

---

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЕТЕВАЯ КОМПАНИЯ  
ЕДИНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ»

---



**СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ**  
**ОАО «ФСК ЕЭС»**

**СТО**  
**56947007-29.180.010.008-2008**

---

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОЛА 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»), г.Москва

ИСПОЛНИТЕЛИ: Бузаев В.В., Сапожников Ю.М., Смоленская Н.Ю. (ОАО  
«ВНИИЭ»)

УТВЕРЖДЕНЫ:

Приказом ОАО «ФСК ЕЭС» от 25.06.2007 № 176

ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ: с 25.06.2007

ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

## Содержание

1. Введение	5
2. Требования по чувствительности и погрешности измерений	5
3. Требования к персоналу и безопасности проведения работ	5
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	5
5. Метод измерения	6
5. Условия измерений	6
7. Подготовка к выполнению измерений	7
7.1. Сборка установки для измерения содержания ионола в масле	7
7.2. Определение нижнего предела обнаружения ионола	8
7.3. Градуировка хроматографа и оперативный контроль точности выполняемых измерений	9
7.3.1. Градуировка хроматографа	10
7.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений	10
7.4. Отбор, транспортировка и хранение проб трансформаторного масла	12
7.4.1. Отбор проб масла из электрооборудования	12
7.4.2. Транспортировка проб масла	13
7.4.3. Хранение проб масла	13
7.5. Извлечение ионола из масла	13
8. Выполнение измерений	13
9. Обработка результатов измерений	14
10. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания ионола в масле	14
11. Оформление результатов измерений	17
Приложение 1 Список литературы	19
Приложение 2. Определение коэффициента экстракции ионола из трансформаторного масла в этиловый спирт	20
Рис.1. Схема хроматографа для проведения анализа ионола	22
Рис.2 Отбор трансформаторного масла из электрооборудования в шприцы	23
Рис.3. Типичная хроматограмма ионола в спиртовом экстракте из трансформаторного масла	24

## 1. Введение

Настоящие Методические указания (далее МУ) устанавливает газохроматографическую методику количественного анализа образцов трансформаторных масел для определения растворенного в них ионола (агидола-1). 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.

### Нормативные ссылки

В настоящих Методических указаниях 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 Методических указаниях 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 изоляционной и теплоотводящей жидкости.

**трансформаторное масло после обработки:** трансформаторное масло после удаления из него газов, воды, механических примесей и продуктов разложения.

**ионол (агидол-1):** твердое вещество, добавляемое в трансформаторное масло в качестве антиокислительной присадки.

**извлечение ионола из масла:** равновесное распределение ионола между этиловым спиртом и маслом в герметично закрытом стеклянном сосуде.

## **2. Требования по чувствительности и погрешности измерений**

2.1. Определение ионола в пробе отобранного из электрооборудования трансформаторного масла проводят на газовом хроматографе.

В состав газового хроматографа обязательно должны входить либо пламенно-ионизационный детектор (ДИП), либо детектор по теплопроводности (ДТП), которые обеспечивают необходимый нижний предел обнаружения (ПО) ионола в трансформаторном масле.

2.2. Нижний предел обнаружения определяемого в трансформаторном масле ионола должен быть не выше 0,03 % масс.

2.3. Суммарная погрешность выполнения измерения концентраций ионола в трансформаторном масле в диапазоне 0,05-1,0 % масс., определенная в соответствии с п.11 настоящих МУ, не должна превышать 10 % отн. При концентрациях менее 0,05 % масс. суммарная погрешность измерения может достигать 50 % отн.

2.4. Сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы трансформаторного масла при концентрации анализируемого ионола в диапазоне 0,05-1,0 % масс., определенная в соответствии с п.11 настоящих МУ, не должна превышать 5 % относительно среднего значения. При концентрациях менее 0,05 % об. сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы может достигать 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 в 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. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

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

4.1. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором или детектором по теплопроводности, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 26703-93.

4.2. Персональный компьютер в комплектации, необходимой для управления хроматографом (при необходимости), а также для обработки, хранения и представления результатов хроматографического анализа.

4.3. Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом 3 % ХЕ-60 на Инертоне Супер с размером частиц 0,16-0,20 мм или аналогичная.

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

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

4.6. Азот газообразный в баллоне по ГОСТ 9293-74.

4.7. Аргон газообразный в баллоне по ТУ 2114-006-05761815-99.

4.8. Водород газообразный по ГОСТ 3022.

4.9. Воздух газообразный по ГОСТ 17433, класс загрязнения 1.

4.10. Микрошприц «Газохром – 101» на 1 мкл, производимый ОАО «Хроматограф» (г.Москва) или аналогичный.

4.11. Микрошприц МШ-10 на 10 мкл, производимый ОАО «Цвет» (г.Дзержинск) или аналогичный.

4.12. Стекланный медицинский шприц емкостью 20 см<sup>3</sup> по ТУ 64-1-789-83 или аналогичный.

4.13. Пробирка П-2-5-14/23 емкостью 5 см<sup>3</sup> с делениями и притертой пробкой или аналогичная.

4.14. Весы аналитические марки ВЛР-200 М, 2 кл., ГОСТ 24104-88 или аналогичные.

4.15. Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652-2000 или аналогичный.

4.16. Ионол (агидол-1) по ТУ 2425-415-05742686-2000 или аналогичный.

