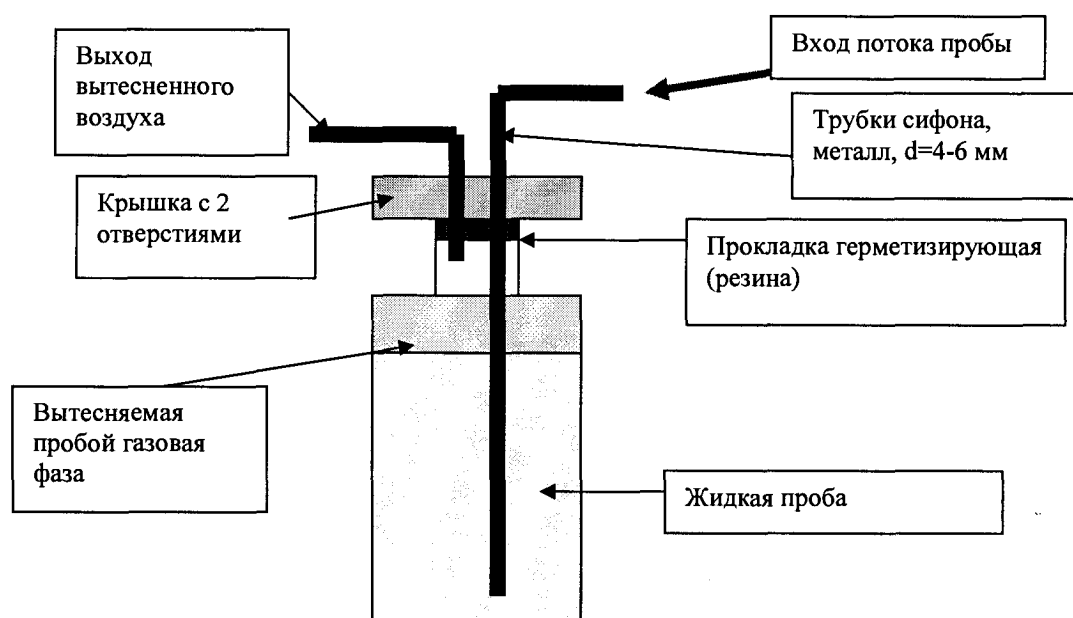


Рисунок А.2 - Схема отбора пробы в контейнер с помощью сифона.

## А.2 Методика приготовления поверочного образца масла

(Введено дополнительно, Изм. № 1).

Поверочные образцы масла, необходимые для проведения поверки анализаторов в аккредитованных испытательных лабораториях представляют собой растворы газов (водорода и монооксида углерода) и воды в чистом масле для трансформаторов.

### А.2.1 Приготовление образца масла с максимальным содержанием растворенных газов.

Приготовление масла с максимальным содержанием растворенных газов условно можно разделить на два этапа:

- сбор установки и подготовка чистого масла для трансформаторов к процессу насыщения газами;
- процесс полного насыщения масла газами.

А.2.1.1 Сбор установки и подготовку чистого масла для трансформаторов к процессу насыщения газами, проводят в следующем порядке:

- 1) Согласно рисункам А.3 и А.4 Приложения А собирают установку из двух штативов, газовой пипетки, металлического тедларового мешка, трехходового крана, лабораторного шейкера, регулятора пневмосопротивления и баллона с газовой смесью оксида углерода (30 %) и водорода (70 %), например, ГСО 10340-2013.

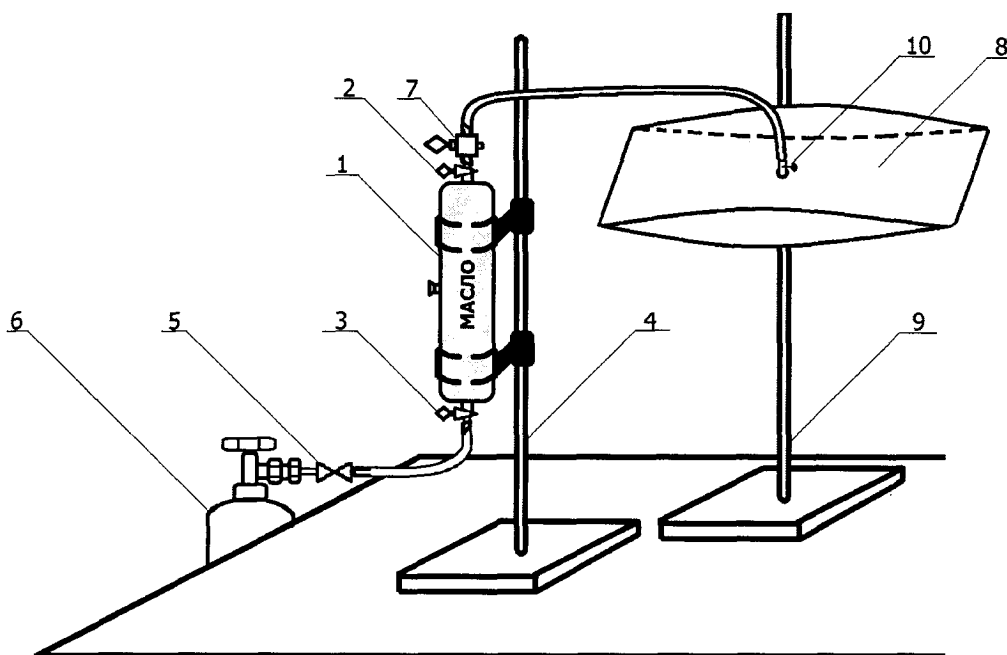


Рисунок А.3 – Установка для подготовки чистого масла для трансформаторов к процессу насыщения газами.

- 2) Газовую пипетку (1), вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, вертикально закрепляют на штативе (4), через кран (2) заполняют на 1/3 чистым маслом для трансформаторов, затем сливают примерно 2 мл масла в стакан через противоположный кран (3) пипетки. Кран (3) закрывают и через кран (2) доливают масло в пипетку до полного заполнения, кран (2) закрывают. Краны газовой пипетки (1) очищают от избыточного масла.
- 3) Кран (3) с помощью фторопластовой трубки через регулятор пневмосопротивления (5) подсоединяют к баллону (6) с газовой смесью (ГСО 10340-2013), (рисунок А.3 Приложение А).
- 4) Противоположный кран (2) газовой пипетки через трехходовой кран (7) подсоединяют к штуцеру (10) металлического тедларового мешка (8), вместимостью 5 дм<sup>3</sup>. Предварительно тедларовый мешок закрепляют на штативе (9).

- 5) Для выдувания воздуха и остатков масла из системы открывают баллон (6), расход газовой смеси составляет 1 дм<sup>3</sup>/мин, открывают краны газовой пипетки (2) и (3) и трехходовой кран (7) на атмосферу. Систему продувают в течение 5 минут.
- 6) После продувки системы открывают трехходовой кран (7) на тедларовый мешок (8) и штуцер (10) мешка. Весь объем тедларового мешка заполняют газовой смесью. Заполнение мешка определяют визуально.
- 7) После заполнения тедларового мешка (8) газовой смесью закрывают краны газовой пипетки (2 и 3), штуцер (10) тедларового мешка и баллон с газовой смесью (6). Баллон отсоединяют от системы.

А.2.1.2 Насыщение масла газами проводят в следующем порядке (принципиальная схема приведена на рисунке А.4 Приложения А):

- 1) Открывают кран (2) газовой пипетки (1) и штуцер тедларового мешка (10), в мерный стакан через кран (3) газовой пипетки тонкой струйкой сливают, 0,5 дм<sup>3</sup> масла и закрывают кран (3). Закрывают кран газовой пипетки (2) и штуцер (10) тедларового мешка (8).
- 2) Аккуратно отсоединяют газовую пипетку (1) от штатива (4) и помещают, в горизонтальном положении, как показано на рисунке А.4, на лабораторный шейкер (11) с возвратно/поступательным вращением платформы. Пипетку надежно закрепляют запорными валиками (12). Тедларовый мешок (8) остается закрепленный на штативе (9).

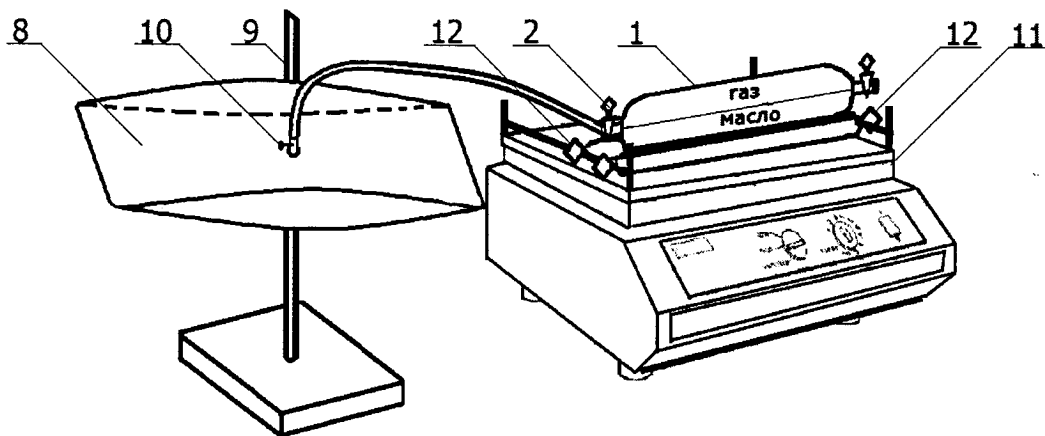


Рисунок А.4 – Схема полного насыщения масла газами.

