УДК 621.314.212 DOI: 10.18324/2077-5415-2018-3-49-56

Факторы, влияющие на расчет добавки антиокислительной присадки – ионола в изоляционное масло для высоковольтного оборудования

С.М. Коробейников[1a], М.Н. Лютикова[2b]

[1]Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса 20, Новосибирск, Россия
[2]Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы, ул. Энтузиастов 10, Ноябрьск, Россия
[a]korobeynikov@corp.nstu.ru, [b]m.lyutikova@mail.ru
[a]https://orcid.org/0000-0001-7581-5042, [b]https://orcid.org/0000-0002-0824-9025
Статья поступила 6.04.2018, принята 18.05.2018

Контроль уровня содержания антиокислительной присадки — ионола входит в обязательный перечень показателей при диагностировании состояния внутренней изоляции любого маслонаполненного высоковольтного аппарата. Концентрация ингибитора окисления в жидком диэлектрике должна составлять от 0,08 до 0,40 % масс. В настоящее время для количественного определения ионола в минеральных маслах используют методы спектрометрии и хроматографии. Российские электросетевые лаборатории применяют в своей работе методику измерения концентрации ионола в масле, основанную на газожидкостной хроматографии. Как показывает практика, использование данного метода при анализе присадки, особенно в старых окисленных минеральных маслах, сопряжено с рядом трудностей. Цель данной работы — выявление технологических ошибок, которые могут возникнуть при определении ингибирующей присадки ионол в жидком диэлектрике методом газожидкостной хроматографии и, как следствие, привести к неверному расчету добавочной концентрации ионола, необходимой для поддержания антиокислительных свойств масла и обеспечения высокого изоляционного качества в процессе работы высоковольтного аппарата. Объектом исследования является трансформаторное масло со сроком эксплуатации более 35 лет, представляющее собой сложную многогранную матрицу углеводородов и окисленных соединений, мешающих достоверному определению присадки ионол методом газожидкостной хроматографии. Проведенные исследования показывают, что наибольший вклад в получение «правильного» конечного результата при расчете добавочной концентрации присадки вносят такие технологические операции во время проведения анализа, как содержание воды в экстрагенте и технология ввода пробы в испаритель хроматографа.

Ключевые слова: трансформаторное масло; старение масла; ингибитор окисления; ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол); экстракция; газожидкостная хроматография.

Factors affecting the calculation of concentration of antioxidant additive (ionol) in insulating oil for high-voltage equipment

S.M. Korobeynikov[1a], M.N. Lyutikova[2b]

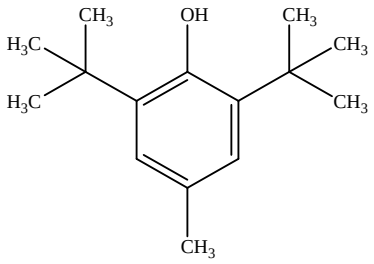
[1]Novosibirsk State Technical University; 20, K. Marks St., Novosibirsk, Russia
[2]Federal Grid Company of Unified Energy System; 10, Entuziastov St., Noyabrsk, Russia
[a]korobeynikov@corp.nstu.ru, [b]m.lyutikova@mail.ru
[a]https://orcid.org/0000-0001-7581-5042, [b]https://orcid.org/0000-0002-0824-9025
Recieved 6.04.2018, accepted 18.05.2018

Control of the level of the antioxidant additive ionol is included in the mandatory list of indicators when diagnosing the internal insulation of any oil-filled high-voltage apparatus. The concentration of the oxidation inhibitor in the liquid dielectric should be from 0.08 to 0.40% by weight. At present, spectrometry and chromatography methods are used for the quantitative determination of ionol in mineral oils. Russian electric grid laboratories use in their work a technique for measuring the concentration of ionol in oil based on gas-liquid chromatography. As practice shows, the use of this method in the analysis of the additive, especially in old oxidized mineral oils, involves a number of difficulties. The purpose of this work is to identify technological errors that may arise when determining the inhibiting ionol additive in a liquid dielectric by gas-liquid chromatography and, as a result, lead to an incorrect calculation of ionol concentration necessary to maintain the antioxidant properties of the oil and provide high insulating quality in the operation of a high-voltage apparatus. The object of the study is transformer oil with a service life of more than 35 years, which is a complex polyhedral matrix of hydrocarbons and oxidized compounds that interfere with the reliable determination of the ionol additive by gas-liquid chromatography. The conducted studies show that the greatest contribution to the "correct" final result in the calculation of the additive concentration of the additive is made by such technological operations during the analysis as the water content in the extractant and the technology of introducing the sample into the chromatograph evaporator.

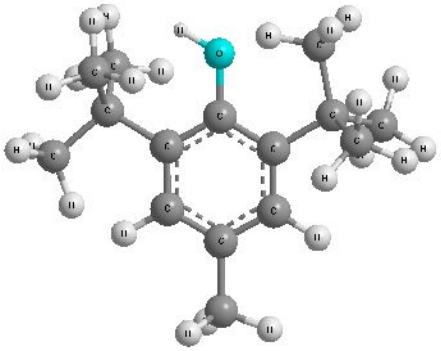
Ключевые слова: transformer oil; oil aging; oxidation inhibitor; ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol); extraction; gas-liquid chromatography.