## 5. Метод измерения

Измерения выполняются путем равновесного извлечения (экстракции) ионола из трансформаторного масла в этиловый спирт и последующего газохроматографического анализа спиртового экстракта.

## 6. Условия измерений

При хроматографировании градуировочных смесей и анализируемых образцов соблюдаются следующие условия:

- |   |                           |
|---|---------------------------|
| – Температура термостата испарителя                     | 200 °С;                   |
| – Температура термостата колонок                        | 110 °С;                   |
| – Температура термостата ДИП или ДТП                    | 260 °С;                   |
| – Ток моста ДТП   | 150 мА;                   |
| – Расход газа-носителя (с любым детектором)             | 20 см <sup>3</sup> /мин;  |
| – Расходы вспомогательных газов (при применении ДИП):   |                           |
| водорода  | 20 см <sup>3</sup> /мин;  |
| воздуха   | 200 см <sup>3</sup> /мин; |
| – Объем вводимой пробы экстракта:                       |                           |
| при применении ДИП                                      | 0,5 мкл;                  |
| при применении ДТП                                      | 5,0 мкл;                  |
| – Объем масла в экстракторе при установлении равновесия | 2,0 см <sup>3</sup> ;     |

- Объем спирта в экстракторе при установлении равновесия 2,0 см<sup>3</sup>;
- Время интенсивного встряхивания смеси масла со спиртом 2 мин;
- Время установления равновесия, не менее 5 ч.

## **7. Подготовка к выполнению измерений**

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- Сборку установки для проведения измерения содержания ионола в трансформаторном масле;
- Определение нижнего предела обнаружения ионола;
- Градуировку хроматографа или оперативный контроль точности выполняемых измерений;
- Отбор, транспортировку и хранение проб трансформаторного масла из электрооборудования;
- Извлечение ионола из трансформаторного масла.

### **7.1. Сборка установки для измерения содержания ионола в масле**

Сборку установки производят в соответствии со схемой, приведенной на рис.1. Согласно схеме в газовый хроматограф помещают предварительно откондиционированную при 250 °С хроматографическую колонку с 3 % ХЕ-60 на Инертоне-Супер, подсоединяя ее к испарителю и входу ДИП. При применении хроматографа с ДТП хроматографическую колонку подключают одним концом к испарителю, а другим концом к входу ДТП. В этом случае в схему дополнительно включают колонку сравнения, которую подключают к другому испарителю и другому входу ДТП.

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

Допускается самостоятельное изготовление колонок из стальных трубок длиной 1-2 м с внутренним диаметром 2-3 мм, заполненных указанным выше сорбентом с применением приемов, описанных в литературе по газовой хроматографии [1,2].

К месту установки хроматографа подводятся линия газа-носителя (для любого детектора), линии водорода и воздуха (для ДИП), электрическое питание и линия внешнего заземления.

Подключение хроматографа к электрической сети, линии газа-носителя и компьютеру осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа. При работе с ДИП хроматограф дополнительно подключают к линиям водорода и воздуха.

После подключения хроматографа в него из баллона подают газ-носитель (гелий в случае ДТП, а также аргон или азот в случае ДИП) и в соответствии с п.5 устанавливают его требуемый расход. Кроме того, при применении ДИП в хроматограф подают водород и воздух с необходимыми расходами. После этого задают необходимые температуры термостатов испарителя, колонок и ДИП или

ДТП. При применении хроматографа с ДТП задают необходимый ток питания его моста.

Через два часа после включения хроматограф готов к началу работы.

## 7.2. Определение нижнего предела обнаружения ионола

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

Определение **ПО** хроматографа в этом случае осуществляют с использованием градуировочного раствора ионола в спирте, который готовят следующим образом.

Навеску ионола (примерно 0,1 г), взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 см<sup>3</sup> этилового спирта, также взвешенного на аналитических весах.

Концентрацию ионола в градуировочном растворе определяют по формуле:

$$A_{\text{и}}^{\text{гр}} = \frac{P_{\text{и}}}{P_{\text{сп}} + P_{\text{и}}} \times 100, \quad (1)$$

где  $A_{\text{и}}^{\text{гр}}$  - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

$P_{\text{и}}$  - навеска ионола, г;

$P_{\text{сп}}$  - навеска спирта, г.

Приготовленный таким образом градуировочный раствор ионола в этиловом спирте, перенесенный в герметичный сосуд может храниться в темном месте до 6 месяцев.

Далее 0,5 мкл (при применении ДИП) или 5,0 мкл (при применении ДТП) приготовленного градуировочного раствора с помощью микрошприца на 1,0 мкл (при применении ДИП) или 10 мкл (при применении ДТП) вводят в испаритель хроматографа и получают хроматограммы ионола в спирте. Полученные на хроматограммах пики ионола обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([3,4]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков ионола, а также определение высот пиков, соответствующих ионолу. При проведении процедуры определения **ПО** необходимо получить при четырехкратном вводе пробы градуировочного раствора не менее 3 пиков ионола, отличающихся по высоте не более, чем на 5 % относительно среднего значения. Расчет производится аналогично оценке сходимости результатов в соответствии с п. 9 (формула 16).