**Внимание.** Соединительные линии между газовой пипеткой, трехходовым краном и тедларовым мешком должны быть максимально короткими, но при этом длина соединительной линии между газовой пипеткой и тедларового мешка должна быть достаточной, чтобы не создавать помех при колебании шейкера.

- 3) Открывают кран (2) газовой пипетки и штуцер (10) тедларового мешка, для обеспечения контакта масла с газовой смесью. Включают шейкер (11) с частотой колебаний платформы 50-100 кол./мин. Для достижения полного насыщения масла газами процесс проводят не менее 4 часов.

**Внимание.** При перемешивании важно не допускать вспенивания масла.

- 4) После завершения процесса насыщения отключают шейкер (11), закрывают кран (2) газовой пипетки с маслом и штуцер (10) тедларового мешка.

- 5) Из газовой пипетки, через штуцер (Рисунок А.6 Приложение А), отбирают пробу масла в стеклянный шприц и проводят определение фактического содержания (объемной доли) растворенных газов в масле по методике М-01-2014 (Свидетельство №544/242-(01.00250)-2014 от 10 июля 2014 г., ФР.1.31.2014.18733), приведенной в Приложении Б. Рассчитывают значение расширенной неопределенности результата измерений по формулам, приведенным в таблице А.1.

Таблица А.1 – Значения расширенной неопределенности результатов измерений.

Наименование компонента	Диапазон измерений объемной доли компонентов (Y), %	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2), $U(Y)^*$ , %
Оксид углерода (СО)	0,010 – 1,0	$0,12 \cdot Y + 0,0008$
Водород (H <sub>2</sub> )	0,010 – 0,1	$0,11 \cdot Y + 0,0009$
*) – соответствует границам суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$ при доверительной вероятности 0,95.		

**Внимание.** Операцию отбора проб масла в шприц проводят максимально быстро (не более 5 мин). Иглу шприца герметизируют резиновой пробкой.

- 6) В протоколе фиксируют измеренное значение объемной доли компонентов в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в ppm.
- 7) Срок годности приготовленного образца в газовой пипетке не более 5 суток при условии хранения в герметично закрытых емкостях при комнатной температуре в темном месте.

### А.2.3 Приготовление поверочного образца масла с заданным (в рабочем диапазоне измерений) значением объемной доли растворенных газов.

Приготовление поверочного образца масла с заданным значением объемной доли растворенных газов проводят путем разбавления масла с максимальным содержанием растворенных газов исходным чистым маслом для трансформаторов.

При первичной поверке анализатора в аккредитованной испытательной лаборатории готовят два поверочных образца масла с диапазонами объемной доли компонентов, приведенной в таблице А.2.

Таблица А.2 - Диапазоны объемной доли компонентов в поверочных образцах масла при первичной поверке.

Наименование компонента	Диапазон объемной доли компонентов Y, %	
	Поверочный образец масла №1	Поверочный образец масла №2
Оксид углерода (СО)	0,010 - 0,10	0,75 – 1,0
Водород (H <sub>2</sub> )	0,010 - 0,025	0,075 - 0,10

При периодической поверке анализатора в аккредитованной испытательной лаборатории готовят два поверочных образца масла. В поверочном образце масла №1 объемная доля компонентов должна быть близкой к последним рабочим показаниям анализатора. Во втором поверочном образце объемная доля компонентов должна соответствовать диапазону, указанному в таблице А.2 для поверочного образца масла №2.

При приготовлении поверочного образца масла с заданным значением объемной доли растворенных газов проводят следующие процедуры:

- 1) На основании результатов определения фактического содержания газов в приготовленном масле с максимальным содержанием растворенных газов по п А.2.1 Приложения А рассчитывают соотношение подлежащих смешению объемов чистого масла и масла с максимальным содержанием растворенных газов.

**Внимание.** Из газовой пипетки с маслом с максимальным содержанием растворенных газов отбирают не более половины объема масла.

- 2) Принципиальная схема разбавления масла с максимальным содержанием растворенных газов исходным чистым маслом до заданного значения объемной доли растворенных газов приведена на рисунках А.5 и А.6.

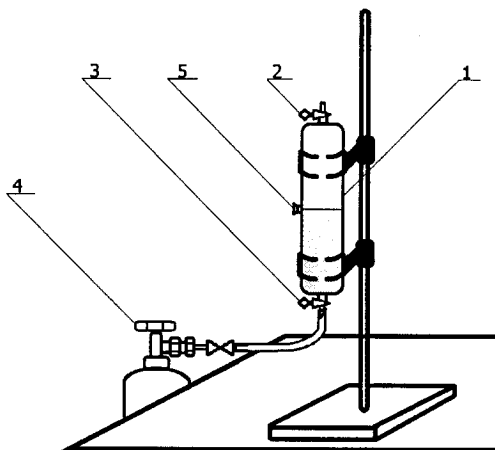


Рисунок А.5 - Устройство для выдувания воздуха из системы.

- 3) Газовую пипетку (1) вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, закрепляют на штативе, согласно рисунку А.5 и через кран (2), заполняют необходимым объемом чистого масла для трансформаторов. Кран (3) закрыт.
- 4) Для выдувания воздуха из системы к газовой пипетке (1) подсоединяют баллон (4) с аргоном, открывают баллон (4), расход газовой смеси составляет 1 дм<sup>3</sup>/мин, и краны газовой пипетки (2) и (3). Систему продувают в течение 10 минут.
- 5) Закрывают краны газовой пипетки (2) и (3) и кран баллона (4). Отсоединяют газовый баллон от газовой пипетки. Газовую пипетку закрепляют на штативе горизонтально, согласно рисунку А.6.

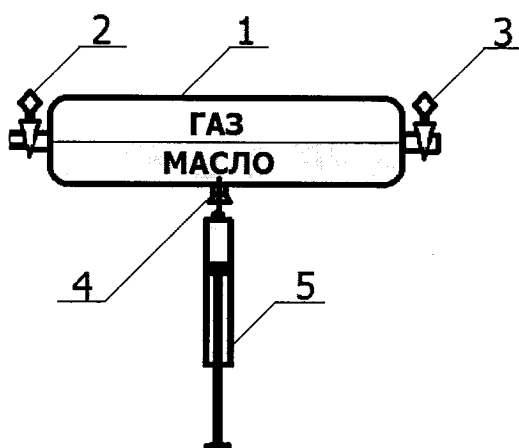


Рисунок А.6 - Устройство для разбавления масла с максимальным содержанием растворенного газа

- 6) Через боковой штуцер (4) газовой пипетки (1) стеклянным шприцом (5) в чистое масло вводят необходимый объем масла с максимальным содержанием растворенных газов. (рисунок А.6 Приложение А).



- 7) Газовую пипетку помещают на лабораторный шейкер и надежно закрепляют. Включают шейкер с частотой колебаний платформы 50-100 кол./мин. Для достижения полного перемешивания масла процесс проводят не менее 1 часа.

**Внимание.** При перемешивании важно не допускать вспенивания масла.

- 8) Из газовой пипетки, через штуцер (Рисунок А.6 Приложение А), отбирают пробу масла чистым шприцом и проводят определение фактической концентрации растворенных газов по методике М-01-2014 (Свидетельство №544/242-(01.00250)-2014 от 10 июля 2014 г., ФР.1.31.2014.18733), приведенной в Приложении Б. В протоколе фиксируют измеренное значение объемной доли компонентов в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в ppm.

**Внимание.** Операцию отбора проб масла в шприц проводят максимально быстро (не более 5 мин). Иглу шприца герметизируют резиновой пробкой.

- 9) Срок годности приготовленных образцов не более 5 суток при условии хранения в герметично закрытых емкостях при комнатной температуре в темном месте.

### **А.2.3 Приготовление образца масла с заданным (в рабочем диапазоне измерений) содержанием воды.**

Приготовление образца масла с заданным содержанием растворенной воды проводят гравиметрическим методом.

При первичной поверке анализатора в аккредитованной испытательной лаборатории готовят два поверочных образца масла с диапазонами объемной доли воды, приведенной в таблице А.3.

Таблица А.3 - Диапазоны объемной доли воды в поверочных образцах масла при первичной поверке.

Наименование компонента	Диапазон объемной доли компонентов Y, ppm	
	Поверочный образец масла №1	Поверочный образец масла №2
Вода	7 – 10	70 – 80

При периодической поверке анализатора в аккредитованной испытательной лаборатории готовят два поверочных образца масла. В поверочном образце масла №1 объемная доля воды должна быть близкой к последним рабочим показаниям анализатора. Во втором поверочном образце объемная доля воды должна соответствовать диапазону, указанному в таблице А.3 для поверочного образца масла №2.

При приготовлении масла с заданным содержанием растворенной воды проводят следующие процедуры:

- 1) Предварительно высушенную стеклянную градуированную ёмкость (пикнометр) вместимостью 100 см<sup>3</sup> с притертой пробкой взвешивают с точностью до 0,0001 г.
- 2) Заполняют пикнометр (до метки) чистым маслом, закрывают пробкой и взвешивают с точностью до 0,0001 г.
- 3) Рассчитывают массу помещенного в ёмкость масла по разности масс, измеренных по п.1) и п.2).
- 4) Рассчитывают объем воды, необходимый для получения заданной концентрации ее в масле, принимая плотность воды за 1 г/см<sup>3</sup>.
- 5) Микрошприцом вносят требуемый объем воды в объем масла.
- 6) Устанавливают пикнометр с маслом в ультразвуковую ванну на 5-10 мин, по прошествии которых вынимают пикнометр.
- 7) Проводят определение фактической концентрации воды в масле методом К. Фишера по методике измерений № 242/2-14 (Свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742), приведенной в Приложении В.