Введение

Трансформаторные масла уже несколько десятилетий находят широкое применение в высоковольтном оборудовании в качестве хорошего диэлектрика, выполняя ряд важных функций— изолирующей, охлаждающей, защитной, информационно-диагностической среды [1–4]. Изоляционное масло представляет собой очень сложную систему углеводородов полигамного строения [5]. В процессе эксплуатации жидкого диэлектрика под воздействием жестких условий работы высоковольтных аппаратов (повышенная температура, высокая напряженность электрического поля, металлические части оборудования, кислород воздуха, световая энергия и т.д.) происходит его старение [6–8]. В результате нежелательного радикально-цепного окисления углеводородов образуются «опасные» низко- и высокомолекулярные соединения, способные коагулироваться и выпадать в виде осадков на активные части электрооборудования (обмотки, магнитопровод, отводы, шины, масляные каналы) [6; 9–11]. Твердый налет на важных элементах оборудования ухудшает отвод тепла от нагретых его частей, кроме того, полярные соединения обладают ионной и электрофоретической проводимостью, а, следовательно, снижают диэлектрические свойства всей системы «масло– целлюлоза» [12–15]. Такие негативные изменения, происходящие в эксплуатационных диэлектриках, с большой вероятностью могут стать причиной серьезных технологических нарушений в работе электросетевого маслонаполненного высоковольтного оборудования.



а) 2D



б) 3D

Рис. 1. Структурная формула антиокислительной присадки ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол)

Интенсивность электро- и термохимического старения изоляционного масла регулируется добавлением антиокислительной присадки — ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола). На рис.1 приведена 2D и 3Dструктурная формула указанного антиоксиданта. Механизм ингибирования масла сводится к улавливанию активированными молекулами антиоксиданта свободных перекисных радикалов окисленных углеводородов и образованию с ними наиболее стабильных молекул [16]. Уровень содержания присадки в эксплуатационных свежих, подготовленных к заливке или доливке в электрооборудование, эксплуатационных маслах строго нормируется техническими документами (СО 34.45-51.300-97. Объем и нормы испытаний электрооборудования; СТО 34.01-23.1-001-2017. Объем и нормы испытания электрооборудования) и составляет от 0,10 до 0,40 % масс. Снижение концентрации ионола в рабочем трансформаторном масле до 0,05–0,10 % масс. недопустимо. Связано это с тем, что при достижении указанного уровня концентрации присадка проявляет проокислительные свойства, т.е. не тормозит процесс окисления, а лавинообразно ускоряет его [16]. Поэтому специалисты служб изоляции электросетевых предприятий с установленной периодичностью постоянно осуществляют контроль расхода ингибитора в изоляционных маслах, заливаемых в высоковольтное электрооборудование.

Химический контроль уровня содержания ингибитора в эксплуатационных маслах —обязательное мероприятие. Необходимо отслеживать и проверять концентрацию ионола также и в новых, неиспользованных товарных маслах, поступивших на электросетевые предприятия, несмотря на то, что они сопровождаются сертификатами качества. Автором [17] приведен реальный случай, произошедший в одной из энергокомпаний. Импортным трансформаторным маслом, обладающим очень хорошей прозрачностью и высокими диэлектрическими свойствами (в силу тщательной очистки), заполнили трансформатор без предварительного анализа его на содержание антиокислительной присадки. Меньше чем через год после начала эксплуатации трансформатор вышел из строя. Причиной серьезного повреждения послужило сильное изменение изоляционных свойств масла, которое возникло в результате ускоренного термохимического старения масла в отсутствие ионола и каких-либо естественных ингибиторов окислительных процессов. Таким образом, приведенный автором случай из практики еще раз доказывает важность выполнения эксплуатационного и входного контроля электрохимического состояния масла, в том числе (по уровню концентрации) присадки 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол в количественном выражении.

Сегодня, имея широкий арсенал средств измерений и инструментов, лабораторный контроль содержания присадки может проводиться несколькими методами: тонкослойная хроматография (СТО 70238424.27.100. 053-2009. Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования), высокоэффективная жидкостная хроматография

(РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом ВЭЖХ), газовая хроматография (ASTMStandardD 4768-96. StandardTestMethodforAnalysisof 2,6-Ditertiary-ButylPara-Cresoland 2,6-Ditertiary-ButylPhenolin InsulatingLiquidsbyGasChromatography), газожидкостная хроматография(ГЖХ) (Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и присадки ионола в трансформаторных маслах методом газожидкостной хроматографии № МКХА 01-99. Часть 2. Определение содержания ионола в трансформаторных маслах; СТО 56947007-29.180.010.008-2008. Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии), хромато-масс-спектрометрия, УФ-спектрометрия, ИК-спектроскопия (ГОСТ Р МЭК 60666-2013. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок). Зарубежные коллеги в своей практике используют метод определения ионола с помощью дорогостоящих ИК-Фурье-спектрометров и газовых хроматографов с масс-селективным детектором. Несколько дешевле анализ присадки обходится с применением методик тонкослойной хроматографии и УФ-спектрометрии. Авторами [18–20] предложены методика и запатентованный прибор собственного производства для реализации задач по определению ингибитора в маслах. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) и УФ-спектрометрию можно отнести к экспресс-методикам анализа присадки. В лабораториях электросетевого комплекса 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол чаще всего определяют, используя жидкостные хроматографы с УФ-детектированием и газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Последний вариант наиболее удобен тем, что, наряду с установленной методикой определения ионола в маслах, в хроматографе по желанию заказчика могут быть установлены еще несколько газовых схем, позволяющих определять растворенные газы в маслах или производные фурана. Хроматограф, позволяющий выполнять несколько показателей в исследуемом объекте, заметно удешевляет процесс анализа. Но, несмотря на положительные моменты, проведение ГЖХ-анализа ионола в маслах требует от оператора точного соблюдения технологии анализа во избежание ошибок и, в конечном счете, получения недостоверного результата по содержанию ингибитора в жидком диэлектрике.