Кроме того, при проведении определения **ПО** необходимо измерить 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 ДИП или 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 ионола в масле проводят по формуле:

$$\text{ПО} = \frac{2 \times h_{\text{шум}} \times A_{\text{и}}^{\text{М}}}{h_{\text{и}}}, \quad (2)$$

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

$h_{\text{и}}$  - высота пика ионола на хроматограмме градуировочной смеси;

$A_{\text{и}}^{\text{М}}$  - концентрация ионола в трансформаторном масле, % масс., рассчитанная по формуле:

$$A_{\text{и}}^{\text{М}} = V_{\text{и}} \times A_{\text{и}}^{\text{ГР}}, \quad (3)$$

где  $A_{\text{и}}^{\text{ГР}}$  - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

$V_{\text{и}}$  - коэффициент экстракции ионола из трансформаторного масла спиртом ( $V_{\text{и}} = 2,2$  для спирта с содержанием воды не более 8 % масс. в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов спирта и масла 1:1);

При необходимости можно определить коэффициент экстракции ионола  $V_{\text{и}}$  из масла спиртом. Процедура определения  $V_{\text{и}}$  приведена в Приложении 2.

При ручной обработке 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 ДИП или ДТП.

Определяют среднее арифметическое значение величины **ПО** ионола для всех измерений и устанавливают его соответствие нормируемому в п.4.2 значению. В случае несоответствия определенного **ПО** нормируемому значению устраняют возможные причины этого несоответствия и снова проводят определение **ПО**.

При соответствии определенного значения **ПО** нормируемому значению приступают к градуировке хроматографа.

### 7.3. Градуировка хроматографа 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.

### 7.3.1. Градуировка хроматографа

Градуировку проводят аналогично процедуре определения **ПО** в соответствии с п. 7.2.

Отличие заключается в том, что в качестве определяемых на хроматограммах параметров берут площади пиков ионола, а для проведения градуировки применяют два градуировочных раствора, приготовление одного из них описано в п. 7.2. Второй градуировочный раствор готовят также, как первый. Для его приготовления 0,1г ионола растворяют в 100 мл спирта. Определение площадей пиков ионола на хроматограммах осуществляют используя средства вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([1,2]).

Градуировочный коэффициент  $b_{И}$  для определения ионола рассчитывают по формуле:

$$b_{И} = V_{И} \times A_{И}^{гр} / S_{И}^{гр}, \quad (4)$$

где  $b_{И}$  - градуировочный коэффициент для определения ионола;

$V_{И}$  - коэффициент экстракции ионола из трансформаторного масла спиртом ( $V_{И} = 2,2$  для спирта с содержанием воды не более 8 % масс. в диапазоне температур 20-25°C при соотношении объемов спирта и масла 1:1);

$A_{И}^{гр}$  - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

$S_{И}^{гр}$  - площадь пика ионола на хроматограмме градуировочного раствора.

Все значения  $b_{И}$ , полученные для ионола, усредняют. В результате получают средние арифметические значения  $b_{И}$  для ионола. Эти значения далее используют при обработке результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

### 7.3.2. Оперативный контроль точности выполняемых измерений

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят перед проведением анализа с целью подтверждения стабильности градуировочных коэффициентов  $b_{И}$  для ионола.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят аналогично процедуре градуировки.

Полученные на хроматограммах пики ионола обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([1,2]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков

ионола, а также расчет площадей пиков, соответствующих ионулу. Далее, используя значения полученных при градуировке градуировочных коэффициентов для определения ионола, проводят расчет концентрации ионола в градуировочном растворе по формуле:

$$A_{\text{и}}^{\text{к}} = b_{\text{и}} \times S_{\text{и}}^{\text{к}} \times 100 / B_{\text{и}}, \quad (5)$$

где  $A_{\text{и}}^{\text{к}}$  - концентрация ионола в градуировочном растворе при оперативном контроле, % масс.;

$b_{\text{и}}$  - градуировочный коэффициент для определения ионола;

$S_{\text{и}}^{\text{к}}$  - площадь пика ионола при оперативном контроле;

$B_{\text{и}}$  - коэффициент экстракции ионола из трансформаторного масла спиртом ( $B_{\text{и}} = 2,2$  для спирта с содержанием воды не более 8 % масс. в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов спирта и масла 1:1).

Для дальнейших расчетов берут средние арифметические величины  $A_{\text{и}}^{\text{к}}$ , полученные из трех параллельных измерений.

Далее сравнивают полученную при оперативном контроле концентрацию ионола в спирте с концентрацией ионола в градуировочном растворе. Относительное отклонение этих величин друг от друга рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{отн}} = (A_{\text{и}}^{\text{к}} - A_{\text{и}}^{\text{гр}}) \times 100 / A_{\text{и}}^{\text{гр}}, \quad (6)$$

где  $\Delta_{\text{отн}}$  - относительное отклонение концентрации ионола при оперативном контроле от концентрации ионола в градуировочном растворе, % отн.;

$A_{\text{и}}^{\text{к}}$  - концентрация ионола, полученная при оперативном контроле, % масс.;

$A_{\text{и}}^{\text{гр}}$  - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.

При проведении оперативного контроля точности выполняемых измерений необходимо, чтобы получаемые значения концентраций ионола, полученные при оперативном контроле, отличались от значений концентраций ионола в градуировочном растворе не более чем на 10 % отн.

Если  $\Delta_{\text{отн}}$  превышает эту величину, то необходимо проверить режимные параметры, при необходимости скорректировать их и провести новую градуировку.