- 8) В протоколе фиксируют измеренное значение объемной доли воды в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в ppm.
- 9) Срок годности приготовленных образцов не более 5 суток при условии хранения в герметично закрытых емкостях при комнатной температуре в темном месте.

**(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

## Приложение Б (обязательное)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

000105

FEDERAL STATE  
UNITARY ENTERPRISE  
D.I.MENDELEYEV INSTITUTE  
FOR METROLOGY  
(VNIIM)ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
"ВНИИМ  
им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"19, Moskovsky pr.,  
St. Petersburg,  
190005, RussiaFax: 7 (812) 713-01-14  
Phone: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ru190005, Россия,  
г. Санкт-Петербург,  
Московский пр., 19Факс: 7 (812) 713-01-14  
Телефон: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ruСВИДЕТЕЛЬСТВО  
CERTIFICATE

об аттестации методики (метода) измерений

№ 544/242- (01.00250)-2014

Методика измерений объемной доли водорода и оксида углерода, растворенных в трансформаторном масле, хроматографическим методом, разработанная Инновационным фондом «РОСИСПЫТАНИЯ» (103001, г. Москва, Гранатный пер., д. 4) и регламентированная в документе М-01-2014 «Методика измерений объемной доли водорода и оксида углерода, растворенных в трансформаторном масле, хроматографическим методом» (2014 г., 18 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства «10» июля 2014 г.

Директор  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Н.И. Ханов



## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ:

### 1. Диапазон измерений и характеристики точности результатов измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений объемной доли, %	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2), $U(Y)^*$ , %
Оксид углерода	0,010 – 1,0	$0,12 \cdot Y + 0,0008$
Водород	0,010 – 0,1	$0,11 \cdot Y + 0,0009$

\*- соответствует границам суммарной абсолютной погрешности при доверительной вероятности 0.95.

Результаты измерений по настоящей методике измерений прослеживаются к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154-2011)

Бюджет неопределенности для всех компонентов приведен в Приложении к свидетельству.

Руководитель научно-исследовательского  
отдела государственных эталонов в области  
физико-химических измерений

Л.А. Конопелько

Старший научный сотрудник

Т.А. Попова

УТВЕРЖДАЮ

Президент

Инновационного фонда «РОСИСПЫТАНИЯ»



С. И. Ерофеев

2014 г.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ВОДОРОДА И ОКСИДА  
УГЛЕРОДА, РАСТВОРЕННЫХ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ,  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М-01-2014

Аттестована в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»  
Свидетельство № \_\_\_\_\_/242-(01.00250)-2014  
от «    » июля 2014 г.

Москва  
2014 г

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр
1 Назначение и область применения	3
2 Показатели точности	3
Требования к средствам измерений, вспомогательным	
3 устройствам, материалам, реактивам	4
4 Метод измерений	5
5 Требования безопасности	5
6 Требования к квалификации оператора	5
7 Требования к условиям измерений	6
8 Отбор, транспортировка и хранение проб масла	7
9 Подготовка к выполнению измерений	8
10 Порядок выполнения измерений	12
11 Обработка и оформление результатов измерений	14
12 Контроль точности результатов измерений	15
<b>Приложение А. Требования к метрологическим</b>	
<b>характеристикам средств градуировки</b>	17
<b>Приложение Б. Хроматограммы градуировочных смесей</b>	18



## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерения объемной доли водорода и оксида углерода в газовых экстрактах проб трансформаторного масла хроматографическим методом в диапазонах, указанных в таблице 1, с последующим пересчетом полученных значений в значения объемной доли компонентов в трансформаторном масле.

Таблица 1 – Диапазоны измерений объемной доли водорода и оксида углерода в газовых экстрактах из проб трансформаторного масла

Наименование компонента	Объемная доля, (Y), %
Оксид углерода	0,010 – 1,0
Водород	0,010 – 0,1

## 2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Значения расширенной неопределенности результатов измерений объемной доли водорода и оксида углерода в газовом экстракте из проб трансформаторного масла  $U(Y)$  указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Значения расширенной неопределенности результатов измерений

Наименование компонента	Диапазон измерений объемной доли Y, %	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2), $U(Y)^{1/2}$ , %
Оксид углерода	0,010 – 1,0	$0,12 \cdot Y + 0,0008$
Водород	0,010 – 0,1	$0,11 \cdot Y + 0,0009$

## 3. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ

### 3.1 Основные средства измерений

Аппаратно-программный хроматографический комплекс на базе лабораторного хроматографа, включающий:

- колонки хроматографические (Hayesep N и CaA);
- кран-дозатор с объемом петли 1 см<sup>3</sup>;
- пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и детектор по теплопроводности (ДТП);
- метанатор с алюмоникелевым катализатором;
- персональный компьютер с установленными на нем программами для технического обслуживания хроматографа.

(Введено дополнительно, Изм. № 1).

### 3.2 Средства градуировки

В качестве средств градуировки используют стандартные образцы 1-го или 2-го разряда с метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении А (например, ГСО 8378-2003, ГСО 8379-2003 и др.).

### 3.3 Вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- шприцы-пробоотборники вместимостью 100-200 см<sup>3</sup> марки «Элхром-Г»;
- вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель);
- манометр образцовый типа МО-160-0,6 МПа, к.т. 0,4, модель 11202, ТУ 25-05-1664-74;
- термометр с диапазоном измерений от 0 до 100°С и ценой деления 0,1°С, по ГОСТ 28498-90;
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по ТУ 25-11.-1513-79;
- психрометр аспирационный типа МВ-4М, диапазон измерения относительной влажности от 10 до 100 %;
- перемешивающее устройство типа ПЭ-6500 с частотой колебаний 350 кол/мин;
- баллон стальной типа 150 у, вместимость 40 дм<sup>3</sup>, ГОСТ 949-73;
- редуктор баллонный типа РДБ -2-0,6 по ТУ 4218-009-12908609-2008;
- мыльно-пенный расходомер с объёмом бюретки 50 мл или электронный регулятор расхода газа;
- аргон, высокой чистоты, ТУ 6-21-12;
- воздух, ГОСТ 11882-73.
- генератор водорода «Хроматэк» модель 6.140.

**Примечание** - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками, не уступающими указанным в настоящем разделе.

## 4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод заключается в газохроматографическом определении целевых компонентов в газовой фазе, находящейся в равновесии с исследуемой пробой масла. Газовую фазу получают при однократной экстракции целевых компонентов инертным газом в шприцах-пробоотборниках (далее шприцы).

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки.

В качестве детектирующего устройства для водорода, кислорода, азота используют детектор по теплопроводности (ДТП), для метана, этилена, этана, ацетилен, оксида и диоксида углерода - пламенно-ионизационный детектор (ПИД).



## 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При работе с электрооборудованием должны соблюдаться правила электробезопасности, изложенные в ГОСТ 12.1.030, ГОСТ Р 12.1.019 и ГОСТ Р 51350.

Все сотрудники, проводящие работы с трансформаторным маслом, должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004, применять индивидуальные средства защиты согласно ГОСТ 12.4.011, соблюдать требования правил безопасности ПБ 08-622-03, ПБ 08-624-03, а также следовать инструкциям по охране труда и промышленной безопасности действующим на предприятии.

Помещение, в котором проводятся работы, должно быть обеспечено приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, ППБ 01-03 и ВППБ 01-04-98, иметь средства пожаротушения, соответствующие требованиям ГОСТ 12.4.009.

При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением должны соблюдаться требования ПБ 03-576-03

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие квалификацию лаборанта химического анализа не ниже 5-го разряда, имеющие опыт работы с газами, находящимися в баллонах под давлением, прошедшие инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучившие руководство по эксплуатации применяемого оборудования и освоившие настоящую методику измерений.

## 7. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 При выполнении хроматографических измерений должны выполняться условия в соответствии с ГОСТ 26703:

- температура окружающего воздуха - от 15°C до 25°C;
- атмосферное давление - от 80 до 110 кПа;
- относительная влажность воздуха - от 30% до 80%;
- напряжение переменного тока – 220 ( $_{-15}^{+10}$  %), В;
- частота переменного тока - (50±1) Гц.

7.2 Требования к общим условиям проведения хроматографических измерений:

- диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений должны соответствовать диапазонам изменений контролируемых параметров окружающей среды;
- основные и вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения;

- основные и вспомогательные средства измерений применяют только при положительных результатах их поверки, которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением;
- соотношение регистрируемого выходного сигнала (высота пика) компонента и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, должно быть не менее 10.
- При настройке хроматографа с целью обеспечения надежного измерения объемной доли водорода и оксида углерода устанавливают норматив на приемлемое разрешение этих компонентов и компонентов, содержащихся в анализируемом газе и в градуировочной смеси, но не определяемых по настоящей методике (метан, кислород, диоксид углерода, азот, этан, этилен, ацетилен). Разрешение  $R_{AB}$  двух соседних пиков рассчитывают по формуле, аналогичной формуле

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где  $\tau_A$  и  $\tau_B$  – значения времени удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

$\lambda_A$  и  $\lambda_B$  – значения ширины пиков А и В в основании, с.