Цель работы—определить технологические факторы, существенно влияющие на конечный расчет количества присадки, необходимого для добавления в регенерированное или эксплуатационное масло с целью поддержания его антиокислительных свойств и обеспечения электроизоляционных свойств должного уровня.

Объект исследования. В качестве объекта исследования было выбрано трансформаторное масло марки ТКп из силового трансформатора без специальной защиты, находящееся в эксплуатации более 35 лет. Такой выбор сделан целенаправленно, поскольку «старые» масла имеют в своем составе много окисленных соединений, мешающих «нормальному» определению ионола, а, значит, усложняющих процедуру анализа.

Методика исследования. Метод определения антиокислительной присадки в изоляционных маслах основан на извлечении ионола органическим растворителем и последующем газожидкостном хроматографировании экстракта. В данной работе таким органическим растворителем является ректификованный этанол с объемной долей спирта 96 %. Качество спирта отвечает требованиям ГОСТ 5962-2013 (Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия), что подтверждено не только сопроводительными документами (сертификаты качества и протоколы), но и с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа пробы спирта на содержание микропримесей. Концентрацию этилового спирта в водно-спиртовых растворах определяли ареометрическим методом, описанным в ГОСТ 3639-79(Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации спирта).

Подготовка проб масла заключалась в экстрагировании присадки из масла ректификованным 96%-ным этиловым спиртом, а также водно-спиртовыми растворами с разным содержанием этанола в следующем соотношении: растворитель— масло,2:2 (2 мл масла + 2 мл этанола). Затем проводились перемешивание смеси в течение 2 мин, центрифугирование (5 мин, 3000 об/мин), забор верхнего слоя (этанольного экстракта) и его хроматографирование. Объем пробы экстракта, вводимой в испаритель хроматографа,— 2 мкл.

Средство измерения: газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Колонка насадочная длиной 1,5 м с внутренним диаметром 3 мм с неподвижной жидкой фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-AW с толщиной пленки 0,16–0,2 мм. Газ-носитель (подвижная фаза) — аргон высокой чистоты марки 5.0 (объемная доля компонента не менее 99,999 %). На рис.2. приведена типичная хроматограмма этанольного экстракта ионола из пробы трансформаторного масла.

Условия газожидкостного хроматографического анализа: температура испарителя $T_{исп}$ = 200 °С, температура термостата колонок $T_{хк}$ = 140 °С, температура детектора $T_{пид}$ = 220 °С для ПИД-2, программирование температуры от 140 до 180 °С со скоростью 2 °С/мин после выхода хроматографического пика ионола. Скорость потока газа-носителя —25 мл/мин, водорода —25 мл/мин, воздуха —500 мл/мин. Объем вводимой пробы экстракта — 2 мкл. Время хроматографирования одного измерения —40 мин.

Метод расчета: абсолютная градуировочная зависимость с использованием стандартных образцов ионола в трансформаторном масле с содержанием присадки 0,1; 0,2; 0,4 % масс. Для стандартных растворов ионола в трансформаторном масле площадь пика линейно зависит от концентрации ингибитора в диапазоне 0–0,4 % с коэффициентом корреляции 0,9991, что указывает на хорошую аппроксимацию [21]. Относительная погрешность определения при P=0,95 составила не более 3 %. Подготовка проб стандартных растворов ионола в масле проводилась аналогично пробоподготовке эксплуатационных образцов масла из работающего высоковольтного электрооборудования.

