

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

**СОГЛАСОВАНО**

И.о. генерального директора  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин  
мл. «03» февраля 2021 г.

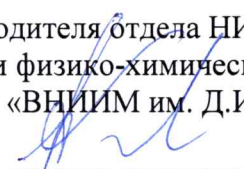
Государственная система обеспечения единства измерений

## **Анализаторы масел Calisto**

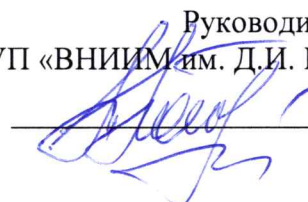
**Методика поверки**

**МП 242-2372-2020**

И.о. руководителя отдела НИО госэталонов  
в области физико-химических измерений,  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

  
А.В. Колобова

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

  
Т.А. Попова

г. Санкт - Петербург  
2021 г.

## **Общие положения**

Настоящая методика поверки распространяется на анализаторы масел Calisto, изготавливаемых компанией «Morgan Schaffer Ltd.», Канада, и устанавливает методы и средства первичной поверки (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверки (в процессе эксплуатации) анализаторов.

Поверка анализаторов масел серии Calisto 5 (модели C501 и C501) и Calisto 9 (модели C900, C901 и C901S) (далее – анализатор) проводится в целях подтверждения соответствия анализаторов метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа средства измерения, методом косвенных измерений объемной доли воды и газов, растворенных в масле, с помощью поверенных средств измерений и аттестованных методик:

– «Методика измерений объемной доли компонентов в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, хроматографическим методом, № МИ 242/3-2016», свидетельство № 785/КА-(01.00250)-2016 от 8 августа 2016 г., ФР.1.31.2016.24581 (приложение Б данной методики поверки);

– «Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного масла. Методика № 242/2-14», свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742 (приложение В), а также стандартного образца состава искусственной газовой смеси (УВ-М-1) ГСО 10540-2014.

Методикой поверки должна обеспечиваться прослеживаемость анализаторов к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019.

### **Примечания**

1 При работе по настоящей методике поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

2 Допускается при проведении периодической поверки поверять меньшее число измерительных каналов (датчиков из состава анализатора) и определять меньшее число измеряемых величин (компонентов в трансформаторном масле), в соответствии с заявлением владельца средства измерений (СИ), с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведения поверки.

3 Допускается при проведении периодической поверки поверять меньшее число поддиапазонов измерений (использование одного поверочного образца с объемной долей компонентов в масле, близкой к последним рабочим показаниям анализатора), в соответствии с письменным заявлением владельца анализатора с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

## **1. Перечень операции поверки анализатора**

1.1 Первичную поверку анализатора проводят в аккредитованных лабораториях, имеющих возможности и ресурсы для выполнения поверки.

1.2 Периодическую поверку анализатора проводят с демонтажем в аккредитованных лабораториях (п. 9.1.1 и п. 9.2.1 настоящей методики) или на месте эксплуатации (без демонтажа, п. 9.1.2 и п. 9.2.2 настоящей методики).

1.3 Периодическую поверку на объекте эксплуатации проводят на основании письменного заявления владельца СИ, оформленного в произвольной форме.

Периодическую поверку анализатора на месте эксплуатации проводят в фактическом рабочем диапазоне измерений, информация о котором отражается в свидетельстве о поверке.

1.4 При проведении поверки анализатора выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень операций поверки.

№ п/п	Наименование операций	Номер пункта методики	Проведение операции		
			при первичной поверке	при периодической поверке	
				с демонтажом	без демонтажа
1	Внешний осмотр.	6	Да	Да	Да
2	Подготовка к поверке	7.1	Да	Да	Да
3	Опробование	7.2	Нет	Нет	Да
4	Проверка программного обеспечения	8	Да	Да	Да
5	Определение метрологических характеристик: – определение абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли газов в масле; – определение абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды в масле.	9	Да	Да	Да
6	Проверка аварийного сигнала	10	Да	Да	Да

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

## 2. Требования к условиям проведения поверки

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

- температура окружающей среды ( $20 \pm 5$ ) °С;
- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;

- относительная влажность воздуха до 80 %;

**Примечание** – Если указанные условия обеспечить невозможно или нецелесообразно, допускается проводить периодическую поверку в рабочих условиях, если они удовлетворяют условиям эксплуатации поверяемого анализатора и всех средств поверки.

2.2 При проведении поверки на месте эксплуатации должны соблюдаться требования к условиям в соответствии с руководством по эксплуатации.

### 3. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 Поверка анализатора осуществляется поверителем, аттестованным в установленном порядке, изучившем настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на анализатор.

3.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего анализатор (под контролем поверителя).

3.3 К поверке допускаются лица (поверитель, оператор), изучившие настоящую методику поверки, эксплуатационную документацию на анализаторы, ознакомленные с ГОСТ Р 52931-2008 и приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2018 г. № 2664 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах», знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже II.

### 4. Метрологические и технические требования к средствам поверки

4.1 Основные средства поверки, вспомогательное оборудование, другие технические средства поверки и нормативные документы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень средств поверки.

№ п/п	Наименование средств поверки и вспомогательной аппаратуры	Обозначение
<b>Основные средства поверки</b>		
1	Методика измерений объемной доли компонентов в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, хроматографическим методом, № МИ 242/3-2016 (приложение Б)	Свидетельство № 785/КА-(01.00250)-2016 от 8 августа 2016 г., ФР.1.31.2016.24581
2	Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного масла. Методика № 242/2-14 (приложение В)	Свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742
3	Пробы трансформаторного масла с места установки анализатора на объекте эксплуатации, отобранные в соответствии с методикой отбора, приведенной в приложении А.	Приложение А
4	Поверочный образец масла	Приложение А

## Продолжение таблицы 2.

№ п/п	Наименование средств поверки и вспомогательной аппаратуры	Обозначение
<b>Основные средства поверки</b>		
5	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	Внесен в Государственный реестр за номером № 40628-09
6	Аппаратно-программный хроматографический комплекс на базе лабораторного хроматографа с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), детектором по теплопроводности (ДТП) и метанатором, например, «Кристалл-5000»	Внесен в Государственный реестр за номером № 58954-14
7	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси (УВ-М-1)	ГСО 10540-2014
8	СО массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0)	ГСО 9233-2008
<b>Вспомогательное оборудование</b>		
9	Склянка (Бутыль Вульфа), вместимостью 5 -10 дм <sup>3</sup>	ГОСТ 25336-82
10	Счетчик газа, например, счетчик газа барабанный с жидкостным затвором типа РГ 7000, класс точности 1	Внесен в Государственный реестр за номером 11229-88
11	Цилиндр, вместимостью 2 дм <sup>3</sup> .	ГОСТ 1770-74
12	Ареометр	ГОСТ 18481-81
13	Цилиндры для ареометров стеклянные	ГОСТ 18481-81
14	Контур подачи образца масла	
15	Эксикатор	ГОСТ 1770-74
16	Шприц медицинский	Рег. № удостоверения ФС № 2004/951
17	Силиконовая трубка ТСМ	ТУ 9436-004-18037666-94
18	Шприцы-пробоотборники трансформаторного масла «ELCHROM-G», вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ТУ3418-027-11703970-05
19	Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель)	ТУ 3742-004-533-73-468-2006
20	Манометр образцовый типа МО-160-0,6 МПа, к.т. 0,4; модель 11202	Внесен в Государственный реестр за номером № 43816-10
21	Термометр с диапазоном измерений от 0 до 100 °С и ценой деления 0,1°С	ГОСТ 28498-90
22	Барометр–анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа	Внесен в Государственный реестр за номером № 5738-76
23	Психрометр аспирационный типа МВ-4М, диапазон измерения относительной влажности от 10 до 100 %	Внесен в Государственный реестр за номером № 10069-96
24	Мешалка магнитная, с максимальным объемом перемешивания не менее 15 л, например, «Мешалки магнитные UC151 и US151», производства Stuart (Bibby Scientific) (Великобритания)	
25	Баллон стальной типа 150 у, вместимость 40 дм <sup>3</sup>	ГОСТ 949-73

Окончание таблицы 2.

№ п/п	Наименование средств поверки и вспомогательной аппаратуры	Обозначение
<b>Основные средства поверки</b>		
26	Редуктор баллонный типа РДБ -2-0,6	ТУ 4218-009-12908609-2008
27	Мыльно-пенный расходомер с объёмом пипетки 50 мл или электронный регулятор расхода газа	
28	Аргон высокой чистоты	ТУ 6-21-12
29	Воздух	ГОСТ 11882-73
30	Генератор водорода «Хроматэк» модель 6.140, производства ЗАО СКБ «Хроматэк»	Номер по каталогу ЗАО СКБ «Хроматэк» 1317
31	Реактив К. Фишера анодный («Анолит»)	Марка AG производства компании Redel-de-Haion (Швейцария)
32	Реактив К. Фишера катодный («Католит»)	Марка CG производства компании Redel-de-Haion (Швейцария)
33	Силикагель технический	ГОСТ 3956-54
34	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
35	Смазка вакуумная	ГОСТ 9645-61

4.2 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.