## **7.4. Отбор, транспортировка и хранение проб трансформаторного масла**

### **7.4.1. Отбор проб масла из электрооборудования**

Отбор трансформаторного масла проводят в любую герметично закрывающуюся емкость объемом не менее 10 см<sup>3</sup>. В качестве таких емкостей можно использовать любые флаконы с плотно завинчивающимися крышками, либо медицинские шприцы с заглушками, изготовленными, например, из иглы и резиновой пробки.

Перед отбором масла для определения ионола маслоотборный штуцер электрооборудования очищают от загрязнений.

Отбор масла из штуцера осуществляют с помощью маслоотборного устройства (рис.2), 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 при отборе масла в шприцы является обеспечение соединения штуцера электрооборудования и шприца, поэтому один его конец должен плотно надеваться на штуцер, а другой на канюлю шприца. При отборе масла во флаконы свободный конец маслоотборного устройства помещают на дно флакона.

К штуцеру электрооборудования подсоединяют маслоотборное устройство, открывают вентиль и сливают в любую емкость не менее 0,5 л масла. Затем при отборе масла в шприц, не закрывая вентиль, вставляют в свободный конец маслоотборного устройства канюлю шприца с вдвинутым до конца поршнем. Шприц заполняют маслом. При заполнении поршень шприца придерживают для того, чтобы он самопроизвольно не выпал из цилиндра. После этого вынимают его из маслоотборного устройства и масло из шприца выдавливают в любую емкость, например, ведро. При выполнении этой процедуры вентиль на оборудовании не закрывают. Снова соединяют шприц с маслоотборным устройством и процедуры заполнения шприца и удаления из него масла (промывки) повторяют еще дважды.

Далее производят заполнение шприца маслом на весь его объем и закрывают вентиль на оборудовании. После этого вынимают шприц из маслоотборного устройства, надевают на его канюлю заглушку, в качестве которой может быть использована медицинская игла с резиновой пробкой.

Если пробу масла отбирают во флаконы, то их предварительно промывают не менее чем двукратным объемом отбираемого масла, а затем заполняют последним и флакон закрывают.

Из каждой точки отбирают один шприц или флакон емкостью не менее 10 см<sup>3</sup>.

Шприц или флакон 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.

Допускается определение содержания ионола из проб масла, отобранных для проведения физико-химического анализа. До проведения анализа пробы хранят во флаконах из темного стекла с минимальным объемом газовой фазы.

Допускается также использование масла после измерения в нем растворенных газов методом АРП.

#### **7.4.2. Транспортировка проб масла**

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

#### **7.4.3. Хранение проб масла**

Пробы трансформаторного масла хранят при комнатной температуре в защищенном от света месте во флаконах или шприцах.

Время хранения пробы трансформаторного масла в пробоотборнике или в шприце от момента отбора пробы из электрооборудования до момента проведения анализа не должно превышать 30 суток.

#### **7.5. Извлечение ионола из масла**

Для проведения извлечения ионола из трансформаторного масла в пробирку на 5 см<sup>3</sup> с делениями, снабженную притертой пробкой (далее экстрактор), помещают 2 см<sup>3</sup> этилового спирта и 2 см<sup>3</sup> отобранного на анализ масла. Экстрактор закрывают пробкой и его содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После встряхивания экстрактор помещают в штатив для пробирок и оставляют в спокойном состоянии в защищенном от света месте не менее, чем на 5 часов, после чего экстракт готов для анализа на хроматографе.

Приготовленные таким образом экстракты должны быть проанализированы в течение 7 суток. Необходимым условием является хранение экстрактов в темноте.

### **8. Выполнение измерений**

Измерения ионола в экстракте из масла проводят следующим образом.

Хроматограф выводят на рабочий режим согласно п. 6. Микрошприцем на 1 мкл (при использовании ДИП) или на 10 мкл (при использовании ДТП) отбирают из экстрактора 0,5 мкл (при использовании ДИП) или 5 мкл (при использовании ДТП) спиртового экстракта ионола, который находится в верхнем слое расслоившейся в экстракторе смеси спирта и масла. Отобранную пробу вводят в испаритель хроматографа

Разделенные на колонке ионол и сопутствующие ему компоненты, извлеченные из трансформаторного масла, регистрируются ДИП или ДТП и фиксируются в виде хроматограммы. Типичная хроматограмма анализа ионола в спиртовом экстракте из трансформаторного масла приведена на рис. 3.

При каждом анализе проводят не менее двух параллельных измерений ионола в экстракте из трансформаторного масла.

Ежедневно после проведения анализов проводят регенерацию хроматографической колонки, для чего поднимают температуру в термостате колонок до 200 °С. Время регенерации составляет 1 час. При применении ДТП его ток при проведении регенерации отключают.

## 9. Обработка результатов измерений

Расчет результатов измерения ионола в анализируемом образце трансформаторного масла проводят по формуле:

$$A_{\text{И}}^{\text{М}} = b_{\text{И}} \times S_{\text{И}}^{\text{ан}}, \quad (7)$$

где  $A_{\text{И}}^{\text{М}}$  - концентрация ионола в анализируемом образце трансформаторного масла, % масс.;

$b_{\text{И}}$  - градуировочный коэффициент для определения ионола, полученный при градуировке хроматографа;

$S_{\text{И}}^{\text{ан}}$  - площадь пика ионола на хроматограмме образца трансформаторного масла.

