

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Муратова Валерия Михайловна

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО ИЗОЛЯЦИОННОГО МАСЛА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Югорский государственный университет».

Научный руководитель:

Нехорошев Сергей Викторович

д.т.н., профессор высшей нефтяной школы ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», главный научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории БУ «Ханты-Мансийская государственная медицинская академия», г. Ханты-Мансийск

Официальные оппоненты:

Бакибаев Абдигали Абдиманович

д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Грузнов Владимир Матвеевич

д.т.н., главный научный сотрудник ФГБОУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «27» июня 2025 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43 а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.08

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Е.В. Дорожко', positioned between the typed name and the title.

Е.В. Дорожко
к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Минеральное изоляционное масло, входящее в состав современного промышленного электрооборудования, выполняет охлаждающую, изолирующую и защитную функции. Аналитический контроль электроизоляционного масла играет важную роль в обеспечении надежной работы маслонеполненного электрооборудования. Регулярный мониторинг химического состава и физических характеристик жидкой изоляции позволяет выявить ранние признаки её деградации, оптимизировать обслуживание и продлить срок службы трансформатора, обеспечивая стабильную и эффективную работу электроэнергетической системы.

Национальный стандарт ГОСТ Р 54331-2011 «Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия» устанавливает 22 физико-химических и эксплуатационных показателя, которым должны соответствовать электроизоляционные масла. Для их определения в настоящее время разработаны и рекомендованы для применения разнообразные физические, химические и инструментальные методы (таблица 1).

Таблица 1 – Методы определения некоторых показателей качества минерального изоляционного масла

| Нормативный документ (метод исследования) | Диапазон определения | Сходимость, % | Воспроизводимость, % |
|--|-------------------------|------------------|-------------------------|
| <i>Содержание ингибитора окисления (ионола)</i> | | | |
| РД 34.43.105-89 Приложение 3 (ТСХ) | 0,05-0,40% | - | - |
| СТО 56947007-29.180.010.008- 2008 (ГХ) | 0,05-1,0% | 5 | 10 |
| ГОСТ ИЕС 60666-2014 п.3.3 (ВЭЖХ) | 0,05-0,40% | 15 | 45 |
| ГОСТ ИЕС 60666-2014 п.3.3 (ГХ-МС) | 0,02-0,40% | - | - |
| ГОСТ ИЕС 60666-2014 п.3.1 (ИКС) | 0,05-0,40% | 15 | 45 |
| ГОСТ ИЕС 60666-2014 п.3.2 (ИКС), ASTM D 2668-07 (ИКС) | 0,05-0,40% | 15 | 45 |
| <i>Кислотное число</i> | | | |
| ГОСТ 5985-79 (титрование) | 0,50 - 1,00 мгКОН/г | 20 | 40 |

Из известных физико-химических методов анализа для определения нормируемых химических показателей электроизоляционных масел применяются методы титриметрии, электрохимии, спектроскопии и различные варианты хроматографии: газовая, высокоэффективная жидкостная, тонкослойная. Несмотря на то, что хроматографические методы являются в данном случае наиболее селективными и принципиально позволяют обнаруживать за один цикл анализа десятки и сотни индивидуальных соединений, для определения нескольких показателей качества изоляционного масла пока не существует одной универсальной хроматографической системы. Кроме этого, хроматографические методы анализа требуют большого расхода дорогостоящих растворителей, газов, расходных материалов и комплектующих, продолжительного выполнения измерения, энергоемкой процедуры пробоподготовки, а также предполагают образование значительного количества отходов.

Одномоментно количественно оценить глубину протекающих в масле окислительных процессов, которую можно отнести к интегральным характеристикам, пока что не позволяют ни рутинные титриметрические, ни современные хроматографические методы анализа, в то время как эффективность применения спектральных методов для группового анализа не требует доказательств. При этом требования к пробоподготовке объектов спектрального анализа минимальны или могут вообще отсутствовать, что неприменимо для хроматографии.

Несмотря на то, что спектральные методы анализа обладают огромным потенциалом и демонстрируют высокую эффективность, ИК-спектрометрия для количественного химического анализа масел остается не столь популярной. На сегодняшний день для оценки качества изоляционных масел ИК-спектрометрия может применяться для определения только одного параметра – содержания антиокислительной присадки ионов, при этом существующая методика не позволяет дифференцировать это соединение от его гомолога с близкими свойствами и областью применения.