4.3 Допускается проводить поверку с использованием других методик измерений, аттестованных в установленном порядке и имеющих метрологические характеристики не хуже указанных в таблице 2.

## **5. Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки**

5.1 При проведении поверки должны быть выполнены следующие требования:

- помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией;
- в помещении лаборатории запрещается пользоваться открытым огнем и курить;
- требования безопасности должны соответствовать технической документации изготовителя на анализатор.

5.2 При работе с чистыми газами и газовыми смесями в баллонах под давлением необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2020 г. № 536.

## 6. Внешний осмотр

При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида анализатора описанию типа;
- проверку наличия знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа анализатора;
- контроль соблюдения требований по защите анализатора от несанкционированного доступа, указанных в описании типа.
- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность анализатора;
- правильность установки прибора согласно указаниям технической документации;
- соответствие комплектации анализатора, согласно технической документации на него;
- четкость и соответствие маркировки анализатора технической документации на него;
- исправность средств управления, настройки и коррекции.

**Примечание** – Проверку комплектации анализатора проводят только при первичной поверке.

Считают, что анализатор выдержал проверку по пункту 6, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

## 7. Подготовка к поверке и опробование

7.1 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 анализатор, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что анализатор подготовлен к работе согласно указаниям технической документации.

### 7.2 Опробование

При проведении опробования проверяют стабильность текущих показаний анализатора. В протоколе фиксируют не менее пяти последовательно полученных значений объёмной доли газов и воды ( $Y_j$ ), выраженных в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) или в % (согласно таблице 5) ( $1 \text{ млн}^{-1} \text{ (ppm)} = 10^{-4} \%$ ). Проверку стабильности проводят по значению абсолютного размаха ( $r_j$ ,  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) или в %) трех последних последовательных показаний анализатора.

Показания считают стабильными, если вычисленное значение абсолютного размаха ( $r_j$ ) трех последних последовательно полученных показаний анализатора, не превышает допустимого значения, численно равного 1,5 абсолютной погрешности анализатора ( $\text{млн}^{-1}$  (ppm) или %), вычисленной для среднего значения показаний по формулам таблиц 6 и 8. За результат измерения объемной доли компонентов ( $Y_j$ ), принимают среднее арифметическое из трех последних текущих показаний.

В случае, если значение размаха превышает допустимое значение, снимают дополнительные показания до получения трех последовательных значений объемной доли газов и воды в масле, удовлетворяющих нормативу, но не более десяти (или в течение не более 6 часов).

При положительных результатах проверки стабильности показаний поверитель (или оператор под контролем поверителя) отбирает пробы масла (не менее 5 проб) согласно методике отбора, приведенной в п. А.1 приложения А, для последующего анализа. Отобранные пробы доставляются в лабораторию, аккредитованную на проведение анализа трансформаторного масла.

**Внимание.** Анализ проб масла в удаленной лаборатории должен быть проведен в течение не более 5 дней после отбора.

## 8. Проверка программного обеспечения

8.1 Анализаторы масел серии Calisto 5 и Calisto 9 имеют встроенное программное обеспечение (ПО) Mein и автономное ПО Calisto Manager.

8.2 Определение соответствия программного обеспечения проводят по номеру версии встроенного ПО.

8.3 Определение соответствия встроенного программного обеспечения на дисплее анализатора.

Для просмотра информации необходимо активировать дисплей анализатора нажатием любой кнопки, после этого предоставляется доступ к разделам меню: <Menu> и <Select>.

Активировав раздел <Menu> на дисплее отражаются основные разделы <Menu>, выбрав <Instrument> (рисунок 1) отображается следующая информация: модель анализатора <Model>, серийный номер анализатора <Serial Number> и данные о встроенном программном обеспечении <Firmware Main> и др.



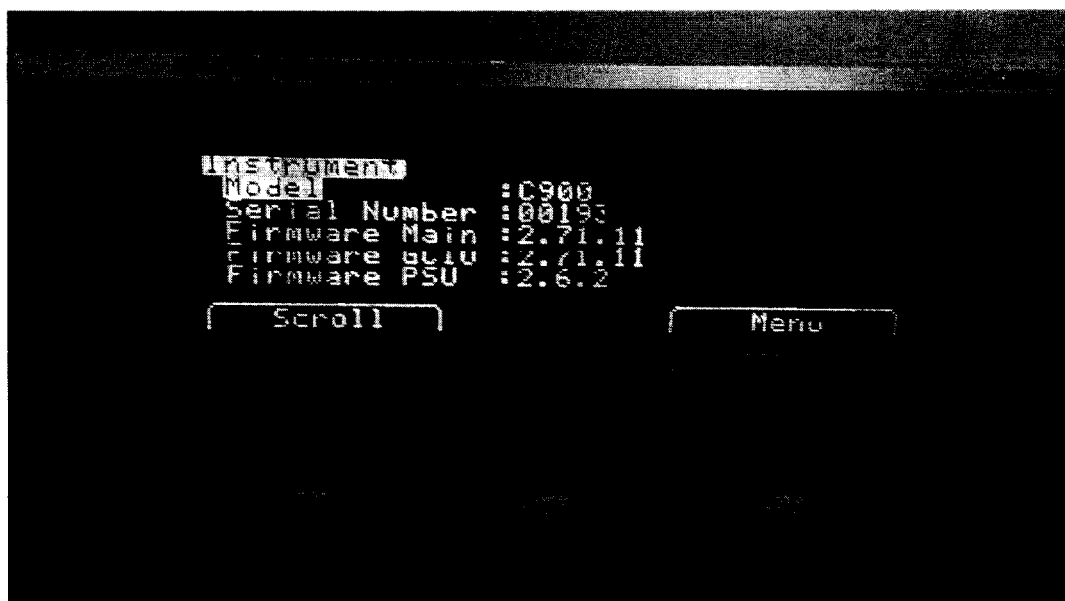


Рисунок 1 - Раздел &lt;Instrument&gt;

**П р и м е ч а н и е** - переключение между разделами меню происходит с помощью нажатия кнопок 1, 2 и 3.

В строке <Firmware Main> (рисунок 2) отображается следующая информация: номер версии ПО (идентификационный номер) и внутренний номер версии, который относится к номеру сборки и создается автоматически при создании внутренней сборки.

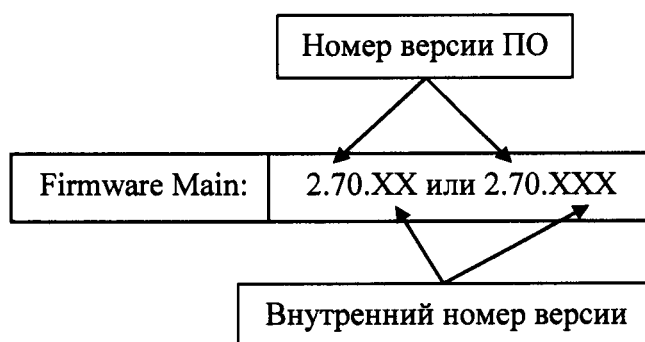


Рисунок 2 - Строка &lt;Firmware Main&gt;

8.4 Определение соответствия встроенного программного обеспечения с помощью ПО, установленного на ПК.

8.5 Номер версии встроенного ПО и модель анализатора отображается во вкладке <Settings Identification Monitor> (рисунок 3). Для просмотра информации необходимо запустить программу Calisto Manager, в главном окне ПО <Calisto Manager> выбрать окно <Settings> и зайти во вкладку <Identification>, в таблице <Monitor> предоставляется следующая информация: модель прибора <Calisto Model>, номер прибора <Serial Number>, версия встроенного ПО <Firmware Main Version> и др.

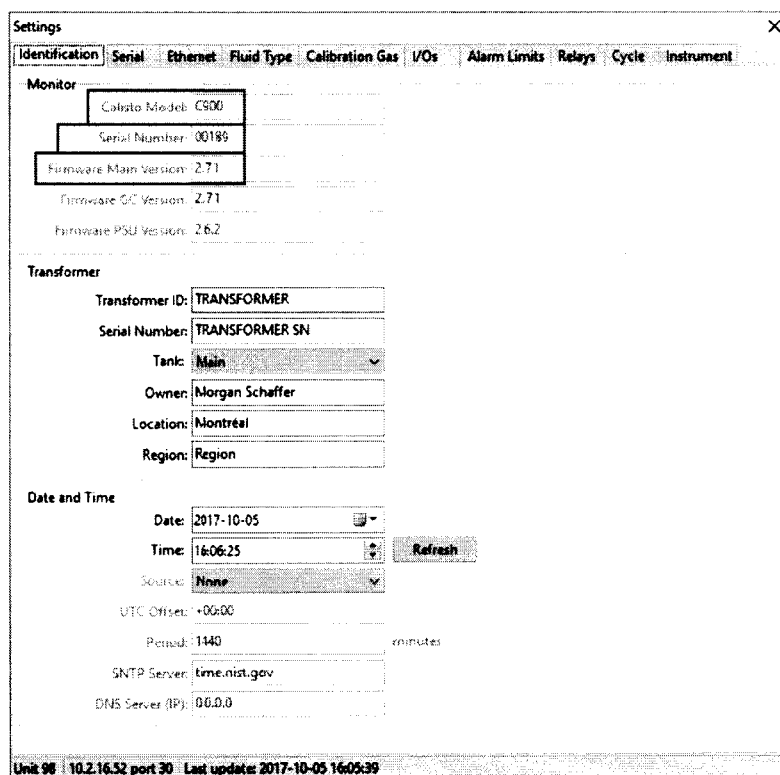


Рисунок 3 - Вкладка &lt;Settings Identification Monitor&gt;

8.6 Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 8, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют индикационным данным приведенным в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения анализаторов Calisto.