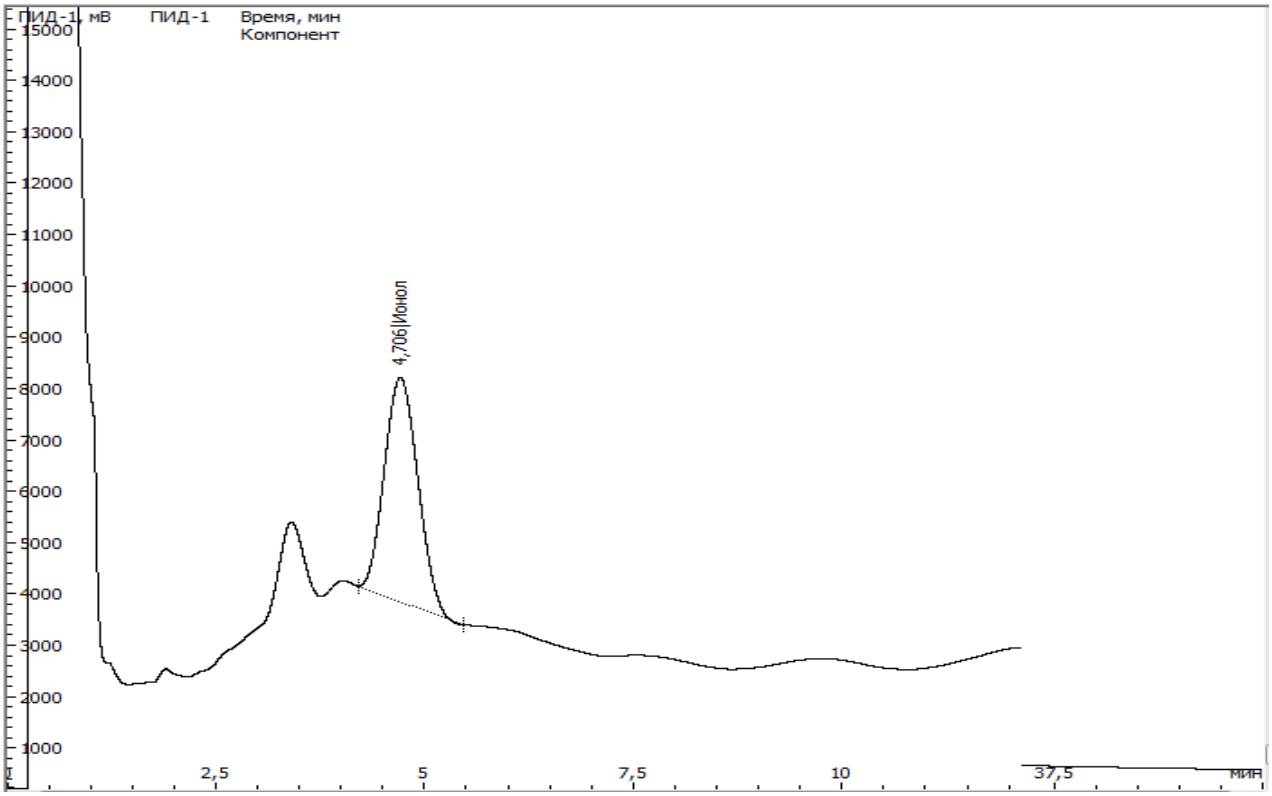


Рис. 2. Типичная хроматограмма этанольного экстракта присадки из масла, снятая на газовом хроматографе с ПИД

Расчет метрологических параметров оценивали путем последовательного семикратного введения экстракта исследуемой пробы масла и регистрации хроматограмм. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы «Хроматэк-Аналитик 2.6», позволяющей строить графическую зависимость «сигнал – концентрация». В качестве детектируемого сигнала принята площадь пика.

Результаты и обсуждение. В аттестованных ГЖХ-методиках (МКХА 01-99. Ч. 2.; СТО 56947007-29.180.010.008-2008) в качестве экстрагента используется этиловый спирт, прежде всего, в силу его малой опасности для здоровья человека (высокое значение ПДК в воздухе рабочей зоны—1000 мг/м^3). По справочным данным, ионол относится к гидрофобным соединениям, и стоит предположить, что содержание воды в спирте будет сильно влиять на процесс извлечения целевого компонента. Для изучения степени влияния воды, содержащейся в растворителе, на экстрагирование исследуемого компонента в энергетическом масле были приготовлены водно-спиртовые растворы с объемным содержанием этанола 99,7; 98,1;95,8; 94,1; 92,0; 90,3; 88,2; 85,1 % об. Концентрации растворителя от 94 до 85 % получали путем разбавления 95,8%-ного спирта дистиллированной водой, 98,1%-ный этанол — разбавлением 99,7%-ногоспирта. Последний, в свою очередь, был получен с помощью сорбции примесей воды из экстрагента с объемным содержанием 96 % активированного силикагеля марки КСКГ, прокаленного при 160 °С в течение 8 ч, декантации и отгонки.

На рис. 3. четко прослеживается зависимость: чем больше объемное содержание спирта в водно-спиртовой смеси, тем больше концентрация извлекаемого из трансформаторного масла ионола.

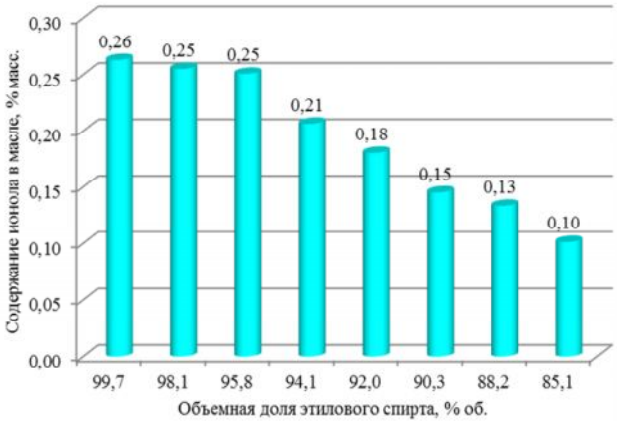


Рис. 3. Влияние концентрации этанола в водно-спиртовой смеси на извлечение ионола из масла(абсолютная погрешность определения объемной доли этилового спирта при P=0,95 составила 0,2 % об., относительная погрешность определения концентрации ионола при P=0,95 не превысила 5 %)

Абсолютный этанол —это спирт, практически не содержащий воды. На практике затраты, связанные с получением абсолютного 100%-ного спирта, не оправданны, поэтому зачастую в качестве экстрагента используют этанол с объемным содержанием спирта 96 %. Кроме того, следует помнить о том, что этанол гигроскопичен и при хранении поглощает влагу из атмосферы. Если этанол хранить в негерметичной склянке, то к процессу образования азеотропной смеси молекул спирта с водой добавляется еще и его частичное испарение.

Ионол является типичным представителем пространственно-затрудненных фенолов, поскольку гидроксильная группа ОН экранирована с двух сторон третбутиль-