Учитывая наличие у ИК-спектрометрии значительного потенциала в области оценки качества жидких электроизоляционных материалов, а также соответствие этого метода принципам «зеленой» и «белой» химии, можно утверждать, что установление закономерностей между спектральными характеристиками минеральных изоляционных масел и их химическим составом является актуальным направлением для исследования.

Степень разработанности выбранной темы исследования. Изучение химического состава, физических характеристик, показателей качества минерального изоляционного масла и процессов, происходящих в период эксплуатации, проводится многими учеными и научными группами в области аналитической химии и электроэнергетики. Множество работ посвящено исследованию состава и параметров электроизоляционного масла с применением физических, химических и инструментальных методов анализа, в т.ч. различных хроматографических, электрохимических, масс-спектрометрических и спектральных методов.

Несмотря на то, что ИК-спектрометрия не является распространённым методом исследования минеральных изоляционных масел, спектральные исследования в инфракрасной области могут помочь выявить изменения углеводородной основы масел, изучить примесный состав и определить химические маркеры эксплуатационного старения, а также позволит понять механизмы и процессы, влияющих на их образование, поэтому применение этого метода для комплексной оценки качества нефтяного изоляционного масла является целесообразным и обоснованным.

Целью работы является ИК-спектрометрическая идентификация химических маркеров эксплуатационного старения минерального изоляционного масла (ионов, кислотное и эфирное число) и разработка методики их определения.

Для достижения цели работы поставлены следующие **задачи**:

- с помощью инструментальных методов анализа изучить продукты окисления эксплуатационных минеральных изоляционных масел и идентифицировать образующиеся в нем химические маркеры старения;
- установить спектральные характеристики выявленных эксплуатационных маркеров старения минеральных изоляционных масел, проявляющиеся в инфракрасных спектрах поглощения;
- выявить закономерные связи между спектральными характеристиками и количественным составом химических маркеров эксплуатационного старения

минеральных изоляционных масел;

- разработать методику ИК-спектрометрического определения в минеральном изоляционном масле химических маркеров старения.

Научная новизна исследования. Исследование вносит вклад в развитие метода ИК-спектрометрии и демонстрирует потенциал его использования в области исследования минеральных изоляционных масел. Работа основана на изучении спектральных характеристик карбонильных и фенольных соединений, полученных с применением современного метода спектрометрии средней инфракрасной области спектра, что обусловило получение новых научных результатов:

1. Установлены характеристические полосы поглощения новых химических маркеров эксплуатационного старения изоляционного масла на минеральной основе: карбоновые кислоты (1710 см^{-1}) и сложные эфиры карбоновых кислот (1745 см^{-1}). Предложено для оценивания степени старения минерального изоляционного масла учитывать содержание эфирного числа наряду с содержанием известных химических маркеров эксплуатационного старения – кислотное число, ионол и 2,6-ди-трет-бутилфенол.

2. Предложен вероятный механизм образования антиоксидантных присадок фенольного типа из ионола и новый подход к идентификации этих соединений, растворенных в минеральном изоляционном масле по спектрам поглощения в инфракрасной области, а также выявлены корреляции между количественными характеристиками показателей качества минерального изоляционного масла (содержание ионола, кислотного числа и сложных эфиров карбоновых кислот) и его спектральными характеристиками в инфракрасном диапазоне.

3. Исследовано влияние металлов и их оксидов на интенсивность характеристических полос поглощения ионола и карбонильных соединений в модельных образцах базового масла инфракрасном диапазоне. Установлена возможная причина образования воды в изоляционном масле – взаимодействие карбоновых кислот с оксидами металлов, входящих в состав конструкции маслonaполненного электрооборудования.

4. Разработана и аттестована ИК-спектрометрическая методика определения противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяном изоляционном масле с погрешностью определения ионола в диапазоне от 0,05 до 0,50% вкл. – 17%; кислотного числа в диапазонах от 0,01 до 0,10 мгКОН/г вкл. и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г вкл. – 16% и 13% соответственно; эфирного числа в диапазонах от 0,01 до 0,10 мгКОН/г вкл. и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г вкл. – 17% и 14% соответственно, без предварительной пробоподготовки.