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование встроенного ПО	Mein
Номер версии (идентификационный номер) встроенного ПО	не ниже 2.70

## 9. Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

### 9.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли газов в масле

9.1.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли газов в масле в аккредитованной лаборатории проводят в следующем порядке:

1) Приготавливают поверочные образцы газов в трансформаторном масле в соответствии с рекомендациями РД 34.46.303-89 или методикой, приведенной в п.А.2 приложения А к данной методике поверки.

Для проведения поверки анализатора приготавливают два поверочных образца масла с значением объемной доли компонентов в диапазонах, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 - Диапазоны объемной доли компонентов в поверочных образцах при первичной поверке.

Наименование компонента	Диапазон объемной доли компонентов $Y$ , %	
	Поверочный образец масла №1	Поверочный образец масла №2
Водород ( $H_2$ )	от 0,0005 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,15 вкл.
Азот ( $N_2$ )	от 0,0005 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,15 вкл.
Монооксид углерода (CO)	от 0,0025 - 0,025 вкл.	от 0,08 - 0,15 вкл.
Диоксид углерода ( $CO_2$ )	от 0,0025 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.
Метан ( $CH_4$ )	от 0,0025 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.
Ацетилен ( $C_2H_2$ )	от 0,0010 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.
Этилен ( $C_2H_4$ )	от 0,0025 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.
Этан ( $C_2H_6$ )	от 0,0005 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.
Кислород ( $O_2$ )	от 0,0005 - 0,015 вкл.	от 0,08 - 0,20 вкл.

П р и м е ч а н и е – На основании письменного заявления владельца анализатора при проведении периодической поверки допускается использовать один поверочный образец с объемной долей компонентов в масле, близкой к последним рабочим показаниям анализатора.

2) Заполняют контур подачи образца масла, обеспечивающий постоянство состава и содержания растворенных газов в масле, поверочным образцом масла №1.

3) Подсоединяют анализатор к контуру подачи образца масла и включают анализатор. Масло циркулирует в контуре подачи образца масла на протяжении всего испытания.

4) После выхода анализатора на рабочий режим по дисплею анализатора фиксируют не менее пяти последовательных показаний объемной доли газов в трансформаторном масле (согласно таблице 5), выраженных в  $млн^{-1}$  (ppm) или в %.

Таблица 5.

Наименование компонента	Calisto 5	Calisto 9
	Объемная доля, $млн^{-1}$ (ppm) или %	
Водород ( $H_2$ )	+	+
Азот ( $N_2$ )	—	+
Монооксид углерода (CO)	+	+
Диоксид углерода ( $CO_2$ )	—	+
Метан ( $CH_4$ )	+	+
Ацетилен ( $C_2H_2$ )	+	+
Этилен ( $C_2H_4$ )	+	+
Этан ( $C_2H_6$ )	—	+
Кислород ( $O_2$ )	—	+

5) За результат измерения объемной доли газов ( $Y_j$ ,  $млн^{-1}$  (ppm) или %) принимают среднее арифметическое из трех текущих показаний, значение абсолютного размаха ( $r_j$ ) которых не пре-

вышает значения допускаемого значения, численно равного 1,5 абсолютной погрешности анализатора, вычисленной для среднего значения показаний по формуле таблицы 6. В случае, если значение абсолютного размаха превышает указанный норматив, снимают дополнительные показания до получения трех последовательных значений объемной доли газов в масле, удовлетворяющих нормативу, но не более десяти (или в течение не более 6 часов).

6) Повторяют действия по п.п. 2) – 5) для поверочного образца масла №2.

7) Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 9.1.1, если для каждого  $j$ -го компонента, растворенного в масле, соблюдается неравенство

$$|Y_j - Y_j^{\text{пов}}| \leq \Delta(Y_j), \quad (1)$$

где  $Y_j^{\text{пов}}$  – значение объемной доли  $j$ -го компонента в поверочном образце, млн<sup>-1</sup> (ppm) или %;

$\Delta(Y_j)$  – значение абсолютной погрешности анализатора для измеренного значения объемной доли  $j$ -го компонента в масле, приведенное в таблице 6, млн<sup>-1</sup> (ppm) или %;

Таблица 6

Наименование компонента	Диапазон показаний объемной доли, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Диапазон измерений объемной доли, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta(Y)$ , %
Водород (H <sub>2</sub> )	от 0 до 20000	от 5 до 50 вкл.	0,6 · Y
		св. 50 до 2000 вкл.	0,12 · Y + 0,0024
		св. 2000 до 20000 вкл.	0,041 · Y + 0,018
Монооксид углерода (CO)	от 0 до 30000	от 6 до 60 вкл.	0,6 · Y
		св. 60 до 5000 вкл.	0,12 · Y + 0,0028
		св. 5000 до 30000 вкл.	0,035 · Y + 0,045
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	от 0 до 100000	от 10 до 100 вкл.	0,6 · Y
		св. 100 до 2000 вкл.	0,12 · Y + 0,0048
		св. 2000 до 100000 вкл.	0,048 · Y + 0,019
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	от 0 до 200000	от 4 до 30 вкл.	0,6 · Y
		св. 30 до 2000 вкл.	0,15 · Y + 0,0013
		св. 2000 до 200000 вкл.	0,049 · Y + 0,022
Метан (CH <sub>4</sub> )	от 0 до 100000	от 4 до 15 вкл.	0,6 · Y
		св. 15 до 2000 вкл.	0,12 · Y + 0,00072
		св. 2000 до 100000 вкл.	0,048 · Y + 0,015
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	от 0 до 100000	от 10 до 100 вкл.	0,6 · Y
		св. 100 до 20000 вкл.	0,12 · Y + 0,0048
		св. 20000 до 100000 вкл.	0,032 · Y + 0,18
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	от 0 до 200000	от 4 до 30 вкл.	0,6 · Y
		св. 30 до 2000 вкл.	0,15 · Y + 0,0013
		св. 2000 до 200000 вкл.	0,049 · Y + 0,021
Азот (N <sub>2</sub> )	от 0 до 150000	от 50 до 150000 включ.	0,15 · Y

Наименование компонента	Диапазон показаний объёмной доли, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Диапазон измерений объёмной доли, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, ± Δ (Y), %
Кислород (O <sub>2</sub> )	от 0 до 100000	от 50 до 100000 включ.	0,15 · Y
Y – измеренное значение объёмной доли компонента в масле, %			

9.1.2 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объёмной доли газов в трансформаторном масле на объекте эксплуатации анализатора проводят в следующем порядке:

1) В лаборатории проводят анализ отобранных проб масла по п. 7.2 настоящей методики и расчет значения объёмной доли газов в трансформаторном масле по методике измерений МИ 242/3-2016 (Свидетельство № 785/КА-(01.00250)-2016 от 8 августа 2016 г, ФР.1.31.2016.24581), приведенной в приложении Б.

2) Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 9.1.2, если соблюдается неравенство

$$|Y_j - Y_j^x| \leq \Delta(Y_j), \quad (2)$$

где  $Y_j$  – значение объёмной доли  $j$ -го газа в масле, определенное по показаниям анализатора (см. п. 7.2 настоящей методики), выраженное в млн<sup>-1</sup> (ppm) или в %;

$Y_j^x$  – значение объёмной доли  $j$ -го газа в масле, определенное по методике измерений МИ 242/3-2016, выраженное в млн<sup>-1</sup> (ppm) или в %;

$\Delta(Y_j)$  – значение абсолютной погрешности для измеренного значения объёмной доли  $j$ -го компонента в масле, по показаниям анализатора (таблица 6).

## 9.2 Определение абсолютной погрешности датчика измерения объёмной доли воды в масле

9.2.1 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объёмной доли воды в масле в аккредитованной лаборатории проводят в следующем порядке:

1) Приготавливают поверочные образцы воды в масле по методике, приведенной в п. А.2.3 приложения А к данной методике поверки.

При первичной поверке анализатора приготавливают два поверочных образца масла с объёмной долей воды в диапазонах, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 – Диапазоны объёмной доли воды в поверочных образцах масла при первичной поверке.

Наименование компонента	Диапазон объёмной доли воды Y, млн <sup>-1</sup> (ppm)	
	Поверочный образец масла №3	Поверочный образец масла №4
Вода	от 4 – 20 вкл.	от 80 – 97 вкл.

