
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЕТЕВАЯ КОМПАНИЯ
ЕДИНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ»



СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ
ОАО «ФСК ЕЭС»

СТО
56947007-29.180.010.007-2008

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА И АЗОТА В
ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Дата введения - 2007-06-25

Издание официальное

ОАО «ФСК ЕЭС»

2007

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения стандарта организации - ГОСТ Р 1.4-2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения».

Сведения о Методических указаниях

РАЗРАБОТАНО: ОАО «Научно-исследовательский институт
Электроэнергетики» (ОАО «ВНИИЭ»), Москва.

ИСПОЛНИТЕЛИ: Бузаев В.В., Сапожников Ю.М., Смоленская Н.Ю.
(ОАО «ВНИИЭ»), Дарьян Л.А. (ОАО «ФСК ЕЭС») - участие в подготовке
раздела б.

УТВЕРЖДЕНЫ:

Приказом ОАО «ФСК ЕЭС» от 25.06.2007 № 176

ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ: с 25.06.2007

ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

Содержание

1. Введение	5
2. Требования по чувствительности и погрешности измерений	6
3. Требования к персоналу и безопасности проведения работ	6
4. Методика анализа растворенных в масле кислорода и с применением метода АРП	7
4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	7
4.2. Метод измерения	8
4.3. Условия измерений	8
4.4. Подготовка к выполнению измерений	8
4.4.1. Сборка установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в масле	8
4.4.2. Определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота	9
4.4.3. Градуировка и оперативный контроль точности выполняемых измерений	10
4.4.3.1. Градуировка хроматографа	11
4.4.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений	12
4.4.4. Отбор, транспортировка и хранение проб масла	13
4.4.4.1. Отбор проб масла из электрооборудования	13
4.4.4.2. Транспортировка проб масла	14
4.4.4.3. Хранение проб масла	14
4.4.5. Извлечение кислорода и азота из масла	14
4.5. Выполнение измерений	15
4.6. Обработка результатов измерений	16
4.7. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания кислорода и азота в масле	16
4.8. Оформление результатов измерений	19
5. Методика анализа растворенных в масле кислорода и азота с применением прямого ввода масла в испаритель хроматографа	20
5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	20
5.2. Метод измерения	21
5.3. Условия измерений	21
5.4. Подготовка к выполнению измерений	21
5.4.1. Сборка установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в масле	21
5.4.2. Определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота	22
5.4.3. Градуировка и оперативный контроль точности выполняемых измерений	23

5.4.3.1. Градуировка хроматографа	24
5.4.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений	24
5.4.4. Изготовление специальных пробоотборников и их проверка на герметичность	25
5.4.4.1. Изготовление специальных пробоотборников	25
5.4.4.2. Проверка специальных пробоотборников на герметичность	26
5.4.5. Отбор, транспортировка и хранение проб масла	27
5.4.5.1. Отбор проб масла из электрооборудования	27
5.4.5.2. Транспортировка проб масла	28
5.4.5.3. Хранение проб масла	28
5.5. Выполнение измерений	28
5.6. Обработка результатов измерений	29
5.7. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания кислорода и азота в масле	29
5.8. Оформление результатов измерений	32
Список литературы	33
Рис.1. Устройство извлечения кислорода и азота из трансформаторного масла	34
Рис.2. Схема установки для проведения анализа кислорода и азота в трансформаторном масле с применением метода АРП	35
Рис.3. Отбор трансформаторного масла в пробоотборник «ELCHROM»	36
Рис.4. Устройство заполнения пробоотборников газом-носителем	37
Рис.5. Типичная хроматограмма при газохроматографическом анализе кислорода и азота с применением метода АРП	38
Рис.6. Схема установки для анализа кислорода и азота методом прямого ввода трансформаторного масла в испаритель хроматографа	39
Рис.7. Специальный пробоотборник	40
Рис.8. Отбор трансформаторного масла в специальный пробоотборник	41
Рис.9. Типичная хроматограмма при газохроматографическом анализе кислорода и азота с прямым вводом трансформаторного масла в испаритель хроматографа	42

1. Введение

Настоящие Методические указания (далее - МУ) устанавливает газохроматографическую методику количественного анализа образцов трансформаторных масел для определения растворенных в них кислорода и азота. Объектами анализа могут быть свежие трансформаторные масла, трансформаторные масла, отобранные из эксплуатируемого электрооборудования, а также трансформаторные масла после их обработки.

В МУ изложены: методы отбора, транспортировки и хранения проб трансформаторного масла, градуировки хроматографов, обработки результатов анализа с учетом суммарной погрешности измерений, а также требования к персоналу и безопасности выполняемых работ.

Настоящие МУ включают в себя две методики:

1. Газохроматографический анализ растворенных в трансформаторном масле кислорода и азота с применением метода прямого ввода масла в испаритель хроматографа;
2. Газохроматографический анализ растворенных в трансформаторном масле кислорода и азота с применением метода анализа равновесного пара (далее АРП).

Нормативные ссылки

В настоящих МУ использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 1.5-2002. Государственная система стандартизации Российской Федерации. Стандарты. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению.

ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ 8.207-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

ГОСТ Р 1.4-2004. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения.

ГОСТ Р 1.12-2004. Стандартизация в Российской Федерации. Термины и определения.

ГОСТ 17567-81. Хроматография газовая. Термины и определения.

ГОСТ 12.0.002-80. Система стандартов безопасности. Термины и определения.

Термины и определения

В настоящих МУ применены термины по ГОСТ Р 1.12-2004, ГОСТ 17567-81, ГОСТ Р 8.563-96, ГОСТ 8.207-76, а также следующие термины в соответствии с определениями:

Трансформаторное масло: жидкий продукт переработки нефти, применяемый в маслонаполненном высоковольтном электрооборудовании в качестве электроизоляционной и теплоотводящей жидкости.

Трансформаторное масло после обработки: трансформаторное масло

после удаления из него газов, воды, механических примесей и продуктов разложения.

Кислород: газообразный компонент воздуха, присутствующий в трансформаторном масле.

Азот: газообразный компонент воздуха, присутствующий в трансформаторном масле.

Извлечение газов из масла: равновесное распределение кислорода и азота между газовой фазой и маслом в герметично закрытом стеклянном шприце.

2. Требования по чувствительности и погрешности измерений

2.1. Определение кислорода и азота в пробе отобранного из электрооборудования трансформаторного масла проводят с использованием газового хроматографа.

В состав газового хроматографа обязательно должен входить детектор по теплопроводности (ДТП), который обеспечивает необходимые нижние пределы обнаружения (ПО) кислорода и азота в масле.

2.2. Нижний предел обнаружения определяемых в трансформаторном масле кислорода и азота должен быть не выше 0,05% об.

2.3. Суммарная погрешность выполнения измерений концентраций кислорода и азота в трансформаторном масле в диапазоне 0,1-10,0% об., определенная в соответствии с пп. 5.7 и 6.7 настоящих МУ, не должна превышать 10% отн. При концентрациях менее 0,1% об. суммарная погрешность измерения не должна превышать 50% отн.

2.4. Сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы трансформаторного масла при концентрации анализируемого газа в нем в диапазоне 0,1-10,0% об., определенная в соответствии с пп. 5.7 и 6.7 настоящих МУ, не должна превышать 5% относительно среднего значения. При концентрациях менее 0,1% об. сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы не должна превышать 25% относительно среднего значения.

3. Требования к персоналу и безопасности проведения работ

К выполнению измерений и обработке результатов анализа допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, имеющие квалификацию инженер, техник или лаборант, прошедшие инструктаж и имеющие навык работы на газовом хроматографе и с сосудами под давлением (газовые баллоны).

Требования безопасности при работе с прочим, используемым в рамках настоящих МУ, оборудованием определяются соответствующими разделами руководств по их эксплуатации.

Требования безопасности при работе с баллонами со сжатыми газами определяются Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденными постановлением Госгортехнадзора России от 11.06.2003 № 91.

4. Методика анализа растворенных в масле кислорода и азота с применением метода АРП

4.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1. Газовый хроматограф с детектором по теплопроводности удовлетворяющий требованиям ГОСТ 26703-93.

4.1.2. Персональный компьютер в комплектации, обеспечивающей управление хроматографом (при необходимости), а также обработку, хранение и представление результатов хроматографического анализа.

4.1.3. Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм, заполненная цеолитом СаА с размером частиц 0,25-0,5 мм или аналогичная.

4.1.4. Пустая колонка (колонка сравнения) из нержавеющей стали длиной 1-3 м с внутренним диаметром 2 мм.

4.1.5. Гелий газообразный марки А по ТУ 51-940 или аргон газообразный по ТУ 6-21-12-98.

4.1.6. Пробоотборник трансформаторного масла и газа типа «ELCHROM» объемом 20 см³ с трехходовым краном по ТУ 3418-027-11703970-05.

4.1.7. Устройство извлечения (приложение 2 к МУ, рис. 1) кислорода и азота из масла или аналогичное.

4.1.8. Шланг резиновый вакуумный длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм.

4.1.9. Градуировочная газовая смесь в баллоне (кислород и азот в гелии или аргоне) с концентрациями кислорода и азота 0,2% об±10% отн., изготовленная в соответствии с РМГ 60-2003.

4.1.10. Градуировочная газовая смесь в баллоне (кислород и азот в гелии или аргоне) с концентрациями кислорода и азота 3,0% об±10% отн., изготовленная в соответствии с РМГ 60-2003.

4.1.11. Переходное устройство с игольчатым вентилем для подключения баллона с градуировочной газовой смесью к газовому крану-дозатору хроматографа, поставляемое в комплекте хроматографа ЛХМ-2000-ТМ, или аналогичное.

4.1.12. Редуктор кислородный БКО-50-КР1 по ТУ 3645-012-39463397-2003 или аналогичный.

4.2. Метод измерения

Измерения выполняются путем равновесного извлечения кислорода и азота из трансформаторного масла и последующего газохроматографического анализа равновесной газовой фазы.

4.3. Условия измерений

При хроматографировании градуировочных смесей и анализируемых образцов соблюдаются следующие условия:

Температура термостата испарителя	60°C
Температура термостата колонок	60°C
Температура термостата ДТП	100°C
Ток моста ДТП (газ-носитель гелий)	150 мА
Ток моста ДТП (газ-носитель аргон)	80 мА
Расход газа-носителя (гелия или аргона)	20 см ³ /мин.
Объем вводимой газовой пробы	2 см ³
Объем масла в шприце при:	
- установлении равновесия	10 см ³
Объем газа-носителя в шприце:	
- при установлении равновесия	10 см ³
Скорость вращения барабана устройства извлечения при установлении равновесия	60 об/мин.
Время извлечения кислорода и азота из масла	15 мин.

4.4. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- сборку установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в трансформаторном масле;
- определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота;
- градуировку хроматографа или оперативный контроль точности выполняемых измерений;
- отбор, транспортировку и хранение проб трансформаторного масла из электрооборудования;
- извлечение кислорода и азота из трансформаторного масла.

4.4.1. Сборка установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в масле

Сборку установки производят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2 (приложение 2 к МУ). Согласно схеме в хроматограф помещают предварительно откондиционированную при 300°C хроматографическую колонку с СаА и пустую колонку сравнения, подсоединяя их к испарителям и разным входам ДТП.

Для проведения анализа рекомендуется использовать паспортизованные колонки, выпускаемые рядом фирм (например, ООО «Витохром М», ООО «НПФ «ЭЛЕКТРА» и т.д.).

Допускается самостоятельное изготовление хроматографических колонок

из стальных трубок длиной 2-3 м с внутренним диаметром 2-3 мм, заполняемых СаА с помощью приемов, описанных в литературе по газовой хроматографии [1,2]*.