Все значения  $A_{\text{И}}^{\text{М}}$ , полученные для ионола, усредняют. В результате получают средние арифметические значения  $A_{\text{И}}^{\text{М}}$  для содержания ионола в анализируемом образце трансформаторного масла. Эти значения далее используют при оформлении результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

## 10. Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания ионола 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 экстракции  $B_{\text{И}}$  и погрешности установки объемов спирта  $V_{\text{сп}}$  и трансформаторного масла  $V_{\text{м}}$ .

Среднее квадратичное отклонение за счет случайной погрешности измерения  $A_{\text{И}}^{\text{М}}$  рассчитывают по формуле:

$$S_{A_{\text{И}}^{\text{М}}} = \frac{S_{\text{И}_0}}{b_{\text{И}}} \times \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{l \times m} + \frac{l \times m \times (A_{\text{И}}^{\text{ан}} - \bar{A}_{\text{И}})^2}{(b_{\text{И}})^2 \times [l \times m \sum S_{\text{И}}^2 - (\sum S_{\text{И}})^2]}} \quad (8)$$

где  $S_{A_{\text{И}}^{\text{М}}}$  - среднее квадратичное отклонение за счет случайной погрешности измерения концентрации ионола в трансформаторном масле;

$S_{\text{И}_0}$  - величина среднего квадратичного отклонения ионола от своих градуировочных характеристик;

$b_{\text{И}}$  - градуировочный коэффициент для определения ионола;

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

**l** - число точек на градуировочной характеристике (2 точки);

**m** - число параллельных измерений в каждой точке градуировочной характеристики (3 измерения);

**A<sub>и</sub><sup>ан</sup>** - концентрация ионола в трансформаторном масле, полученная при анализе, % масс.;

**A<sub>и</sub>** - генеральное среднее значение концентрации ионола при градуировке в пересчете на трансформаторное масло, % масс.;

**S<sub>и</sub>** - площадь пика ионола на хроматограмме градуировочного раствора.

Величину среднего квадратичного отклонения для ионола при градуировке **S<sub>и0</sub>** вычисляют по формуле:

$$S_{и0} = \sqrt{\frac{\sum (B_{и} \times A_{и}^{гр})^2 - b_{и} \sum (B_{и} \times A_{и}^{гр} \times S_{и})}{n-1}}, \quad (9)$$

где **B<sub>и</sub>** - коэффициент экстракции ионола из трансформаторного масла спиртом (**B<sub>и</sub> = 2,2** для спирта с содержанием воды не более 8 % масс. в диапазоне температур 20-25°C при соотношении объемов спирта и масла 1:1);

**A<sub>и</sub><sup>гр</sup>** - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

**b<sub>и</sub>** - градуировочный коэффициент для определения ионола;

**S<sub>и</sub>** - площадь пика ионола на хроматограмме градуировочного раствора;

**n = l × m** – число измерений при градуировке по ионолу (2×3).

Генеральное среднее значение концентрации ионола **A<sub>и</sub>** в трансформаторном масле вычисляют по формуле:

$$\bar{A}_{и} = \frac{\sum B_{и} \times A_{и}^{гр}}{l} \quad (10)$$

где **B<sub>и</sub>** - коэффициент экстракции ионола из трансформаторного масла спиртом (**B<sub>и</sub> = 2,2** для спирта с содержанием воды не более 8 % масс. в диапазоне температур 20-25°C при соотношении объемов спирта и масла 1:1);

**A<sub>и</sub><sup>гр</sup>** - концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

**l** - число точек при градуировке по ионолу (2 точки).

Относительную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{\text{и(отн)}} = 1,1 \times \sqrt{\frac{\Delta B_{\text{и}}^2}{B_{\text{и}}^2} + \frac{\Delta V_{\text{сп}}^2}{V_{\text{сп}}^2} + \frac{\Delta V_{\text{м}}^2}{V_{\text{м}}^2}}, \quad (11)$$

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

$\Delta B_{\text{и}}$ ,  $\Delta V_{\text{сп}}$ ,  $\Delta V_{\text{м}}$  - погрешности измерения коэффициента экстракции ионола, объемов этилового спирта и трансформаторного масла в экстракторе, соответственно;

$B_{\text{и}}$ ,  $V_{\text{сп}}$ ,  $V_{\text{м}}$  - коэффициент экстракции ионола, объемы этилового спирта и трансформаторного масла в экстракторе, соответственно.

В практических расчетах принимают следующие значения относительных погрешностей измерения коэффициента распределения ионола и объемов спирта и трансформаторного масла:

$$\frac{\Delta B_{\text{и}}}{B_{\text{и}}} = 0,07; \quad \frac{\Delta V_{\text{сп}}}{V_{\text{сп}}} = \frac{\Delta V_{\text{м}}}{V_{\text{м}}} = 0,03;$$

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{\text{и(абс)}} = A_{\text{и}}^{\text{м}} \times \Theta_{\text{и(отн)}}, \quad (12)$$

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

$A_{\text{и}}^{\text{м}}$  - измеренная концентрация ионола в трансформаторном масле, % масс.

Суммарную погрешность измерения  $\Delta$  рассчитывают в зависимости от величины соотношения  $\Theta_{\text{и(абс)}}/S_{A_{\text{и}}^{\text{м}}}$ .

Если это отношение меньше 0,8, то суммарную погрешность измерения  $\Delta$  оценивают по формуле 8. Если это отношение больше 8, то суммарную погрешность измерения  $\Delta$  оценивают по формуле 11. Если это отношение попадает в интервал между 0,8 и 8, то суммарную погрешность оценивают по формуле:

$$\Delta = K \times S, \quad (13)$$

где  $\Delta$  - суммарная погрешность измерения;

$K$  - коэффициент;

$S$  - суммарное среднее квадратичное отклонение результата измерения.