**Примечание** – На основании письменного заявления владельца анализатора при проведении периодической поверки допускается использовать один поверочный образец масла с объёмной долей воды в масле, близкой к последним рабочим показаниям анализатора.

2) Заполняют контур подачи масла поверочным образцом масла № 3.

3) Подсоединяют анализатор к контуру подачи образца масла и включают анализатор. Масло циркулирует в контуре подачи образца масла на протяжении всего испытания.

4) После выхода анализатора на рабочий режим по дисплею анализатора фиксируют не менее пяти последовательных показаний объемной доли воды в трансформаторном масле, выраженных в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm).

За результат измерения объемной доли воды ( $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{млн}^{-1}$  (ppm)) принимают среднее арифметическое из трех последних последовательно полученных показаний, значение абсолютного размаха которых не превышает допускаемого значения, численно равного 1,5 абсолютной погрешности анализатора, вычисленной для среднего значения показаний по формулам таблицы 8.

В случае, если значение абсолютного размаха превышает указанный норматив, снимают дополнительные показания до получения трех последовательных значений объемной доли воды в масле, удовлетворяющих нормативу, но не более десяти (или в течение не более 6 часов).

Таблица 8

Диапазон значения объемной доли, $\text{млн}^{-1}$ (ppm)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(Y_{\text{H}_2\text{O}})$ , $\text{млн}^{-1}$ (ppm)
от 2 до 5 вкл.	$0,5 \cdot Y_{\text{H}_2\text{O}}^r$
св. 5 до 10 вкл.	$0,3 \cdot Y_{\text{H}_2\text{O}}^r$
св. 10 до 50 вкл.	$0,25 \cdot Y_{\text{H}_2\text{O}}^r$
св. 50 до 100 вкл.	$0,20 \cdot Y_{\text{H}_2\text{O}}^r$

где  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^r$  – измеренное значение объемной доли воды,  $\text{млн}^{-1}$  (ppm)

5) Повторяют действия подпунктов 2) – 4) для поверочного образца масла № 4.

6) Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 9.2.1, если соблюдается неравенство

$$|Y_{\text{H}_2\text{O}} - Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пов}}| \leq \Delta(Y_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (3)$$

где  $Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{пов}}$  – значение объемной доли воды в поверочном образце, выраженное в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm);

$Y_{\text{H}_2\text{O}}$  – значение объемной доли воды, определенное по показаниям анализатора, выраженное в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm);

$\Delta(Y_{\text{H}_2\text{O}})$  – значение абсолютной погрешности для измеренного значения объемной доли воды в масле, по показаниям анализатора, выраженное в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) (таблица 8).

9.2.2 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения объемной доли воды на объекте эксплуатации анализатора проводят в следующем порядке:

1) В лаборатории проводят измерение объемной доли воды в двух отобранных пробах масла по п. 7.2 настоящей методики 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.

2) Считают, что анализатор выдержал проверку по п. 9.2.2, если соблюдается неравенство

$$|Y_{\text{H}_2\text{O}} - Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\Phi}| \leq \Delta(Y_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

где  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$  – значение объемной доли воды, определенное анализатором (см. п. 7.2 настоящей методики), выраженное в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm);

$Y_{\text{H}_2\text{O}}^{\Phi}$  – значение объемной доли воды, определенное по методике измерений № 242/2-14, выраженное в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm).

## 10. Проверка срабатывания аварийного сигнала.

10.1.1 Проверку аварийного сигнала проводят в аккредитованной лаборатории, в стандартном автоматическом режиме работы анализатора. С помощью ПО анализатора в качестве контрольных точек задают значения объемной доли компонентов, соответствующие верхней и нижней границе диапазона измерений анализатора.

10.1.2 Проверку срабатывания аварийного сигнала в аналитической лаборатории проводят по стандартным образцам масла №1, 2, 3 и 4.

### Примечания:

1. На основании письменного заявления владельца анализатора допускается не проводить проверку аварийного сигнала при периодической поверке.

2. На основании письменного заявления владельца анализатора допускается проводить проверку срабатывания аварийных сигналов анализатора в рабочем диапазоне измерений.

10.1.3 В анализатор через контур подачи образца подается поверочный образец масла с растворенными газами или водой, после выхода анализатора в рабочий режим с помощью компьютера фиксируется срабатывание аварийного сигнала.

10.1.4 Считается, что анализатор выдержал испытания по п. 10.3, если в ходе поверки для каждого поверочного образца срабатывает аварийный сигнал.

## 11. Подтверждение соответствия анализатора метрологическим требованиям

Считается, что анализатор соответствует метрологическим требованиям, если абсолютная погрешность датчиков измерения объемной доли воды и газов в масле, полученная в ходе поверки (п.9 настоящей методики), не превышает пределов допускаемой погрешности, указанной в описании типа.

## 12. Оформление результатов поверки

12.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений. Рекомендуемая формы протокола приведена в приложении Г.

12.2 Анализатор, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и выдают свидетельство о поверке установленной формы.

12.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию анализатора запрещают и выдают извещение о непригодности к применению.

12.4 Знак поверки анализатора наносится на свидетельство о поверке.



## Приложение А (обязательное)

### А.1 Методика отбора проб трансформаторного масла.

А.1.1 Отбор образца трансформаторного масла следует проводить с соблюдением положений методики РД 34.46.303-89.

А.1.2 Отбор образца масла должен осуществляться из штуцера на баке трансформатора, расположенного максимально близко к месту установки анализатора. Маслоотборный штуцер должен быть очищен от загрязнений, ржавчины, пыли и т.п. Перед отбором пробы штуцер и трубку следует промыть продуктом в количестве не менее двукратного объема отбираемой пробы.

А.1.3 В качестве пробоотборника трансформаторного масла используют стеклянный шприц с трехходовым краном типа «ELCHROM» вместимостью от 20 до 100 см<sup>3</sup>, представленный на рисунке А.1. Допускается использовать только сухие и чистые пробоотборники.

А.1.4 Перед заполнением пробоотборник следует промыть маслом не менее трех раз и во время отбора пробы необходимо следить, чтобы в пробоотборник не попал воздух. После отбора пробы пробоотборник следует насухо обтереть, провести его маркировку и подготовить сопроводительную документацию.

А.1.5 Пробы масла следует перевозить в специальных контейнерах в горизонтальном положении или вертикально заглушками вниз. При транспортировке необходимо избегать сильной вибрации и тряски, резких перепадов температур и попадания света на пробы масла. Пробы масла следует хранить при комнатной температуре в защищенном от света месте не более 5 суток.

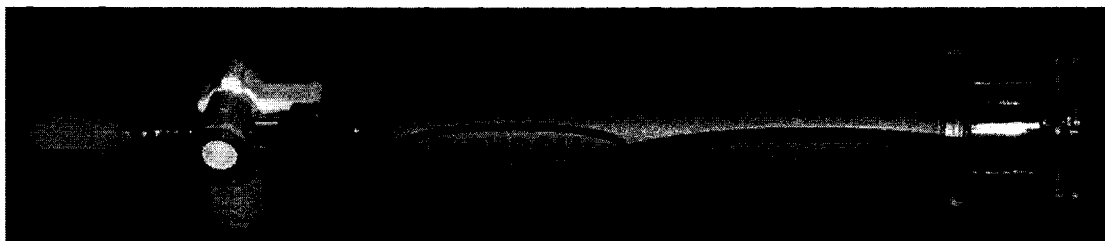


Рисунок А.1 – Пробоотборник трансформаторного масла типа «ELCHROM» с трехходовым краном.

**Внимание. Не допускать образования пузырька газа в шприце!**

## **А.2 Методика приготовления поверочного образца масла.**

Поверочные образцы масла, необходимые для проведения поверки анализаторов в лабораториях, представляют собой растворы газов (метана, ацетилен, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода и водорода) и воды в чистом трансформаторном масле.

### **А.2.1 Приготовление образца масла с заданным содержанием растворенных газов.**

Приготовление масла с заданным содержанием растворенных газов включает следующие процедуры:

- подготовка чистого трансформаторного масла к процессу насыщения газами;
- насыщение трансформаторного масла газами;
- определение объемной доли растворенных в масле газов.

#### **А.2.1.1 Подготовка чистого трансформаторного масла к процессу насыщения газами**

Подготовку трансформаторного масла к процессу насыщения газами проводят в случае необходимости (при длительном хранении при контакте с воздухом) методом вакуумирования с использованием водоструйного насоса при температуре масла 40°C - 50°C в течение не менее 2 часов.

#### **А.2.1.2 Насыщение трансформаторного масла газами**

1) Насыщение масла газами проводят с использованием аттестованной газовой смеси (ГСО) в баллоне под давлением, обеспечивающей получение растворов газов в масле с требуемым значением объемной доли.

2) Качественный и количественный состав аттестованной газовой смеси для насыщения масла газами выбирают в зависимости от анализатора и его диапазона измерений объемной доли компонентов или текущих показаний анализатора, а также с учетом соотношения используемых объемов масла и газа.