Теоретическая и практическая значимость:

Установлены характеристические полосы поглощения новых химических маркеров эксплуатационного старения изоляционного масла на минеральной основе: карбоновые кислоты (1710 см^{-1}) и сложные эфиры карбоновых кислот (1745 см^{-1}). Предложено для оценивания степени старения минерального изоляционного масла учитывать содержание эфирного числа наряду с содержанием известных химических маркеров эксплуатационного старения – кислотное число, ионол и 2,6-ди-трет-бутилфенол.

Разработана, аттестована (№08–47/577.01.00143-2013.2024 от 22.08.2024 г.) и внесена в Федеральный информационный реестр по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2024.49234) методика (метод) измерений массовой доли противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии. Разработанная методика позволяет

осуществлять контроль качества нефтепродуктов и электроизоляционных материалов, а также использовать для своевременного мониторинга состояния нефтяных изоляционных масел и выявления новых масел с добавками регенерированного масла или изготовленного из регенерированного масла.

Практическая значимость подтверждена актами внедрения результатов диссертационной работы, полученными от Филиала ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое предприятие магистральных электрических сетей, ООО «Спектройл» и автономного учреждения Ханты-Мансийского автономного округа - Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана».

Положения, выносимые на защиту:

1. Спектральные характеристики карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот, как химических маркеров эксплуатационного старения минеральных изоляционных масел, для оценки степени их пригодности.

2. ИК-спектрометрический способ идентификации антиоксидантных присадок фенольного типа, растворенных в минеральном изоляционном масле.

3. Процесс образования восковых отложений и воды в изоляционном масле в результате взаимодействия карбоновых кислот с оксидными пленками (ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3), существующими на внутренних металлических поверхностях высоковольтного электрооборудования.

4. ИК-спектрометрическая методика определения противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяном изоляционном масле.

Методология и методы исследования. В работе представлены результаты исследования, выполненные с применением методов «мокрой» химии, ИК-спектрометрии, газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методологической основой интерпретации данных выступили работы отечественных и зарубежных ученых в области колебательной спектроскопии и аналитического контроля минеральных изоляционных масел.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов исследования, воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, подтверждается соответствием с результатами, полученными при использовании нескольких независимых методов анализа. Исследования выполнялись на поверенном современном аналитическом оборудовании. Выполнена оценка метрологических характеристик в соответствии с РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки», действующего на территории РФ.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе научных данных по тематике исследования, проведении научных экспериментов с использованием разработанных методологий ИК-спектрометрических исследований маркеров старения минерального изоляционного масла на основе спектральных характеристик карбонильных и фенольных соединений, получении, обработке и интерпретации результатов исследований, подготовке публикаций и текста диссертации.

Автором, совместно с научным руководителем д.т.н. Нехорошевым С.В. (ФГБОУ ВО «ЮГУ»), сформулирована актуальность, определена цель и поставлены задачи исследования, спланирована экспериментальная часть, сформулированы основные выводы и научные положения. Образцы для исследований предоставлены д.т.н. Лютиковой М.Н. (Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС). Масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой воскообразных

отложений (осадков) выполнен в АНО «Центр биотической медицины».

Автор выражает благодарность д.т.н. Лютиковой М.Н. (Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС) за помощь в выполнении производственного контроля исследуемых образцов минерального изоляционного масла, консультацию и объяснение особенностей эксплуатации высоковольтного маслонаполненного оборудования и процессов, происходящих и влияющих на состояния изоляционных материалов.

Автор выражает особую благодарность д.т.н. Нехорошеву С.В. (ФГБОУ ВО «ЮГУ») и д.т.н. Нехорошевой А.В. (ФГБОУ ВО «ЮГУ») за всестороннюю поддержку и помощь в выполнении работы, а своим соавторам и коллегам – за плодотворное сотрудничество.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 125-летию со дня основания Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021 г.), XI Всероссийская Научная конференция и школа «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвящённая 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича (Новосибирск, 2021 г.), XVI Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2023 г.), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 г.), Шестой международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица» (Нижевартовск, 2023 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.), 61-я Международная научная студенческая конференция «МНСК–2023» (Новосибирск, 2023 г.), Всероссийская научно-практическая конференция: Новые технологии ТЭК, энергоэффективность и энергосбережение в ТЭК (Ханты-Мансийск, 2023 г.), Седьмой международный молодежный научно-практический форум «Нефтяная столица» (Ханты-Мансийск, 2024 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (Москва, 2024 г.).