7.3 При выполнении измерений соблюдают следующие условия хроматографического анализа:

Таблица 3 – Условия проведения хроматографического анализа с использованием детектора ПИД

Параметр	Значение
Хроматографическая колонка	Hayesep N
Температура детектора, °С	200
Длина колонки, м	3
Температура метанатора, °С	325
Объем петли крана дозатора, см <sup>3</sup>	1
Температура колонки, °С	40
Расход газа-носителя (аргона), см <sup>3</sup> /мин	25
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	300
Время анализа, мин	14

Таблица 4 – Условия проведения хроматографического анализа с использованием детектора ДПП

Параметр	Значение
Хроматографическая колонка	CaA
Длина колонки, м	2
Температура детектора, °С	200
Температура колонки, °С	40
Расход газа-носителя (аргона), см <sup>3</sup> /мин	15



Объем петли крана дозатора, см <sup>3</sup>	1
---------------------------------------------	---

Хроматограммы газовой смеси, полученные при условиях, приведенных в таблицах 3 и 4, представлены на рисунках Б1 и Б2 Приложения Б.

Допускается проведение анализа при других условиях, обеспечивающих удовлетворительное разделение компонентов.

**Внимание:** условия проведения хроматографического анализа должны обеспечить выход всех компонентов градуировочного и анализируемого газа.

## 8. ОТБОР, ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ МАСЛА

8.1 Подготовку пробоотборных устройств, отбор, транспортировку и хранение проб трансформаторного масла осуществляют в шприцы многократного применения типа «Элхром» по п.8.2-8.5 или согласно п.2 РД 34.46.303-98.

8.2 Для проверки на герметичность берут шприц «Элхром», оттягивают поршень на весь объем шприца для заполнения воздухом, перекрывают трёхходовой кран, отсекая объем шприца от атмосферы, полностью погружают шприц в сосуд с водой и надавливают на поршень так, чтобы он сместился на 0,5 объема шприца и выдерживают в таком состоянии 20-30 с. В случае негерметичности наблюдается выделение пузырьков воздуха. Не допускается применение для работы негерметичных шприцов.

8.3 Для пробоотбора используют вытертые насухо и продутые воздухом шприцы.

8.4 При заполнении шприца пробой масла необходимо следить за тем, чтобы в него не попал атмосферный воздух. Заполнение пробоотборника осуществляют исключительно под давлением масла из оборудования. Оттягивание поршня шприца рукой не допускается.

8.5 Шприц с надетой на шлиф резиновой трубкой, присоединённой к штуцеру маслonaполненного оборудования, располагают вертикально трёхходовым краном вверх. Трёхходовой кран, подключённый к оборудованию, ставят на соединение с атмосферой, открывают вентиль на оборудовании и сливают с него не менее 0,5 дм<sup>3</sup> масла. Затем, не закрывая вентиль на оборудовании, поворачивают трёхходовой кран на шприце в положение, соединяющее оборудование со шприцом и изолирующее их от атмосферы. Шприц заполняют маслом, придерживая поршень, чтобы он самопроизвольно не выпал из цилиндра. Затем трёхходовой кран поворачивают в положение, соединяющее пробоотборник с атмосферой и масло из пробоотборника выдавливают. Далее трёхходовой кран вновь переводят в положение, соединяющее оборудование со шприцом. После удаления всех пузырей воздуха процедуру промывки шприца повторяют ещё 3 раза. Затем производят заполнение шприца маслом до отметки 50 см<sup>3</sup> и трёхходовой кран поворачивают в положение, изолирующее шприц от атмосферы. Закрывают

вентиль на оборудовании, отсоединяют шприц от маслоотборного устройства и закрывают шлифы трёхходового крана заглушками. Шприц насухо обтирают.

8.6 Шприц с пробой масла снабжают сопроводительной документацией, в которой указывается место установки электрооборудования, заводской номер, тип, мощность, вид защиты, завод-изготовитель, дата изготовления и ввода в эксплуатацию, температура масла, причина и дата отбора, фамилия лица, проводившего отбор.

8.7 Пробы транспортируют к месту анализа в контейнере, обеспечивающем целостность шприцов и исключая попадание на них света.

Пробы трансформаторного масла хранят в шприцах при комнатной температуре в защищённом от света месте.

Время хранения пробы от момента отбора до момента анализа не должно превышать одних суток.

8.8 Должно быть отобрано не менее двух параллельных проб.

## 9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- монтаж и подготовку аппаратуры:
  - установку хроматографической колонки (в случае, если монтаж хроматографической колонки не проведен организацией - изготовителем);
  - кондиционирование или регенерацию хроматографической колонки;
  - настройку хроматографического оборудования;
- градуировку хроматографа;
- подготовку проб к анализу.

### 9.1 Монтаж и подготовка аппаратуры

- Монтаж электрических, газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов предприятия-изготовителя.
- Все линии подачи градуировочного газа и анализируемой пробы должны быть изготовлены из инертных по отношению к компонентам газа (предпочтительным материалом является нержавеющая сталь).
- С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей.

#### 9.1.1 Установка хроматографической колонки

Установку хроматографической колонки в лаборатории проводит сервисный инженер или специалист пользователя в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.



9.1.2 Кондиционирование и регенерация хроматографической колонки проводят при запуске прибора в эксплуатацию в соответствии с рекомендациями организации-изготовителя

9.1.3 Регенерацию колонки в процессе эксплуатации проводят непосредственно в рабочем хроматографе в соответствии с рекомендациями организации-изготовителя при:

- превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- ухудшении разделительных характеристик хроматографической колонки;
- изменении времени удерживания компонентов более границ временных окон, определенных при первичной настройке хроматографа и установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных.

9.1.4 Настройка хроматографического оборудования

9.1.4.1 Первичная настройка хроматографического оборудования проводится в организации-изготовителе.

9.1.4.2 Настройка рабочего режима хроматографического оборудования по п.7.3.

9.2 Градуировка хроматографа.

9.2.1 Градуировку хроматографа проводят с использованием стандартных образцов – ГСО, состав которых рекомендуется выбирать близким к ожидаемому составу газового экстракта трансформаторного масла. Допускается использовать для градуировки хроматографа во всем диапазоне измерений одну градуировочную смесь, состав которой находится в области 0,5-0,75 от верхней границы диапазона измерений объемной доли для каждого компонента.

9.2.2 Градуировка хроматографа проводится непосредственно перед анализом.

9.2.3 Баллон с градуировочной газовой смесью подсоединяют к крану дозатору через вентиль тонкой регулировки. Расстояние от вентиля точной регулировки до крана дозатора должно быть по возможности минимальным.

9.2.4 После присоединения баллона с градуировочной газовой смесью осуществляют продувку системы ввода пробы, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок. Измерение расхода продуваемого газа проводят с помощью расходомера.

9.2.5 Ввод пробы в хроматограф осуществляют в ручном режиме. Хроматограммы градуировочной газовой смеси регистрируют не менее трех раз.

9.2.6 Вычисление значений градуировочных коэффициентов для каждого  $j$ -го компонента проводят при обработке хроматограмм градуировочной газовой смеси по формуле

$$K_{ji}^{град} = \frac{Y_j^{град}}{A_{ji}^{град}}, \quad (2)$$

где  $Y_j^{град}$  – объемная доля  $j$ -го компонента в градуировочной смеси, %;  
 $A_{ji}^{град}$  – значение площади хроматографического пика  $j$  компонента градуировочной газовой смеси при  $i$ -м вводе, выраженное в единицах счета.

9.2.7 Проводят проверку приемлемости полученных значений.

9.2.7.1 Проверку приемлемости проводят по значению относительного размаха, вычисляемого по формуле:

$$R_{K_j^{град}} = \frac{(K_{jmax}^{град} - K_{jmin}^{град})}{K_j^{град}} \cdot 100, \quad (3)$$

Где  $K_{jmax}^{град}$  и  $K_{jmin}^{град}$  – максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для  $j$ -го компонента;

$\overline{K_j^{град}}$  – среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, вычисляемое по формуле:

$$\overline{K_j^{град}} = \frac{\sum_{i=1}^n K_{ji}^{град}}{n}, \quad (4)$$

где  $n$  – число измерений.

9.2.7.2 Результат градуировки хроматографа принимают, если относительные значения размаха  $R_{K_j}$  полученных значений  $K_{ji}^{град}$  не превышают пределов допускаемых значений  $R_{K_j}^*$ , рассчитываемых для каждого  $j$ -го компонента по формуле:

$$R_{K_j}^* = 0,8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2,0 \cdot (U_{oj}^{град})^2}, \quad (5)$$

где  $U_{oj}$  – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной методике для значения объемной доли  $j$ -го компонента, равного значению его молярной доле в градуировочной смеси, %;

$U_{oj}^{град}$  – относительная расширенная неопределенность значения объемной доли  $j$ -го компонента в градуировочной смеси, %.

Значения относительных расширенных неопределенностей  $U_o$  и  $U_o^{град}$  вычисляют по формулам:

$$U_o = \frac{U_j}{x} \cdot 100 \quad \text{и} \quad U_o^{град} = \frac{U_j^{град}}{x} \cdot 100, \quad (6)$$

где  $U_j$  – расширенная абсолютная неопределенность результата измерения молярной доли компонента (таблица 2), %;

$U_j^{град}$  – расширенная абсолютная неопределенность молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси, указанная в паспорте.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

За результат определения градуировочного коэффициента принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости,  $\bar{K}_i^{град}$ .

В случае, если в серии из пяти измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

### 9.3 Подготовка пробы масла к анализу

Подготовку проб трансформаторного масла к анализу и ввод газового экстракта в хроматограф осуществляют согласно процедуре, описанной в п.3 РД 34.46.303-98.