К месту установки хроматографа подводятся линия газа-носителя, электрическое питание и линия внешнего заземления.

Подключение хроматографа к электрической сети, линии газа-носителя и компьютеру осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

После подключения хроматографа в него из баллона подают газ-носитель (гелий или аргон) и в соответствии с п. 4.4 настоящих МУ устанавливают его требуемый расход. После подачи газа-носителя задают необходимые температуры термостатов испарителя, колонок и ДТП, а также ток моста ДТП.

Через два часа после включения хроматограф готов к началу работы.

Подготавливают к работе устройство извлечения газов из масла.

4.4.2. Определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота

Перед проведением градуировки хроматографа определяют соответствие его нижнего предела обнаружения (далее - **ПО**) для кислорода и азота требованиям п. 2.2 настоящих МУ.

Определение **ПО** хроматографа в этом случае осуществляют с использованием градуировочной газовой смеси из баллона по п. 4.1.9 настоящих МУ.

Определение **ПО** проводят следующим образом.

Газовый кран-дозатор хроматографа устанавливают в положение ОТБОР.

Баллон с градуировочной смесью подключают к газовому крану-дозатору хроматографа с помощью резинового шланга длиной не более 1 м и устанавливают расход градуировочной смеси через дозирующую петлю равный 25-30 см³/мин. Продувают дозирующую петлю при первом анализе не менее 5 мин., а при каждом последующем - не менее 2 мин. Баллон закрывают и переводят ручку газового крана-дозатора в положение АНАЛИЗ. Смесь анализируют не менее 3 раз.

Полученные на хроматограммах пики кислорода и азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([3,4]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков кислорода и азота, а также определение высот пиков, соответствующих кислороду и азоту.

Кроме того, при проведении определения **ПО** необходимо измерять шум хроматографа. Для этого в течение 10 мин. прописывают нулевую линию хроматографа на мониторе компьютера или на самописце и далее обрабатывают ее либо с помощью имеющихся программ (при применении для обработки хроматограмм средств вычислительной техники), либо с помощью измерительной линейки (при ручной обработке хроматограмм). При ручном измерении на хроматограмме, полученной на максимально возможном

* Здесь и далее ссылка на приложение 1 к настоящим МУ (список литературы).

масштабе делителя усилителя ДТП, измеряют наиболее часто встречающиеся отклонения сигнала на самописце от нулевой линии, усредняют их и далее используют в расчетах **ПО**.

Расчет нижнего предела обнаружения для кислорода или азота в масле проводят по формуле:

$$\text{ПО} = \frac{2 \times h_{\text{шум}} \times A_i^r}{h_i} \times (V_i + V_r / V_m), \quad (1)$$

где $h_{\text{шум}}$ - величина шума хроматографа;

A_i^r - концентрация кислорода или азота в градуировочной смеси, % об.;

h_i - высота пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной смеси;

V_i - коэффициент распределения кислорода (0,15) и азота (0,09) для трансформаторного масла в диапазоне температур 20-25°C [5];

V_r - объем газовой фазы в пробоотборнике при извлечении кислорода и азота из масла, см³ (10 см³);

V_m - объем масла в пробоотборнике при извлечении кислорода и азота из масла, см³ (10 см³).

При ручном определении величины шума хроматографа и высот пиков на хроматограммах должны быть измерены в одних единицах, например, в мм. Кроме того, эти величины должны быть приведены к одному масштабу делителя усилителя ДТП.

Определяют средние арифметические значения величин **ПО** кислорода и азота для всех измерений и устанавливают их соответствие нормируемым в п. 2.2 настоящих МУ значениям. В случае несоответствия определенных **ПО** нормируемым значениям устраняют возможные причины этого несоответствия и снова проводят определение **ПО**.

При соответствии определенных значений **ПО** нормируемым значениям приступают к градуировке хроматографа.

4.4.3. Градуировка и оперативный контроль точности выполняемых измерений

Градуировка хроматографа заключается в установлении зависимостей концентраций определяемых компонентов A_i от площадей соответствующих им пиков S_i на получаемых хроматограммах и, в данном случае, представляет собой процедуру установления градуировочных коэффициентов b_i анализируемых компонентов для зависимости вида $A_i = b_i \times S_i$.

Градуировку хроматографа проводят при вводе его в эксплуатацию, при установке новой методики или при выходе результатов оперативного контроля точности выполняемых измерений за пределы контрольных параметров.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений осуществляют каждый раз перед началом анализов. Для проведения оперативного контроля точности выполняемых измерений применяются те же смеси, что и при

градуировке.

4.4.3.1. Градуировка хроматографа

Градуировку проводят по двум точкам при не менее чем 10-ти параллельных измерениях в каждой точке.

Для градуировки используют два баллона с градуировочными смесями, имеющими два различных уровня концентраций кислорода и азота. Рекомендуемые уровни концентраций 0,2 и 3,0 %.

Используемые градуировочные смеси должны быть приготовлены с погрешностями не выше 10 % отн., а концентрации кислорода и азота в смесях должны отличаться от рекомендуемых не более чем на 30 %.

Градуировку проводят следующим образом.

Газовый кран-дозатор хроматографа устанавливают в положение ОТБОР.

Баллон подключают к газовому крану-дозатору хроматографа с помощью резинового шланга длиной не более 1 м и устанавливают расход градуировочной смеси через дозирующую петлю равный 25-30 см³/мин. Продувают дозирующую петлю при первом анализе не менее 5 мин., а при каждом последующем - не менее 2 мин. Баллон закрывают и переводят ручку газового крана-дозатора в положение АНАЛИЗ. Каждую из двух смесей анализируют не менее 10 раз.

Полученные на хроматограммах пики кислорода и азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([3,4]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков кислорода и азота, а также расчет площадей пиков, соответствующих кислороду и азоту.

Затем рассчитывают градуировочные коэффициенты b_i для определения кислорода или азота по формуле:

$$b_i = A_i^r \times (B_i + V_r/V_m) / S_i, \quad (2)$$

где b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной газовой смеси.

A_i^r - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси, % об;

B_i - коэффициент распределения кислорода (0,15) и азота (0,09) для трансформаторного масла в диапазоне температур 20-25°C [5];

V_r - объем газовой фазы в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

V_m - объем масла в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³).

Все значения b_i , полученные для каждого газа, соответственно,

усредняют. В результате получают средние арифметические значения b_i для кислорода и азота. Эти значения далее используют при обработке результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

4.4.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят перед проведением анализов с целью подтверждения стабильности градуировочных коэффициентов b_i для кислорода и азота.

Оперативный контроль точности измерений проводят аналогично процедуре градуировки.

Отличие заключается в том, что каждую из двух смесей анализируют не менее трех раз.

Полученные на хроматограмме пики кислорода и азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([3,4]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков кислорода и азота и расчет площадей пиков, соответствующих кислороду и азоту. Далее, используя значения полученных при градуировке градуировочных коэффициентов для определения кислорода и азота, проводят расчет соответствующих им концентраций в градуировочных смесях по формуле:

$$A_i^{ГК} = b_i \times S_i / (B_i + V_r/V_m), \quad (3)$$

где $A_i^{ГК}$ - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси при оперативном контроле, % об;

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной газовой смеси;

B_i - коэффициент распределения кислорода (0,15) и азота (0,09) для трансформаторного масла в диапазоне температур 20-25°C [5];

V_r - объем газовой фазы в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

V_m - объем масла в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³).

Для дальнейших расчетов берут средние арифметические величины $A_i^{ГК}$, полученные из трех параллельных измерений для каждой смеси.

Далее сравнивают полученные при анализе величины концентраций кислорода и азота в градуировочных смесях с приведенными в паспортах на эти смеси. Относительное отклонение этих величин друг от друга рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{отн} = (A_i^{ГК} - A_i^Г) \times 100 / A_i^Г, \quad (4)$$

где $\Delta_{отн}$ - относительное отклонение концентрации кислорода или азота в

градуировочной смеси при ее контрольном анализе от паспортного значения, % отн.;

$A_i^{ГК}$ - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси, полученная при оперативном контроле, % об;

$A_i^Г$ - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси, % об.

При проведении оперативного контроля точности выполняемых измерений необходимо, чтобы получаемые расчетные концентрации кислорода и азота в градуировочных смесях при анализе отличались не более чем на величины погрешностей приготовления смесей, указанные в паспортах на эти смеси.

Если отличие полученных концентраций кислорода и азота в анализируемых градуировочных смесях превышает погрешности их приготовления, то необходимо проверить режимные параметры, при необходимости скорректировать их и провести новую градуировку.

4.4.4. Отбор, транспортировка и хранение проб масла

4.4.4.1. Отбор проб масла из электрооборудования

Отбор проб масла осуществляется в пробоотборник «ELCHROM» (п. 4.1.6).

**При заполнении пробоотборника следить за тем, чтобы в него не попал атмосферный воздух!!!
Заполнение пробоотборника осуществляют исключительно под давлением масла из оборудования! Оттягивание поршня пробоотборника рукой при заполнении не допускается!!!**

Отбор масла для определения кислорода и азота осуществляют следующим образом.

Маслоотборный штуцер электрооборудования очищают от загрязнений.

Отбор масла из штуцера осуществляют с помощью маслоотборного устройства (рис. 3), которое может состоять, например, из резиновой трубки с внутренним диаметром 4-6 мм, металлического или стеклянного переходника и вакуумной или обычной резиновой трубки с внутренним диаметром 2-3 мм. Основным требованием к маслоотборному устройству является обеспечение герметичного соединения штуцера электрооборудования и пробоотборника «ELCHROM», поэтому один его конец должен плотно надеваться на штуцер, а другой на один из свободных концов трехходового крана пробоотборника.

При отборе масла в шприц необходимо избегать высокой скорости истечения масла из маслоотборного устройства, чтобы исключить попадание в пробоотборник атмосферного воздуха и выделение газов из масла. При появлении видимых пузырей и завихрений в струе масла необходимо уменьшить скорость его истечения.

Процедура заполнения пробоотборника маслом проводится следующим

образом. Пробоотборник располагают вертикально трехходовым краном вверх. Трехходовой кран подключенного к электрооборудованию пробоотборника устанавливают в положение, соединяющее оборудование с атмосферой, открывают вентиль на оборудовании и сливают из него не менее 0,5 л масла. Затем, не закрывая вентиль на оборудовании, поворачивают трехходовой кран на пробоотборнике в положение, соединяющее оборудование с пробоотборником и изолирующее их от атмосферы. Пробоотборник заполняют маслом, а затем трехходовой кран поворачивают в положение, соединяющее пробоотборник с атмосферой и масло из пробоотборника выдавливают. При заполнении пробоотборника маслом придерживают поршень, для того чтобы он самопроизвольно не выпал из цилиндра. После этого трехходовой кран переводят в положение, соединяющее оборудование с пробоотборником и процедуры заполнения пробоотборника и удаления из него масла (промывки) повторяют еще дважды. Далее производят заполнение пробоотборника маслом до метки 20 см³ и трехходовой кран поворачивают в положение, изолирующее пробоотборник от атмосферы. Закрывают вентиль на электрооборудовании и удаляют пробоотборник из маслоотборного устройства.

Из каждой точки отбирают не менее двух пробоотборников.

Пробоотборник снабжают сопроводительной документацией, в которой указывают номер шприца, место установки электрооборудования, стационарный номер оборудования, его тип, мощность, завод-изготовитель, заводской номер, даты изготовления и ввода в эксплуатацию, причину отбора, дату отбора, фамилию лица, проводившего отбор.

