

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

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.Н. Пронин

«05» августа 2022 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

ДАТЧИКИ ВЛАЖНОСТИ, ВОДОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

МНТ410

Методика поверки

МП 242-2445-2021

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

А.В. Колобова

Руководитель сектора 24202
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Т.А. Попова

Заместитель руководителя
лаборатории НИЛ 2411

В.М. Фуксов

г. Санкт - Петербург
2022 г.

Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на датчики влажности, водорода и температуры МНТ410 (далее – датчик МНТ410), изготавливаемые компанией Vaisala Oyj, Финляндия, и устанавливает методы и средства первичной поверки датчиков МНТ410 (до ввода в эксплуатацию и после ремонта) и периодической поверки (в процессе эксплуатации).

Поверка датчиков МНТ410 проводится в целях подтверждения соответствия датчиков МНТ410 метрологическим требованиям, установленным при утверждении типа средства измерений, методом косвенных измерений объемной доли водорода и массовой доли воды в трансформаторном 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,

а также методом непосредственного сравнения результата измерения температуры трансформаторного масла со значением температуры, определенным эталоном.

Методикой поверки (далее – МП) должна обеспечиваться прослеживаемость датчиков МНТ410 к Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 (Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, утвержденная Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 2315 от 31.12.2020 г.), к Государственному первичному эталону единицы температуры ГЭТ 34-2020 и Государственному первичному эталону единицы температуры – Кельвина в диапазоне от 0,3 до 273,16 К ГЭТ 35-2021 в соответствии с ГОСТ 8.558-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры».

Примечания:

1 При работе по настоящей МП 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.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2 Допускается при проведении периодической поверки поверять меньшее число измеряемых величин и на меньшем числе поддиапазонов измерений, в соответствии с заявлением владельца средства измерений (СИ) и с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведения поверки.

3 Первичную поверку датчика МНТ410 проводят только в лабораториях, периодическую поверку датчика МНТ410 можно проводить в лаборатории (с демонтажом) или без демонтажа (на месте эксплуатации).

4 В случае проведения поверки датчика МНТ410 на месте эксплуатации определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы не проводится, а также не поверяется датчик температуры, информация об объеме проведенной поверки обязательно указывается в свидетельстве о поверке.

1. Перечень операций поверки датчика МНТ410

1.4 При проведении поверки датчика МНТ410 выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень обязательных операций поверки.

№ п/п	Наименование операций	Проведение операции			Номер раздела (пункта) методики, в соответствии с которым выполня- ется операция по- верки	
		При первич- ной по- верке	При периодиче- ской поверке		Первич- ная по- верка или де- монтаж	без де- мон- тажа
			с демон- тажом	без де- монтажа		
1	Внешний осмотр	Да	Да	Да	6	
2	Подготовка к поверке и опробование датчиков	Да	Да	Да	7	
3	Проверка программного обеспечения	Да	Да	Да	8	
4	Определение метрологических харак- теристик:					
	– определение абсолютной погреш- ности датчика измерения объемной доли водорода в масле;	Да	Да	Да	9.1.1	9.2.1
	– определение абсолютной погреш- ности датчика измерения массовой доли воды в масле;	Да	Да	Да	9.1.2	9.2.2
	– определение абсолютной погреш- ности измерений температуры;	Да	Да	Нет	9.1.3	Нет
	– определение относительного изме- нения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы	Да	Да	Нет	9.1.4	Нет
5	Подтверждение соответствия датчика МНТ410 метрологическим требова- ниям	Да	Да	Да	10	

1.5 При отрицательных результатах поверки по какому-либо пункту настоящей методики дальнейшая поверка датчика МНТ410 прекращается, и он признается прошедшим поверку с отрицательным результатом.

2. Требования к условиям проведения поверки

2.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды (20 ± 5) °С;

- атмосферное давление от 80 до 106,7 кПа;
- относительная влажность воздуха до 80 %;

Примечание – Если указанные условия обеспечить невозможно или нецелесообразно, допускается проводить поверку в рабочих условиях, если они удовлетворяют условиям эксплуатации поверяемого датчика МНТ410 и всех средств поверки.

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

3. Требования к специалистам, осуществляющим поверку

3.1 Поверка датчика МНТ410 осуществляется поверителем, изучившем настоящую МП, эксплуатационную документацию на датчик МНТ410, эксплуатационную документацию на средства поверки, знающие правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением и имеющие квалификационную группу по электробезопасности не ниже II.

3.2 Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие в поверке оператора, обслуживающего датчик МНТ410, под контролем поверителя, а именно:

- в отборе проб трансформаторного масла на месте эксплуатации датчика МНТ410, методика отбора проб трансформаторного масла прописана в Приложении А настоящей методики поверки;
- в снятие текущих показаний датчика МНТ410 при опробовании и определении метрологических характеристик на месте эксплуатации датчика МНТ410;
- в проверке программного обеспечения по п. 8 настоящей методики поверки на месте эксплуатации датчика МНТ410.

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 – Метрологические и технические требования средств поверки.

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования средств поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
1	2	3
7 Подготовка к поверке и опробование датчиков	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне измерений от 15 до 25 °С с абсолютной погрешностью не более 1 °С;	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4, регистрационный номер СИ в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (далее – регистрационный номер ФИФ) 303-91
	Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 до 90 % с погрешностью не более 3 %;	Приборы комбинированные Testo-622, регистрационный номер СИ в ФИФ 44744-10
	Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 80 до 106 кПа с абсолютной погрешностью не более 0,5 кПа.	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1, регистрационный номер СИ в ФИФ 5738-76

Продолжение таблицы №2.

1	2	3
Поверка датчика МНТ410 с демонтажом (в лаборатории)		
9.1 Определение метрологических характеристик	Лабораторный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), детектором по теплопроводности (ДТП) и метанатором, с относительным среднее квадратическим отклонением выходного сигнала хроматографа не более 0,5 % и пределом детектирования по пропану не более $2 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ .	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000», регистрационный номер СИ в ФИФ 58954-14
	Титратор кулонометрический, работающий по методу К. Фишера, с кулонометрической ячейкой, снабжённой полупроницаемой мембраной из прессованного стекла («двухкомпонентная ячейка»), встроенной магнитной мешалкой, детектором – двойным платиновым электродом, с диапазоном измерений 0,01-100 мг и пределом допускаемой относительной погрешности ± 3 %.	Титратор влаги по Карлу Фишеру автоматические серии Titration Compact, модели C20/C30, регистрационный номер СИ в ФИФ 40628-09
	Ареометры общего назначения типа, диапазон измерения плотности от 700 до 1840 кг/м ³ , предел допускаемой абсолютной погрешности не более ± 3 кг/м ³ .	Ареометры общего назначения типа АОН-1, регистрационный номер СИ в 9298-06
	Стандартный образец состава: водород в азоте, с диапазоном значений молярной доли водорода от 0,003 до 0,2 %.	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси (УВ-М-1) ГСО 10540-2014
	Стандартный образец воды в органической жидкости, с массовой концентрацией воды 1 мг/г.	Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0) ГСО 9233-2008
	Водород газообразный чистый, 2 сорт.	ГОСТ Р 51673-2000, 99,994 %
	Термометры сопротивления эталонные, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 3 разряда по ГОСТ 8.558-2009, в диапазоне значений температуры жидких и газообразных сред от минус 196 до 419,527 °С; нестабильность поддержания температуры: $\pm 0,02$ °С.	Термометр сопротивления эталонный ЭТС-100М, исполнение ЭТС-100М2, регистрационный номер СИ в ФИФ 70903-18
	Термостаты переливные прецизионные для воспроизведения температуры в диапазоне от минус 75 до 300 °С, нестабильность поддержания температуры $\pm 0,01$ °С, неравномерность в рабочем пространстве $\pm 0,01$ °С.	Термостаты переливные прецизионные ТПП-1, мод. ТПП-1.0 и ТПП-1.2, регистрационный номер СИ в ФИФ 33744-07

Продолжение таблицы №2.