Вычисления необходимого количественного состава газовой смеси проводят, исходя из уравнения

$$A_i(\text{град})_M = A_{iГ} V_{дГ} B_i / [V_M(B_i + V_{дГ}/V_M)], \quad (\text{А.1})$$

где  $V_M$  – объем масла, дм<sup>3</sup>;

$B_i$  – коэффициент растворимости  $i$ -ого газа в масле по РД 34.46.303-89;

$A_{iГ}$  – содержание  $i$ -ого газа в газовой фазе, % об;

$V_{дГ}$  – объем пробы газовой смеси, взятой для приготовления раствора газов в масле, дм<sup>3</sup>.

3) Насыщение масла газами проводят в герметизируемом сосуде вместимостью 10 дм<sup>3</sup>(1) с двумя тубусами (верхний и нижний) (2) и (3) и горловиной (4), например, склянка по ГОСТ 25336-82 (исполнение 4 и 5) с принудительным перемешиванием. Схематично установка насыщения масла газами приведена на рисунке А.2

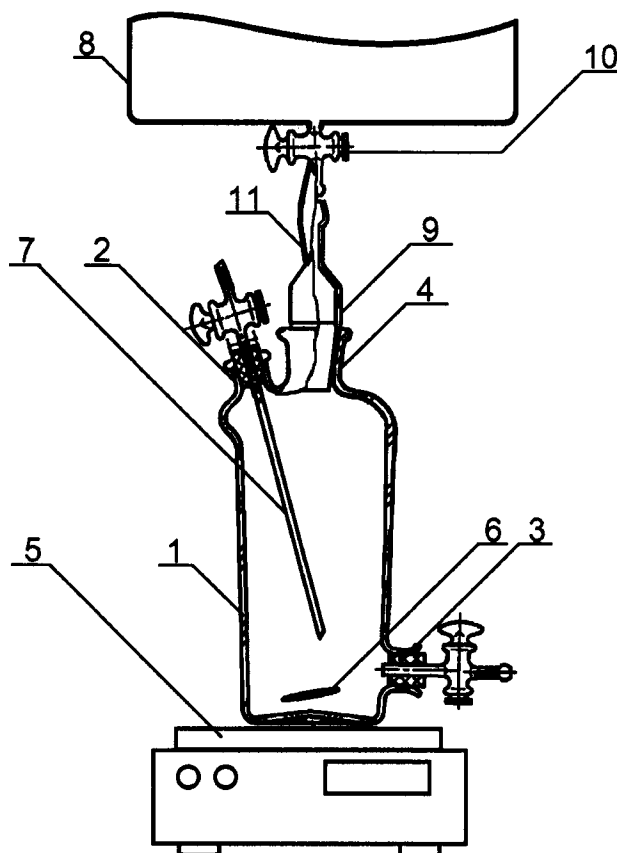


Рисунок А.2 – Схема установка для приготовления поверочного образца масла

1 – сосуд; 2 – верхний тубус; 3 – нижний тубус; 4 - горловина; 5 - мешалка; 6 –якорь для перемешивания; 7 – сифонная трубка; 8 – металлизированный пакет для аттестованной газовой смеси; 9 – керн; 10 – запорный клапан; 11 – силиконовая трубка.

4) Устанавливают сосуд (1) на мешалку (5), предварительно поместив в нее якорь для перемешивания (6). В верхний тубус (3) через резиновую пробку устанавливают сифонную трубку (7), нижний конец которой должен располагаться не выше 5 см от дна сосуда.

5) Сосуд (1) полностью заполняют чистым трансформаторным маслом.

6) Подсоединяют к сосуду (1) металлизированный пакет (8) с 4,5 - 5 дм<sup>3</sup> аттестованной газовой смеси с использованием керна (9), соединенного встык с выходом запорного клапана (10) пакета (8) силиконовой трубкой (11). Объем газа, помещенного в пакет, измеряют с помощью газового счетчика (или ротаметра и секундомера) при наполнении его аттестованной газовой смесью из баллона через натекаТЕЛЬ или редуктор.

7) Через нижний тубус (3) сосуда (1) сливают 4,0 - 4,5 дм<sup>3</sup> масла, контролируя объем сливаемого масла с помощью мерного цилиндра. Одновременно открывают запорный клапан(10) на пакете (8) с газовой смесью для подачи ее в сосуд (1) для насыщения. После слива указанного объема масла закрывают запорный кран нижнего тубуса (3).

8) Насыщение проводят в течение не менее 24 часов.

9) Объем загруженного трансформаторного масла и объем аттестованной газовой смеси, использованных при приготовлении поверочного образца, фиксируют в протоколе приготовления поверочного масла.

10) Допускается проводить насыщение масла по методике, приведенной в РД 34.46.303-89, или по другим методикам, обеспечивающим получение поверочного образца с требуемым содержанием газов в масле.

#### **A2.1.3 Определение объемной доли растворенных в масле газов.**

1) Пробу масла отбирают в шприц с трехходовым краном (рис.А.1) из сосуда (1) для приготовления масла через сифонную трубку (7) верхнего тубуса (2). Перед отбором пробы на анализ проводят для промывки пробоотборной линии отбор не менее 50 см<sup>3</sup> масла, которое утилизируют. Шприц с пробой закрывают трехходовым краном.

2) Определение объемной доли растворенных в масле газов проводят по методике МИ 242/3-2016 (Свидетельство № 785/КА-(01.00250)-2016 от 8 августа 2016 г., ФР.1.31.2016.24581), приведенной в приложении Б.

3) Измеренное значение объемной доли компонентов в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в млн<sup>-1</sup> (ppm) или %, фиксируют в протоколе.

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

#### **A.2.2 Приготовление поверочного образца масла с заданным (в рабочем диапазоне измерений) содержанием воды.**

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

1) Определяют плотность чистого трансформаторного масла и в протоколе фиксируют измеренное значение плотности масла при 20°С по ГОСТ 3900-85.

2) Проводят определение объемной доли воды, содержащейся в исходном чистом трансформаторном 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. В протоколе фиксируют измеренное значение объемной доли воды в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) и %.

3) На основании полученных данных рассчитывают объем воды, необходимый для получения заданного значения объемной доли воды в масле, принимая плотность воды за  $1 \text{ г/см}^3$ .

4) Шприцом (медицинский или микрошприц) вносят требуемый объем воды в объем масла через сифонную трубку(7) верхнего тубуса (2) сосуда (1) для приготовления поверочного образца и затем добавляют  $50 \text{ см}^3$  чистого масла через сифонную трубку верхнего тубуса сосуда для обеспечения переноса воды в объем масла в сосуде

5) Выдерживают не менее 24 часов при принудительном перемешивании.

6) Чистым шприцом отбирают пробу масла через сифонную трубку верхнего тубуса сосуда (1). Перед отбором пробы на анализ для промывки пробоотборной линии проводят отбор не менее  $50 \text{ см}^3$  масла, которое утилизируют. Шприц с пробой закрывают трехходовым краном.

7) Проводят определение фактического значения объемной доли 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  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) и %.

Допускается совмещать приготовление поверочных образцов газа и воды в масле.

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

**Приложение Б  
(обязательное)**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

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



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

**001032**

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

Факс: 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**

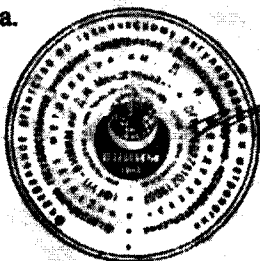
**№ 785/КА- (01.00250)-2016**

Методика измерений объемной доли метана, ацетилена, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, методом газовой хроматографии, разработанная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (190005, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр. д.19) и регламентированная в документе МИ 242/3-2016 «Методика измерений объемной доли компонентов в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, хроматографическим методом», (г. Санкт-Петербург, 27.07.2016 г., 19 л.), аттестована в соответствии с порядком, утвержденным Приказом Минпромторга РФ №4091 от 15.12.2015 г., и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор



К.В. Гоголинский

«8» августа 2016 г.

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ:**

1. Диапазоны измерений объемной доли метана, ацетилена, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода в газовых экстрактах из проб трансформаторного масла приведены в таблице:

Наименование компонента	Объемная доля компонента, (Y), %
Метан (CH <sub>4</sub> )	0,0010 - 5,0
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,0005 - 5,0
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,0010 - 5,0
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,0010 - 5,0
Монооксид углерода (CO)	0,0005 - 2,0
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	0,0005 - 2,0
Водород (H <sub>2</sub> )	0,0005 - 2,0
Азот (N <sub>2</sub> )	0,005 - 15
Кислород (O <sub>2</sub> )	0,005 - 5,0

2. Значения расширенной неопределенности измерений приведены в таблице:

Наименование компонента	Диапазон измерений объемной доли компонентов (Y), %	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2), U(Y)%, %
Метан (CH <sub>4</sub> )	0,0010 - 0,0010	0,3 · Y
	0,0010 - 5,0	0,06 · Y + 0,00024
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,0005 - 0,005	0,3 · Y
	0,005 - 5,0	0,06 · Y + 0,0012
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,0010 - 0,0010	0,3 · Y
	0,0010 - 5,0	0,06 · Y + 0,00024
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,0010 - 0,0010	0,3 · Y
	0,0010 - 5,0	0,06 · Y + 0,00024
Монооксид углерода (CO)	0,0005 - 0,005	0,3 · Y
	0,005 - 2,0	0,06 · Y + 0,0012
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	0,0005 - 0,005	0,3 · Y
	0,005 - 2,0	0,06 · Y + 0,0012
Водород (H <sub>2</sub> )	0,0005 - 0,005	0,3 · Y
	0,005 - 2,0	0,06 · Y + 0,0012
Азот (N <sub>2</sub> )	0,005 - 15	0,06 · Y + 0,00045
Кислород (O <sub>2</sub> )	0,005 - 5,0	0,06 · Y + 0,00045

3. Контроль точности результатов измерений

3.1 Ежедневный контроль осуществляют в ходе проведения измерений в виде проверки приемлемости значений градуировочных коэффициентов по п. 9.2.7 методики измерений и проверки приемлемости результатов измерений объемной доли компонентов по п. 10.6 методики измерений.