4.4.4.2. Транспортировка проб масла

Пробы трансформаторного масла, отобранные из оборудования в пробоотборники, транспортируют к месту анализа в любых контейнерах, обеспечивающих целостность пробоотборников и исключающих попадание на них света.

4.4.4.3. Хранение проб масла

Пробы трансформаторного масла хранят в пробоотборниках при комнатной температуре в защищенном от света месте.

Время хранения пробы трансформаторного масла в пробоотборнике от момента отбора пробы из электрооборудования до момента проведения анализа не должно превышать 15 суток.

4.4.5. Извлечение кислорода и азота из масла

Равновесное извлечение кислорода и азота из масла проводят в герметично закрытых пробоотборниках «ELCHROM» объемом 20 см³ с трехходовым краном, находящимся в положении, изолирующем масло в пробоотборнике от атмосферы.

Перед извлечением кислорода и азота из масла часть последнего удаляют из пробоотборника, так чтобы в нем осталось 10 см³ масла. Для этого одновременно надавливают на поршень пробоотборника и трехходовой кран пробоотборника поворачивают в положение, соединяющее его с атмосферой,

удаляя масло из пробоотборника до отметки 10 см^3 . Затем поворачивают трехходовой кран пробоотборника в положение, изолирующее масло в пробоотборнике от атмосферы. Далее с помощью медицинской иглы трехходовой кран пробоотборника концом с гайкой подключают к устройству его заполнения газом-носителем. Возможная схема такого устройства приведена на рис.8. Трехходовой кран пробоотборника должен находиться в положении, при котором масло в пробоотборнике отключено от атмосферы, а газ из устройства заполнения пробоотборников газом-носителем продувается через кран в атмосферу с расходом $25\text{-}30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Продувка крана длится не менее 5 мин. После завершения продувки трехходовой кран переводят в положение, в котором происходит соединение линии заполнения пробоотборников газом-носителем с пробоотборником и вводят в каждый пробоотборник с маслом 10 см^3 газа-носителя для того, чтобы получить соотношение объемов газа V_r и масла V_m в пробоотборнике 1:1. При заполнении пробоотборника газом-носителем его следует располагать краном вверх, а поршень придерживать таким образом, чтобы исключить его самопроизвольное опускание и иметь возможность зафиксировать его на отметке 20 см^3 .

Далее трехходовой кран переводят в положение, изолирующее газомасляную смесь в пробоотборнике от линии заполнения пробоотборников газом-носителем и атмосферы, и устанавливают пробоотборник в устройство извлечения газов из масла. Один из вариантов исполнения такого устройства приведен на рис.1. При его применении пробоотборники с газомасляной смесью помещают в зажимы устройства. Далее включают устройство и вращают закрепленные в нем пробоотборники со скоростью 60 об./мин в течение 15 мин. После этого устройство останавливают, пробоотборники извлекают из него и подключают к крану-дозатору хроматографа.

4.5. Выполнение измерений

Измерение содержания кислорода и азота в масле проводят следующим образом.

Хроматограф выводят на рабочий режим согласно п. 6.3. С помощью дозатора в хроматографическую колонку вводят газовую пробу из пробоотборника, в котором согласно п. 4.4.5 произведено извлечение кислорода и азота из масла. Для этого конец трехходового крана пробоотборника с гайкой подключают к газовому крану-дозатору хроматографа, установленному в положение ОТБОР. После этого к свободному боковому выходу трехходового крана с помощью резинового шланга подключают газ-носитель из устройства для заполнения пробоотборников и продувают трехходовой кран и петлю крана-дозатора не менее 5 мин. с расходом $25\text{-}30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Закончив продувку, выключают подачу газа-носителя в трехходовой кран и поворачивают последний в положение, соединяющее газовую фазу пробоотборника с краном дозатором хроматографа. Эту процедуру проводят держа пробоотборник вертикально трехходовым краном вверх с одновременным надавливанием на поршень пробоотборника для

исключения его самопроизвольного опускания и попадания в газовую фазу пробоотборника атмосферного воздуха. Вводят газовую пробу в кран-дозатор хроматографа и переводят его в положение АНАЛИЗ. Разделенные на колонке кислород и азот регистрируются ДТП и фиксируются в виде хроматограммы. Типичная хроматограмма анализа извлеченных из масла кислорода и азота приведена на рис. 5.

При анализе каждого образца проводят не менее двух параллельных измерений кислорода и азота, извлеченных из масла.

4.6. Обработка результатов измерений

Расчет результатов измерения кислорода и азота в анализируемом образце трансформаторного масла проводят по формуле:

$$A_i^M = b_i \times S_i, \quad (5)$$

где A_i^M - концентрация кислорода или азота в анализируемом образце трансформаторного масла, % об.;

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме образца масла.

Все значения A_i^M , полученные для каждого газа, соответственно, усредняют. В результате получают средние арифметические значения A_i^M для содержания кислорода и азота в масле. Эти значения далее используют при оформлении результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

4.7. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания кислорода и азота в масле

Контроль точности результатов измерения производится после проведения измерений сопоставлением полученной погрешности измерений с нормируемой суммарной погрешностью измерений (п.2.3).

Суммарную погрешность измерения оценивают в соответствии с ГОСТ 8.207-76 с учетом случайной погрешности измерения и неисключенной систематической погрешности определения коэффициента растворимости B_i и погрешности установки объемов газа V_r и трансформаторного масла V_m в пробоотборнике.

Среднее квадратичное отклонение за счет случайной погрешности измерения A_i^M рассчитывают по формуле:

$$S_{A_i^M} = \frac{S_{i_0}}{b_i} \times \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{l \times m} + \frac{l \times m \times (A_i^{ан} - \bar{A}_i)^2}{(b_i)^2 \times [l \times m \sum S_i^2 - (\sum S_i)^2]}}, \quad (6)$$

где $S_{A_i^M}$ - среднее квадратичное отклонение за счет случайной погрешности измерения концентрации кислорода или азота в

трансформаторном масле;

S_{i_0} - величина среднего квадратичного отклонения для кислорода или азота при градуировке;

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

L - число параллельных анализов образцов трансформаторного масла (2 анализа);

l - число точек при градуировке (2 точки);

m - число параллельных измерений в каждой точке при градуировке (10 измерений);

$A_i^{ан}$ - концентрация кислорода или азота в трансформаторном масле, полученная при анализе, % об.;

\bar{A}_i - генеральное среднее значение концентрации кислорода или азота при градуировке в пересчете на трансформаторное масло, % об.;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной газовой смеси.

Величину среднего квадратичного отклонения для кислорода или азота при градуировке S_{i_0} вычисляют по формуле:

$$S_{i_0} = \sqrt{\frac{\sum [A_i^r \times (B_i + V_r / V_m)]^2 - b_i \times \sum [A_i^r \times (B_i + V_r / V_m)] \times S_i}{n - 1}}, \quad (7)$$

где A_i^r - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси, % об.;

b_i - градуировочный коэффициент для кислорода или азота;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной газовой смеси.

B_i - коэффициент распределения кислорода (0,15) и азота (0,09) для трансформаторного масла в диапазоне температур 20-25°C [5];

V_r - объем газовой фазы в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

V_m - объем масла в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

$n = l \times m$ - число измерений при градуировке (2x10).

Генеральное среднее значение концентрации кислорода или азота \bar{A}_i в трансформаторном масле вычисляют по формуле:

$$\bar{A}_i = \frac{\sum [A_i^r \times (B_i + V_r / V_m)]}{l}, \quad (8)$$

где A_i^r - концентрация кислорода или азота в градуировочной газовой смеси, % об.;

B_i - коэффициент распределения кислорода (0,15) и азота (0,09) для трансформаторного масла в диапазоне температур 20-25 °С [5];

V_{Γ} - объем газовой фазы в пробоотборнике при извлечении кислорода и азота из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

$V_{\text{м}}$ - объем масла в пробоотборнике при извлечении кислорода и азота из трансформаторного масла, см³ (10 см³);

I - число точек при градуировке (2 точки).

Относительную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(\text{отн.})} = 1,1 \times \sqrt{\frac{\Delta B_i^2}{B_i^2} + \frac{\Delta V_{\Gamma}^2}{V_{\Gamma}^2} + \frac{\Delta V_{\text{м}}^2}{V_{\text{м}}^2}}, \quad (9)$$

где $\Theta_{i(\text{отн.})}$ - относительная неисключенная систематическая погрешность;

ΔB_i , ΔV_{Γ} , $\Delta V_{\text{м}}$ - погрешности измерения коэффициентов распределения кислорода или азота для трансформаторного масла, а также объемов газа и масла в пробоотборнике, соответственно;

B_i , V_{Γ} , $V_{\text{м}}$ - коэффициенты распределения кислорода или азота для трансформаторного масла, а также объемы газа и масла в пробоотборнике при извлечении газов из трансформаторного масла, соответственно.

В практических расчетах принимают следующие значения относительных погрешностей измерения коэффициентов распределения и объемов газа и трансформаторного масла:

$$\frac{\Delta B_i}{B_i} = 0,05; \quad \frac{\Delta V_{\Gamma}}{V_{\Gamma}} = \frac{\Delta V_{\text{м}}}{V_{\text{м}}} = 0,03;$$

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(\text{абс.})} = A_i^{\text{м}} \times \Theta_{i(\text{отн.})}, \quad (10)$$

где $\Theta_{i(\text{абс.})}$ - абсолютная неисключенная систематическая погрешность;

$A_i^{\text{м}}$ - измеренная концентрация кислорода или азота в трансформаторном масле, % об.

Суммарную погрешность измерения Δ рассчитывают в зависимости от величины соотношения $\Theta_{i(\text{абс.})} / S_{A_i^{\text{м}}}$.

Если это отношение меньше 0,8, то суммарную погрешность измерения Δ оценивают по формуле 6. Если это отношение больше 8, то суммарную погрешность измерения Δ оценивают по формуле 10. Если это отношение попадает в интервал между 0,8 и 8, то суммарную погрешность оценивают по формуле:

$$\Delta = K \times S, \quad (11)$$

где Δ - суммарная погрешность измерения;

K - коэффициент;

S - суммарное среднее квадратичное отклонение результата измерения.

S рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{абс.})}^2}{3} + S_{A_i^M}^2} \quad (12)$$

K рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{(t_{p,f} \times S_{A_i^M}) + \Theta_{i(\text{абс.})}}{S_{A_i^M} + \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{абс.})}^2}{3}}} \quad (13)$$

Рассчитанную по формуле (11) величину суммарной погрешности используют при представлении результата анализа кислорода и азота в трансформаторном масле (п. 4.8, формулы 15 и 16).

Сходимость результатов двух измерений одного и того же образца масла определяют по формуле:

$$\frac{|A_{i(1)}^M - A_{i(2)}^M|}{\bar{A}_i^M} \times 100 \quad (14)$$

Рассчитанную величину сходимости результатов двух измерений сравнивают с величиной, приведенной в п. 2.4.

4.8. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$A_i^M \pm \Delta \quad (15)$$

где A_i^M - измеренная концентрация кислорода или азота в масле, % об.;

Δ - абсолютная суммарная погрешность измерения, % об.

Результат измерения может быть представлен в виде:

$$A_i^M \pm \Delta_{\text{отн.}} \quad (16)$$

где $\Delta_{\text{отн.}}$ определяют по формуле:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{\Delta \times 100}{A_i^M}, \% \quad (17)$$

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности Δ .

Результаты измерений оформляют протоколом, рекомендуемая форма которого приведена ниже.