9.3.1 Перед извлечением газов из трансформаторного масла часть пробы удаляют из пробоотборника, так чтобы в нём осталось 20 см<sup>3</sup> масла. Для этого одновременно надавливают на поршень пробоотборника и трёхходовой кран поворачивают в положение, соединяющее его с атмосферой, удаляя масло из пробоотборника до отметки 20 см<sup>3</sup>. Затем поворачивают трёхходовой кран шприца в положение отсечения от атмосферы. Протирают шлифы шприца от масла фильтровальной бумагой и устанавливают шприц с маслом в штуцер кронштейна на хроматографе для заполнения газом-носителем. Продувают трёхходовой кран аргоном от остатков масла 30 сек. Затем переводят трёхходовой кран на соединение с пробой и, придерживая поршень, чтобы исключить возможность самопроизвольного опускания, дозируют в шприц аргон в соотношении 1:1 (масло: газ), т.е. 20 см<sup>3</sup> (22 см<sup>3</sup> с учётом растворимости аргона в масле). Отсекают пробу трёхходовым краном и закрывают подачу аргона. Шприц отсоединяют и устанавливают в перемешивающее устройство типа ПЭ-6500 для извлечения газов. Шприц закрепляют в зажимы и включают перемешивающее устройство на 10 минут.

9.3.2 После извлечения газов из масла устройство останавливают, шприц извлекают из него и закрепляют в штуцере на кронштейне хроматографа для отстояния на 5 минут.

## 10. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Анализ газового экстракта проводят в условиях, аналогичных условиям проведения градуировки.

10.1 Подсоединяют боковой шлиф трёхходового крана шприца к линии отбора хроматографа, переводят кран-дозатор в положение «ОТБОР» и открывают подачу аргона для продувки и удаления атмосферного воздуха из крана-дозатора и линий отбора хроматографа. Система продувается с расходом не менее 150 см<sup>3</sup>/мин в течение не менее 4 минут.

10.2 По окончании продувки уменьшают расход газа 25-30 см<sup>3</sup>/мин, затем закрывают подачу газа-носителя в трёхходовой кран и поворачивают последний в положение, соединяющее газовую фазу пробоотборника с краном-дозатором хроматографа. Эту процедуру проводят с одновременным надавливанием на поршень пробоотборника для исключения его самопроизвольного опускания и попадания в газовую фазу атмосферного воздуха. Вводят половину газовой пробы в кран-дозатор с расходом 25-30 см<sup>3</sup>/мин и после 3 секундной выдержки для стабилизации параметров переводят кран в положение «АНАЛИЗ» с одновременным нажатием кнопки «СТАРТ/СТОП» на хроматографе. Фиксируют поршень шприца запирающим устройством кронштейна (для предотвращения его самопроизвольного опускания).

10.3 После завершения первого анализа и выхода хроматографа на режим «готовность», придерживая поршень пробоотборника, убирают фиксатор на кронштейне. Затем с одновременным надавливанием на поршень и переводом крана-дозатора в положение «ОТБОР» дозируют аналогично вторую часть пробы в кран-дозатор, оставляя небольшое количество газовой подушки в шприце для предотвращения попадания масла хроматограф.

10.4 После завершения регистрации двух хроматограмм на лабораторном хроматографе с помощью программного обеспечения или вручную осуществляют расчет значений объемной доли компонентов газового экстракта в соответствии с формулой (4)

$$Y_{ji} = \bar{K}_j^{prod} \cdot A_{ji}, \quad (7)$$

Где  $Y_{ji}$  – значение объемной доли определяемого  $j$ -го компонента в анализируемом газовом экстракте при  $i$ -м вводе, %;

$\bar{K}_j^{prod}$  – значение градуировочного коэффициента для  $j$ -го компонента;

$A_{ji}$  – значение площади пика  $j$ -го компонента в анализируемом газовом экстракте при  $i$ -м вводе, выраженное в единицах счета.

10.5 Проверяют приемлемость полученных значений объемной доли компонентов в анализируемом газовом экстракте. Проверку приемлемости результатов двух последовательных измерений проводят по значению расхождения  $r_j$ , вычисляемого по формуле.

$$r_j = |Y_{j1} - Y_{j2}|, \quad (8)$$



Где  $Y_{j_1}$  и  $Y_{j_2}$  – значения объемной доли анализируемого  $j$ -го компонента, полученные при двух измерениях, %;

Результаты считают приемлемыми, если значение  $r_j$  не превышает допускаемых значений  $r_j^*$ , рассчитанных по формуле:

$$r_j^* = 1,4 \cdot \sqrt{(U_j)^2 - 2,0 \cdot (U_j^{пред})^2} \quad (9)$$

В случае, если получены приемлемые результаты, то за результат измерений объемной доли компонента по настоящей методике принимают среднее арифметическое из двух измеренных значений объемной доли анализируемого  $j$ -го компонента.

10.6 Если требование приемлемости не выполняется, проводят подготовку второго отобранного шприца по п.9.3 и его анализ по п.10.1-10.5. Проводят проверку приемлемости вновь полученных результатов.

Если условие приемлемости выполняется, то за результат измерений объемной доли компонента по настоящей методике принимают арифметическое из двух вновь полученных измеренных значений объемной доли анализируемого  $j$ -го компонента.

10.7 В случае, если по обоим шприцам не получено удовлетворительного результата, то за результат измерений объемной доли компонента по настоящей методике принимают среднее арифметическое из четырех измеренных значений объемной доли  $j$ -го компонента при соблюдении неравенства:

$$\frac{Y_{j\max} - Y_{j\min}}{\bar{Y}_{jcp}} \cdot 100 \leq r_j^{**}, \quad (10)$$

Где  $\bar{Y}_{jcp}$  – среднее значение результатов четырех измерений.

Таблица 5 – Допускаемые значения  $r_j^{**}$ .

Наименование компонента	$\bar{Y}_{jcp}$ , %	$r_j^{**}$
Оксид углерода	0,010 – 1,0	10
Водород	0,010 – 0,1	15

Если требование (9) не выполняется, то из четырех полученных результатов отбрасывают максимальное и минимальное значения и за результат измерения по настоящей методике принимают среднее из оставшихся двух.

## 11. ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результат измерения объемной доли  $i$ -го компонента в анализируемой газовой экстракте записывают в виде

$$[Y_i \pm U(Y_i)]\%, \quad (10)$$

11.2 Значение объемной доли  $j$ -го компонента, принятое за результат измерений по данной методике, пересчитывают на содержание  $j$ -го компонента в масле по формуле:

$$Y_{mj} = Y_j \cdot (B_j + V_g / V_m) \quad (12)$$

Где  $Y_{mj}$  – объемная доля  $j$ -го компонента, растворённого в масле, %;

$Y_j$  – объемная доля  $j$ -го компонента, в газовом экстракте, %;

$B_j$  – коэффициент растворимости Оствальда  $j$ -го компонента в трансформаторном масле,

$V_g$  – объём надмасляного пространства (объём газовой фазы), см<sup>3</sup>,

$V_m$  – объём масла (объём жидкой фазы), см<sup>3</sup>.

Коэффициенты растворимости Оствальда газов в трансформаторном масле при температуре 20°C и давлении 101,325 кПа (760 мм.рт.ст.) приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Значения коэффициентов растворимости Оствальда.

Наименование компонента	В
Водород (H <sub>2</sub> )	0,05
Оксид углерода (CO)	0,12

11.3 Значение объемной доли компонента округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение расширенной неопределенности  $U_j$ . Значение расширенной неопределенности округляют до двух значащих цифр, если первая из них равна 1 или 2, и до одной, если первая цифра равна 3 и более.

Допускается проводить округление значений показателей в соответствии с требованиями документации предприятия.

11.4 Оформление результатов измерений проводят по форме, принятой на предприятии.

## 12. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

По данной методике измерений проводят постоянный и периодический контроль.

12.1 Постоянный контроль осуществляют в ходе проведения измерений в виде проверки приемлемости значений градуировочного коэффициента по 9.2.7 и проверки приемлемости результатов измерений объемной доли компонентов по 10.6.

12.2 Периодический контроль осуществляют в соответствии с планом внутрिलाбораторного контроля или по требованию контролирующей организации в виде контроля правильности результатов измерений объемной доли компонентов.

Контроль правильности проводят с использованием контрольного образца – ГСО состава газов, растворенных в масле, с метрологическими характеристиками, обеспечивающими запас по точности не менее двух.

12.3 Расхождение измеренного  $Y_j^{изм}$ , % и паспортного  $Y_j^{пасп}$ , % значений объемной доли компонента в контрольном образце не должно превышать значений расширенной неопределенности для данного компонента в соответствии с неравенством

$$\left| Y_j^{изм} - Y_j^{пасп} \right| \leq U(Y_j^{изм}), \quad (13)$$

Где  $Y_j^{изм}$  – результат измерений объемной доли  $j$ -го компонента в ГСО по методике, %;

$Y_j^{пасп}$  – значение объемной доли  $j$ -го компонента в ГСО, указанное в паспорте, %;

$U(Y_j^{изм})$  – значение приписанной расширенной неопределенности результата измерений объемной доли (%)  $j$ -го компонента по методике (см. п. 11.1).

## Приложение А

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки

Таблица А1. Диапазоны объемной доли компонентов ПГС-ГСО и пределы допускаемой относительной погрешности.