ными радикалами, что хорошо видно на 3D-структурной формуле (рис. 1 *б*). Известно, что с увеличением числа и размера алкильных групп замещенных фенолов растворимость алкилфенолов в воде уменьшается, а растворимость в ацетоне, этаноле, эфире, бензоле, жирах, алифатических углеводородах наоборот увеличивается [22]. Спирт смешивается с водой в любых соотношениях, образуя спиртогидраты. Поэтому очевидно, что при увеличении содержания воды в этиловом спирте —экстрагенте целевой компонент (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) преимущественно остается в многокомпонентной углеводородной системе масла (рис. 2). Авторы работ [23;24] указывают на то, что со временем любой органосилоксановый слой неподвижной фазы колонки, в которой происходит деление компонентов пробы, подвергается окислению, в результате чего теряет свои гидрофобные свойства. Данный процесс особенно усиливается при повышенных температурах, в присутствии металлоорганических примесей, а также в щелочной (pH>7) и кислой (pH<2) среде. В свою очередь, частичная потеря гидрофобности фазы SE-30 насадочной колонки может быть фактором, способствующим получению пониженной концентрации ионола в результате деактивации центров неподвижной фазы хроматографической колонки молекулами воды, содержащейся во введенной пробе. Вода, будучи наиболее полярным соединением, сильно взаимодействует с силанольными группами фазы SE-30 с образованием водородной связи, что приведет к первостепенному удержанию веществ, содержащих гидроксильные группы, карбонильный кислород и другие полярные компоненты пробы. Поскольку гидроксильная группа в молекуле 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол стерически затруднена *трет*-бутильными радикалами, она труднодоступна для образования водородных связей с силанольными группами, поэтому молекулы ионола адсорбируются фазой в наименьшей степени. Вышесказанное указывает на то, что при использовании этанола в качестве экстрагента при извлечении ионола из энергетических масел следует уделять особое внимание концентрации чистого растворителя и не допускать содержания воды в нем более чем 4 % масс. Для этого перед применением этилового спирта необходимо определять его объемное содержание ареометрическим, пикнометрическим методами или с помощью автоматических оптических спиртометров и электронных денситометров. Отклонение объемной доли спирта от установленной можно исправить путем его дистилляции (фракционной перегонки) или с помощью химических веществ, хорошо сорбирующих молекулы воды из растворителя и при этом не растворяющихся в нем (например, безводный сульфат натрия, дегидратированный сульфат меди, негашеная известь CaO, активированные силикагели и цеолиты).

Полнота извлечения целевого компонента зависит не только от объемной доли этанола в водно-спиртовой смеси, но и от времени достижения равновесия распределения вещества между несмешивающимися между собой фазами «растворитель– масло». В табл.1 приведены результаты влияния режимов извлечения ионола 96%-ным спиртом из одной и той же пробы трансформаторного масла.

Режимы перемешивания, в отличие от качества используемого растворителя, приводят к менее значительным отклонениям от «правильного» результата. Если проводить обработку результатов по Q-критерию (1) по всем 20-ти измерениям (табл. 2), то все результаты относятся к одной совокупности, так как выполняется условие $Q_{эксп} \le Q_{крит}$. ($Q_{эксп1} = 0.26 \le 0.30$, $Q_{эксп20} = 0.03 \le 0.03$). Табличная величина $Q_{крит}$ при доверительной вероятности $P_{дов}$= 0,95 и количестве значений n = 20 составляет 0,30.

$$Q_n = \frac{(X_n - X_{n-1})}{R}\ , \qquad (1)$$

где X_n—наибольшее (или наименьшее) значение результата; X_{n-1}—значение результата, стоящего рядом с наибольшим (или наименьшим); R—размах варьирования, разница между наибольшим и наименьшим из результатов выборочной совокупности.

При этом относительная погрешность определения, рассчитанная по 20-ти испытаниям, составила 2 %.

Таблица 1

Извлечение 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ионола) в зависимости от режимов экстрагирования

Время перемешивания, *мин*	Режим			
	Ручной	Автоматический (орбитальный шейкер OS-20)		
		Скорость перемешивания, *об/мин*		
		120	140	160
1	0,21±0,01	0,23±0,01	0,24±0,01	0,23±0,01
2	0,22±0,01	0,23±0,01	**0,25**±0,01	**0,25**±0,01
4	0,24±0,01	0,23±0,01	0,25±0,01	0,25±0,01
6	0,23±0,01	0,24±0,01	0,25±0,01	0,25±0,01
8	**0,25**±0,01	0,24±0,01	0,25±0,01	0,25±0,01

Примечание. Жирным шрифтом выделены равновесные и равнозначные концентрации

Однако более оптимальным режимом является проведение экстракции присадки из масла при скорости шейкера 140 об/мин в течение 2 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности и интенсивности экстрагирования нецелесообразно, поскольку концентрация ионола в органической и масляной фазах при температуре эксперимента 20±2 °С достигла равновесного состояния. Использование автоматического режима перемешивания при экстрагировании ионола из жидкого диэлектрика интересно, поскольку, во-первых, позволяет облегчить труд оператора, особенно при исследовании большого количества проб, а во-вторых, в случае проведения анализа разными

операторами процесс перемешивания происходит в одних условиях, с одинаковой погрешностью определения.

Способ введения пробы экстракта в испаритель хроматографа также имеет свое влияние на конечный результат при расчете концентрации. В табл.2 показано влияние методов ввода спиртовой пробы с ионолом в испаритель с помощью микрошприца для газовой хроматографии.

Таблица 2

Влияние ввода пробы экстракта в испаритель газового хроматографа на расчет концентрации 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ионола) в образце масла

Валидируемые условия ввода пробы	Концентрация ионола, *% масс.*
Микрошприц МШ-10 производства ООО НПФ «Агат», г. Дзержинск	0,25±0,01
Микрошприц «Хроматэк» производства ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола	0,22±0,01
Ввод пробы с воздухом (2 мкл экстракта + 2 мкл воздуха)	0,25±0,01
Ввод пробы без воздуха (только 2 мкл экстракта)	0,25±0,01
Ввод пробы с задержкой иглы в испарителе хроматографа в течение 10 с	0,25±0,01
Ввод пробы без задержки иглы в испарителе хроматографа	0,18±0,02

Примечание. Во всех экспериментах объем ввода пробы 96%-ного спиртового экстракта в испаритель — 2 мкл

Наиболее существенное влияние на получаемую концентрацию ионола в пробе масла из показанных условий ввода экстракта в испаритель хроматографа (табл. 2) оказывает процедура закола с удержанием иглы в испарителе в течение 10 с и без удержания (после опускания штока и впрыска пробы в лайнер испарителя шприц сразу извлекается). В этом случае отклонение, рассчитанное по (2), составляет 29,6 %.

$$D_n = \frac{(X_{n\max} - X_{n\min})}{X_{n\max}} \cdot 100\%, \qquad (2)$$

где n – номер условия, указанный в табл. 2.