**S** рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\sum \frac{\Theta_{и(абс)}}{3} + S_{A_i^M}^2} \quad (14)$$

**K** рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{(t_{p,f} \times S_{A_i^M}) + \Theta_{и(абс)}}{S_{A_i^M} + \sqrt{\sum \frac{\Theta_{и(абс)}^2}{3}}} \quad (15)$$

где  $A_i^M$  - измеренная концентрация ионола в масле, % масс.;

$\Delta$  - абсолютная суммарная погрешность измерения, % масс.

Рассчитанную по формуле 13 величину суммарной погрешности используют при представлении результата анализа ионола в трансформаторном масле (формулы 17 и 18).

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

$$\frac{|A_{и(1)}^M - A_{и(2)}^M|}{A_i^M} \times 100 \quad (16)$$

где  $A_{и(1)}^M$  - результат 1-ого измерения, % масс.;

$A_{и(2)}^M$  - результат 2-ого измерения, % масс.;

$A_i^M$  - среднее арифметическое значение двух измерений, % об.

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

## 11. Оформление результатов изменений

Результат измерений представляют в виде:

$$A_i^M \pm \Delta \quad (17)$$

Результат измерения может быть представлен в виде

$$A_i^M \pm \Delta_{отн.} \quad (18)$$

где  $\Delta_{отн.}$  - определяют по формуле

$$\Delta_{отн.} = \frac{\Delta \times 100}{A_i^M} \quad (19)$$

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности  $\Delta$ .

Результаты измерений оформляют протоколом, форма которого приведена ниже.

**ПРОТОКОЛ № \_\_\_\_\_**  
результатов измерений содержания ионола в  
образцах трансформаторного масла

Место расположения оборудования: \_\_\_\_\_

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

Анализ провел: \_\_\_\_\_ (ФИО)

Подпись

## Приложение 1

### Список литературы

- [1] Руководство по газовой хроматографии: В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с нем. / Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе.– 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. Б.В.Июффе. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1988, с.214-221.

## Приложение 2

### Определение коэффициента экстракции ионола из трансформаторного масла этиловым спиртом

Определение коэффициента экстракции ионола из трансформаторного масла этиловым спиртом проводят следующим образом.

Сначала готовят раствор ионола в масле, для которого хотят определить коэффициент экстракции. Для этого в заранее взвешенный на аналитических весах бюкс на 20 см<sup>3</sup> помещают примерно 10 см<sup>3</sup> масла. Бюкс с маслом взвешивают и в него вносят 20 мг ионола. Бюкс снова взвешивают. Все взвешивания ведут с точностью до 0,00002 г. Бюкс закрывают притертой крышкой, интенсивно встряхивают в течение 2 мин и оставляют в спокойном положении до полного растворения ионола (не менее 2 ч).

Рассчитывают концентрацию добавленного к маслу ионола по формуле:

$$A_{\text{и}}^{\text{доб}} = 100 \times P_{\text{и}}^{\text{доб}} / (P_{\text{и}}^{\text{доб}} + P_{\text{м}}), \quad (\text{П } 2.1)$$

где  $A_{\text{и}}^{\text{доб}}$  – концентрация добавленного к маслу ионола, % масс.;

$P_{\text{и}}^{\text{доб}}$  – масса добавленного к маслу ионола, г;

$P_{\text{м}}$  – масса масла, г.

Далее в пробирки с делениями берут по 2 см<sup>3</sup> масла до и после добавления в него ионола и вносят в эти пробирки по 2 см<sup>3</sup> этилового спирта, содержание воды в котором не должно превышать 8 % масс. Пробирки закрывают пробками, интенсивно встряхивают в течение 2 мин и оставляют в спокойном состоянии в темном месте на время не менее 5 ч.

Далее проводят градуировку хроматографа в соответствии с разделом 9.3. Для этого в испаритель хроматографа вводят 0,5 (для хроматографа с ДИП) или 5 мкл (для хроматографа с ДТП) градуировочного раствора ионола, приготовленного в соответствии с разделом 7.3. Градуировочный коэффициент определяют по формуле:

$$b_{\text{и}} = A_{\text{и}}^{\text{гп}} / S_{\text{и}}, \quad (\text{П } 2.2)$$

где  $b_{\text{и}}$  – градуировочный коэффициент для ионола;

$A_{\text{и}}^{\text{гп}}$  – концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;

$S_{\text{и}}$  – площадь пика ионола на хроматограмме градуировочного раствора ионола.

После проведения градуировки хроматографа и расслоения смесей масла с добавленным и не добавленным в него ионолом с этиловым спиртом в соответствии с разделом 10 проводят анализ спиртовых экстрактов из масла.

Концентрации ионола в спиртовых экстрактах определяют по формуле:

$$A_n^{\text{эк}} = b_n \times S_n^{\text{эк}}, \quad (\text{П } 2.3)$$

где  $A_n^{\text{эк}}$  – концентрация ионола в экстракте из масла, % масс.;  
 $b_n$  – градуировочный коэффициент для ионола;  
 $S_n^{\text{эк}}$  – площадь пика ионола на хроматограмме экстракта из масла.