Публикации по результатам работы. По тематике диссертационной работы опубликовано 16 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в SCOPUS, 1 статья в научных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, 2 статьи, индексируемые в РИНЦ, 10 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийский (в том числе с международным участием) научных конференций, совещаний. Разработана и аттестована 1 методика.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждений (главы 3, 4 и 5), выводов, списка сокращений, списка литературных источников, включающих 142 наименования и 3 приложений. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 18 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, обозначена цель и основные задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражена научная и практическая значимость исследования, личный вклад автора в работу, степень достоверности и апробации результатов исследований, структура и объем диссертации.

Первая глава содержит анализ литературных данных, который состоит из описания химического состава; параметров качества и эксплуатационных характеристик минерального изоляционного масла. Рассмотрены процессы, происходящие в масле в период эксплуатации. Приведен обзор методов аналитического контроля химического состава и эксплуатационных характеристик электроизоляционного масла и рассмотрены возможности применения ИК-спектроскопии в исследовании нефти и других нефтепродуктов.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части, в которой описаны объекты исследования, используемое оборудование, реактивы, расходные материалы и лабораторная посуда. Описан алгоритм приготовления растворов, этапы пробоподготовки, условия выполнения экспериментов и методики выполнения ИК-спектроскопического, титриметрического, газохроматографического, хромато-масс-спектроскопического и масс-спектроскопического элементного анализов.

Объектами исследования являлись минеральное изоляционное масло (свежее, эксплуатационное, т.е. отобранное из измерительного трансформатора в разные периоды его работы, от 20 и более 35 лет эксплуатации, окисленное и отработанное); воскообразные отложения (осадки), образующихся в электрооборудовании в процессе его эксплуатации; базовое масло – масло, не содержащее присадок; искусственно состаренное минеральное изоляционное масло – окисление проводили в лабораторных условиях (образцы свежего масла заливали в стеклянные бутылки вместимостью 250 см³ и помещали в нагревательную печь, старение проводили при температуре 110-120 °С в течение 96 ч. со свободным доступом воздуха к поверхности масла).

В **третьей главе** предложен способ идентификации противокислительных антиоксидантных присадок фенольного типа и вероятный механизм их образования из ионола в процессе эксплуатации изоляционного масла.

Проведенный анализ образцов эксплуатационного минерального изоляционного масла различных марок (ГК, ТКп, Т-750, Nytro 11GX), взятых из высоковольтного маслонаполненного оборудования различных типов, с использованием газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием по стандартной методике, выявил в исследуемых образцах наличие основной присадки, ингибирующей окислительные процессы – 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенола (2,6-ДТБПК, ионола), а также родственных ему по составу соединений, таких как пространственно-затрудненный фенол и хинон, идентифицированных с помощью хромато-масс-спектроскопии.

Выявленные соединения не присутствуют в свежем электроизоляционном масле. По мере увеличения срока эксплуатации масла концентрация ионола в нем снижается. В таких образцах в наибольшем количестве обнаруживается 2,6-ДТБФ, в то же время второй идентифицированный компонент – 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон присутствует в небольших количествах, что свидетельствует о его промежуточной роли в превращениях ионола. Такая ситуация наблюдается во многих аппаратах, особенно в электрооборудовании без герметичной защиты – измерительные трансформаторы тока и напряжения.

При обсуждении вопроса механизма формирования соединений 2,6-ДТБФ и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинона по мере выработки ингибитора ионола стоит отметить, что процесс его окисления складывается из многочисленных последовательных и параллельных, сопряженных и независимых процессов. Так, вероятный механизм образования антиоксидантных присадок фенольного типа из ионола в эксплуатационном масле представлен на рисунке рисунке 1.