Оценивая выборку результатов (табл. 2) по Q-критерию (1), следует отметить, что концентрация аналита 0,18 % масс. является промахом, и его следует исключить из расчетов, поскольку при $Q_{крит}$ ($P_{дов}$ = 0.95, n = 6) = 0.56 условие $Q_{эксп} \le Q_{крит}$. не выполняется ($Q_{эксп1}$ = 0.64 ≥ 0.56).

Возникновение такого отклонения можно объяснить следующим: построение калибровочной зависимости и вычисление градуировочного коэффициента проводились на этанольных экстрактах из стандартных образцов ионола в трансформаторном масле. Образцы «прокалывались» с задержкой иглы в испарителе 10 с. При введении экстракта с целевым компонентом (ионол) в испаритель жидкость под воздействием высокой температуры переходит в парообразное состояние и потоком газа-носителя переносится в колонку, где и происходит деление веществ. Температура кипения ионола достаточно высокая и составляет 265 °С, для перевода молекул ионола в газообразное состояние и уноса всей спиртопаровой смеси из области лайнера испарителя необходимо несколько секунд. Когда иглу шприца извлекают без задержки ее в испарителе, во-первых, в самой игле могут оставаться некоторые микроколичества экстракта с аналитом, во-вторых, при извлечении иглы создается вакуум, и часть пробы увлекается за иглой.

Несмотря на обязательную периодическую поверку микрошприцев МШ-10 и «Хроматэк», при дозировании пробы одного и того же экстракта наблюдаются отклонения. Различие в используемых микрошприцах МШ-10 и «Хроматэк» отражается на конечных результатах содержания присадки в пределах сходимости аттестованных ГЖХ-методик измерения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в маслах (МКХА 01-99. Ч. 2.; СТО 56947007-29.180.010.008-2008). Отличие связано с конструктивными особенностями шприцев, а именно объема их игл. У микрошприца МШ-10 объем иглы составляет 1,8 мкл, а у шприца «Хроматэк» — 0,6 мкл. Градуировочная зависимость строилась с использованием шприца МШ-10. Суммарный объем вводимой пробы составил 2 мкл (основной объем) + 1,8 мкл (объем иглы), а суммарный объем исследуемого экстракта в микрошприце «Хроматэк» — 2,6 мкл. Поэтому площадь детектируемого пика на хроматограмме, полученной при использовании МШ-10, выше, чем площадь пика того же компонента, полученного при введении жидкого экстракта микрошприцем «Хроматэк».

Для повышения точности анализа и исключения ошибок, связанных с вводом пробы в газовый хроматограф, можно использовать автоматические дозирующие устройства — автосамплеры. Однако в эксплуатации находятся лабораторные хроматографы старой модификации, на которых установка устройств автоматизации процесса ввода жидких проб сопряжена с рядом трудностей (например, несовместимость оборудования, финансовые затраты, связанные как с монтажом, так и с техническим обслуживанием).

Ситуации с получением разных результатов могут возникать как при опытах в одной лаборатории, так и при проведении межлабораторных сличительных испытаний, когда ГЖХ-анализ выполняется разными операторами, с разными градуировочными коэффициентами, отличными друг от друга качеством растворителя, способом ввода пробы в испаритель. Не исключены и ошибки в самих расчетах. Несмотря на то, что в аттестованных ГЖХ-методиках определены такие метрологические параметры, как сходимость, воспроизводимость, границы относительной погрешности, на каждом этапе исследования следует стараться проводить одинаковые или близкие процедуры. Например, при построении градуировочной зависимости одним оператором необходимо задекларировать всю процедуру подготовки проб, способа ввода в испаритель хроматографа и т. д. в журнале или прописать в самой хроматограмме, во вкладке «комментарии». Сделать

это нужно для того, чтобы другой оператор имел возможность воспроизвести все процедуры точно так же, как и первый, что приведет к снижению вероятности возникновения большой погрешности при получении конечного результата.

В целом достоверность полученной концентрации ионола в трансформаторном масле зависит от чистоты и аккуратности проведения газожидкостного анализа определения. На каждом этапе, начиная с отбора пробы изоляционного масла из высоковольтного электрооборудования и заканчивая расчетом концентрации по снятым хроматограммам, могут возникать ошибки, которые приводят к «неверному» результату. При обнаружении концентрации ионола, например, в масле из бака работающего силового трансформатора ниже нормируемого уровня (менее 0,1 % масс.) специалисты служб изоляции выдают рекомендацию по добавлению присадки в необходимом количестве. Добавляемую концентрацию рассчитывают по формуле (3):

$$M_{ионола} = \frac{m_{ТМ} \cdot (C_2 - C_1)}{100}, \qquad (3)$$

где М — масса инола, необходимого для стабилизации окисления трансформаторного масла, *кг*; $m_{ТМ}$ — масса трансформаторного масла в высоковольтном оборудовании, *кг*; C_1 — текущая концентрация присадки в трансформаторном масле, *% масс.*; C_2 — задаваемая концентрация присадки в трансформаторном масле, *% масс*.