Коэффициент экстракции ионола из масла спиртом при соотношении объемов масла и спирта 1:1 и в диапазоне температур 20-25 °С определяют по формуле:

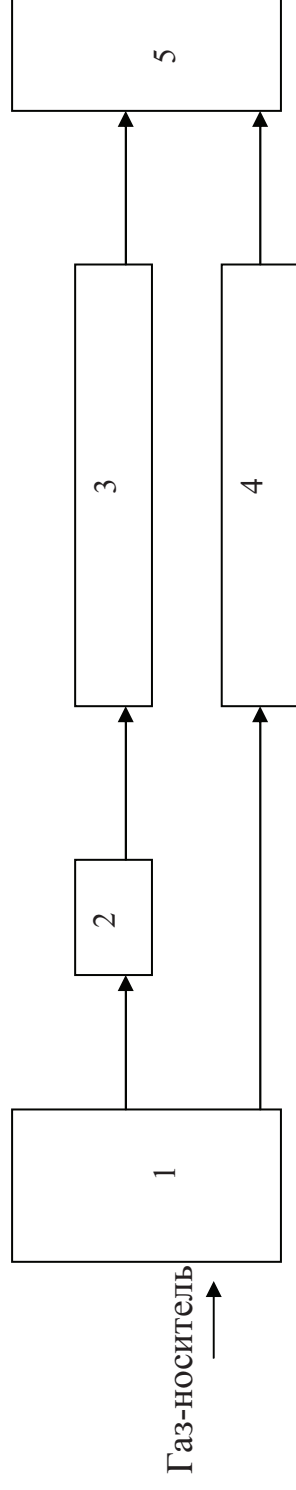
$$B_n = A_n^{\text{доб}} / (A_n^{\text{доб.эк.}} - A_n^{\text{исх.эк.}}) \quad (\text{П } 2.4)$$

где  $B_n$  – коэффициент экстракции ионола из масла спиртом при соотношении объемов масла и спирта 1:1 и в диапазоне температур 20-25 °С;

$A_n^{\text{доб}}$  – концентрация добавленного к маслу ионола, % масс.;

$A_n^{\text{доб.эк.}}$  – концентрация ионола в спиртовом экстракте из масла после добавки в масло ионола, % масс.;

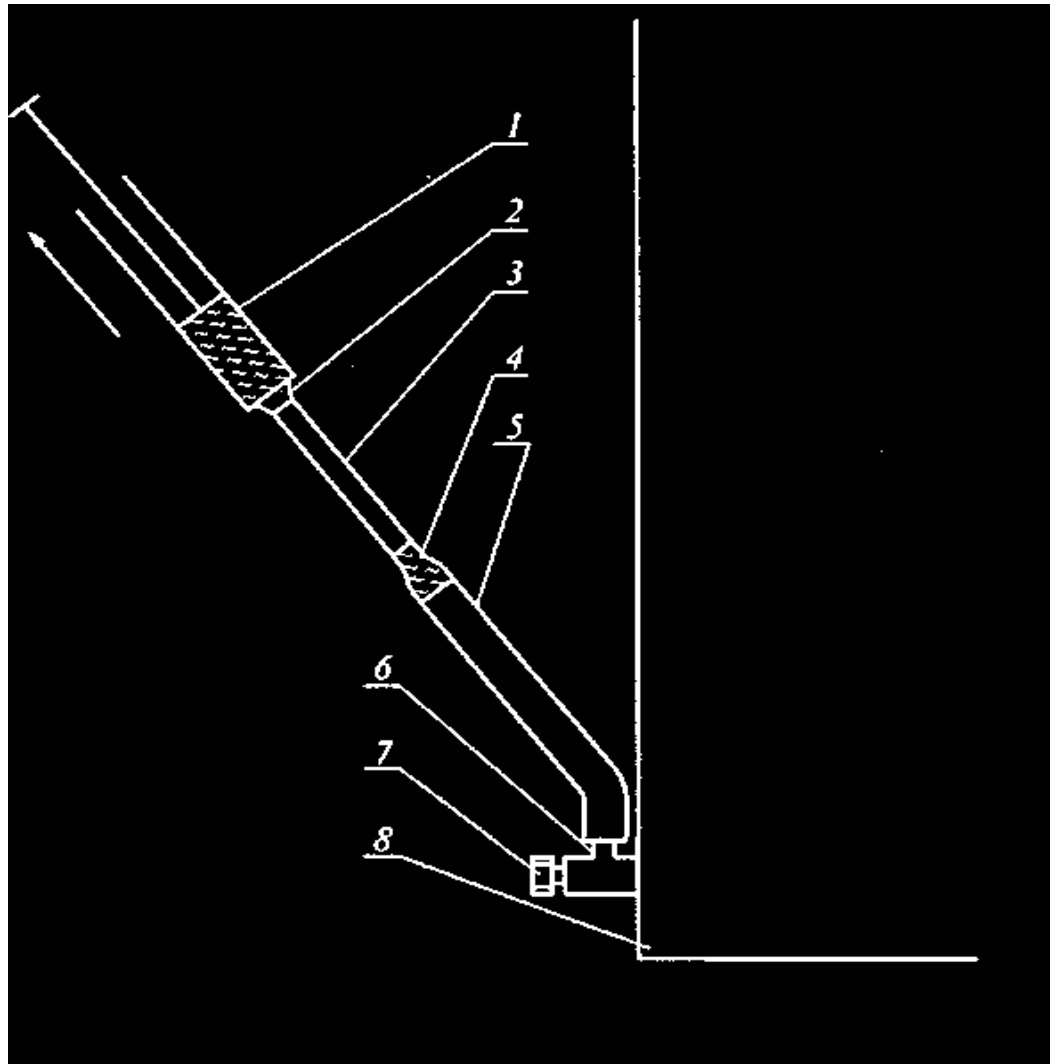
$A_n^{\text{исх.эк.}}$  – концентрация ионола в спиртовом экстракте из масла до добавки в масло ионола, % масс.