3.2 Периодический контроль осуществляют в соответствии с планом внутривлабораторного 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.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|y_j^{изм} - Y_j^{пас}| \leq U(Y_j^{пас}),$$

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

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

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

Результаты измерений по настоящей методике прослеживаются к государственному первичному эталону единицы молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154-11).

Методика соответствует исходным требованиям утвержденными заместителем директора Ю.А. Кустиковым.

Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении к свидетельству на 2-х листах.

Председатель комиссии по аттестации методик измерений:

Заместитель директора по качеству и образовательной деятельности

 М.В. Окрепилов

Члены комиссии по аттестации методик измерений:

Заместитель директора по специальной тематике

 А.Н. Пронин

Руководитель метрологического отдела (№202)

 А.Г. Чувошкина

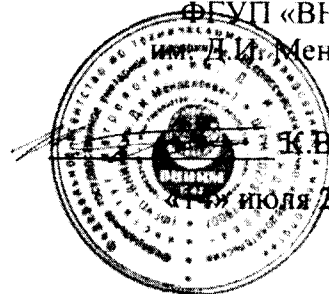
Руководитель отдела координации работ по испытаниям

средств измерений и аттестации испытательного оборудования (№203)

 О.В. Тудоровская

**УТВЕРЖДАЮ**

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



**Ж.В. Гоголинский**

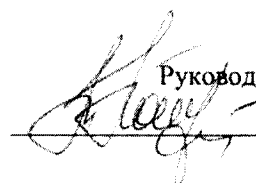
17 июля 2016 г.

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ В  
ГАЗОВЫХ ЭКСТРАКТАХ ПРОБ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА,  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

№ МИ 242/3-2016

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

 Л.А. Конопелько

Руководитель сектора  
 Т.А. Попова

г. Санкт-Петербург  
2016 г.



## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. Назначение и область применения	3
2. Показатели точности	3
3. Требования к средствам измерений, вспомогательным 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	9
10. Порядок выполнения измерений	12
11. Обработка и оформление результатов измерений	14
12. Контроль точности результатов измерений	15
<b>Приложение А. Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки</b>	<b>17</b>
<b>Приложение Б. Хроматограммы градуировочных смесей</b>	<b>18</b>

## 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерения объемной доли метана, ацетилен, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода 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 метана, ацетилен, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода в газовых экстрактах из проб трансформаторного масла.

Наименование компонента	Объемная доля компонента, (Y), %
Метан (CH <sub>4</sub> )	0,00010 – 5,0
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,0005 – 5,0
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,00010 – 5,0
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,00010 – 5,0
Монооксид углерода (CO)	0,0005 – 2,0
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	0,0005 – 2,0
Водород (H <sub>2</sub> )	0,0005 – 2,0
Азот (N <sub>2</sub> )	0,005 – 15
Кислород (O <sub>2</sub> )	0,005 – 5,0

## 2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Значения расширенной неопределенности результатов измерений объемной доли метана, ацетилен, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода 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 компонентов (Y), %	Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2), $U(Y)^*$ , %
Метан (CH <sub>4</sub> )	0,00010 – 0,0010	$0,3 \cdot Y$
	0,0010 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00024$
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,0005 – 0,005	$0,3 \cdot Y$
	0,005 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0,00010 – 0,0010	$0,3 \cdot Y$
	0,0010 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00024$
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	0,00010 – 0,0010	$0,3 \cdot Y$
	0,0010 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00024$
Монооксид углерода (CO)	0,0005 – 0,005	$0,3 \cdot Y$
	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$

Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	0,0005 – 0,005	0,3·Y
	0,005 – 2,0	0,06·Y + 0,0012
Водород (H <sub>2</sub> )	0,0005 – 0,005	0,3·Y
	0,005 – 2,0	0,06·Y + 0,0012
Азот (N <sub>2</sub> )	0,005 – 15	0,06·Y + 0,00045
Кислород (O <sub>2</sub> )	0,005 – 5,0	0,06·Y + 0,00045

### 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.

#### 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 10540-2015).

#### 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 объемом бюретки 50 мл или электронный регулятор расхода газа;
- аргон, высокой чистоты, ТУ 6-21-12;
- воздух, ГОСТ 11882-73.
- генератор водорода, например, «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, ацетилена, этилена, этана, монооксида 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, 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 и ВППБ 01-04-98, иметь средства пожаротушения, соответствующие требованиям ГОСТ 12.4.009.

#### **6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

6.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лаборанты и инженеры, имеющие высшее или среднее специальное техническое образование, а также 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.

6.2 Оператор должен владеть техникой газохроматографического анализа, должен знать процедуру компьютерной обработки результатов хроматографических измерений, знать и выполнять инструкции по эксплуатации хроматографа.

6.3 Оператор должен знать и выполнять требования настоящей методики 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%;

## 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 метана, ацетилена, этилена, этана, монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота и кислорода устанавливают норматив на приемлемое разрешение этих компонентов. Разрешение  $R_{AB}$  двух соседних пиков рассчитывают по 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.

Разрешение  $R_{AB}$  двух соседних пиков контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

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 ДТД.

Параметр	Значение
Хроматографическая колонка	СаА
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 маслонаполненного 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 Отбирают не менее двух проб.

8.8 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 десяти суток.

8.9 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 материалов (предпочтительным материалом является нержавеющей 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:

$$R_{K_j^{град}} = \frac{(K_{j\max}^{град} - K_{j\min}^{град})}{\overline{K_j^{град}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $K_{j\max}^{град}$  и  $K_{j\min}^{град}$  – 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  $R_{Kj}$  полученных значений  $K_j^{град}$  не превышают пределов допустимых значений  $R_{Kj}^*$ , рассчитываемых для каждого  $j$ -го компонента по формуле:

$$a' \quad (5)$$

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  $U_{oj}$  и  $U_{oj}^{град}$  вычисляют по формулам

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

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,  $\bar{K}_j^{град}$ .

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 с. Затем переводят трёхходовой кран на соединение с пробой и, придерживая поршень, чтобы исключить возможность самопроизвольного опускания, дозируют в шприц аргон в объемном 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 отстаивания 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

$$Y_{ji} = \overline{K_j^{град}} \cdot A_{ji}, \quad (7)$$

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

$\overline{K}_j^{град}$  – 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  $Y_{j1}$  и  $Y_{j2}$  – значения объемной доли анализируемого  $j$ -го компонента, полученные при двух измерениях, %;

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

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

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:

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

где  $\overline{Y}_{jcp}$  – среднее значение результатов четырех измерений.

Допускаемые значения  $r_j^{**}$  рассчитывают по формуле

$$r_j^{**} = 2 \cdot \sqrt{(U_j)^2 - 2,0 \cdot (U_j^{град})^2}. \quad (9)$$

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  $j$ -го компонента в анализируемой газовой экстракте записывают в виде

$$[Y_j \pm U(Y_j)]\%. \quad (10)$$

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

$$Y_{mj} = Y_j \cdot \left( B_j + \frac{V_2}{V_m} \right), \quad (11)$$

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

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

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

$V_2$  – объём надмасляного пространства (объём газовой фазы), см<sup>3</sup>,

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

Коэффициенты растворимости Освальда 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 Освальда.

Наименование компонента	Коэффициентов растворимости Освальда, В
Метан (CH <sub>4</sub> )	0,43
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	1,20
Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1,7
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	2,4
Монооксид углерода (CO)	0,12
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	1,08
Водород (H <sub>2</sub> )	0,05
Азот (N <sub>2</sub> )	0,09
Кислород (O <sub>2</sub> )	0,17

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 п. 9.2.7 и проверки приемлемости результатов измерений объемной доли компонентов по п. 10.6.

12.2 Периодический контроль осуществляют в соответствии с планом внутрилабораторного 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

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

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 молярной доли компонентов ПГС-ГСО и пределы допускаемой относительной погрешности.