При этом количество добавляемого ингибитора напрямую зависит от его концентрации, полученной в предшествующем анализе. Так, представим ситуацию, когда при плановом испытании масла на содержание антиокислительной присадки (ионола) при использовании спирта ненадлежащего качества с объемной долей этанола 85 % была получена концентрация присадки 0,10 % масс. Учитывая то, что ингибитор рекомендуется добавлять в трансформаторное масло после предварительной регенерации диэлектрика во время ремонта электрооборудования согласно нормативному документу (СТО 34.01-23.1-001-2017. С. 134-153), количество ионола после его растворения во всем объеме масла должно составлять не менее 0,20–0,30 % масс. Приведем расчет для одной фазы автотрансформаторной группы типа АОДЦТН-167000 напряжением 500 кВ, в которой масса трансформаторного масла составляет 40 т. Заданная концентрация, т. е. концентрация, которую необходимо достичь в процессе дополнительного растворения ионола, составляет 0,25 % масс. Рассчитывая по (3), получаем массу твердого антиоксиданта (59,6 кг), необходимого для стабилизации процессов окисления жидкого диэлектрика в силовом трансформаторе:

$$M_{ионола} = \frac{40000 \cdot (0,25 - 0,10)}{100} = 59,6 \ (кг).$$

Однако если определенная концентрация «ложная», то, соответственно, и рекомендация может быть не совсем правильной, что приведет к дополнительным и неоправданным трудозатратам и финансовым расходам. Хуже всего, когда получено завышенное содержание вещества. Тогда расчет приведет к меньшей добавляемой массе ингибитора, вследствие чего количество присадки в работающем изоляционном масле может быть недостаточным для торможения радикально-цепного механизма окисления углеводородов, а, значит, повышается риск образования полярных соединений и осадков, значительно ухудшающих электроизоляционные характеристики масла. Поэтому в ГЖХ-анализе, впрочем, как и в любом другом испытании, требуется получение достоверного стабильного результата.

Выводы

1. Рассмотрены технологические факторы, влияющие на извлечение ионола из трансформаторного масла, а именно: режимы перемешивания спиртомасляной композиции, содержание воды в этиловом спирте. Выявлено, что чем больше воды содержится в экстрагенте, тем меньше степень извлечения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола из диэлектрической жидкости.

2. Установлен оптимальный автоматический режим экстрагирования присадки из масла, позволяющий снизить трудозатраты, связанные с подготовкой большого числа проб диэлектрика. Равновесие между несмешивающимися между собой фазами «спирт – масло» достигается через 2 мин при скорости вибросмесителя OS-20 140 об/мин.

3. Выявлен способ ввода пробы в испаритель газового хроматографа при ГЖХ-анализе, оказывающий наибольшее влияние на погрешность определения ингибитора окисления. Извлечение иглы микрошприца из испарителя газового хроматографа приводит к 29%-ному отклонению концентрации ионола от «истинного» значения.

4. «Ложная» концентрация целевого компонента (ионол) может в дальнейшем привести к «неверной» интерпретации результатов, выдаче ошибочных рекомендаций, а, значит, подвергает риску состояние внутренней изоляционной системы высоковольтного аппарата в процессе его должной бесперебойной работы.

Литература

1. Perrier C., Beroual A. Experimental investigations on insulating liquids for power transformers: mineral, ester and silicon oils, *IEEE Elect r// Insul. Mag.*, 2009. № 25(6). P. 6–13.

2. Гусакова Ж.Ю., Нупрейчик А.В., Павлов И.В., Тимошенко О.А. Получение трансформаторного масла ГК в ОАО «АНХК» // *Химия и технология топлив и масел.* 2010. № 1. С. 28-29.

3. Туркот В.А. Трансформаторное масло как диагностическая среда в высоковольтном оборудовании [Электронный ресурс] // Материалы науч.–практической конф. *«Нефтяные масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества»*. М., 2015. URL. http://twt.mpei.ac.ru/atc/#oil2015 (дата обращения: 21.11.2017).

4. Шуварин Д.В. Актуальные вопросы применения трансформаторных масел // Электроэнергетика: материалы междунар. науч.-технического форума, С.-Петерб., 2008. СПб., 2009. С. 575-584.

5. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. *Химия минеральных масел*. М.: Гостоптехиздат, 1959. 416 с.

6. Черножуков Н.И., Крейн С.Э.*Окисляемость минеральных масел.* М.: ГНТИНГТЛ, 1955. 371 с.

7. Ризванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г., Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К., Туранов А.Н. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации // *Изв. вузов. Проблемы энергетики.* 2015. № 9-10. С. 91-94.

8. Martins M., Augusta G., Gomes A.R. Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: Effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper //*IEEE Elec. Insul. Mag.* 2012. № 28 (2). С. 22-28.

9. Turanova O.A., Bikkinyaeva Yu.K., Gafiyatullin L.G., Gnezdilov O.I., Kozlov V.K., Turanov A.N. Role of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2014. № 49 (6). С. 517-521.

10. Туранова О.А., Вандюков А.Е., Козлов В.К., Туранов А.Н. Исследование механизма образования осадка в трансформаторном масле марки ГК // *Оптика и спектроскопия.* 2013. № 114 (4). С. 628-631.

11. Липштейн Р.А., Шахнович М.И.*Трансформаторное масло*. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296с.

12. Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2014. № 21 (4). С. 1851-1856.

13. Saruhashi Daisuke, Bin Xiang, Zhiyuan Liu, Yanabu Satoru. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2013. № 20 (1). С. 122-127.

14. Zukowski P., Kołtunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Szrot M., Gutten M., Sebok M., Jurcik J. An analysis of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard, *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2015. № 22(4). С. 2156-2164.

15. Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П., Харлампиди Х.Э. Зависимость диэлектрических характеристик трансформаторного масла от углеводородного состава // *Вестн. технол. ун-та.* 2016. № 19 (14). С. 53-55.

16. Липштейн Р.А. О механизме действия ингибиторов окисления, *Присадки к маслам // Труды второго всесоюз. науч.-технического совещания*. М., 1968. С. 169-177.