Компонентный состав	Содержание, % об.	Пределы допускаемого относительного отклонения $\pm \Delta$ , %	Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm \delta^*$ , %
Оксид углерода (СО)	от 0,01 до 1,0	10	$(-5 \cdot Y + 10)$
Водород (H <sub>2</sub> )	от 0,01 до 0,1	10	$(-51 \cdot Y + 10)$
* – соответствует расширенной неопределенности (U) при коэффициенте охвата k=2			
** – компонент может не включаться в состав применяемого ГСО			

Приложение Б

Хроматограммы градуировочной смеси

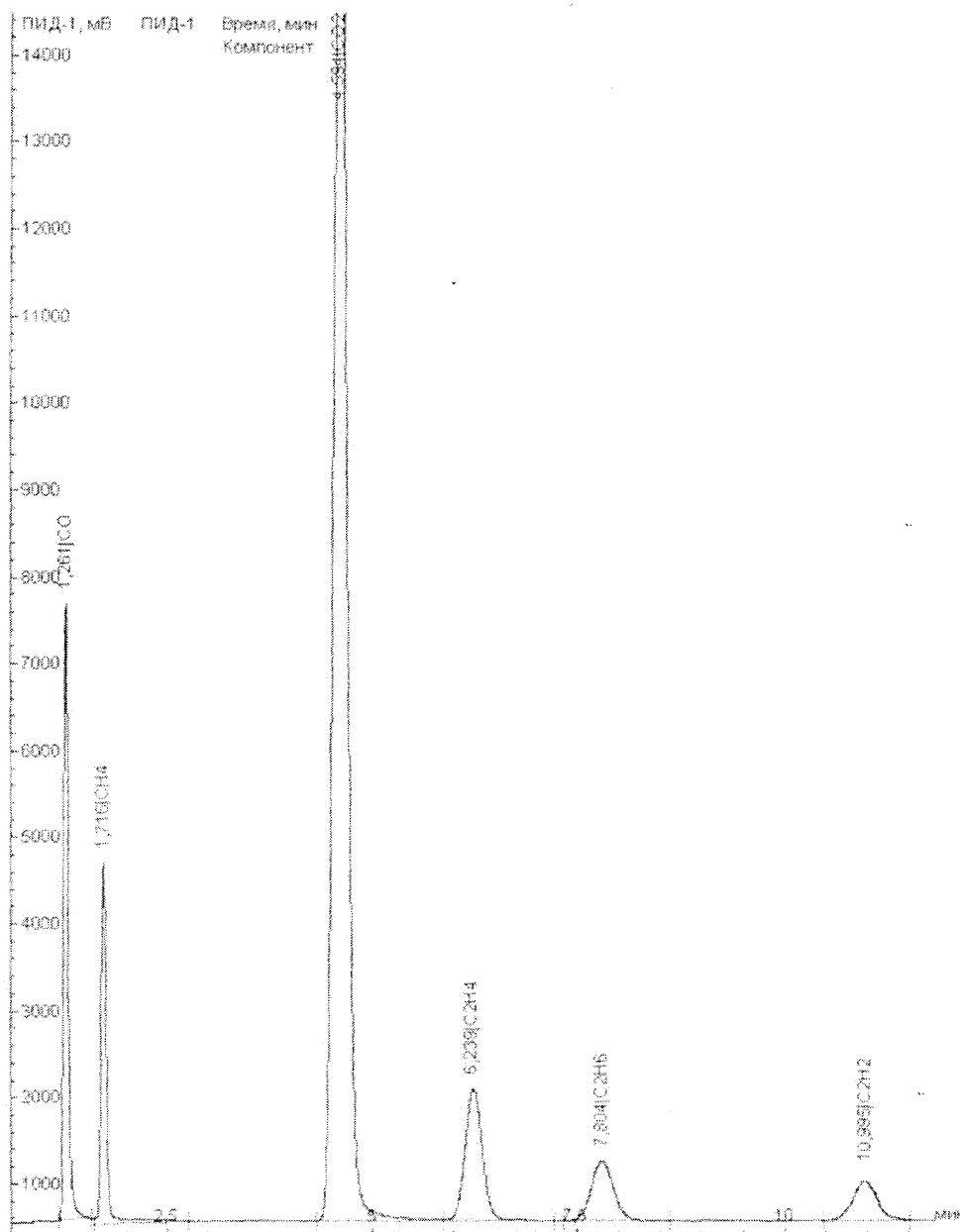


Рисунок Б1 - Хроматограмма градуировочной смеси, полученная при регистрации сигнала ПИД

**Приложение В (обязательное)**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

FEDERAL STATE  
UNITARY ENTERPRISE  
"D.I. MENDELEEV INSTITUTE  
FOR METROLOGY"  
(VNIIM)



ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
"ВНИИМ  
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА"

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

Fax: 7 (812) 713-01-14  
Phone: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ru

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

Fax: 7 (812) 713-01-14  
Телефон: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vniim.ru  
http://www.vniim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
CERTIFICATE**

**об аттестации методики (метода) измерений**

№ 577/206- (01.00250)-2014

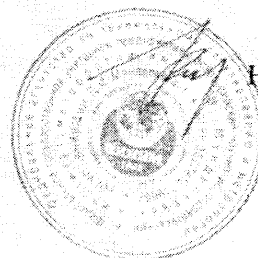
Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного масла, разработанная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (190005, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19) и регламентированная в документе №242/2-14 «Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного масла» (г. Санкт-Петербург, 2014 г., 9 стр.), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведенных при разработке методики, а также теоретических исследований.

В результате аттестации методики установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

Дата выдачи свидетельства «20» октября 2014 г.

Директор  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Н. И. Ханов

### МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ:

Таблица 1. Диапазон измерений и показатели точности измерений

Диапазон измерений массовой доли воды, $W$ , млн <sup>-1</sup> (ppm, мг/кг)	Относительная расширенная неопределенность $U^0(W)$ <sup>1)</sup> (при $k=2$ ), %	Допускаемое расхождение результатов двух единичных измерений массовой доли воды, $r$ , в % от среднего арифметического (при $P=0,95$ )
От 2,0 до 5	25	40
св. 5 до 10	15	25
св. 10 до 50	12	20
св. 50 до 200	10	15

<sup>1)</sup> -соответствует границам относительной суммарной погрешности  $\pm \Delta^0$  при доверительной вероятности 0,95, относится к среднему арифметическому результатов двух единичных измерений

Значение массовой доли воды ( $W$ ) может быть пересчитано в значение объемной доли воды ( $Y$ ) при наличии измерительной информации о плотности трансформаторного масла, полученной с использованием ареометра по ГОСТ 3900. Диапазон полученных таким образом значений объемной доли воды составляет от 1,8 до 190 млн<sup>-1</sup>

Значение относительной расширенной неопределенности измерений объемной доли воды численно равно  $U^0$  для значения  $Y$ , вычисленного исходя из  $W$ .

Таблица 2. Нормативы

Наименование операции	№ пункта в методике	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив (при $P=0,95$ )
Проверка приемлемости результатов единичных измерений массовой доли воды	10.2	Модуль расхождения результатов двух единичных измерений, отнесенный к среднему арифметическому значению массовой доли воды	$r$ , таблица 4 методики
Контроль результатов двух измерений, выполненных с интервалом 24 часа.	11	Вычисляется по формуле (11) методики	$0,8 \cdot r$

Бюджет неопределенности приведен в Приложении к свидетельству.

Руководитель НИО 206



А. Н. Пронин



Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии  
им. Д.И.Менделеева»

Утверждаю  
Директор  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»  
\_\_\_\_\_ Н.И. Ханов  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.



МЕТОДИКА № 242/2-14

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВОЙ (ОБЪЕМНОЙ) ДОЛИ ВОДЫ В ПРОБАХ  
ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Руководитель  
научно-исследовательского отдела  
государственных эталонов  
в области физико-химических измерений  
\_\_\_\_\_ Л.А. Конопелько  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014г.

Ведущий научный сотрудник  
\_\_\_\_\_ Б.П. Тарасов  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г

Старший научный сотрудник  
\_\_\_\_\_ Т.А Попова.  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014г.

Санкт-Петербург  
2014



## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли воды в пробах трансформаторного масла в диапазоне от 2,0 до 200 млн-1 методом кулонометрического титрования

1.2 Значение массовой доли воды ( $W$ ) может быть пересчитано в значение объемной доли воды ( $Y$ ) при наличии измерительной информации о плотности трансформаторного масла, полученной с использованием ареометра по ГОСТ 3900. Диапазон полученных таким образом значений объемной доли воды составляет от 1,8 до 190 млн<sup>-1</sup>

1.3 Результаты измерений массовой доли воды могут быть также выражены в ppm и в мг/кг, значения объемной доли воды в ppm при сохранении числовых значений.

1.4 Методика может быть использована:

а) при контроле качества трансформаторного масла при его выпуске (ОКП 02 5376 0100), хранении, применении, регенерации;

б) при проведении метрологических работ: испытаний с целью утверждения типа средств измерений массовой (объемной) доли воды в трансформаторном масле, а также при их поверке (калибровке).

1.5. Отбор проб трансформаторного масла при контроле качества проводится в соответствии с ГОСТ 2517, дополнительно руководствуются требованиями раздела 8.2 настоящего документа.

## 2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Значения относительной расширенной неопределенности  $U^0$  измерений массовой доли воды в пробах трансформаторного масла (при  $k=2$ ) приведены в Таблице 1.