1	2	3
Поверка датчика МНТ410 с демонтажом (в лаборатории)		
9.1 Определе-ние мет-рологиче-ских харак-теристик	Преобразователь сигналов для измерения сигналов термопреобразователей сопротивления и термоэлектрических преобразователей и вычисления значений температуры на основании полученных результатов измерений. Диапазон измерений сопротивления от 0,01 до 1000 Ом с пределом допускаемой абсолютной основной погрешности $\pm[0,0005+3 \cdot 10^{-6}R]$ Ом	Преобразователь сигналов ТС и ТП прецизионный ТЕРКОН, регистрационный номер СИ в ФИФ 23245-08
	Методика измерений объёмной доли водорода в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, хроматографическим методом. Диапазон измерений объёмной доли водорода от 0,0005 до 2,0 % ¹⁾	Методика измерений объёмной 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
	Методика измерений массовой (объёмной) доли воды в пробах трансформаторного масла. Диапазон измерений массовой доли воды от 2,0 до 200 мг/кг. ²⁾	Методика измерений массовой (объёмной) 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
	Поверочные образцы масла - раствор водорода (диапазон объёмной доли водорода от 0,003 до 0,1 %) и воды (диапазон массовой доли воды от 2 до 100 млн ⁻¹ (мг/кг) в чистом трансформаторном масле. Процедура приготовления образцов масла прописана в приложении А, пункт А.2, а процедура измерения их метрологических характеристик прописаны в приложениях Б и В.	Поверочный образец масла, приготовленный в соответствии с методикой приготовления поверочного образца масла, приведённой в приложении А, пункт А.2.
Поверка датчика МНТ410 без демонтажа (на месте эксплуатации)		
9.2 Определе-ние мет-рологиче-ских харак-теристик	Пробы трансформаторного масла с места установки датчика МНТ410 на объекте эксплуатации. Процедура отбора проб масла прописана в приложении А, пункт А.1, а процедура измерения их метрологических характеристик прописаны в приложениях Б и В.	Пробы трансформаторного масла с места установки датчика МНТ410 на объекте эксплуатации, отобранные в соответствии с методикой отбора, приведённой в приложении А, пункт А.1.

Продолжение таблицы №2.

1	2	3
Поверка датчика МНТ410 без демонтажа (на месте эксплуатации)		
9.2 Определе- ние мет- рологи- ческих харак- теристик	Лабораторный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), детектором по теплопроводности (ДТП) и метанатором, с относительным среднее квадратическим отклонением выходного сигнала хроматографа не более 0,5 % и пределом детектирования по пропану не более $2 \cdot 10^{-9}$ г/см ³ ;	Комплексы аппаратно-программные для медицинских исследований на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000», регистрационный номер СИ в ФИФ 58954-14
	Титратор кулонометрический, работающий по методу К. Фишера, с кулонометрической ячейкой, снабжённой полупроницаемой мембраной из прессованного стекла («двухкомпонентная ячейка»), встроенной магнитной мешалкой, детектором – двойным платиновым электродом, с диапазоном измерений 0,01-100 мг и пределом допускаемой относительной погрешности ± 3 %;	Титратор влаги по Карлу Фишеру автоматические серии Titration Compact, модели C20/C30, регистрационный номер СИ в ФИФ 40628-09
	Стандартный образец состава: водород в азоте, с диапазоном значений молярной доли водорода от 0,003 до 0,2 %	Стандартный образец состава искусственной газовой смеси (УВ-М-1) ГСО 10540-2014
	Шприцы-пробоотборники трансформаторного масла, вместимостью 100 см ³	Шприцы-пробоотборники «ELCHROM-G»
	Стандартный образец воды в органической жидкости, с массовой концентрацией воды 1 мг/г.	Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0) ГСО 9233-2008
	Методика измерений объёмной доли водорода в газовых экстрактах проб трансформаторного масла, хроматографическим методом. Диапазон измерений объёмной доли водорода от 0,0005 до 2,0 % ¹⁾	Методика измерений объёмной 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
	Методика измерений массовой (объёмной) доли воды в пробах трансформаторного масла. Диапазон измерений массовой доли воды от 2,0 до 200 мг/кг. ²⁾	Методика измерений массовой (объёмной) 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
¹⁾ Диапазон измерений и показатели точности измерений по МИ 242/3-2016:		

Наименование компонента	Диапазон измерений объёмной доли компонентов (Y), %	Расширенная неопределённость (при коэффициенте охвата, равном 2), $U(Y)^*$, %
Водород (H_2)	от 0,0005 до 0,005	$0,3 \cdot Y$
	св. 0,005 до 2,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$
*) – соответствует границам суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$ при доверительной вероятности 0,95.		
2) Диапазон измерений и показатели точности измерений по МИ 242/2-14:		
№	Массовая доля воды, W , млн ⁻¹ (ppm, мг/кг)	Относительная расширенная неопределённость $U^\circ(W)^{**}$ результата измерения, (при коэффициенте охвата, равном 2), %
1	от 2,0 до 5	25
2	св. 5 до 10	15
3	св. 10 до 50	12
4	св. 50 до 200	10
**) – соответствует границам суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$ при доверительной вероятности 0,95. Примечание – Значение относительной расширенной неопределённости измерений объёмной доли воды численно равно U° для значения Y , вычисленного исходя из W .		

4.2 Допускается применение других средств поверки, допущенных к применению в установленном порядке и имеющих характеристики не хуже указанных. Все средства должны быть поверены, а ГСО иметь 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 или на месте эксплуатации датчик МНТ410 запрещается пользоваться открытым огнём и курить;
- требования безопасности должны соответствовать технической документации изготовителя на датчик МНТ410.

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», утверждённые 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 датчика МНТ410 описанию типа;
- проверку наличия знака утверждения типа в месте, указанном в описании типа на датчик МНТ410;
- контроль соблюдения требований по защите датчика МНТ410 от несанкционированного доступа, указанных в описании типа.
- отсутствие внешних механических повреждений (царапин, вмятин и др.), влияющих на работоспособность датчика МНТ410;
- правильность установки прибора согласно указаниям технической документации;
- соответствие комплектации датчика МНТ410, согласно технической документации на него;

– четкость и соответствие маркировки датчика МНТ410 технической документации на него;

– исправность средств управления, настройки и коррекции.

П р и м е ч а н и е – Проверку комплектации датчика МНТ410 проводят только при первичной проверке.

Считают, что датчик МНТ410 выдержал проверку по пункту 6.1, если он соответствует перечисленным выше требованиям.

7. Подготовка к поверке и опробование датчиков

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 2 настоящей методики поверки и зафиксировать условия поверки в протоколе поверки;
- ознакомиться с эксплуатационной документацией на датчик МНТ410, описанием программного обеспечения и настоящей методикой поверки;
- проверить, что датчик МНТ410 подготовлен к работе согласно указаниям технической документации.

7.2 Опробование датчика МНТ410 с демонтажом (в лаборатории)

7.2.1 При опробовании датчика МНТ410 в лаборатории проверяют работу светодиодных индикаторов состояния.

Подсоединяют датчик МНТ410 к контуру подачи образца масла и подключают к электрическому питанию.

Считают, что датчик МНТ410 выдержал проверку по п. 7.2.1, если один из светодиодов всегда горит (устойчиво или мигает).

7.3 Опробование датчика МНТ410 без демонтажа (на месте эксплуатации)

7.3.1 При опробовании датчика МНТ410 на месте эксплуатации проверяют стабильность текущих показаний датчика МНТ410. Если показания объёмной или массовой доли компонентов не имеют монотонно убывающий или возрастающий характер, то в протоколе фиксируют не менее двух последних последовательно полученных значений объёмной доли водорода (Y_{H_2}) и массовой доли воды (W_{H_2O}), выраженных в млн^{-1} или в % ($1 \text{ млн}^{-1} (\text{ppm}) = 10^{-4} \%$).