ПРОТОКОЛ № _____

результатов измерений содержания кислорода и азота в образцах трансформаторного масла

Место расположения оборудования: _____

№ пп	Оборудование	Дата отбора масла	Дата проведения анализа	$A_i^m, \% \text{ об. } \pm \Delta(\Delta_{\text{отн.}}, \%)$	
				Кислород	Азот

Анализ провел: _____ (ФИО)

Подпись

5. Методика анализа растворенных в масле кислорода и азота с применением прямого ввода масла в испаритель хроматографа

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений и другие технические средства:

5.1.1. Газовый хроматограф с детектором по теплопроводности, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 26703-93.

5.1.2. Персональный компьютер в комплектации, обеспечивающей управление хроматографом (при необходимости), а также обработку, хранение и представление результатов хроматографического анализа.

5.1.3. Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм, заполненная цеолитом СаА с размером частиц 0,25-0,5 мм или аналогичная. Часть колонки, входящая в испаритель, должна быть заполнена пористым стеклом с размером частиц 0,25-0,5 мм.

5.1.4. Пустая колонка (колонка сравнения) из нержавеющей стали длиной 1-3 м с внутренним диаметром 2 мм.

5.1.5. Гелий газообразный марки А в баллоне по ТУ 51-940.

5.1.6. Пенициллиновый флакон ФО-1-10 емкостью 10 см³ по ТУ 9461-010-00480514-99.

5.1.7. Пробка резиновая АБ по ТУ 38.006108-95.

5.1.8. Колпачок медицинский алюминиевый К-2-20 по ТУ 9467-004-39798422-99.

5.1.9. Трубка длиной 40 см с внутренним диаметром 2 мм из меди по ГОСТ 617-90 или нержавеющей стали по ГОСТ 14162-79.

5.1.10. Игла инъекционная к шприцам типа «Рекорд» 1,6x90 по ГОСТ 25377-82.

5.1.11. Микрошприц МШ-50, производимый ОАО «Цвет» (г. Дзержинск) или аналогичный.

5.1.12. Устройство градуировки и регенерации, изготовленное из газового микродозатора с объемом доз от 0,5 до 20 мкл и шестиходового крана-дозатора, производимых ОАО «Хроматограф» (г. Москва) или аналогичных элементов.

5.1.13. Редуктор кислородный БКО-50-КР1 по ТУ 3645-012-39463397-2003 или аналогичный.

5.2. Метод измерения

Измерения выполняются методом, основанном на газохроматографическом определении содержания кислорода и азота в трансформаторном масле, при прямом вводе пробы масла в нагретый испаритель хроматографа.

5.3. Условия измерений

При хроматографировании градуировочных смесей и анализируемых образцов соблюдаются следующие условия:

Температура термостата испарителя	200°C;
Температура термостата колонок	70°C;
Температура термостата ДТП	100°C;
Ток моста ДТП	150 мА;
Расход газа-носителя (гелия)	20 см ³ /мин.;
Объем вводимой пробы масла	20 мкл;

5.4. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- сборку установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в масле;
- определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота;
- градуировку хроматографа или оперативный контроль точности выполняемых измерений;
- изготовление специальных пробоотборников и проверку их на герметичность;
- отбор, транспортировку и хранение проб масла из электрооборудования.

5.4.1. Сборка установки для проведения измерения содержания кислорода и азота в масле

Сборку установки производят в соответствии со схемой, приведенной на рис. 6. Согласно схеме в газовый хроматограф помещают предварительно откондиционированную при 300°C хроматографическую колонку с СаА и колонку сравнения, подключая их к испарителям и разным входам ДТП. Затем устанавливают газовый микродозатор (1) и кран переключения рода работ (2) (шестиходовой кран-дозатор).

Для проведения анализа рекомендуется использовать выпускаемые ОАО «ВНИИЭ», ООО «НПФ «ЭЛЕКТРА» (Москва) и др. паспортизованные хроматографические колонки для анализа кислорода и азота в масле и устройство градуировки и регенерации, в состав которого входят газовый микродозатор и шестиходовой кран-дозатор.

К месту установки хроматографа подводятся линия газа-носителя, электрическое питание и линия внешнего заземления.

Подключение хроматографа к электрической сети, линии газа-носителя и компьютеру осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

После подключения хроматографа в него из баллона подают газ-носитель (гелий) и в соответствии с п. 7.3 устанавливают его требуемый расход. После подачи газа-носителя задают необходимые температуры термостатов испарителя, колонок и ДТП, а также ток моста ДТП.

Через два часа после включения хроматограф готов к началу работы.

5.4.2. Определение нижнего предела обнаружения кислорода и азота

Перед проведением градуировки хроматографа определяют соответствие его нижнего предела обнаружения (**ПО**) для кислорода и азота требованиям п. 2.2.

Определение **ПО** хроматографа в этом случае осуществляют с использованием атмосферного воздуха. При проведении этой операции используют две дозы с объемами в диапазонах 0,7-1,0 и 1,5-2,0 мкл, которым соответствуют положения № 3 и № 4 газового микродозатора.

Определение **ПО** проводят следующим образом.

Ручку ввода пробы газового микродозатора устанавливают в положение № 2. К штуцеру ДОЗА ввода пробы газового микродозатора через резиновый шланг подсоединяют чистый сухой шприц объемом 20 см³ с выдвинутым до конца поршнем. Оттягивают поршень шприца до упора, продувая микродозатор атмосферным воздухом, ручку газового микродозатора переводят в положение № 3 и воздух из дозы № 3 поступает в хроматограф. По окончании анализа получают хроматограмму кислорода и азота, соответствующую дозе № 3 газового микродозатора. Ручку газового микродозатора оставляют в положении № 3 и дозатор снова продувают атмосферным воздухом. После этого ручку газового микродозатора переводят в положение № 4. Получают хроматограмму кислорода и азота, соответствующую дозе № 4 газового микродозатора.

Процедуру ввода газовой пробы и получения хроматограммы повторяют для каждой дозы (№ 3 и № 4) еще не менее двух раз.

Полученные на хроматограммах пики кислорода и азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([3,4]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков кислорода и азота, а также определение высот пиков, соответствующих кислороду и азоту.

Кроме того, при проведении определения **ПО** необходимо измерять шум

хроматографа. Для этого в течение 10 мин. прописывают нулевую линию хроматографа на мониторе компьютера или на самописце и далее обрабатывают ее либо с помощью имеющихся программ (при применении для обработки хроматограмм средств вычислительной техники), либо с помощью измерительной линейки (при ручной обработке хроматограмм). При ручном измерении на хроматограмме, полученной на максимально возможном масштабе делителя усилителя ДТП, измеряют наиболее часто встречающиеся отклонения сигнала на самописце от нулевой линии, усредняют их и далее используют в расчетах **ПО**.

Расчет нижнего предела обнаружения для кислорода или азота в масле проводят по формуле:

$$\text{ПО} = \frac{2 \times h_{\text{шум}} \times A_i^M}{h_i}, \quad (18)$$

где $h_{\text{шум}}$ - величина шума хроматографа;

h_i - высота пика кислорода или азота на хроматограмме градуировочной смеси;

A_i^M - концентрация кислорода или азота в трансформаторном масле, % об., рассчитанная по формуле:

$$A_i^M = \frac{V^A \times C_i}{V_M} \times 100, \quad (19)$$

где V^A - объем дозы воздуха, вводимой с помощью газового микродозатора, мкл (дозы № 3 и № 4);

V_M - объем трансформаторного масла, вводимый микрошприцем в хроматограф, при анализе, мкл (20 мкл);

C_i - объемная доля в атмосферном воздухе кислорода (0,21) или азота (0,78) [6].

Определяют средние арифметические значения величин **ПО** кислорода и азота для всех измерений и устанавливают их соответствие нормируемым в п. 2.2 значениям. В случае несоответствия определенных **ПО** нормируемым значениям устраняют возможные причины этого несоответствия и снова проводят определение **ПО**.

При соответствии определенных значений **ПО** нормируемым значениям приступают к градуировке хроматографа.

5.4.3. Градуировка и оперативный контроль точности выполняемых измерений

Градуировка хроматографа заключается в установлении зависимостей концентраций определяемых компонентов A_i от площадей соответствующих им пиков S_i на получаемых хроматограммах и, в данном случае, представляет собой процедуру установления градуировочных коэффициентов b_i анализируемых компонентов для зависимости вида $A_i = b_i \times S_i$.

Градуировку хроматографа проводят при вводе его в эксплуатацию, при установке новой методики или при выходе результатов оперативного контроля точности выполняемых измерений за пределы контрольных параметров.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений осуществляют каждый раз перед началом анализов. Для проведения оперативного контроля точности выполняемых измерений применяются те же смеси, что и при градуировке.

5.4.3.1. Градуировка хроматографа

Градуировку проводят аналогично процедуре определения **ПО** в соответствии с п. 5.4.2.

Отличие заключается в том, что процедуру ввода газовой пробы повторяют для каждого газа и каждой дозы не менее 10 раз, а в качестве определяемых на хроматограммах параметров берут площади пиков кислорода или азота. Полученные на хроматограммах пики кислорода или азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик [3,4].

Градуировочные коэффициенты b_i для определения кислорода или азота рассчитывают по формуле:

$$b_i = C_i \times V^a \times 100 / V_m \times S_i, \quad (20)$$

где C_i - объемная доля в атмосферном воздухе кислорода (0,21) или азота (0,78) [6];

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

V^a - объем дозы воздуха, введенный газовым микродозатором при градуировке, мкл;

V_m - объем пробы трансформаторного масла, вводимой в хроматограф при анализе, мкл, (20 мкл);

S_i - площадь пика кислорода или азота при градуировке.

Все значения b_i , полученные для каждого газа, соответственно, усредняют. В результате получают средние арифметические значения b_i для кислорода и азота. Эти значения далее используют при обработке результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

5.4.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят перед проведением анализа с целью подтверждения стабильности градуировочных коэффициентов b_i для кислорода и азота.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят аналогично процедуре градуировки.

Отличие заключается в том, что процедуру ввода газовой пробы и получения хроматограммы повторяют для каждой дозы (№3 и №4) не менее трех раз.

Полученные на хроматограммах пики кислорода и азота обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных из литературы методик [3,4]. При обработке хроматограмм проводят

идентификацию на них пиков кислорода и азота, а также расчет площадей пиков, соответствующих кислороду и азоту. Далее, используя значения полученных при градуировке градуировочных коэффициентов для кислорода и азота, проводят расчет соответствующих им доз микродозатора по формуле:

$$V^{ак} = b_i \times V_m \times S_i / C_i \times 100, \quad (21)$$

где $V^{ак}$ - объем дозы воздуха, введенный газовым микродозатором при оперативном контроле, мкл;

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

V_m - объем пробы трансформаторного масла, вводимый в хроматограф при анализе, мкл, (20 мкл);

S_i - площадь пика кислорода или азота при оперативном контроле;

C_i - объемная доля кислорода (0,21) или азота (0,78) в атмосферном воздухе [6].

Для дальнейших расчетов берут средние арифметические величины $V^{ак}$, полученные из трех параллельных измерений для каждого газа и дозы.

Далее сравнивают полученные при анализе воздуха величины доз микродозатора с паспортными значениями. Относительное отклонение этих величин друг от друга рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{отн} = (V^{ак} - V^п) \times 100 / V^п, \quad (22)$$

где $\Delta_{отн}$ - относительное отклонение объема доз микродозатора при оперативном контроле от их паспортных значений, % отн.;

$V^{ак}$ - объем дозы микродозатора, полученный при оперативном контроле, мкл;

$V^п$ - паспортный объем дозы микродозатора, мкл.

При проведении оперативного контроля точности выполняемых измерений необходимо, чтобы получаемые расчетные значения объемов доз отличались от соответствующих паспортных значений не более чем на 10% отн.