Таблица 1

№	Массовая доля воды, $W$ , млн <sup>-1</sup> (ppm, мг/кг)	Относительная расширенная неопределенность $U^0(W)^{1)}$ результата измерения (при $k=2$ ), %
1	От 2,0 до 5	25
2	св. 5 до 10	15
3	св. 10 до 50	12
	св. 50 до 200	10

<sup>1)</sup>-соответствует границам относительной суммарной погрешности  $\pm \Delta^0$  при доверительной вероятности 0,95

2.2 Значение относительной расширенной неопределенности измерений объемной доли воды численно равно  $U^0$  для значения  $Y$ , вычисленного исходя из  $W$ .

*П р и м е ч а н и е:* Вклад в неопределенность составляющей, связанной с измерением плотности незначим по сравнению с другими составляющими.

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

При проведении испытаний применяют средства измерений, вспомогательную аппаратуру и другие технические средства, представленные в таблице 2.

Таблица 2

№п/п	Наименование средств измерений и вспомогательной аппаратуры	Обозначение стандарта или ТУ
1	Титратор кулонометрический, работающий по методу К. Фишера, например, С20 (Меттлер-Толедо, Швейцария) с кулонометрической ячейкой, снабженной полупроницаемой мембраной из прессованного стекла («двухкомпонентная ячейка»), встроенной магнитной мешалкой, детектором – двойным платиновым электродом	Per. № 40628-09 госреестра средств измерений Российской Федерации
2	Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, например, ВЛР-200	ГОСТ 24104-2001
3	Набор гирь (1-100) г, 2 класса точности	ГОСТ 7328-2001
4	Термометр лабораторный шкальный; цена деления 1 °С, пределы измерения от 0 до 100 °С	ГОСТ 24104-2001
<b>Вспомогательные устройства</b>		
5	Флаконы вместимостью 100 см <sup>3</sup> и 200 см <sup>3</sup> с герметизирующей резиновой прокладкой	Чертеж 1
6	Эксикатор	ГОСТ 1770-74
7	Шприц медицинский	Per. № удостоверения ФС № 2004/951
<b>Реактивы, материалы</b>		
8	Реактив К. Фишера анодный («Анолит»)	Марка AG производства компании Redel-de- Naion (Швейцария).
9	Реактив К. Фишера катодный («Католит»)	Марка CG производства компании Redel-de- Naion (Швейцария).
10	Силикагель технический	ГОСТ 3956-54
11	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
12	ГСО состава воды	ГСО 9233-2008
13	Смазка вакуумная	ГОСТ 9645-61

*Примечания: 1. Все применяемые средства измерений должны быть поверены (калиброваны) в установленном порядке и иметь действующие свидетельства о поверке (сертификаты калибровки).*

*2. Средства измерений могут быть заменены аналогичными, обеспечивающими требуемую погрешность измерения.*

*3. Допускается применение реактивов, материалов и посуды других марок, если они не уступают по характеристикам, перечисленным выше.*

#### 4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Метод измерений массовой доля воды в пробах трансформаторного масла основан на реакциях К.Фишера (1) и (2) с электрохимической регенерацией йода, израсходованного в реакции с водой (3).





Кулонометрический титратор К. Фишера измеряет количество электричества, затраченного на электрохимическую регенерацию йода.

Согласно закону Кулона для окисления двух грамм-атомов йодида до моля йода, что эквивалентно в реакции К Фишера 1 молю воды, будет затрачено  $2 \times 96485$  кулонов электричества, то есть для титрования, например, 10 мг воды необходимо затратить 10,72 кулона электричества.

4.2 Программное обеспечение (ПО) титраторов автоматически пересчитывает это количество в абсолютную массу воды, введенную в ячейку с аликвотой пробы. Поступление воды в ячейку из атмосферы через трубку с осушителем (силикагелем) составляет постоянный фон, который в процессе анализа учитывается ПО анализатора автоматически.

4.3 Измерение массовой доли воды в пробе включает два единичных измерения, выполняемых с двумя аликвотами исходной пробы в условиях повторяемости. Результатом измерения является среднее результатов единичных измерений, удовлетворяющих условию приемлемости (5)

4.4 Значение объёмной доли воды вычисляется по формуле (8).

## 5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

5.1. При проведении работ необходимо руководствоваться правилами техники безопасности, изложенными в действующих государственных стандартах системы безопасности труда и инструкциями по технике безопасности, действующими на данном предприятии.

5.2. Рабочие помещения должны соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.3. Рабочее помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

5.4. При выполнении испытаний необходимо соблюдать требования, изложенные в технической документации на средства измерения, испытательную аппаратуру и вспомогательное оборудование.

5.5. При операциях по отбору аликвот пробы или ГСО должны соблюдаться требования техники безопасности при работе с химическими веществами.

## 6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

6.1. К проведению измерений (анализов трансформаторного масла) и обработке их результатов допускаются инженер или химик-лаборант, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории, ознакомленные с руководством по эксплуатации средств измерения и освоившие методику.

6.2. Оператор должен знать и выполнять требования данной методики.

## 7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся при:

- температуре окружающего воздуха от +18 °С до +25 °С;
- атмосферном давлении от 710 до 780 мм. рт. ст.

## 8. ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1. Подготовка титратора.

8.1.1 Кулонометрический титратор К. Фишера собирают в соответствии с руководством по эксплуатации.

8.1.2 В ячейку электролитического генератора йода заливают 5 см<sup>3</sup> катодного реактива, смазывают шлиф ячейки вакуумной смазкой и вставляют ячейку электролитического генератора йода в реакционную ячейку анализатора.

8.1.3 Вносят в реакционную ячейку анодный реактив К. Фишера до уровня метки на корпусе ячейки. Смазывают вакуумной смазкой шлифы реакционной ячейки, шлиф двойного платинового электрода и шлиф герметизирующей пробки с прокладкой.

8.1.4 Вставляют электрод и пробку в реакционную ячейку и герметизирующую прокладку из силиконовой резины в выемку пробки.

8.1.5 Вставляют и навинчивают держатель прокладки.

8.1.6 Включают анализатор в сеть.

8.1.7 В меню программ ПО выбирают стандартную программу титрования с расчетом результата в единицах мг/кг и включают режим предтитрования. В процессе предтитрования влага, попавшая в реакционную и генераторную ячейки из окружающей среды или влага, содержащаяся в реагентах, вступает в реакцию К. Фишера и расходуется. При этом на экран дисплея выводится значение скорости реакции в мкг воды в минуту. После окончания процесса предтитрования скорость реакции резко падает до значений от 6 до 10 мкг/мин, что соответствует фоновому значению скорости реакции, обусловленному слабым потоком влаги через уплотнения ячеек. Программа запоминает уровень фона и в дальнейшем принимает его в качестве критерия окончания измерений с пробой, то есть измерение считается полностью завершенным, когда скорость реакции стала равной значению фона.

### 8.2. Отбор проб

8.3.1 Отбор пробы трансформаторного масла осуществляют из штуцера на источнике масла в пробоотборный контейнер.

8.3.2. Штуцер для отбора пробы должен быть оснащен трубкой из нержавеющей стали или другого твердого химически инертного материала с внутренним диаметром 4-6 мм, длиной не менее 10 см, предназначенной для соединения штуцера с пробоотборным контейнером. Перед отбором пробы штуцер и трубку дренируют продуктом в количестве не менее двукратного объема отбираемой пробы.

8.3.3. Пробоотборный контейнер (см. рисунок 1) представляет собой стеклянный флакон из темного стекла, вместимостью от 100 до 200 см<sup>3</sup>, герметизированный резиновой прокладкой толщиной от 2 до 4 мм. Предпочтительны прокладки из силиконовой резины. Контейнер должен быть снабжен завинчивающейся крышкой с двумя отверстиями диаметром от 2 до 3 мм для ввода игл шприцов.

8.3.4. Допускается пользоваться только сухими и чистыми контейнерами. Контейнеры сушат в сушильном шкафу при температуре  $120 \pm 5$  °С в течение часа. После окончания сушки шкаф отключают. Теплые контейнеры помещают в эксикатор, заполненный силикагелем, и хранят в нем до момента отбора пробы.

8.3.5. Для отбора пробы в отверстия крышки вставляют две металлические трубки в виде сифона. Операция отбора пробы схематично показана на рисунке 2. Линию пробоотборного устройства присоединяют к входу сифона на крышке контейнера, конец которого находится почти у дна флакона. Открывают край пробоотборного устройства и наполняют контейнер пробой так, чтобы поток масла был направлен под слой отбираемого продукта и было обеспечено постепенное вытеснение воздуха через короткий патрубок сифона.

8.3.6 После заполнения контейнера поток масла перекрывают, наружные концы трубок сифона сразу соединяют отрезком силиконового шланга для герметизации. Контейнер с пробой транспортируют и хранят в эксикаторе с силикагелем.

8.3.7 После доставки контейнера в лабораторию крышку с сифоном быстро заменяют на крышку с герметизирующей прокладкой (см. рисунок 1).

8.3.8 Отобранная проба должна быть проанализирована в возможно короткий срок (не более 2-х часов с момента отбора пробы).



Рисунок 1. Схема контейнера для отбора проб с герметизирующей прокладкой.