7.3.2 Считают, что датчик выдержал проверку, если соблюдается неравенства 1 и 3.

$$|Y_{H_2}^1 - Y_{H_2}^2| \leq 1,5 \cdot \Delta(Y_{H_2}^{\text{ср.зн.}}), \quad (1)$$

где $Y_{H_2}^{\text{ср.зн.}}$ – среднее арифметическое значение объёмной доли водорода, рассчитанное из двух текущих показаний датчика МНТ410, млн^{-1} или в %, по формуле

$$Y_{H_2}^{\text{ср.зн.}} = \frac{Y_{H_2}^1 + Y_{H_2}^2}{2}, \quad (2)$$

$\Delta(Y_{H_2}^{\text{ср.зн.}})$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное для среднего значения объёмной доли водорода, млн^{-1} или в %;

$$|W_{H_2O}^1 - W_{H_2O}^2| \leq 1,5 \cdot \Delta(W_{H_2O}^{\text{ср.зн.}}), \quad (3)$$

где $W_{H_2O}^{\text{ср.зн.}}$ – среднее арифметическое значение массовой доли воды, рассчитанное из двух текущих показаний датчика МНТ410, млн^{-1} (мг/кг) по формуле

$$W_{H_2O}^{\text{ср.зн.}} = \frac{W_{H_2O}^1 + W_{H_2O}^2}{2}, \quad (4)$$

$\Delta(W_{H_2O}^{cp.зн.})$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное для среднего значения массовой доли воды показаний датчика МНТ410, выраженное в $млн^{-1}$ (мг/кг).

7.3.3 В случае, если условия неравенств 1 и 3 не соблюдаются, снимают дополнительные показания до получения двух последовательных значений объёмной доли водорода и/или массовой доли воды в масле, удовлетворяющих нормативу, но не более десяти.

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

В случае, если при проведении поверки на месте эксплуатации показания датчика МНТ410 менее нижней границы диапазона измерений, указанного в описании типа датчика МНТ410, то поверка на месте эксплуатации прекращается. Дальнейшая поверка возможна только с демонтажем в лаборатории.

Внимание. Анализ проб масла в удалённой лаборатории должен быть проведён в течение не более 5 дней после отбора.

8. Проверка программного обеспечения

8.1 Датчик МНТ410 имеет встроенное программное обеспечение TSF firmware МНТ410 и автономное программное обеспечение PuTTY Terminal Application (ПО PuTTY). Для соединения датчика МНТ410 с ПК через служебный порт используется сервисный USB кабель Vaisala. Описание процедуры подключения через служебный порт приведено в разделе 7.1 руководства по эксплуатации датчика МНТ410.

8.2 Перед проверкой следует ввести символ <cr>, чтобы очистить буфер команд. Команды можно вводить в верхнем или нижнем регистре. Обозначение <cr> относится к символу управления возвратом каретки, который можно отправить из приложения терминала, нажав на клавишу Enter на клавиатуре.

8.3 Для получения общесистемной информации о датчике необходимо открыть приложение PuTTY и в диалоговом окне (рисунок 1) ввести команду «?»

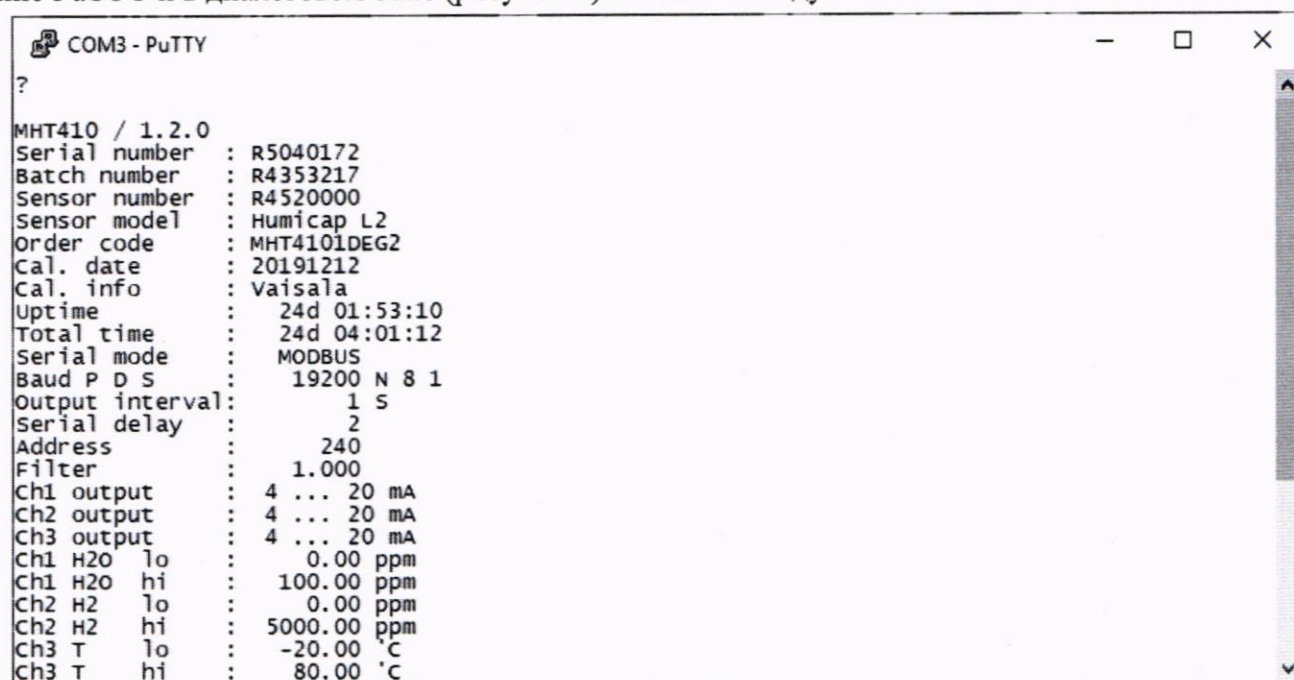


Рисунок 1 - Диалоговое окно PuTTY

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

8.5 Определение версии встроенного программного обеспечения с помощью PuTTY Terminal Application, установленного на ПК. Для просмотра информации необходимо в диалоговом окне приложения PuTTY указать команду «system» или «vers». При вводе команды «system» открывается диалоговое окно – рисунок 2.

Синтаксис	Описание
system<cr>	Показать информацию о микропрограммном обеспечении.
Пример: <pre> system Device Name : MHT410 Copyright : Copyright (c) Vaisala Oyj 2015. All rights reserved. SW Name : MHP410 SW date : 2015-05-05 SW version : 1.0.0 OS version : TSF 1.0 </pre>	

Рисунок 2 - Команда «system»

8.6 При вводе команды «vers» открывается диалоговое окно – рисунок 3.

Синтаксис	Описание
vers<cr>	Показать версию программного обеспечения.
Пример: vers MHT410 / 1.0.0	
Номер версии (идентификационный номер) ПО	

Рисунок 3 - Команда «system»

8.7 Считают, датчик МНТ410 выдержал проверку по п. 8, если идентификационные данные программного обеспечения соответствуют индикационным данным приведённым в таблице 3.

Таблица 3 - Идентификационные данные программного обеспечения датчика МНТ410

Идентификационные данные (признаки)	Значения
Идентификационное наименование ПО	МНТ410
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 1.2.0

9. Определение метрологических характеристик

9.1 Поверка датчика МНТ410 с демонтажом (в лаборатории)

9.1.1 Определение абсолютной погрешности датчика измерения объёмной доли водорода в масле проводят в следующем порядке:

1) Приготавливают два поверочных образца в трансформаторном масле с значением объёмной доли водорода в диапазонах, приведённых в таблице 4.

Таблица 4 - Диапазоны объёмной доли водорода в поверочных образцах при поверке.

Наименование компонента	Диапазон объёмной доли водорода Y , %	
	Поверочный образец масла №1	Поверочный образец масла №2
Водород (H_2)	от 0,0030 - 0,015 включ.	от 0,020 - 0,15 включ.

П р и м е ч а н и я:

1. На основании письменного заявления владельца датчика МНТ410 при проведении периодической поверки допускается использовать один поверочный образец с объёмной долей водорода в масле, близкой к последним рабочим показаниям датчика МНТ410.

2. Допускается использовать общий поверочный образец водорода и воды в масле. Диапазоны объёмной доли водорода и массовой доли воды в поверочных образцах масла представлены в таблице:

	Поверочный образец масла №1	Поверочный образец масла №2
Диапазон объёмной доли водорода Y , %	от 0,0030 - 0,015 включ.	от 0,020 - 0,15 включ.
Диапазон массовой доли воды W , млн ⁻¹ (мг/кг)	от 2 – 30 вкл.	от 50 – 100 вкл.

Поверочные образцы масла приготавливают в соответствии с рекомендациями РД 34.46.303-89 или методикой, приведённой в п.А.2 приложения А к данной МП.