17. Коробейников С.М. *Диэлектрические материалы*, Новосибирск: НГТУ, 2000. 67 с.

18. Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К. Определение концентрации ионола и кислотного числа в трансформаторных маслах спектральным методом // *Изв. вузов. Проблемы энергетики*. 2001. № (5-6). С. 85-96.

19. Козлов В.К., Валиуллина Д.М., Муратаева Г.А. Определение антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле спектральным методом // *Энергетика Татарстана*. № 2010. № (2). С. 55-58.

20. Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К. Прибор для спектральных исследований изоляционных масел в диапазоне 600 – 1100 нм // *Изв. вузов. Проблемы энергетики*. 2001. № 9-10. С. 114-116.

21. Дворкин В.И. *Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа*. М.: Химия, 2001. 263 с.

22. Рогинский В.А.*Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность*. М.: Наука, 1988. 247 с.

23. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. *Силиконы – кремний органические соединения, их получение, свойства и применение*. М.: ГНТИ Хим. лит., 1960. 710 с.

24. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. *Силоксановая связь*. Новосибирск: Наука, 1976. 413с.

References

1. Perrier C., Beroual A. Experimental investigations on insulating liquids for power transformers: mineral, ester and silicon oils, IEEE Electr // Insul. Mag., 2009. № 25 (6). P. 6-13.

2. Gusakova ZH.YU., Nuprejchik A.V., Pavlov I.V., Timoshenko O.A. ProductionofGKtransformeroilinJSCANKhK // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2010. № 1. P. 28-29.

3. Turkot V.A. Transformeroilasadiagnosticmediuminhighvoltageequipment [Elektronnyj resurs] // Materialy nauch.-prakticheskoj konf. «Neftyanye masla v ehlektroehnergetike: aktual'nye voprosy primeneniya i kontrolya kachestva». M., 2015. URL. http://twt.mpei.ac.ru/atc/#oil2015 (data obrashcheniya: 21.11.2017).

4. Shuvarin D.V. Topical issues of the use of transformer oils // Elektroehnergetika: materialy mezhdunar. nauch.-tekhnicheskogo foruma, S.-Peterb., 2008. SPb., 2009. P. 575-584.

5. Chernozhukov N.I., Krejn S.EH., Losikov B.V. Chemistry of mineral oils. M.: Gostoptekhizdat, 1959. 416 p.

6. Chernozhukov N.I., Krejn S.E.Oxidability of mineral oils. M.: GNTINGTL, 1955. 371 p.

7. Rizvanova G.I., Gafiyatullin L.G., Garifullin M.SH., Kozlov V.K., Turanov A.N. Features of aging transformer oil in real-life conditions // Proceedings of the higher educational institutions. Energy Sector Problems. 2015. № 9-10. P. 91-94.

8. Martins M., Augusta G., Gomes A.R. Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: Effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper // IEEE Elec. Insul. Mag. 2012. № 28 (2). P. 22-28.

9. Turanova O.A., Bikkinyaeva Yu.K., Gafiyatullin L.G., Gnezdilov O.I., Kozlov VK., Turanov A.N. Role of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2014. № 49 (6). P. 517-521.

10. Turanova O.A., Vandyukov A.E., Kozlov V.K., Turanov A.N. Investigation of the mechanism of precipitate formation in transformer oil of GK brand //Optics and Spectroscopy. 2013. № 114 (4). P. 628-631.

11. Lipshtejn R.A., Shahnovich M.I.Transformer oil. 3-e izd. M.: EHnergoatomizdat, 1983. 296 p.

12. Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2014. № 21 (4). P. 1851-1856.

13. Saruhashi Daisuke, Bin Xiang, Zhiyuan Liu, Yanabu Satoru. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2013. № 20 (1). P. 122-127.

14. Zukowski P., Kołtunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Szrot M., Gutten M., Sebok M., Jurcik J. An analysis of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard, IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2015. № 22 (4). P. 2156-2164.

15. Gajnullina L.R., Tutubalina V.P., Harlampidi H.EH. Dependenceofdielectriccharacteristicsoftransformeroilonhydrocarboncomposition /Herald of Kazan Technological University. 2016. № 19 (14). P. 53-55.

16. Lipshtejn P.A. On the mechanism of action of oxidation inhibitors // Trudy vtorogo vsesoyuz. nauch.-tekhnicheskogo soveshchaniya. M., 1968. P. 169-177.

17. Korobejnikov S.M. Insulating materials, Novosibirsk: NGTU, 2000. 67 p.

18. Garifullin M.SH., Kozlov V.K. Determination of the concentration of ionol and acid number in transformer oils by the spectral method // Proceedings of the higher educational institutions. Energy Sector Problems. 2001. № (5-6). P. 85-96.

19. Kozlov V.K., Valiullina D.M., Murataeva G.A. Determination of the antioxidant additive ionol in transformer oil by the spectral method // Energetika Tatarstana. № 2010. № (2). P. 55-58.

20. Garifullin M.SH., Kozlov V.K. The device for spectral studies of insulating oils in the range 600 - 1100 nm // Proceedings of the higher educational institutions. Energy Sector Problems. 2001. № 9-10. P. 114-116.

21. Dvorkin V.I. Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis. M.: Himiya, 2001. 263 p.

22. Roginskij V.A. Phenolic antioxidants. Reactivityandefficiency. M.: Nauka, 1988. 247 p.

23. Bazhant V., Hvalovski V., Ratouski I. Silicones - silicon organic compounds, their production, properties and applications. M.: GNTI Him. lit., 1960. 710 p.

24. Voronkov M.G., Mileshkevich V.P., Yuzhelevskij Yu.A. Siloxane bond. Novosibirsk: Nauka, 1976. 413 p.