Компонентный состав	Содержание, молярная доля, %	Пределы допускаемой относительной погрешности $\pm\delta^*$ , %
Метан (CH <sub>4</sub> ) Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) Этилен (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) Водород (H <sub>2</sub> )	св. $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	10
	св. $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$	4
	св. $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$	3
	св. $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,10	2,5
	св. 0,10 до 1,0	2
	св. 1,0 до 10	1,5
Монооксид углерода (CO) Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> ) Азот (N <sub>2</sub> ) Кислород (O <sub>2</sub> )	св. $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	15
	св. $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$	10
	св. $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$	6
	св. $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,10	2,5
	св. 0,10 до 1,0	2
	св. 1,0 до 10	1,5
	св. 10 до 20	1,2



## Приложение Б

Хроматограммы градуировочной смеси.

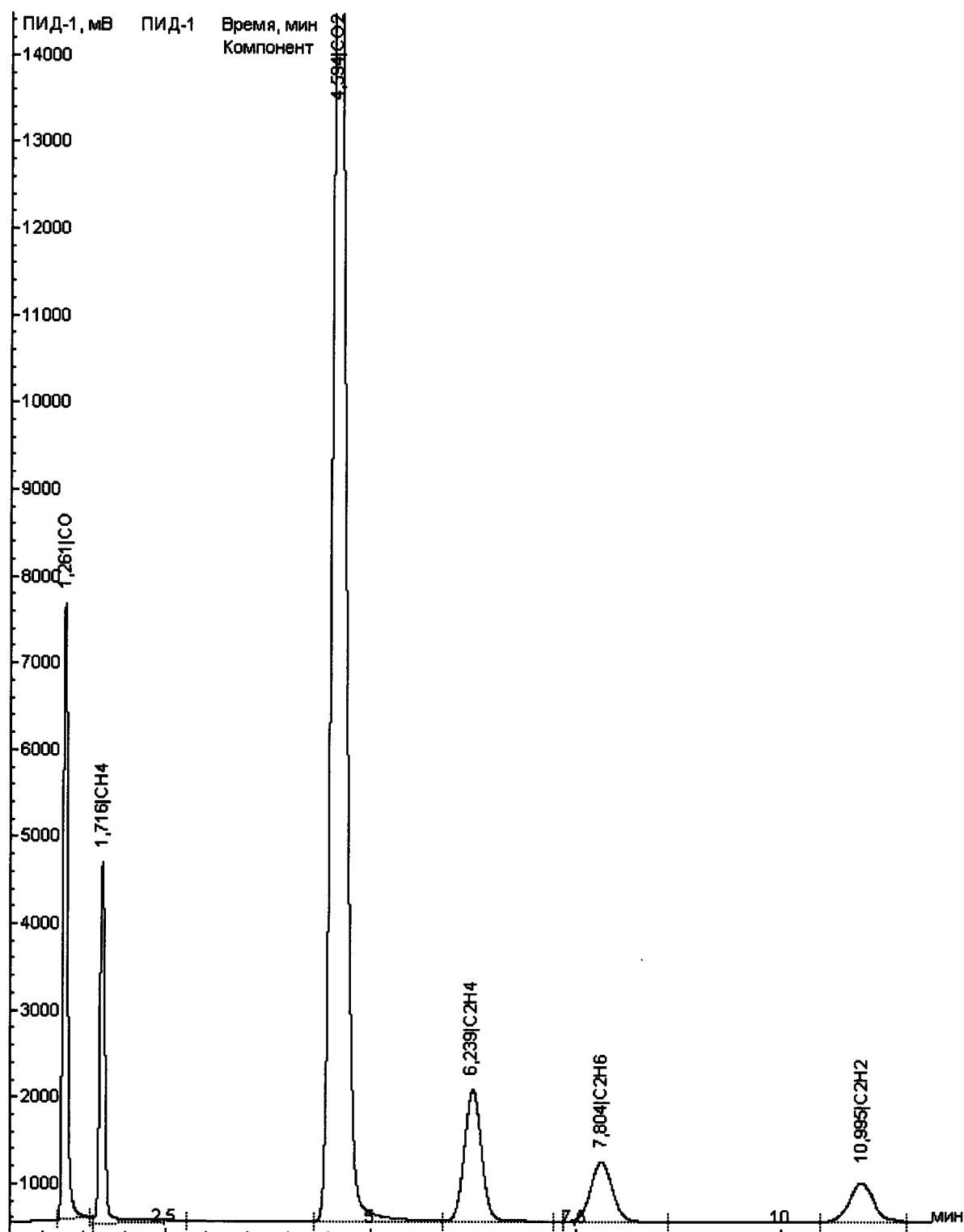


Рисунок Б1 - Хроматограмма градуировочной смеси, полученная при регистрации сигнала ПИД.

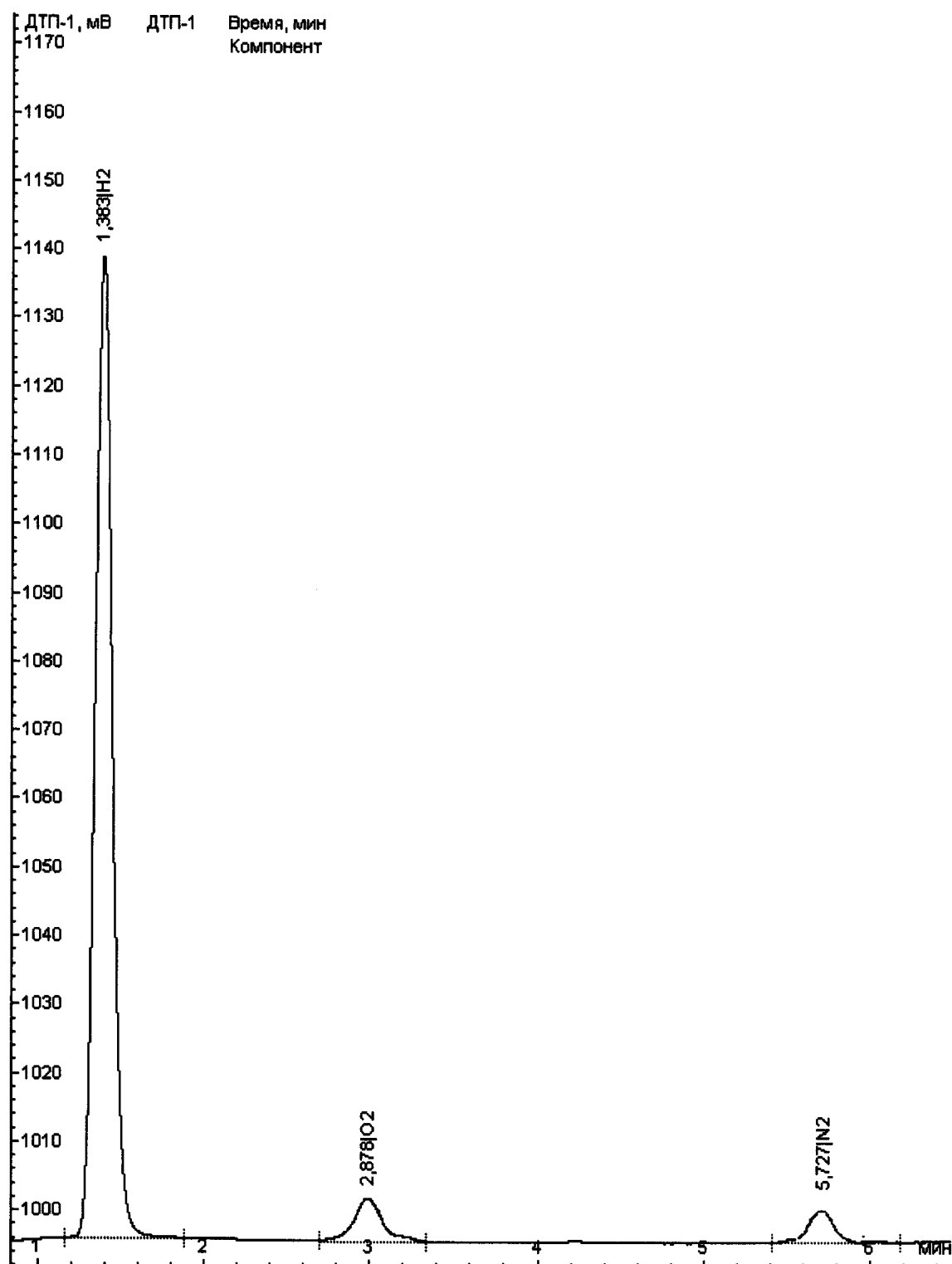



Рисунок Б2 - Хроматограмма градуировочной смеси, полученная при регистрации сигнала ДТП.