2) Подсоединяют датчик МНТ410 к контуру подачи образца масла, обеспечивающему постоянство содержания газа и воды в масле. Заполняют контур подачи образца масла поверочным образцом масла № 1, зонд датчика МНТ410 должен быть погружен в трансформаторное масло на протяжении всей поверки. Датчик МНТ410 подключают к электрическому питанию.

3) После выхода датчик МНТ410 на рабочий режим с помощью ПО РnТТУ датчика МНТ410 фиксируют в протоколе поверки не менее десяти последовательных показаний объёмной доли водорода в трансформаторном масле ($Y_{H_2}^n$), выраженные в % или млн⁻¹. Показания объёмной доли водорода не должны иметь монотонно убывающий или возрастающий характер.

4) Для 2-х последних показаний объёмной доли водорода из 10 зафиксированных рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$|Y_{H_2}^n - Y_{H_2}^{пов}| = \Delta(Y_{H_2}^n), \quad (5)$$

где $Y_{H_2}^{пов}$ – значение объёмной доли водорода в поверочном образце, млн⁻¹ или в %;

$\Delta(Y_{H_2}^{пов})$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное по формулам таблицы 5 для аттестованного значения объёмной доли водорода в поверочном образце масла, выраженное в % или млн⁻¹;

n – число единичных измерений, например, 9 или 10.

П р и м е ч а н и е – Время выхода датчика МНТ410 на рабочий режим не должно превышать 6 часов.

Таблица 5

Наименование компонента	Диапазон измерений объёмной доли, млн ⁻¹ (ppm)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности, $\pm \Delta(Y_j)$, %
Водород (H_2)	от 30 до 50 включ.	$0,6 \cdot Y$
	св. 50 до 2000 включ.	$0,14 Y + 0,0023$
где Y – объёмная доля, %		

За абсолютную погрешность датчика принимают максимальное по модулю значение $\Delta(Y_{H_2}^{max})$, рассчитанное по формуле (5).

4) Повторяют действия по п.п. 2) – 4) для поверочного образца масла № 2.

5) Считают, что датчик выдержал проверку по п. 9.1.1, если соблюдается неравенство

$$\Delta(Y_{H_2}^{max}) \leq \Delta(Y_{H_2}^{пов}), \quad (6)$$

Примечание – Допускается определение абсолютной погрешности датчика измерения объёмной доли водорода в масле совмещать с опробованием (п.7.1 данной МП).

9.1.2 Определение абсолютной погрешности датчиков измерения массовой доли воды в масле проводят в следующем порядке:

1) Приготавливают два поверочных образца в трансформаторном масле с массовой долей воды в диапазонах, приведённых в таблице 6.

Таблица 6 – Диапазоны массовой доли воды в поверочных образцах масла при поверке.

Наименование компонента	Диапазон массовой доли воды W , млн ⁻¹ (мг/кг)	
	Поверочный образец масла №3	Поверочный образец масла №4
Вода	от 2 – 30 вкл.	от 50 – 100 вкл.

Примечание – На основании письменного заявления владельца датчика МНТ410 при проведении периодической поверки допускается использовать один поверочный образец масла с массовой долей воды в масле, близкой к последним рабочим показаниям датчика МНТ410.

Поверочные образцы масла приготавливают в соответствии с методикой, приведённой в п. А.2.3 приложения А к данной МП.

2) Подсоединяют датчик МНТ410 к контуру подачи образца масла. Заполняют контур подачи масла поверочным образцом масла № 3, зонд датчика МНТ410 должен быть погружен в трансформаторное масло на протяжении всей поверки. Датчик МНТ410 подключают к электрическому питанию.

3) После выхода датчика МНТ410 на рабочий режим с помощью ПО РуТТУ датчика МНТ410 фиксируют в протоколе поверки не менее десяти последовательных показаний массовой доли воды в трансформаторном масле ($W_{H_2O}^n$) выраженных в млн⁻¹ (мг/кг). Показания массовой доли воды в трансформаторном масле не должны иметь монотонно убывающий или возрастающий характер.

4) Для 2-х последних показаний массовой доли воды из 10 зафиксированных рассчитывают значение абсолютной погрешности по формуле

$$|W_{H_2O}^n - W_{H_2O}^{пов}| = \Delta(W_{H_2O}^n), \quad (7)$$

где $W_{H_2O}^{пов}$ – значение массовой доли воды в поверочном образце, млн⁻¹ (мг/кг);

$\Delta(W_{H_2O}^{пов})$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное по формулам таблицы 7 для аттестованного значения массовой доли воды в поверочном образце масла, выраженное в млн⁻¹ (мг/кг).

Примечание – Время выхода датчика МНТ410 на рабочий режим не должно превышать 6 часов.

Таблица 7

Диапазон значения массовой доли, млн ⁻¹ (мг/кг)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm \Delta(W)$
от 2 до 5 включ.	$0,5 \cdot W$
св. 5 до 10 включ.	$0,3 \cdot W$
св. 10 до 50 включ.	$0,25 \cdot W$
св. 50 до 90 включ.	$0,20 \cdot W$
св. 90 до 100 включ.	$0,3 \cdot W$
где W – массовой доля, млн ⁻¹ (мг/кг)	

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

6) Считают, что датчик выдержал проверку по п. 9.1.2, если соблюдается неравенство

$$\Delta(W_{H_2O}^{max}) \leq \Delta(W_{H_2O}^{пов}), \quad (8)$$

Примечание – Допускается определение абсолютной погрешности датчиков измерения массовой доли воды в масле совмещать с опробованием (п.7.1 данной МП).

9.1.3 Определение абсолютной погрешности датчика температуры

9.1.3.1 Измерения проводят в пяти контрольных точках равномерно распределенных по диапазону измерений температуры. Показания датчика МНТ410 фиксируются с помощью программного обеспечения PuTTY Terminal Application (ПО PuTTY).

9.1.3.2 Эталонный термометр и зонд температуры поверяемого датчика помещают в термостат, фиксируют значения после установки показаний. После установки показаний одновременно считывают показания эталонного термометра и поверяемого датчика последовательно во всех контрольных точках температуры, переключением термостата в соответствующий режим. Результаты измерений заносятся в протокол.

9.1.4 Определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы

9.1.4.1 Определение относительного изменения выходного сигнала (объемная доля водорода и массовая доля воды) за 8 часов непрерывной работы датчика МНТ410, проводят в стандартном автоматическом режиме с использованием стандартных образцов №2 и №4.

Определение относительного изменения выходного сигнала (температуры масла) за 8 часов непрерывной работы датчика МНТ410, проводят в стандартном автоматическом режиме. Измерения проводят в двух контрольных точках диапазона измерений температуры: минус 40,00°С и 120,00°С.

Примечания:

1. На основании письменного заявления владельца датчика МНТ410 при проведении периодической поверки допускается не проводить определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы датчика МНТ410.

2. На основании письменного заявления владельца датчика МНТ410 при проведении периодической поверки допускается использовать один поверочный образец масла с объемной долей водорода и с массовой долей воды в масле, близкой к последним рабочим показаниям датчика МНТ410.

3. Допускается использовать общий поверочный образец водорода и воды в масле.

4. На основании письменного заявления владельца датчика МНТ410 при проведении периодической поверки допускается проводить определение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов (температуры масла) в одной любой контрольной точке диапазона измерений температуры.

9.1.4.2 Через 8 часов после определения абсолютной погрешности датчика измерения объемной доли водорода в масле (п. 9.1.1 данной МП), датчика измерения массовой доли воды (п. 9.1.2 данной МП) и датчика измерения температуры масла (п.9.1.3 данной МП) регистрируют не менее двух последовательных показаний объемной доли водорода, массовой доли воды и температуры. Относительное изменение выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы датчика МНТ410 рассчитывают по формуле

$$\delta_X = \frac{|\overline{X_0} - \overline{X_8}|}{\overline{X_0}} \cdot 100, \quad (9)$$

где $\overline{X_0}$ – среднее значение параметра выходного сигнала (объемная доля водорода или массовая доля воды или температура трансформаторного масла) в первой серии измерений;

$\bar{X}_8$ – среднее значение параметра выходного сигнала (объёмная доля водорода или массовая доля воды или температура трансформаторного масла) во второй серии измерений.