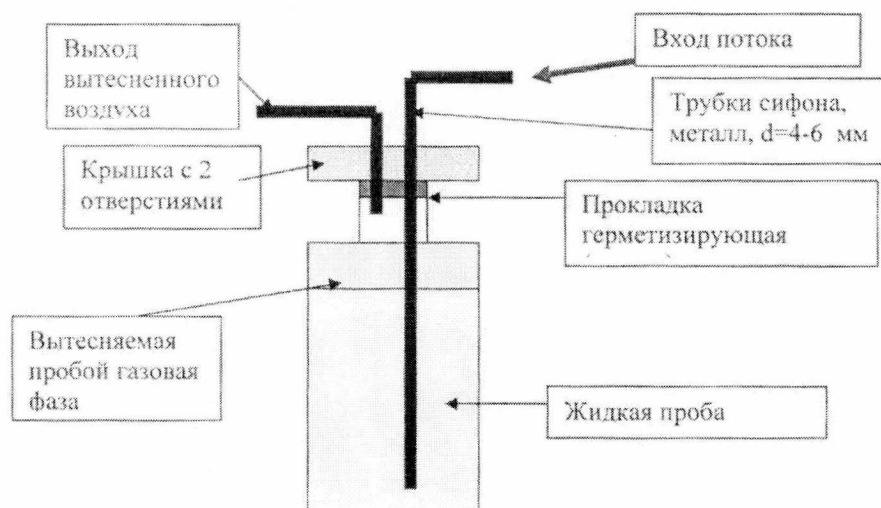


Рисунок 2. Схема отбора пробы в контейнер с помощью сифона

8.3.9. Силикагель сушат в сушильном шкафу при температуре  $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов. После окончания сушки теплый силикагель помещают в емкость с герметичной пробкой. Силикагель используют для наполнения осушительного патрона ячейки анализатора и для наполнения эксикаторов для хранения посуды, шприцов и проб.

## 9. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

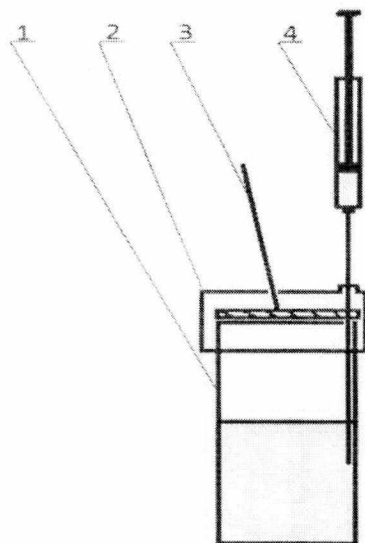
9.1 Для проведения измерений (анализа) из пробоотборного устройства в два шприца подходящего объема отбирают одинаковые аликвоты. Вместимость шприца для аликвоты пробы определяют в соответствии с требуемым объемом аликвоты для ожидаемого значения массовой доли воды в трансформаторном масле согласно рекомендациям, приведенным в таблице 3.

**Внимание.** Для анализа разрешается использовать только чистые и сухие шприцы. Шприцы должны храниться в эксикаторе над силикагелем.

Таблица 3. Рекомендуемые аликвоты пробы для анализа ожидаемого значения массовой доли воды в пробе трансформаторного масла

Ожидаемое значение массовой доли воды, мг/кг	Рекомендуемый объем аликвоты пробы, см <sup>3</sup>
От 2,0 до 5	от 25 до 20
св. 5 до 10	от 20 до 10
св. 10 до 50	от 10 до 5
св. 50 до 200	от 5 до 1

9.2. При отборе аликвоты пробы в шприц следуют схеме, приведенной на рисунке 3.



1-пробоотборный контейнер с пробой; 2- герметизирующая прокладка контейнера; 3-компенсационная игла; 4-шприц с аликвотой пробы;

Рисунок 3. Схема отбора аликвоты пробы из контейнера с пробой

Прокалывают герметизирующую прокладку (2) контейнера с пробой (1) иглой шприца или одноразовым шприцем без поршня (3) через отверстие в завинчивающейся крышке и оставляют в таком положении для компенсации перепада давления в контейнере.

9.3. Отбор аликвоты пробы масла для анализа осуществляют, прокалывая герметизирующую прокладку иглой через второе отверстие в крышке контейнера.

9.4. Проводят процедуру промывки шприца анализируемым маслом, для чего набирают в шприц масло в количестве 20-25 % от номинального объема шприца, споласкивают содержимым внутреннюю поверхность шприца, затем содержимое сбрасывают. Повторяют процедуру промывки шприца еще дважды.

9.5. Отбирают в шприц требуемое количество масла. Воздушные пузырьки, попавшие в шприц, выдавливают поршнем, так чтобы из кончика иглы вылились несколько капель пробы. Шприц протирают салфеткой и герметизируют кончик иглы кусочком резины или силиконовой прокладки.

9.6. Шприц взвешивают с погрешностью не более  $\pm 0,3$  мг, фиксируя значение как начальную массу шприца.

9.7. Нажимают клавишу «СТАРТ» анализатора, снимают резиновую заглушку с кончика иглы шприца с пробой, прокалывают иглой герметизирующую прокладку реакционной ячейки анализатора. Измерение массы воды, введенной в ячейку с аликвотой пробы масла, проводится автоматически. В процессе измерения массы воды в навеске пробы на дисплее анализатора отражается кривая скорости реакции К. Фишера в мг/мин. После окончания реакции скорость снижается до значения начального фона; ПО титратора выдает звуковой сигнал окончания процесса.

9.8. Взвешивают шприц после запуска пробы и фиксируют значение как конечную массу шприца. Рассчитывают массу введенной пробы масла по разности начальной и конечной масс шприца. ПО некоторых моделей анализаторов автоматически рассчитывает массу введенной пробы на основании введенных значений масс шприца до и после ввода навески пробы.

9.9. Аналогично проводят анализ масла из второго шприца.

## 10. ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. Расчет результатов единичных измерений массовой доли воды  $W_i$  в аликвоте пробы в  $\text{млн}^{-1}$  (мг/кг) проводится ПО автоматически по формуле

$$W_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (4),$$

где  $m_i$  – масса воды, оттитрованной анализатором по реакции К. Фишера, мкг;  
 $M_i$  – масса аликвоты пробы, введенной при  $i$ -ом измерении, г.

10.2. Проводят проверку приемлемости полученных единичных результатов по условию

$$\frac{|W_1 - W_2|}{W} \cdot 100 \leq r \quad (5),$$

где  $W$  – среднее арифметическое из двух полученных значений;

$r$  – норматив относительного расхождения результатов измерений массовой доли воды в двух пробах масла. Значения норматива приведены в таблице 4.

Таблица 4

№	Массовая доля воды, $\text{млн}^{-1}$ (мг/кг)	$r$ , %
1	От 2,0 до 5	40
2	Свыше 5 до 10	25
3	Свыше 10 до 50	20
4	Свыше 50 до 200	15



10.3 Результат измерения массовой доли воды в пробе трансформаторного масла записывают (в полном формате) в виде

$$[W \pm U(W)] \text{ млн}^{-1} \text{ (также в мг/кг или ppm)}, \quad (6)$$

где  $U(W)$  - расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата  $k=2$ ), рассчитанная по формуле

$$U(W) = 0,01 \cdot U^p \cdot W \quad (7)$$

где  $U^p$  принимают согласно таблицы 1.

10.4 Объемную долю воды в пробе трансформаторного масла вычисляют по формуле

$$Y = W \cdot \frac{d_{\text{масло}}}{d_{H_2O}}, \quad (8)$$

где  $d_{\text{масло}}$  и  $d_{H_2O}$  - плотность анализируемого трансформаторного масла и воды при температуре измерений, соответственно.

Плотность масла определяют с использованием ареометра по ГОСТ 3900-85.

Плотность воды при температуре измерений из таблицы Приложения 3 ГОСТ 3900-85.

10.5 Результат измерения объемной доли воды в пробе трансформаторного масла записывают (в полном формате) в виде:

$$[Y \pm U(Y)] \text{ млн}^{-1} \text{ (также в мг/кг или ppm)}, \quad (9)$$

где  $U(Y)$  - расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата  $k$ , равном 2), рассчитанная по формуле

$$U(Y) = 0,01 \cdot U^p \cdot Y \quad (10)$$

где  $U^p$  принимают согласно таблицы 1 для  $W$  из выражения (8).

## 11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ

11.1 Контролю подлежит расхождение результатов двух измерений, выполненных с интервалом 24 часа.

11.2 Частота контроля в соответствии с планами внутреннего контроля лаборатории.

11.3 При контроле используют отобранную по п.8.2 настоящей методики пробу трансформаторного масла. Измерения проводят с интервалом 24 часа, выполняя по два единичных измерения и проверяя приемлемость их результатов.

11.4 Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{2 \cdot |W^* - W^{**}|}{W^* + W^{**}} \cdot 100 \leq 0,8 \cdot r \quad (11)$$

где  $W^*$  и  $W^{**}$  - значения массовой доли воды, полученные при первом и втором измерении, млн<sup>-1</sup>, (либо мг/кг или ppm);

$r$  - норматив, принимаемый согласно табл.4.



## Приложение Г (обязательное)

## ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Газоанализатор модель \_\_\_\_\_

Зав. № \_\_\_\_\_

Принадлежит \_\_\_\_\_

ИНН владельца \_\_\_\_\_

Дата выпуска \_\_\_\_\_

Дата поверки \_\_\_\_\_

Условия поверки:

температура окружающего воздуха \_\_\_\_\_ °С;

атмосферное давление \_\_\_\_\_ кПа;

относительная влажность \_\_\_\_\_ %.

Документ, по которому проведена поверка \_\_\_\_\_

Средства поверки \_\_\_\_\_

## РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра \_\_\_\_\_

2. Результаты определения соответствия ПО \_\_\_\_\_

3. Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли водорода \_\_\_\_\_

4. Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли монооксида углерода \_\_\_\_\_

5. Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды \_\_\_\_\_

Заключение \_\_\_\_\_

Поверитель: должность, ФИО \_\_\_\_\_

(подпись)