Если отличие полученных объемов доз от паспортных превышает эту величину, то необходимо проверить режимные параметры, при необходимости скорректировать их и провести новую градуировку.

5.4.4. Изготовление специальных пробоотборников и их проверка на герметичность

5.4.4.1. Изготовление специальных пробоотборников

Для изготовления специального пробоотборника берут пенициллиновый флакон (п. 5.1.6), который закрывают резиновой пробкой (п. 5.1.7). На резиновую пробку надевают алюминиевый колпачок (п. 5.1.8). Флакон с пробкой и колпачком переворачивают дном вверх и устанавливают пробкой с колпачком на твердую поверхность. Одновременно надавливают на флакон рукой и с помощью любого металлического предмета (отвертка, ножницы и т.п.) постепенно, идя по кругу, загибают выступающий край колпачка в сторону

флакона. После загиба колпачка проверяют качество уплотнения между резиновой пробкой и флаконом. Для этого, прикладывая небольшое усилие рукой, пытаются повернуть колпачок с пробкой относительно флакона. Если это удастся, то колпачок дополнительно обжимают так же как описано выше.

После закатки флакона пробку по центру прокалывают медицинской иглой (п. 5.1.10) и вводят в прокол медную или стальную трубку (п. 5.1.9). Далее рукой или с помощью пассатижей трубку изгибают на 180° на расстоянии 2-2,5 см от конца введенного в пробку флакона и опускают на расстояние 4-5 см вдоль флакона. Далее рукой или с помощью пассатижей трубку изгибают на 90° по касательной к флакону и, прижимая пальцами полученный изгиб, делают 3,5 оборота трубки вокруг флакона. Конец трубки загибают под углом 90° вверх. После этого, перемещая свернутую в спираль трубку вдоль флакона, добиваются того, чтобы введенный в пробку конец трубки находился на одной линии с отверстием в пробке. Это необходимо для того, чтобы вытесняемый при заполнении флакона маслом воздух был полностью удален из флакона.

Полученный таким образом пробоотборник приведен на рис. 7.

5.4.4.2. Проверка специальных пробоотборников на герметичность

Проверку специального пробоотборника (рис. 7) на герметичность проводят следующим образом.

Берут стеклянный медицинский шприц емкостью 20 см³ и оттягивают его поршень на весь объем шприца. С помощью хлорвиниловой или резиновой трубки соединяют канюлю шприца и открытый конец масляного затвора пробоотборника. Полностью погружают пробоотборник в сосуд с водой, надавливают на поршень шприца так, чтобы он сместился примерно на 0,5 объема шприца и выдерживают их в таком состоянии 20-30 с. В случае нарушения герметичности пробоотборника наблюдается выделение пузырьков воздуха из мест негерметичности. Негерметичные пробоотборники должны быть исключены из работы.

5.4.5. Отбор, транспортировка и хранение проб масла

5.4.5.1. Отбор проб масла из электрооборудования

Отбор масла проводят в предварительно проверенные на герметичность по п. 5.4.4.2 специальные пробоотборники (рис. 7).

Не допускается отбор масла в негерметичные пробоотборники!!!
При заполнении пробоотборника маслом следить за тем, чтобы в него не попал атмосферный воздух!!!
Заполнение пробоотборника осуществляют исключительно под давлением масла из оборудования!

Перед отбором масла для определения кислорода и азота маслоотборный штуцер электрооборудования очищают от загрязнений.

Отбор масла из штуцера осуществляют с помощью маслоотборного устройства (рис. 8), которое может состоять, например, из резиновой трубки с внутренним диаметром 4-6 мм, металлического или стеклянного переходника и вакуумной или обычной резиновой трубки с внутренним диаметром 2-3 мм, в которую острой частью наружу вставлена медицинская игла (п. 5.1.10). Основным требованием к маслоотборному устройству является обеспечение герметичного соединения штуцера электрооборудования и специального пробоотборника при заполнении последнего маслом.

При отборе масла необходимо избегать высокой скорости истечения масла из маслоотборного устройства, чтобы исключить попадание в пробоотборник атмосферного воздуха. При появлении видимых пузырей и завихрений в масле, поступающем в пробоотборник, необходимо уменьшить скорость его истечения.

К штуцеру электрооборудования подсоединяют маслоотборное устройство, открывают вентиль и сливают не менее 0,5 л масла. Затем, не закрывая вентиль, через резиновую пробку вводят иглу в пробоотборник, опуская ее как можно ближе ко дну. Затем масло через иглу подают в пробоотборник так, чтобы воздух находился в верхней части пробоотборника и удалился через масляный затвор. При проведении этой операции пробоотборник располагается вертикально резиновой пробкой вверх. В пробоотборник вводят не менее 50 см³ масла. Излишки масла из пробоотборника сливают через трубку масляного затвора в любую емкость. Удаление с иглы из пробоотборника проводят, не закрывая вентиль на оборудовании. После удаления иглы из пробоотборника вентиль на оборудовании закрывают.

Из каждой точки отбирают масло в один пробоотборник.

Пробоотборник снабжают сопроводительной документацией, в которой указывают номер пробоотборника, место установки электрооборудования, стационарный номер оборудования, его тип, мощность, завод-изготовитель, заводской номер, даты изготовления и ввода в эксплуатацию, причину отбора, дату отбора, фамилию лица, проводившего отбор.

5.4.5.2. Транспортировка проб масла

Пробы трансформаторного масла, отобранные из оборудования в специальные пробоотборники, транспортируют к месту анализа в любых контейнерах, обеспечивающих их целостность и исключающих попадание на них света.

5.4.5.3. Хранение проб масла

Пробы трансформаторного масла хранят в специальных пробоотборниках при комнатной температуре в защищенном от света месте.

Время хранения пробы трансформаторного масла в пробоотборнике от момента отбора пробы из электрооборудования до момента проведения анализа не должно превышать 5 суток.

5.5. Выполнение измерений

Измерения кислорода и азота в масле проводят следующим образом.

Хроматограф выводят на рабочий режим согласно п. 5.3. Отбор пробы масла для проведения анализа осуществляют в микрошприц на 50 мкл. Для этого резиновую пробку пробоотборника прокалывают иглой микрошприца и вводят ее в масло во флаконе. Отбирают в шприц 20 мкл масла, вынимают иглу из пробоотборника и вводят пробу в испаритель хроматографа.

Разделенные на колонке кислород и азот регистрируются ДТП и фиксируются в виде хроматограммы. Типичная хроматограмма анализа кислорода и азота в трансформаторном масле приведена на рис. 9.

При анализе каждого образца проводят не менее двух параллельных измерений кислорода и азота в масле.

Анализ образцов масла на содержание кислорода и азота с применением прямого ввода пробы трансформаторного масла в испаритель хроматографа приводит к накоплению масла в начальной части хроматографической колонки. В связи с этим допускается введение в испаритель не более 20 проб масла объемом 20 мкл каждая, после чего необходимо провести регенерацию хроматографической колонки. Поскольку при работе хроматографа под действием потока газа-носителя масло продолжает продвижение по колонке в сторону детектора, то необходимо проводить все необходимые анализы в как можно более сжатые сроки. При этом необходимо учитывать, что время одного анализа составляет не менее 5 мин. Отсюда следует, что на проведение 20 анализов необходимо затратить не менее 100 мин. Время регенерации хроматографической колонки, как правило, вдвое больше времени, потраченного на проведение анализов, т.е. в данном случае время регенерации аналитической колонки составит не менее 200 мин. Необходимо отметить, что регенерация хроматографической колонки проводится сразу после проведения анализов, независимо от их числа. Допускается начинать регенерацию в день проведения анализов, а заканчивать ее на следующий.

Регенерацию проводят следующим образом.

Отключают ток питания ДТП, удаляют с испарителя радиатор, резиновую мембрану и направляющую шайбу. Для улавливания паров масла на испаритель

сверху устанавливают колбу или банку емкостью не менее 1 л горлом вниз. Под горло колбы или банки кладут фильтровальную бумагу, имеющую вырез диаметром 1,5-2,0 см для выхода паров масла из испарителя. Кран переключения рода работ (2) устройства градуировки и регенерации (рис.6) устанавливают в положение ПРОДУВКА.

В хроматографе устанавливают следующий температурный режим. Температуры термостатов испарителя и колонки повышают до 300°C. Температуру термостата ДТП оставляют неизменной. При проведении регенерации кран переключения рода работ периодически (раз в 1-2 мин на 10-15 сек) переводят из положения ПРОДУВКА в положение АНАЛИЗ, возвращая его затем в положение ПРОДУВКА.

Регенерацию заканчивают тогда, когда из испарителя визуально перестают выделяться пары масла.

5.6. Обработка результатов измерений

Расчет результатов измерения кислорода или азота в анализируемом образце трансформаторного масла проводят по формуле:

$$A_i^M = b_i \times S_i, \quad (23)$$

где A_i^M - концентрация кислорода или азота в анализируемом образце трансформаторного масла, % об.;

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота, полученный при градуировке хроматографа;

S_i - площадь пика кислорода или азота на хроматограмме образца трансформаторного масла.

Все значения A_i^M , полученные для каждого газа, соответственно, усредняют. В результате получают средние арифметические значения A_i^M для содержания кислорода и азота в трансформаторном масле. Эти значения далее используют при оформлении результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

5.7. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания кислорода и азота в масле

Контроль точности результатов измерения производится после проведения измерений сопоставлением полученной погрешности измерений с нормируемой суммарной погрешностью измерений (п. 2.3).

Суммарную погрешность измерения оценивают в соответствии с ГОСТ 8.207-76 с учетом случайной погрешности измерения и неисключенной систематической погрешности установки объемов газа V_i^A и масла V_m .

Среднее квадратичное отклонение за счет случайной погрешности измерения A_i^M рассчитывают по формуле 6.

Величину среднего квадратичного отклонения для кислорода или азота

при градуировке S_{i_0} вычисляют по формуле:

$$S_{i_0} = \sqrt{\frac{\sum (C_i \times V^A \times 100 / V_m)^2 - b_i \times \sum (C_i \times V^A \times 100 / V_m) \times S_i}{n-1}}, \quad (24)$$

где V^A - объем воздуха, введенный газовым микродозатором при градуировке, мкл (дозы №3 или №4);

V_m - объем пробы трансформаторного масла, вводимой в хроматограф при анализе, мкл (20 мкл);

b_i - градуировочный коэффициент для определения кислорода или азота;

S_i - площадь пика кислорода или азота при градуировке;

$n = l \times m$ - число измерений при градуировке по кислороду или азоту (2x10);

C_i - объемная доля кислорода (0,21) или азота (0,78) в атмосферном воздухе [6].

Генеральное среднее значение концентрации кислорода или азота \bar{A}_i в масле вычисляют по формуле:

$$\bar{A}_i = \frac{\sum (V^A \times C_i \times 100 / V_m)}{l}, \quad (25)$$

где V^A - объем воздуха, вводимый газовым микродозатором при градуировке, мкл (дозы №3 или №4);

V_m - объем пробы трансформаторного масла, вводимой в хроматограф при анализе, мкл (20 мкл);

l - число точек при градуировке по кислороду или азоту (2 точки);

C_i - объемная доля кислорода (0,21) или азота (0,78) в атмосферном воздухе [6].

Относительную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(\text{отн})} = 1,1 \times \sqrt{\frac{(\Delta V_i^A)^2}{(V_i^A)^2} + \frac{\Delta V_m^2}{V_m^2}}, \quad (26)$$

где $\Theta_{i(\text{отн})}$ - относительная неисключенная систематическая погрешность;

ΔV_i^A , ΔV_m - погрешности измерения объемов кислорода или азота, вводимых в хроматограф микродозатором и трансформаторного масла, вводимого в хроматограф микрошприцем, соответственно;

V_i^A , V_m - вводимые объемы кислорода или азота микродозатором при градуировке и трансформаторного масла микрошприцем при анализе, соответственно.