9.1.4.3 Считают, что датчик выдержал проверку, если полученное значение относительного изменения выходного сигнала за 8 часов непрерывной работы датчика МНТ410 не превышает значения 20 %.

9.2 Поверка датчика МНТ410 без демонтажа (на месте эксплуатации)

9.2.1 Определение абсолютной погрешности датчика измерения объёмной доли водорода в трансформаторном масле проводят в следующем порядке:

1) В лаборатории проводят анализ отобранных проб масла по п. 7.3 настоящей методики и расчет значения объёмной доли водорода 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 датчик МНТ410 выдержал проверку по п. 9.2.1, если соблюдается неравенство

$$|Y_{H_2} - Y_{H_2}^x| \leq \Delta(Y_{H_2}^x), \quad (9)$$

где Y_{H_2} – значение объёмной доли водорода в масле, определенное по показаниям датчика МНТ410 (см. п. 7.3 настоящей методики), выраженное в %;

$Y_{H_2}^x$ – значение объёмной доли водорода в масле, определенное по методике измерений МИ 242/3-2016, выраженное в %;

$\Delta(Y_{H_2}^x)$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное по формулам таблицы 5 для аттестованного значения объёмной доли водорода в масле (определенное по методике измерений МИ 242/3-2016), выраженное в %.

9.2.2 Определение абсолютной погрешности датчика измерения массовой доли воды в трансформаторном масле проводят в следующем порядке:

1) В лаборатории проводят измерение массовой доли воды в двух отобранных пробах масла по п. 7.3 настоящей методики по методике измерений № 242/2-14 (Свидетельство № 577/206-(01.00250)-2014 от 20 октября 2014 г., ФР.1.31.2014.18742), приведённой в приложении В.

2) Считают, что датчик МНТ410 выдержал проверку по п. 9.2.2, если соблюдается неравенство

$$|W_{H_2O} - W_{H_2O}^n| \leq \Delta(W_{H_2O}^n), \quad (10)$$

где W_{H_2O} – значение массовой доли воды, определенное датчиком МНТ410 (см. п. 7.3 настоящей методики), выраженное в млн⁻¹;

$W_{H_2O}^n$ – значение массовой доли воды в масле, определенное по методике измерений № 242/2-14, выраженное в млн⁻¹;

$\Delta(W_{H_2O}^n)$ – значение абсолютной погрешности датчика МНТ410, рассчитанное по формулам таблицы 7 для аттестованного значения массовой доли воды в масле (определенное по методике измерений № 242/2-14), выраженное в млн⁻¹.

10. Подтверждение соответствия датчика МНТ410 метрологическим требованиям

Датчик МНТ410 соответствует метрологическим требованиям, если абсолютная погрешность измерений объёмной доли водорода, абсолютная погрешность измерений массовой доли

воды в трансформаторном масле и абсолютная погрешность измерений температуры трансформаторного масла, полученные при поверке (п.9 данной МП), не превышает пределов допускаемых погрешностей, указанных в описании типа.

11. Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки составляется протокол результатов измерений по форме, установленной в организации, проводящей проверку.

11.2 Датчик МНТ410, прошедший с положительными результатами все операции проверки, признают годным к применению и оформляют в соответствии с Приказом Минпромторга России от 31 июля 2020 №2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» или в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

11.3 При отрицательных результатах поверки эксплуатацию датчика МНТ410 запрещают и оформляют результаты в соответствии с порядком, действующим на момент проведения поверки.

11.4 Сведения о результатах поверки датчика МНТ410 передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга России от 28.08.2020 г. 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений»

11.5 Знак поверки датчика МНТ410 наносится на свидетельство о поверке в случае его оформления.

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 датчика МНТ410. 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 см³, 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.

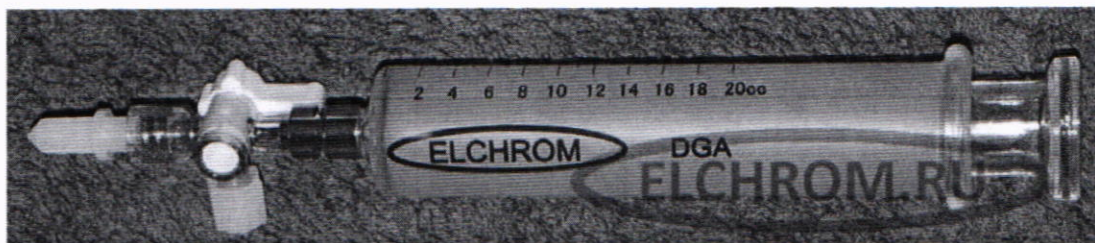


Рисунок А.1 – Пробоотборник трансформаторного масла типа «ELCHROM» с трехходовым краном.

Внимание. Не допускать образования пузырька газа в шприце!

А.2 Методика приготовления поверочного образца масла

Поверочные образцы масла, необходимые для проведения поверки датчика МНТ410 в лабораториях, представляют собой раствор водорода и воды в чистом трансформаторном масле.

А.2.1 Приготовление образца масла с заданным содержанием растворенного водорода.

Приготовление масла с заданным содержанием растворенного водорода включает следующие процедуры:

- подготовка чистого трансформаторного масла к процессу насыщения газом;
- насыщение трансформаторного масла газом;
- определение объемной доли растворенного в масле водорода.

А.2.1.1 Подготовка чистого трансформаторного масла к процессу насыщения газом

Подготовку трансформаторного масла к процессу насыщения газом 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 газом

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

2) Качественный и количественный состав аттестованной газовой смеси для насыщения масла газом выбирают в зависимости от диапазона измерений объемной доли водорода или текущих показаний датчика МНТ410, а также с учетом соотношения используемых объемов масла и газа.

Вычисления необходимого количественного состава газовой смеси проводят, исходя из уравнения

$$A_i(\text{град})_м = A_{иг} V_{дг} B_i / [V_м(B_i + V_{дг}/V_м)], \quad (\text{А.1})$$

где $V_м$ – объем масла, дм^3 ;

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

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

$V_{дг}$ – объем пробы газовой смеси, взятой для приготовления раствора газов в масле, дм^3 .

3) Насыщение масла газом проводят в герметизируемом сосуде вместимостью 10 дм^3 (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

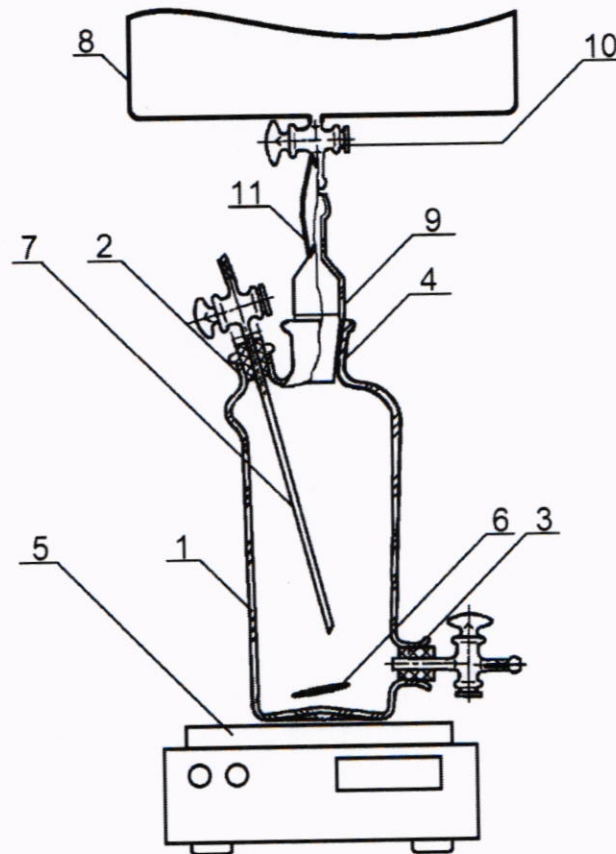


Рисунок А.2 – Схема установка для приготовления поверочного образца масла

1 – сосуд; 2 – верхний тубус; 3 – нижний тубус; 4 – горловина; 5 – мешалка; 6 – якорь для перемешивания; 7 – сифонная трубка; 8 – метализированный 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) метализированный пакет (8) с 4,5 - 5 дм³ 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 нагнетатель или редуктор.