**Рис.1. Схема установки для проведения анализа ионола.**

1. Блок подготовки газов хроматографа; 2. Испаритель; 3. Хроматографическая колонка; 4. Колонка сравнения; 5. ДИП или ДТД.

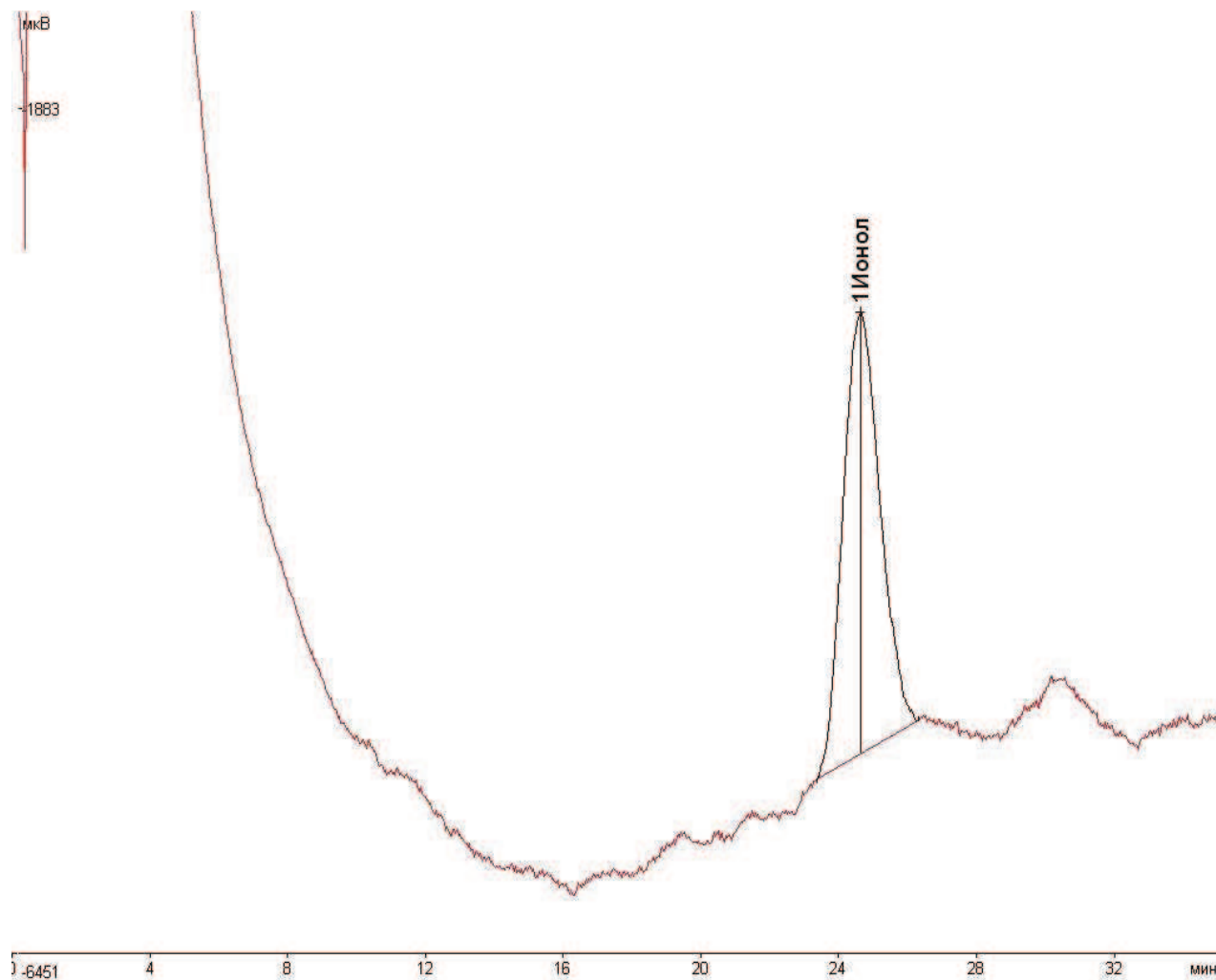
При проведении анализа на хроматографе с ДИП в схеме отсутствует колонка сравнения.



**Рис.2. Отбор трансформаторного масла из электрооборудования в шприцы**

1. Шприц медицинский; 2. Канюля шприца; 3. Резиновая трубка с внутренним диаметром 2-3 мм; 4. Металлический или стеклянный переходник; 5. Резиновая трубка с внутренним диаметром 4-6 мм; 6. Штуцер; 7. Вентиль; 8. Электрооборудование, из которого отбирается масло.

Имя хроматограммы Ионол в масле  
Длительность 35,000 мин  
Метод расчета: Абсолютная градуировка  
Способ расчета: По площади



**Рис.3. Типичная хроматограмма ионола в спиртовом экстракте из трансформаторного масла**