Приложение В  
(обязательное)

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

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



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

19, Moskovsky pr.,  
St. Petersburg,  
190005, Russia  
Phone: 7 (812) 251-76-01  
e-mail: info@vnim.ru  
http://www.vnim.ru

190005, Россия,  
г. Санкт-Петербург,  
Московский пр., 19  
Факс: 7 (812) 251-01-04  
Телефон: 7 (812) 251-26-01  
e-mail: info@vnim.ru  
http://www.vnim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
CERTIFICATE**

**об аттестации методики (метода) измерений**

**№ 577/206- (01.00250)-2014**


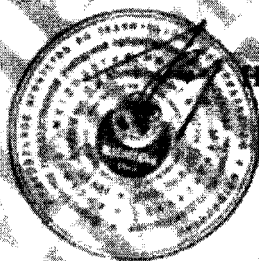
Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного масла, разработанная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (190005, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19) и регламентированная в документе №242/2-14 «Методика измерений массовой (объемной) доли воды в пробах трансформаторного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

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ:**

Таблица 1. Диапазон измерений и показатели точности измерений

Диапазон измерений массовой доли воды, $W$ , млн <sup>-1</sup> (ррм, мг/кг)	Относительная расширенная неопределенность $U^p(W)$ (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

*U<sup>p</sup> соответствует границам относительной суммарной погрешности  $\pm U^p$  при доверительной вероятности 0,95, относится к среднему арифметическому результату 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  $U^p$  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 массовой доли воды	$r$ , таблица 4 методики
Контроль результатов двух измерений, выполненных с интервалом 24 часа.	11	Вычисляется по формуле (11) методики	0,8 $r$

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»

  
«    »    2014 г



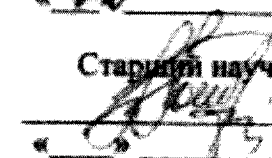
МЕТОДИКА № 242/2-14

**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<sup>-1</sup> 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 неопределенность  $U^0$  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 $U^0(W)$ <sup>1)</sup> 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  $W$ .

*Примечание:* 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	Рег.№ 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	Рег. № удостоверения ФС № 2004/951
<b>Реактивы, материалы</b>		
8	Реактив К. Фишера анодный («Анолит»)	Марка AG производства компании Redel-de-Haion (Швейцария).
9	Реактив К. Фишера катодный («Католит»)	Марка CG производства компании Redel-de-Haion (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).

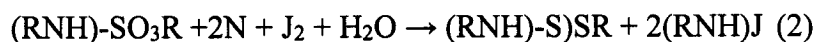
2. Средства измерений могут быть заменены аналогичными, обеспечивающими требуемую погрешность измерения.

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 иодида до моля йода, что эквивалентно в реакции К Фишера 1 моллю 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 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.

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.

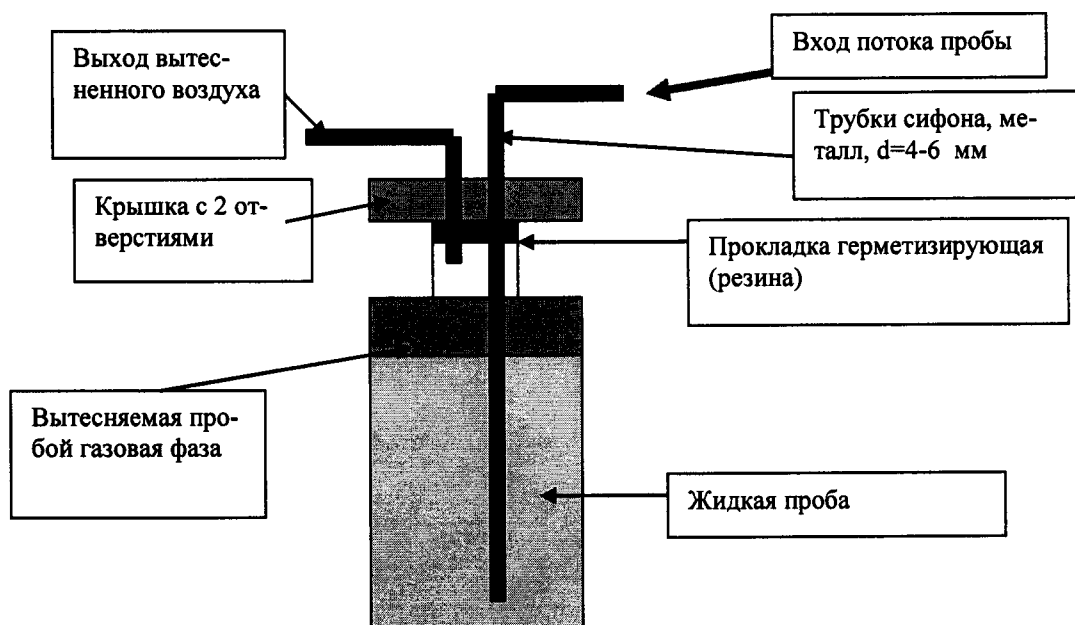


Рисунок 2. Схема отбора пробы в контейнер с помощью сифона

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

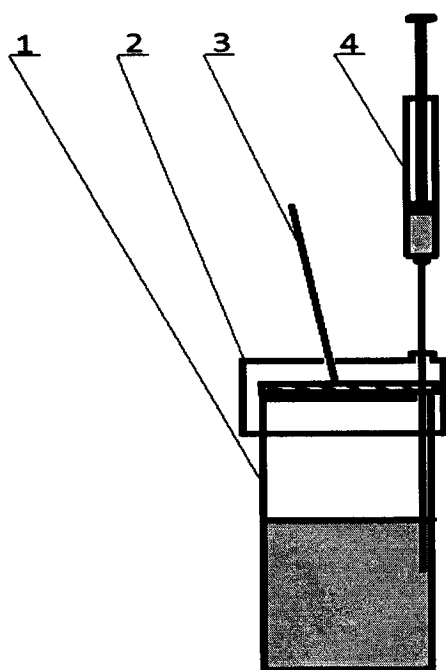
9.1 Для проведения измерений (анализа) из пробоотборного устройства в два шприца подходящего объема отбирают одинаковые аликвоты. Вместимость шприца для аликвоты пробы определяют в соответствии с требуемым объемом аликвоты для ожидаемого значения массовой доли воды в трансформаторном масле согласно рекомендациям,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

$$W_i = \frac{m_i}{1000 \cdot M_i} \quad (4),$$

где  $m_i$  – масса воды, оттитрованной анализатором по реакции К. Фишера, мг;  
 $M_i$  – 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

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

где  $U^0$  принимают согласно таблицы 1.

10.4 Объёмную долю воды в пробе трансформаторного масла вычисляют по формуле

$$Y = W \cdot \frac{d_{\text{масло}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (8)$$

где  $d_{\text{масло}}$  и  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  - 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 объёмной 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

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

где  $U^0$  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,  $\text{млн}^{-1}$ , (либо мг/кг или ppm);

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

## Приложение Г (рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Наименование прибора, тип	Анализаторы масел Calisto _____
Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по ОЕИ	
Заводской номер	
Изготовитель	
Год выпуска	
Заказчик (наименование и адрес)	
ИНН:	
Серия и номер знака предыдущей поверки	
Место выполнения поверки	

Вид поверки: \_\_\_\_\_

Методика поверки \_\_\_\_\_

Средства поверки:

Наименование и регистрационный номер эталона, тип СИ, заводской номер, идентификационные данные ГСО (номер партии, заводской номер, срок годности)	Метрологические характеристики: аттестованное значение молярной доли компонента, относительная расширенная неопределённость

Условия поверки:

Условия поверки	Требования НД	Дата поверки	Дата поверки
температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5		
атмосферное давление, кПа	до 80		
относительная влажность, %	от 84 до 106,7		

### РЕЗУЛЬТАТЫ ПОВЕРКИ

1. Результаты внешнего осмотра: \_\_\_\_\_
2. Результаты опробования: \_\_\_\_\_
3. Результаты определения соответствия ПО: \_\_\_\_\_
4. Результаты определения метрологических характеристик.

4.1 Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли газов в масле представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли газов в масле.

Компонент	Объемная доля $j$ -го газа в поверочном образце масла, $Y_j^{пов}$ , % или ppm	Значение объемной доли $j$ -го газа в масле, определенное по показаниям анализатора, $(Y_j)$ , % или ppm	$ Y_j - Y_j^{пов} $ , % или ppm	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, рассчитанные по показаниям анализатора ± $\Delta(Y_j)$ , % или ppm	Соблюдение неравенства, $ Y_j - Y_j^{пов}  \leq \Delta(Y_j)$
Поверочный образец масла № _____					

4.2 Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды в масле представлены в таблице 2.

Таблица 1 - Результаты определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли воды в масле.

Компонент	Объёмная доля воды в поверочном образце масла, $\gamma_j^{нов}$ , ppm	Значение объёмной доли воды в масле, определенное по показаниям анализатора, $(Y_j)$ , ppm	$ \gamma_j - \gamma_j^{нов} $ , ppm	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, рассчитанные по показаниям анализатора $\pm \Delta(Y_j)$ , ppm	Соблюдение неравенства $ \gamma_j - \gamma_j^{нов}  \leq \Delta(Y_j)$
Поверочный образец масла №					
Вода (H <sub>2</sub> O)					

5. Проверка срабатывания аварийного сигнала: \_\_\_\_\_

На основании результатов поверки выдано \_\_\_\_\_

Поверитель: \_\_\_\_\_ ФИО \_\_\_\_\_  
подпись дата