7) Через нижний тубус (3) сосуда (1) сливают 4,0 - 4,5 дм³ 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 журнале 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.

А2.1.3 Определение объемной доли растворенного в масле водорода.

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 см³ масла, которое утилизируют. Шприц с пробой закрывают трехходовым краном.

2) Определение объемной доли растворенного в масле водорода 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 водорода в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в млн⁻¹ 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.

А.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°C по ГОСТ 3900-85.

2) Проводят определение массовой (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 массовой (объемной) доли воды в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в млн⁻¹ или %.

3) На основании полученных данных рассчитывают массу (объем) воды, необходимый для получения заданного значения массовой (объемной) доли воды в масле, принимая плотность воды равной 1 г/см³.

4) Шприцом (медицинский или микрошприц) вносят требуемый объем (массу) воды в объем масла через сифонную трубку(7) верхнего тубуса (2) сосуда (1) для приготовления поверочного образца и затем добавляют 50 см³ 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 см³ масла, которое утилизируют. Шприц с пробой закрывают трехходовым краном.

7) Проводят определение фактического значения массовой (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 массовой (объемной) доли воды в масле и значение его абсолютной погрешности, выраженные в млн⁻¹ или %.

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 обратной стороне свидетельства.

Директор



[Handwritten signature]

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 ₄)	0,00010 – 5,0
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0005 – 5,0
Этилен (C ₂ H ₄)	0,00010 – 5,0
Этан (C ₂ H ₆)	0,00010 – 5,0
Монооксид углерода (CO)	0,0005 – 2,0
Диоксид углерода (CO ₂)	0,0005 – 2,0
Водород (H ₂)	0,0005 – 2,0
Азот (N ₂)	0,005 – 15
Кислород (O ₂)	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) ¹ , %
Метан (CH ₄)	0,00010 – 0,0010	0,3 · Y
	0,0010 – 5,0	0,06 · Y + 0,00024
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0005 – 0,005	0,3 · Y
	0,005 – 5,0	0,06 · Y + 0,0012
Этилен (C ₂ H ₄)	0,00010 – 0,0010	0,3 · Y
	0,0010 – 5,0	0,06 · Y + 0,00024
Этан (C ₂ H ₆)	0,00010 – 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 ₂)	0,0005 – 0,005	0,3 · Y
	0,005 – 2,0	0,06 · Y + 0,0012
Водород (H ₂)	0,0005 – 0,005	0,3 · Y
	0,005 – 2,0	0,06 · Y + 0,0012
Азот (N ₂)	0,005 – 15	0,06 · Y + 0,00045
Кислород (O ₂)	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 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.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

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

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 п. 11.1 методики измерений.

Результаты измерений по настоящей методике прослеживаются к государственному первичному эталону единиц 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

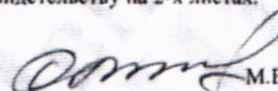
Члены комиссии по аттестации методик измерений:

Заместитель директора по специальной тематике

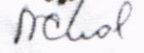
Руководитель метрологического отдела (№202)

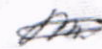
Руководитель отдела координации работ по испытаниям

средств измерений и аттестации испытательного оборудования (№203)

 М.В. Окрепилов

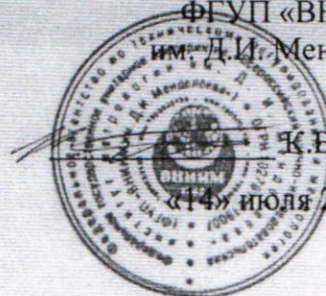
 А.Н. Пронин

 А.Г. Чуванкина

 О.В. Тудоровская

УТВЕРЖДАЮ

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



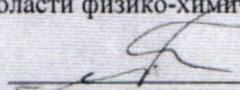
К.В. Гоголинский

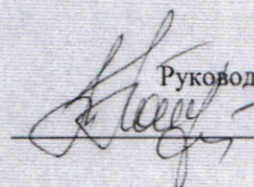
«14» июля 2016 г.

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
Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материа-	
3. лам, 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
Приложение А. Требования к метрологическим	
характеристикам средств градуировки	17
Приложение Б. Хроматограммы градуировочных смесей	18

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику измерения объемной доли метана, ацетилена, 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, ацетилена, 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 ₄)	0,00010 – 5,0
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0005 – 5,0
Этилен (C ₂ H ₄)	0,00010 – 5,0
Этан (C ₂ H ₆)	0,00010 – 5,0
Монооксид углерода (CO)	0,0005 – 2,0
Диоксид углерода (CO ₂)	0,0005 – 2,0
Водород (H ₂)	0,0005 – 2,0
Азот (N ₂)	0,005 – 15
Кислород (O ₂)	0,005 – 5,0

2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ

Значения расширенной неопределенности результатов измерений объемной доли метана, ацетилена, 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 ₄)	0,00010 – 0,0010	$0,3 \cdot Y$
	0,0010 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00024$
Ацетилен (C ₂ H ₂)	0,0005 – 0,005	$0,3 \cdot Y$
	0,005 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$
Этилен (C ₂ H ₄)	0,00010 – 0,0010	$0,3 \cdot Y$
	0,0010 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00024$
Этан (C ₂ H ₆)	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 ₂)	0,0005 – 0,005	$0,3 \cdot Y$
	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$
Водород (H ₂)	0,0005 – 0,005	$0,3 \cdot Y$
	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot Y + 0,0012$
Азот (N ₂)	0,005 – 15	$0,06 \cdot Y + 0,00045$
Кислород (O ₂)	0,005 – 5,0	$0,06 \cdot Y + 0,00045$

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 см³;
- 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 см³ марки «Элхром-G»;
- 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 дм³, 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.

П р и м е ч а н и е - 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 τ_A и τ_B – значения времени удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

λ_A и λ_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, °C	200
Длина колонки, м	3
Температура метанатора, °C	325
Объем петли крана дозатора, см ³	1
Температура колонки, °C	40
Расход газа-носителя (аргона), см ³ /мин	25
Расход водорода, см ³ /мин	30
Расход воздуха, см ³ /мин	300
Время анализа, мин	14

Таблица 4 – Условия проведения хроматографического анализа с использованием детектора ДТП.

Параметр	Значение
Хроматографическая колонка	CaA
Длина колонки, м	2
Температура детектора, °C	200
Температура колонки, °C	40
Расход газа-носителя (аргона), см ³ /мин	15
Объем петли крана дозатора, см ³	1

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

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

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

8. ОТБОР, ТРАНСПОРТИРОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ МАСЛА

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

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

8.3 Для пробоотбора используют вытертые насухо и продутые воздухом шприцы.

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

8.5 Шприц с надетой на шлиф резиновой трубкой, присоединённой к штуцеру маслonaполненного оборудования, располагают вертикально трёхходовым краном вверх. Трёхходовой кран, подключённый к оборудованию, ставят на соединение с атмосферой, открывают вентиль на оборудовании и сливают с него не менее 0,5 дм³ 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 см³ 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 нержавеющая сталь).
- С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей.

9.1.1 Установка хроматографической колонки.

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

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

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

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

9.1.4 Настройка хроматографического оборудования

9.1.4.1 Первичная настройка хроматографического оборудования проводится в организации-изготовителе.

9.1.4.2 Настройка рабочего режима хроматографического оборудования по п.7.3.

9.2 Градуировка хроматографа.

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

9.2.2 Градуировка хроматографа проводится непосредственно перед анализом.

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

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

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

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

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

где $Y_j^{град}$ – объемная доля j -го компонента в градуировочной смеси, %;

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

9.2.7 Проводят проверку приемлемости полученных значений.

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

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

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_{K_j} полученных значений $K_{ji}^{град}$ не превышают пределов допускаемых значений $R_{K_j}^*$, рассчитываемых для каждого j -го компонента по формуле:

$$\frac{U_{oj}}{a} \quad (5)$$

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

Значения относительных расширенных неопределенностей U_{oj} и U_{oj}^{grad} вычисляют по формулам

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

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

U_j^{grad} – 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, $\bar{K}_j^{grad}$.

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 см³ 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 см³. 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 см³ (22 см³ 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 см³/мин в течение не менее 4 минут.