В практических расчетах принимают следующие значения относительных погрешностей измерения величин объемов газа и трансформаторного масла:

$$\frac{\Delta V_i^D}{V_i^D} = \frac{\Delta V_M}{V_M} = 0,05;$$

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(\text{абс.})} = A_i^M \times \Theta_{i(\text{отн.})}, \quad (27)$$

где $\Theta_{i(\text{абс.})}$ - абсолютная неисключенная систематическая погрешность;
 A_i^M - измеренная концентрация кислорода или азота в трансформаторном масле, % об.

Суммарную погрешность измерения Δ рассчитывают в зависимости от величины соотношения $\Theta_{i(\text{абс.})}/S_{A_i^M}$.

Если это отношение меньше 0,8, то суммарную погрешность измерения Δ оценивают по формуле 24. Если это отношение больше 8, то суммарную погрешность измерения Δ оценивают по формуле 27. Если это отношение попадает в интервал между 0,8 и 8, то суммарную погрешность оценивают по формуле:

$$\Delta = K \times S, \quad (28)$$

где Δ - суммарная погрешность измерения;

K - коэффициент;

S - суммарное среднее квадратичное отклонение результата измерения.

S рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{абс.})}^2}{3} + S_{A_i^M}^2} \quad (29)$$

K рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{(t_{p,f} \times S_{A_i^M}) + \Theta_{i(\text{абс.})}}{S_{A_i^M} + \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{абс.})}^2}{3}}} \quad (30)$$

Рассчитанную по формуле 12 величину суммарной погрешности используют при представлении результата анализа кислорода и азота в масле (п. 5.8, формула 32 и 33).

Сходимость результатов двух измерений одного и того же образца масла определяют по формуле:

$$\frac{|A_{i(1)}^M - A_{i(2)}^M|}{A_i^M} \times 100 \quad (31)$$

где $A_{i(1)}^M$ - результат 1-го измерения, % об.;

$A_{i(2)}^M$ - результат 2-го измерения, % об.;

\bar{A}_i^M - среднее арифметическое значение двух измерений, % об.

Рассчитанную величину сходимости результатов двух измерений сравнивают с величиной, приведенной в п. 4.4.

5.8. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$A_i^M \pm \Delta \quad (32)$$

где A_i^M - измеренная концентрация кислорода или азота в масле, % об.;

Δ - абсолютная суммарная погрешность измерения, % об.

Результат измерения может быть представлен в виде:

$$A_i^M \pm \Delta_{\text{отн.}} \quad (33)$$

где $\Delta_{\text{отн.}}$ определяют по формуле:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{\Delta \times 100}{A_i^M}, \% \quad (34)$$

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности Δ .

По окончании измерений оформляют протокол, рекомендуемая форма которого приведена ниже.

ПРОТОКОЛ № _____

результатов измерений содержания кислорода и азота в образцах трансформаторного масла

Место расположения оборудования: _____

№ пп	Оборудование	Дата отбора масла	Дата проведения анализа	$A_i^M, \% \text{ об. } \pm \Delta(\Delta_{\text{отн.}}, \%)$	
				Кислород	Азот

Анализ провел: _____ (ФИО)

Подпись

Список литературы

- [1] Руководство по газовой хроматографии: В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с нем. / Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988, с. 267-270.
- [2] Авдеева А.А. Хроматография в энергетике. М.: Энергия, 1980, с. 60-62.
- [3] Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии: Пер. с болг. М.: Мир, 1987, с. 111-123.
- [4] Столяров Б.В. и др. Руководство по практическим работам по газовой хроматографии: Учеб. пособие для вузов/Под ред. Иоффе Б.В.. 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1988, с. 214-221.
- [5] Технический отчет о НИР «Актуализация и модернизация информационно-справочной системы по основным характеристикам отечественного и импортного высоковольтного оборудования. Этап 2. Актуализация и модернизация информационно-справочной системы по основным характеристикам отечественного и импортного высоковольтного оборудования и обеспечение доступа и консультационной поддержки на основе современных информационных технологий. Проведение экспериментальных работ по уточнению коэффициентов распределения диагностических газов в свежих и эксплуатационных трансформаторных маслах». Заключительный. Шифр 2-1106/03. М.: ОАО «ВНИИЭ», 2003, 80 с.
- [6] Химия: Справ. изд./Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х. и др.: Пер. с нем. 2-е изд., стереотип. М.: Химия, 2000, с. 362.

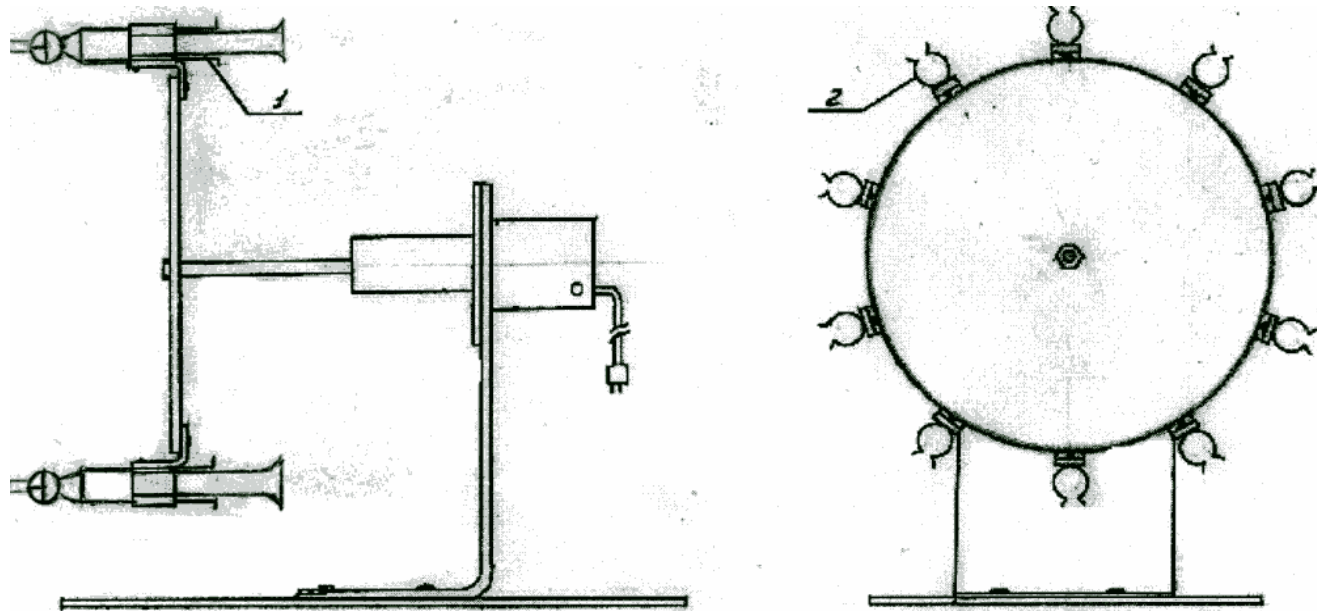


Рис. 1. Устройство извлечения кислорода и азота из трансформаторного масла:
1. Пробоотборник «ELCHROM» с газо-масляной смесью; 2. Зажим.

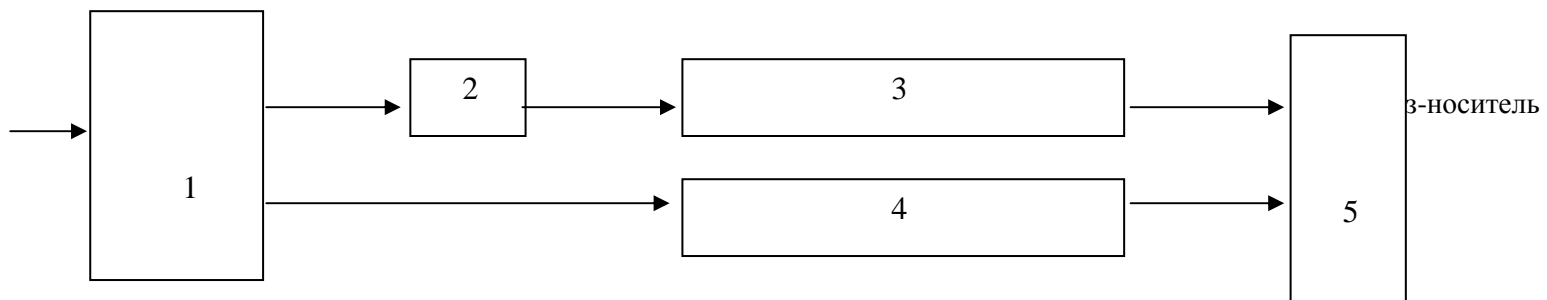


Рис.2. Схема установки для проведения анализа кислорода и азота с применением метода АРП:

1. Блок подготовки газов хроматографа; 2. Кран-дозатор; 3. Хроматографическая колонка; 4. Колонка сравнения; 5. ДТП.

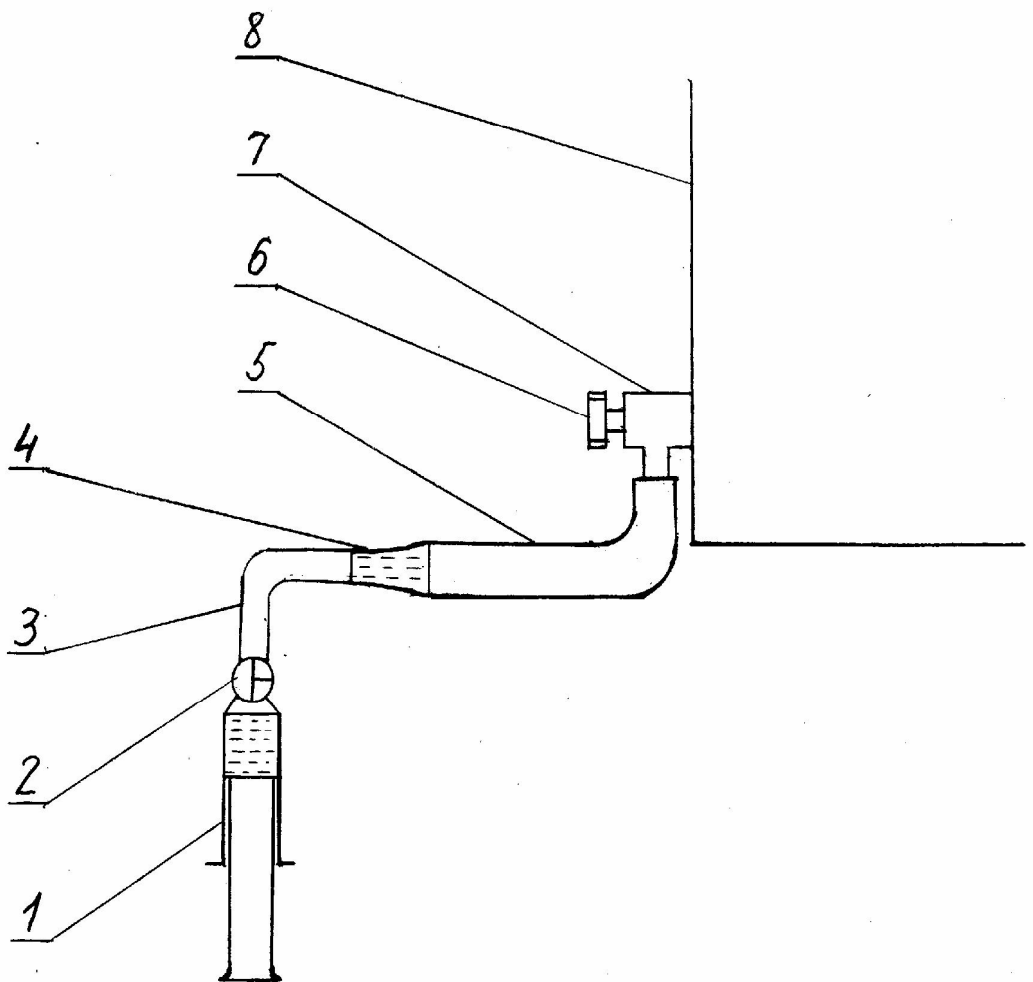


Рис.3. Отбор трансформаторного масла в пробоотборник «ELCHROM»:

1. Пробоотборник «ELCHROM»; 2. Трехходовой кран пробоотборника «ELCHROM»; 3. Резиновая трубка с внутренним диаметром 2-3 мм; 4. Металлический или стеклянный переходник; 5. Резиновая трубка с внутренним диаметром 4-6 мм; 6. Заглушка; 7. Вентиль; 8. Электрооборудование, из которого отбирают масло.