10.2 По окончании продувки уменьшают расход газа 25-30 см³/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 см³/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:

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

где $\bar{Y}_{jcp}$ - среднее значение результатов четырех измерений.

Допускаемые значения r_j^{**} рассчитывают по формуле

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

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

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

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_g – объём надмасляного пространства (объём газовой фазы), см³,

V_m – объём масла (объём жидкой фазы), см³.

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, Е
Метан (CH ₄)	0,43
Ацетилен (C ₂ H ₂)	1,20
Этилен (C ₂ H ₄)	1,7
Этан (C ₂ H ₆)	2,4
Монооксид углерода (CO)	0,12
Диоксид углерода (CO ₂)	1,08
Водород (H ₂)	0,05
Азот (N ₂)	0,09
Кислород (O ₂)	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_4) Ацетилен (C_2H_2) Этилен (C_2H_4) Этан (C_2H_6) Водород (H_2)	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
	св. $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$	15
Монооксид углерода (CO) Диоксид углерода (CO_2) Азот (N_2) Кислород (O_2)	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
	св. 10 до 20	1,2

Приложение Б

Хроматограммы градуировочной смеси.

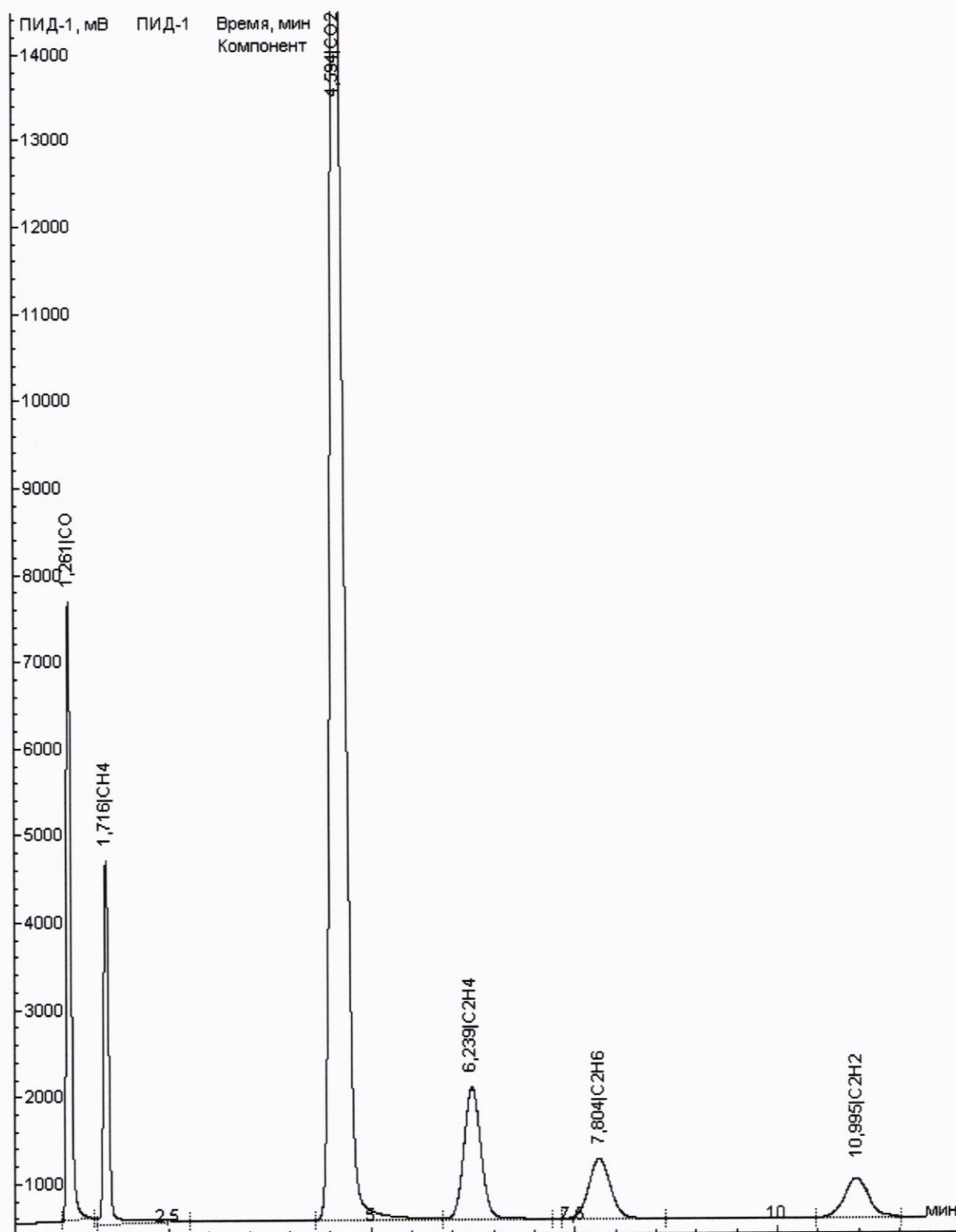


Рисунок Б1 - Хроматограмма градуировочной смеси, полученная при регистрации сигнала ПИД.

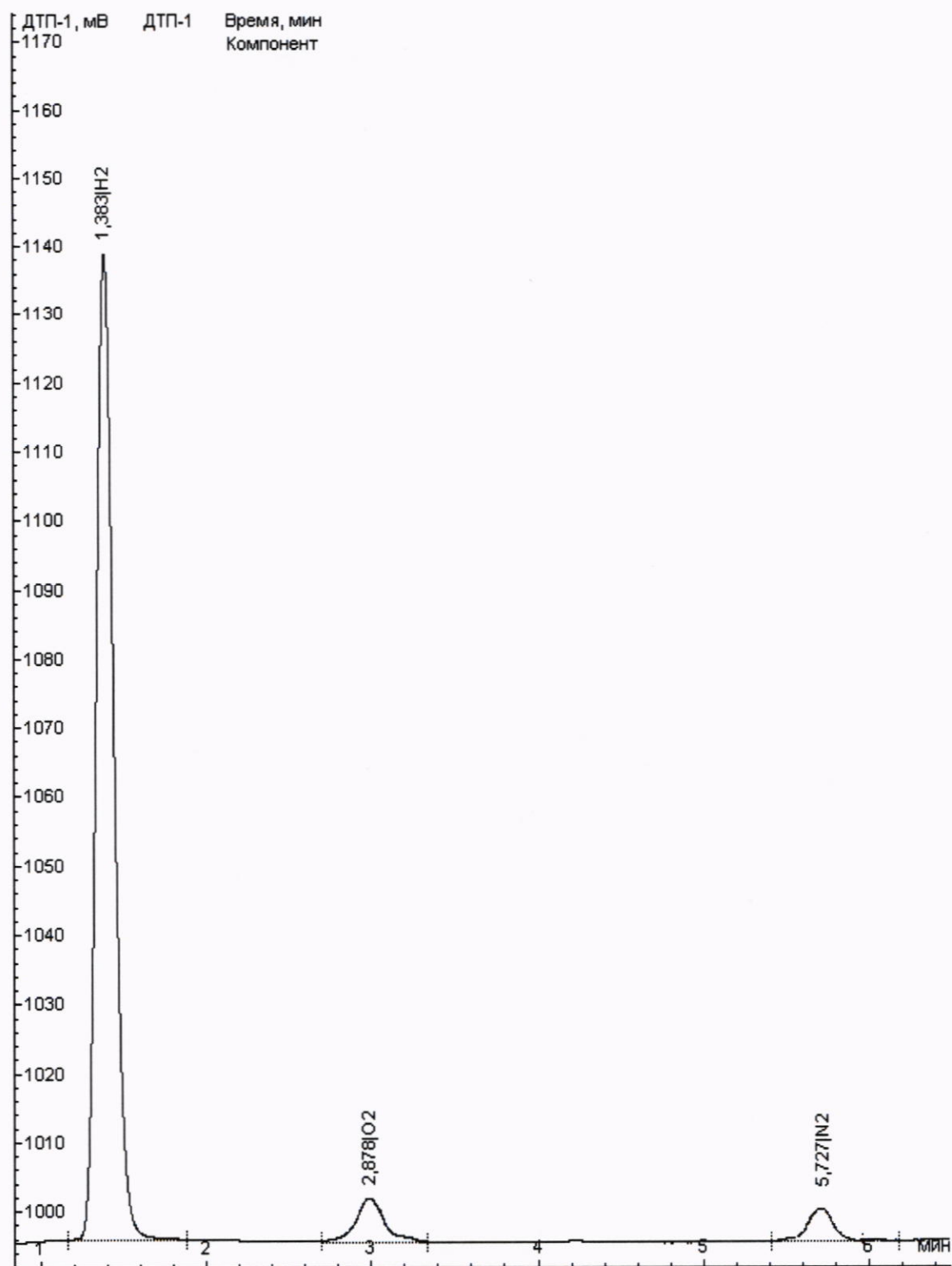


Рисунок Б2 - Хроматограмма градуировочной смеси, полученная при регистрации сигнала ДТП.