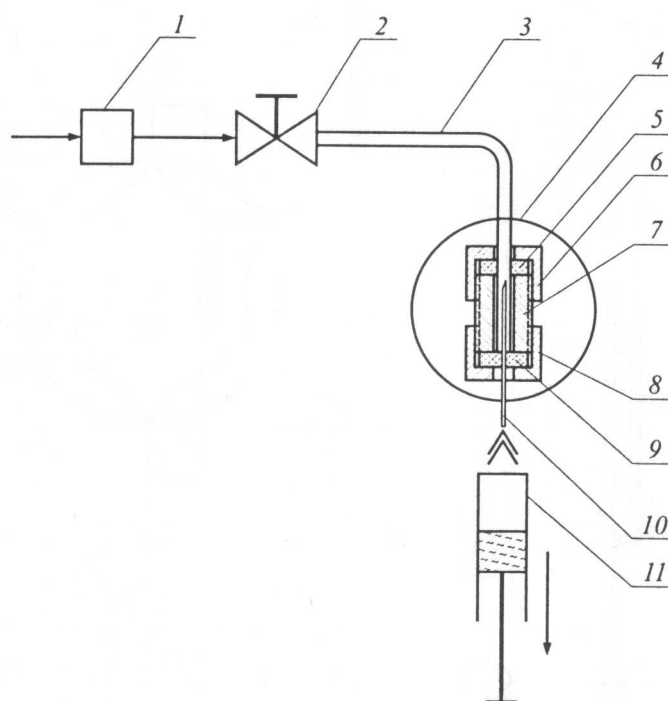


Рис.4. Устройство заполнения шприцев газом-носителем:

1. Запорный клапан; 2. Вентиль тонкой регулировки; 3. Стальной капилляр с внутренним диаметром 0,5-1,0 мм; 4. Соединительный узел; 5,9. Резиновая прокладка; 6,8. Накладная гайка; 10. Медицинская игла; 11. Шприц.

Имя хроматограммы: O2 и N2 в газе
Длительность: 3,000 мин.
Метод расчета: Абсолютная градуировка
Способ расчета: По площади

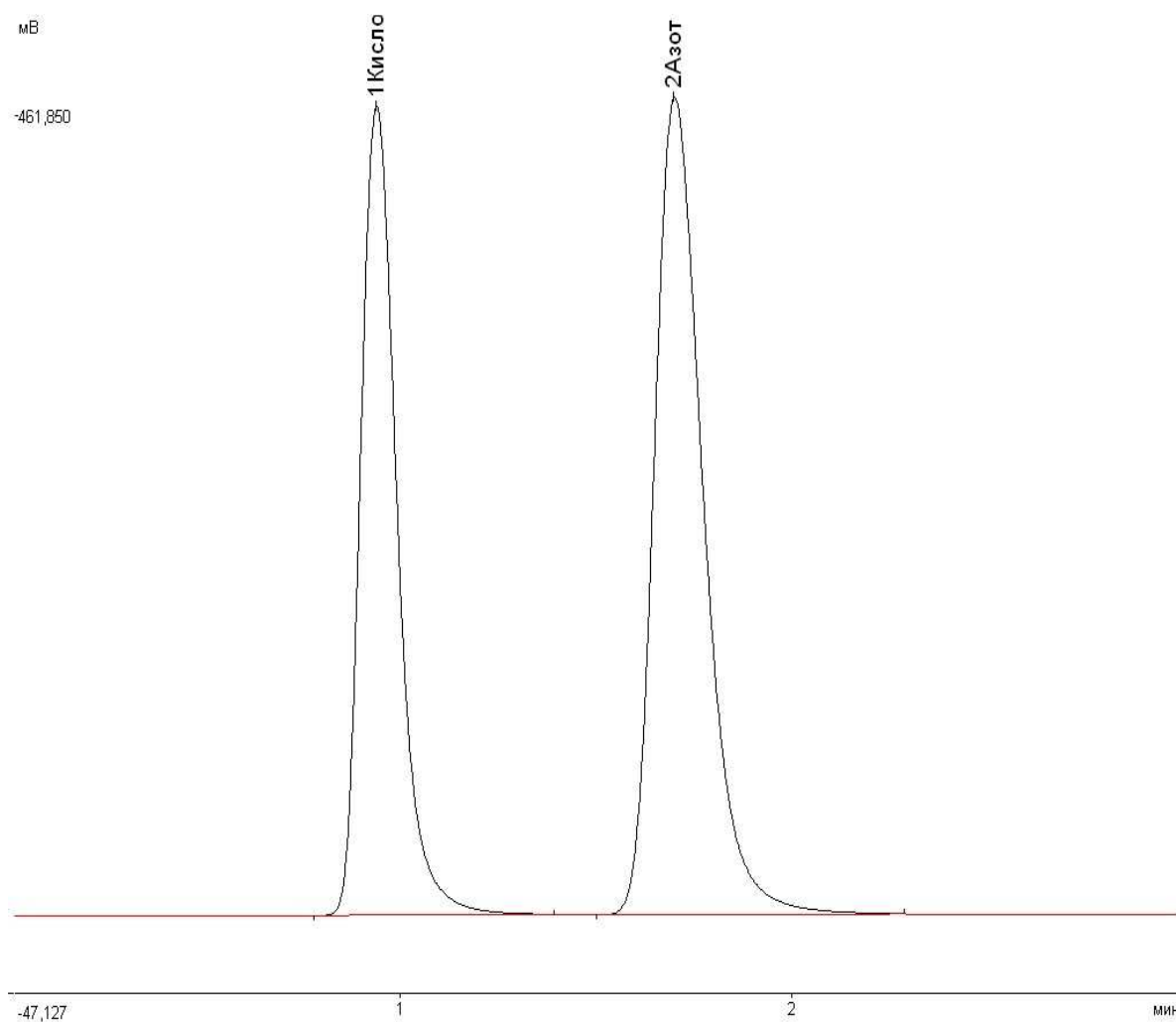


Рис.5. Типичная хроматограмма при газохроматографическом анализе кислорода и азота в масле с применением метода АРП.

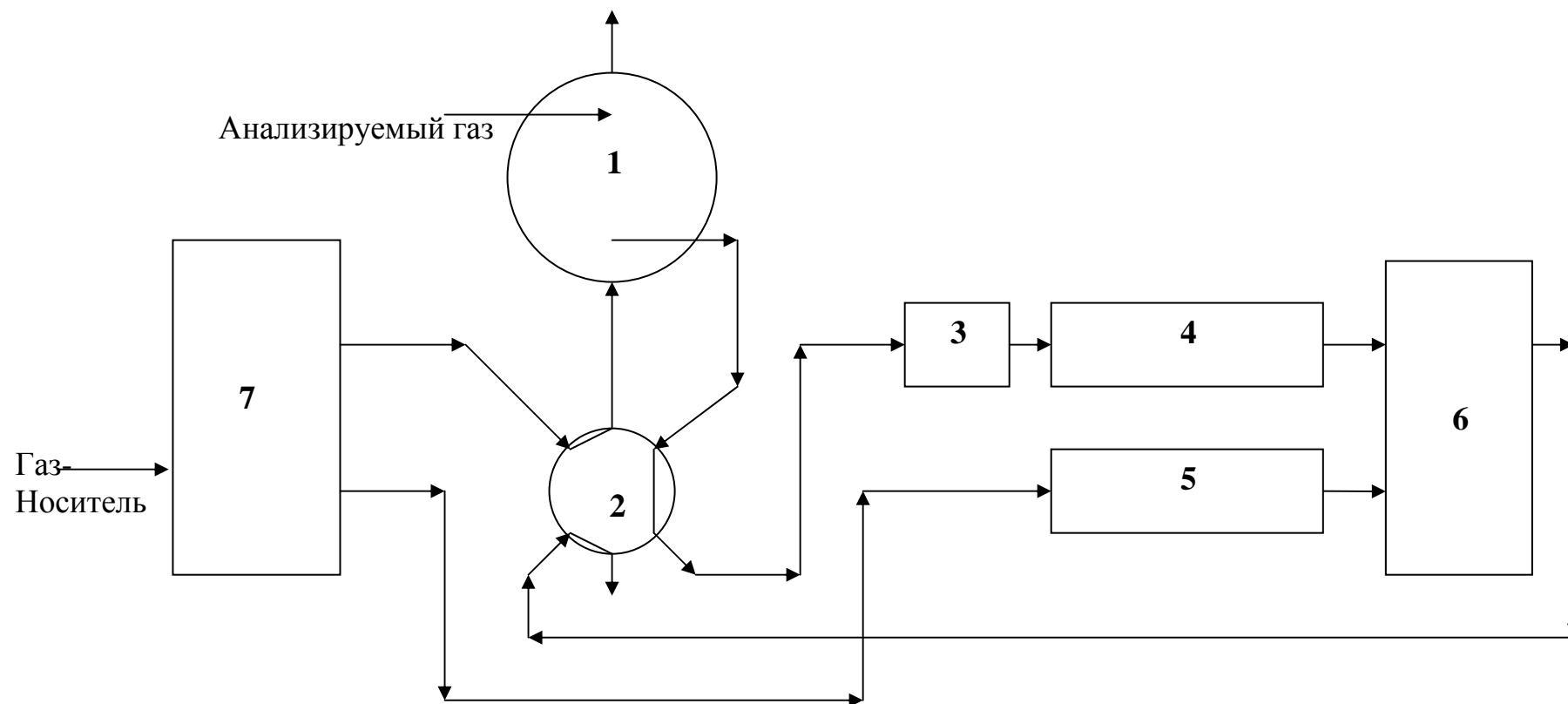


Рис. 6. Схема установки для анализа кислорода и азота методом прямого ввода трансформаторного масла в испаритель хроматографа:

1. Газовый микродозатор; 2. Кран переключения рода работ; 3. Испаритель; 4. Хроматографическая колонка; 5. Колонка сравнения; 6. ДТП; 7. Блок подготовки газов хроматографа.

Позиции 1 и 2 находятся в устройстве градуировки и регенерации. На рис.2 кран переключения рода работ 2 находится в положении АНАЛИЗ.