Приложение В (обязательное)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ			
FEDERAL STATE UNITARY ENTERPRISE "D.I. MENDELVEYEV INSTITUTE FOR METROLOGY" (VNIIM)		ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА"	
19, Moskovsky pr., St. Petersburg, 190005, Russia	Fax: 7 (812) 713-01-14 Phone: 7 (812) 251-76-01 e-mail: info@vniim.ru http://www.vniim.ru	190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19	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

№ 577/206- (01.00250)-2014

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

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

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

Дата выдачи свидетельства «20» октября 2014 г.

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



Н. И. Ханов

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ:

Таблица 1. Диапазон измерений и показатели точности измерений

Диапазон измерений массовой доли воды, W , млн ⁻¹ (рртп, мг/кг)	Относительная расширенная неопределенность $U^p(W)$ ¹⁾ (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

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

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

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 значению массовой доли воды	r , таблица 4 методики
Контроль результатов двух измерений, выполненных интервалом 24 часа.	11	Вычисляется по формуле (11) методики	$0,8 \cdot r$

Бюджет неопределенности приведен в Приложении к свидетельству.

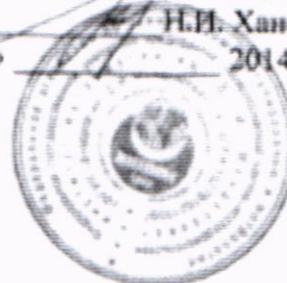
Руководитель НИО 206



А. Н. Пронин

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

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



МЕТОДИКА № 242/2-14

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

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

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

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

Санкт-Петербург
2014

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

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

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

1.4 Методика может быть использована:

- а) при контроле качества трансформаторного масла при его выпуске (ОКП 02 5376 0100), хранении, применении, регенерации;
- б) при проведении метрологических работ: испытаний с целью утверждения типа средств измерений массовой (объемной) доли воды в трансформаторном масле, а также при их поверке (калибровке).

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

2. ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1

№	Массовая доля воды, W , млн ⁻¹ (ppm, мг/кг)	Относительная расширенная неопределенность $U^0(W)$ ¹⁾ результата измерения (при $k=2$), %
1	От 2,0 до 5	25
2	св. 5 до 10	15
3	св. 10 до 50	12
	св. 50 до 200	10
¹⁾ -соответствует границам относительной суммарной погрешности $\pm \Delta^0$ при доверительной вероятности 0,95		

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

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

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

Таблица 2

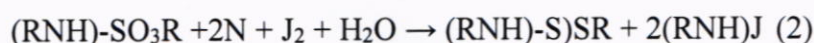
№п/п	Наименование средств измерений и вспомогательной аппаратуры	Обозначение стандарта или ТУ
1	Титратор кулонометрический, работающий по методу К. Фишера, например, С20 (Меттлер-Толедо, Швейцария) с кулонометрической ячейкой, снабженной полупроницаемой мембраной из прессованного стекла («двухкомпонентная ячейка»), встроенной магнитной мешалкой, детектором – двойным платиновым электродом	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
Вспомогательные устройства		
5	Флаконы вместимостью 100 см ³ и 200 см ³ с герметизирующей резиновой прокладкой	Чертеж 1
6	Эксикатор	ГОСТ 1770-74
7	Шприц медицинский	Рег. № удостоверения ФС № 2004/951
Реактивы, материалы		
8	Реактив К. Фишера анодный («Анолит»)	Марка АГ производства компании Redel-de-Haion (Швейцария).
9	Реактив К. Фишера катодный («Католит»)	Марка СГ 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 2×96485 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 объемной 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 °C до +25 °C;
- 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 см³ 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 см³, 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 ± 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.

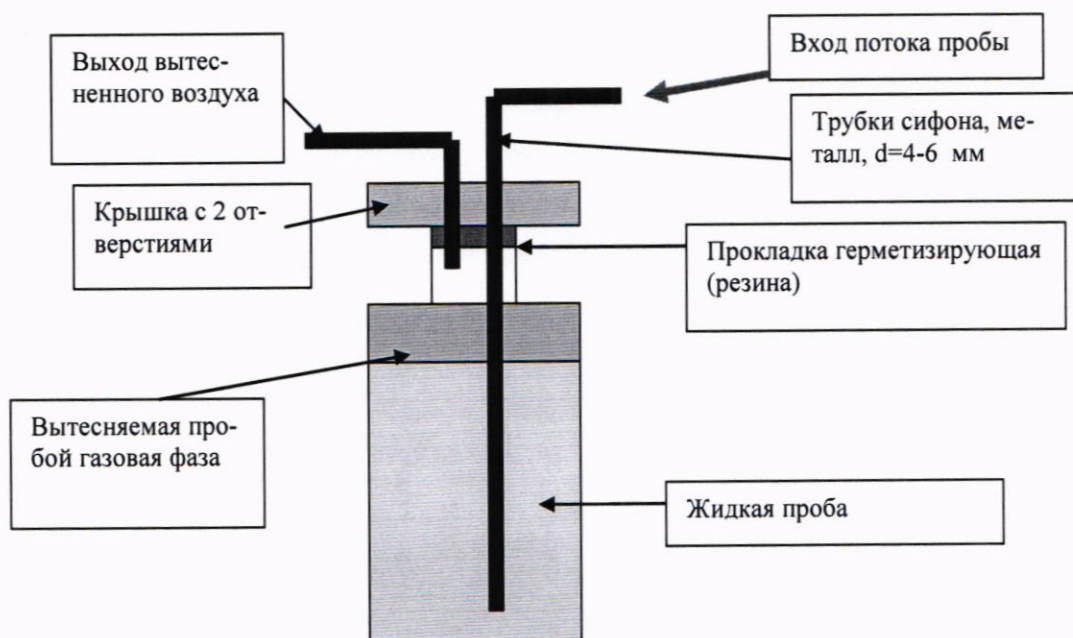


Рисунок 2. Схема отбора пробы в контейнер с помощью сифона

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

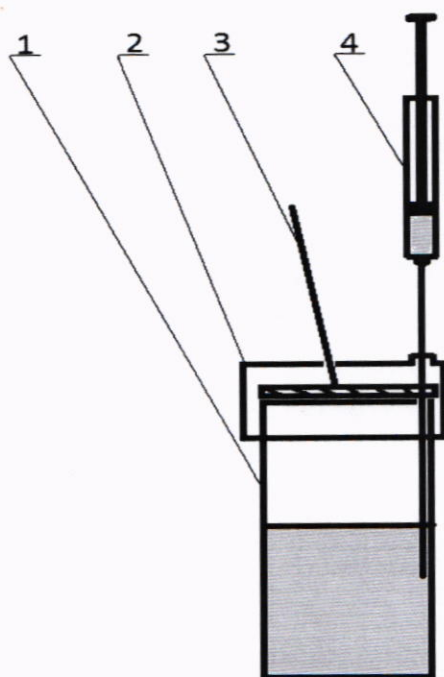
9.1 Для проведения измерений (анализа) из пробоотборного устройства в два шприца подходящего объема отбирают одинаковые аликвоты. Вместимость шприца для аликвоты пробы определяют в соответствии с требуемым объемом аликвоты для ожидаемого значения массовой доли воды в трансформаторном масле согласно рекомендациям, 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 ³
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 закручивающейся 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 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, 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 объемной доли воды в пробе трансформаторного масла записывают (в полном формате) в виде:

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

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

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

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, млн^{-1} , (либо мг/кг или ppm);

r - норматив, принимаемый согласно табл.4.