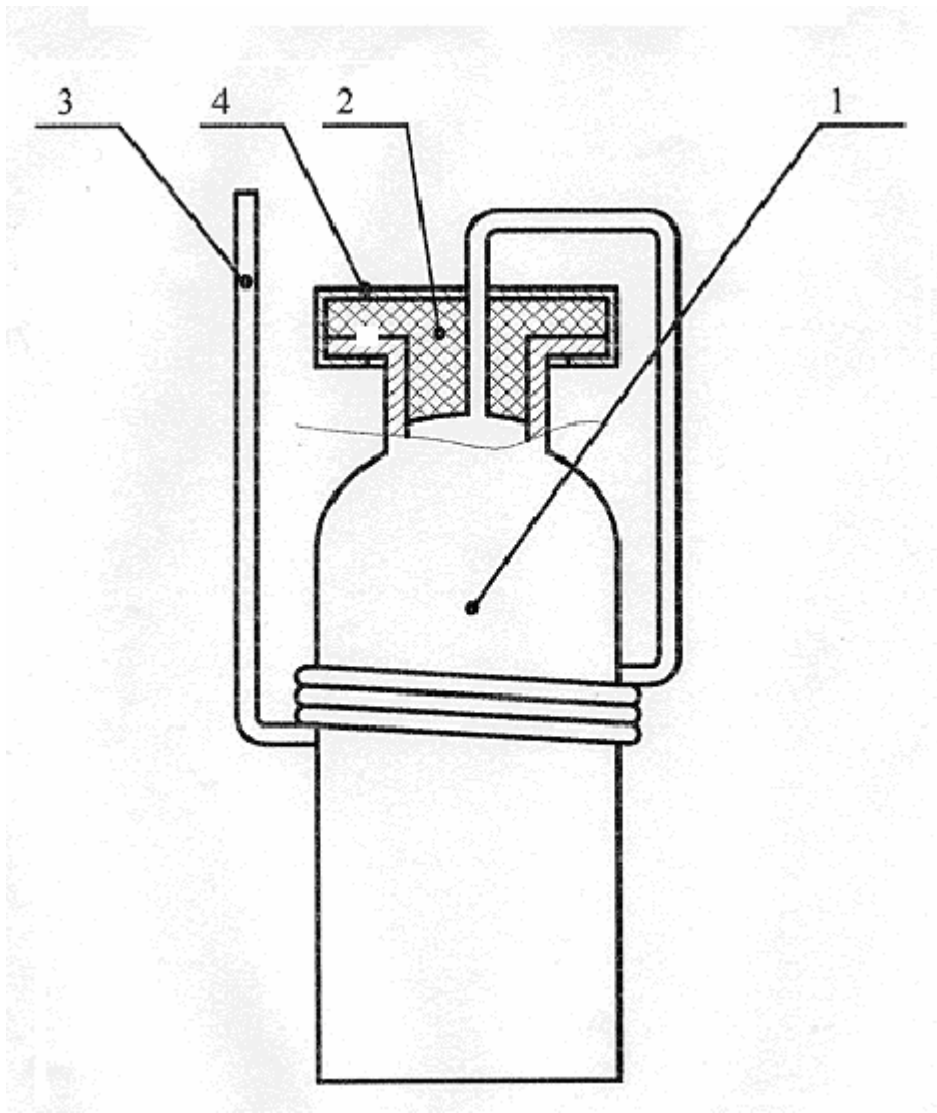


Рис.7. Специальный пробоотборник:

1. Флакон пенициллиновый;
2. Резиновая пробка;
3. Металлическая трубка масляного затвора;
4. Металлическая крышка.

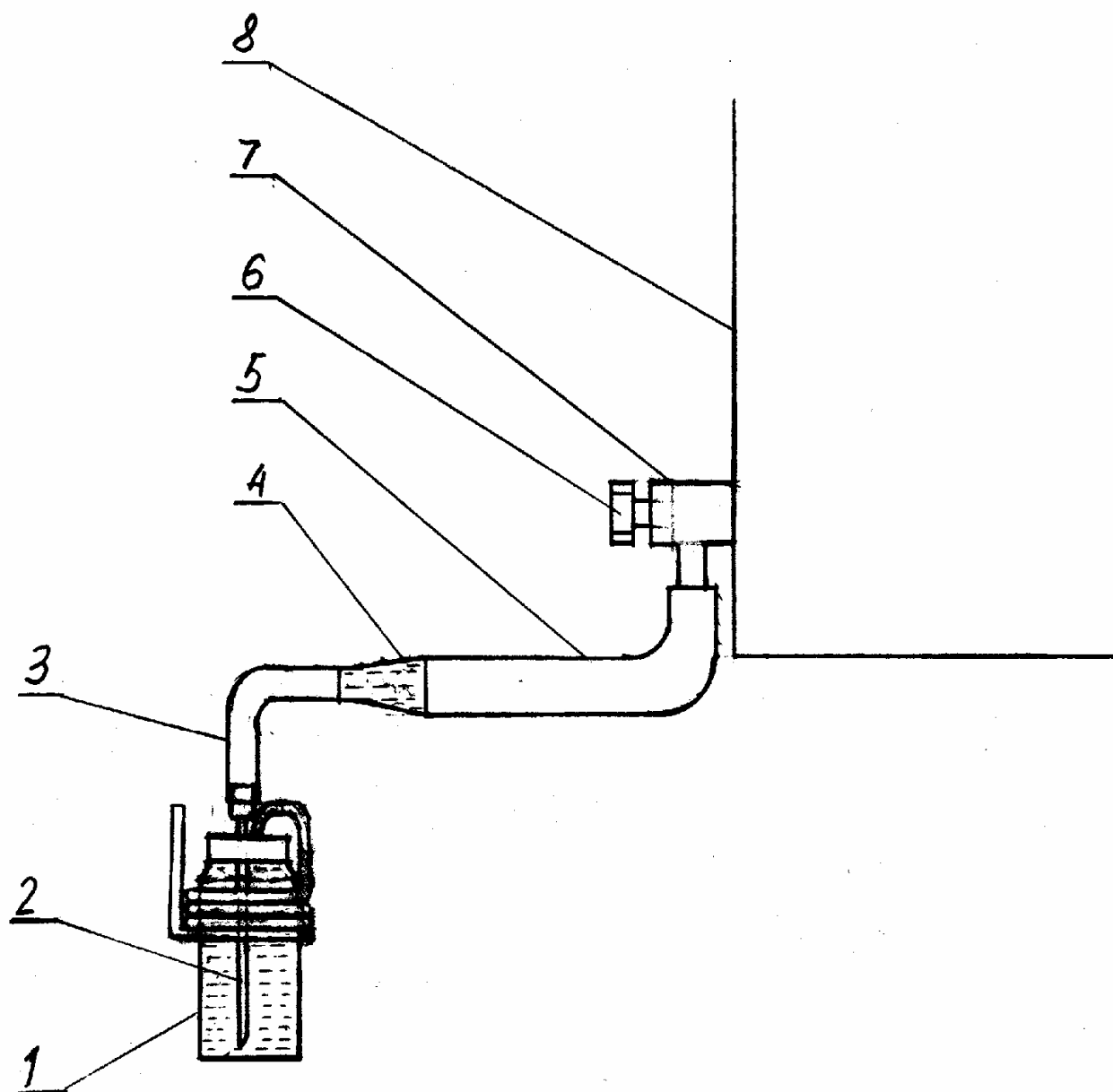


Рис.8. Отбор трансформаторного масла в специальный пробоотборник:

1. Специальный пробоотборник; 2. Медицинская игла; 3. Резиновая трубка с внутренним диаметром 2-3 мм; 4. Металлический или стеклянный переходник; 5. Резиновая трубка с внутренним диаметром 4-6 мм; 6. Заглушка; 7. Вентиль; 8. Электрооборудование, из которого отбирают масло.

Имя хроматограммы: O2 и N2 в масле
Длительность: 2,000 мин.
Метод расчета: Абсолютная градуировка
Способ расчета: По площади

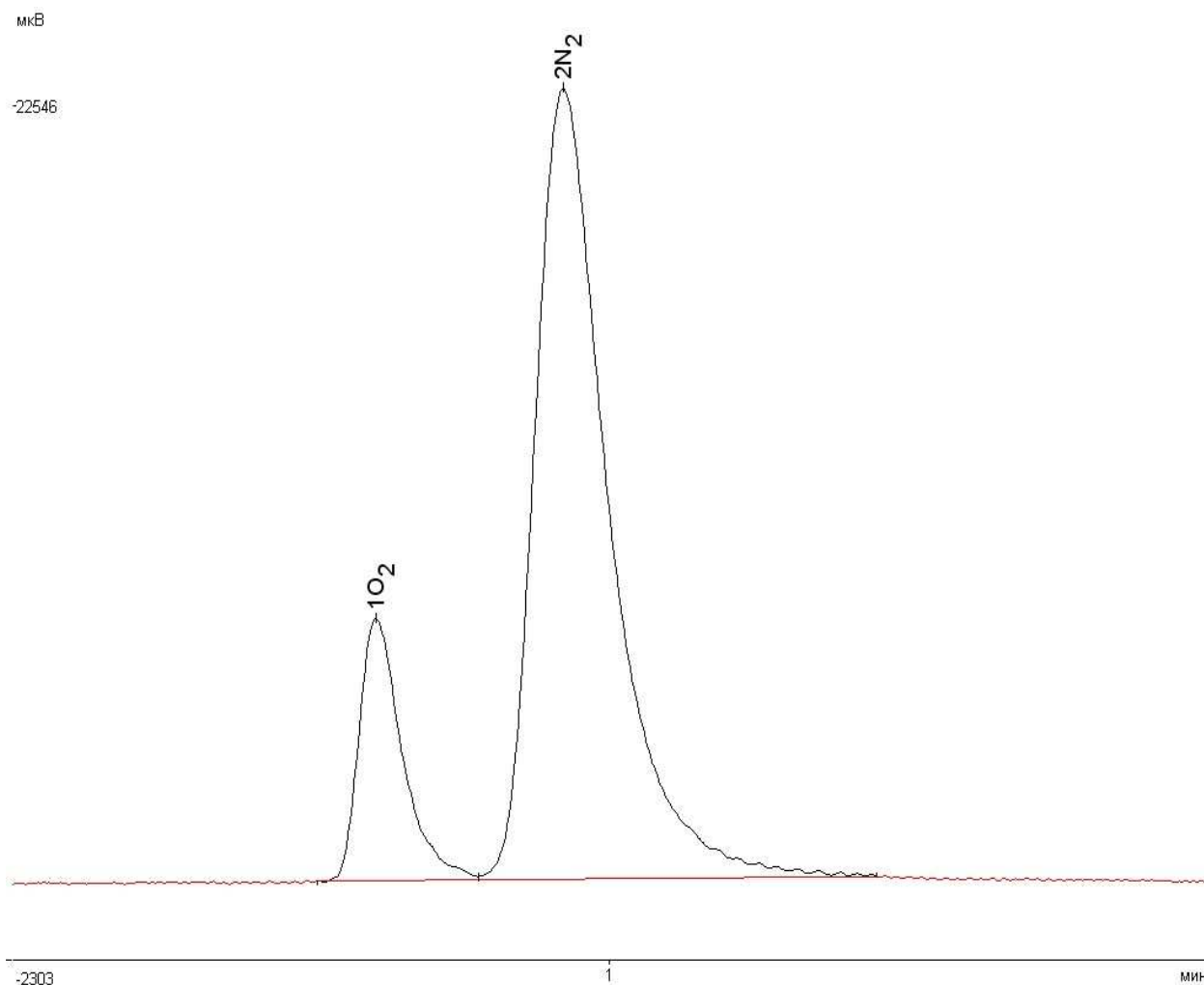


Рис. 9. Типичная хроматограмма при газохроматографическом анализе кислорода и азота с применением прямого ввода масла в испаритель хроматографа.