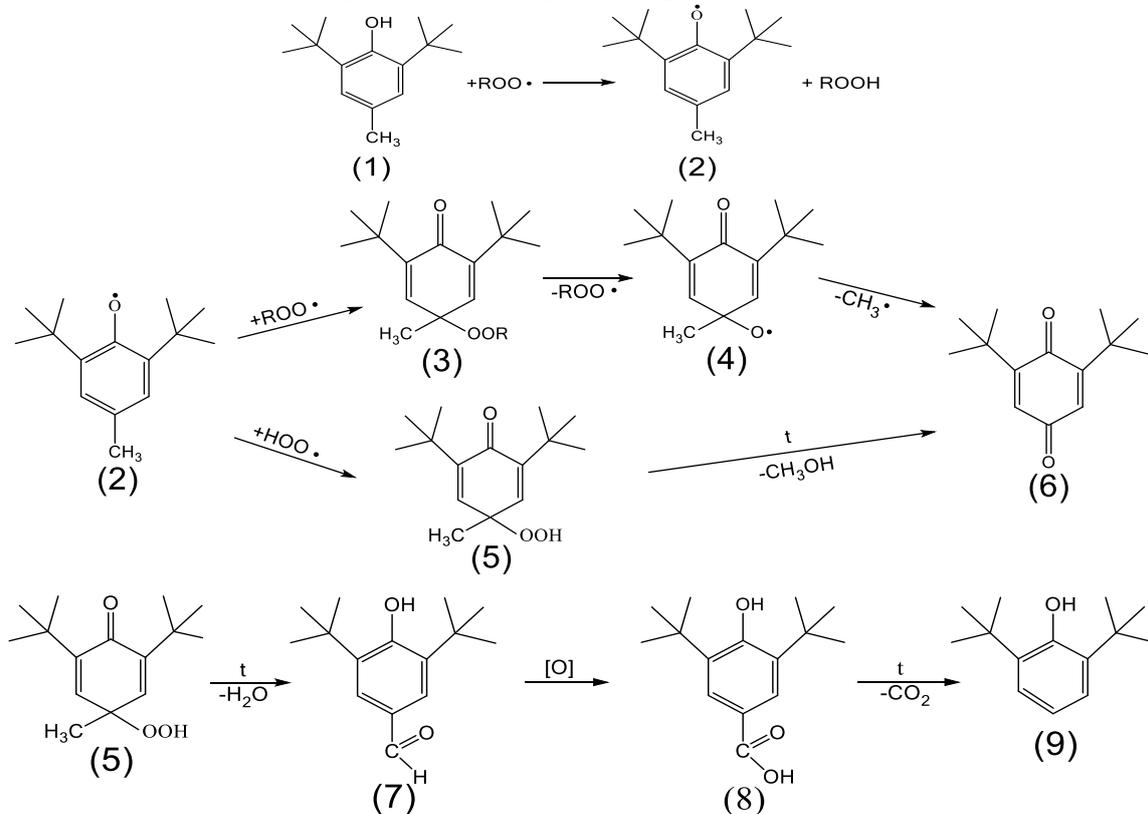


Рисунок 1 – Вероятный механизм образования противоокислительных присадок фенольного типа из ионола в эксплуатационном минеральном изоляционном масле

Продуктом реакции взаимодействия ионола (1) и перекисного радикала, образующегося в результате присоединения к кислороду и продолжающего цепь ($\dot{R} + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$), является феноксильный радикал (2), взаимодействующий либо также с перекисным радикалом и приводящий к образованию несимметричной хинолидной перекиси (3), которая уже при умеренных температурах распадается по слабой связи O-O, образуя активный радикал (4), диссоциирующий с образованием 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинона (6), либо с гидроперекисным радикалом и приводящий к образованию промежуточного продукта – 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-4-гидроксиперокси-2,5-циклогексадиен-1-он (5), который при нагревании разлагается по двум направлениям: первое – с образованием 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинона (6) при отделении метанола. Второе – дегидратация с образованием 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-бензальдегида (7), альдегидная группа которого под воздействием окислителя (например, кислорода) окисляется до карбоксильной и образуется 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-бензойная кислота (8), которая затем подвергается декарбоксилированию с образованием 2,6-ди-трет-бутилфенола (9).

Присутствие в исследуемых образцах эксплуатационного минерального изоляционного масла на хроматограмме (рисунок 2) промежуточных продуктов (7, 8) подтверждается и их масс-спектрами.

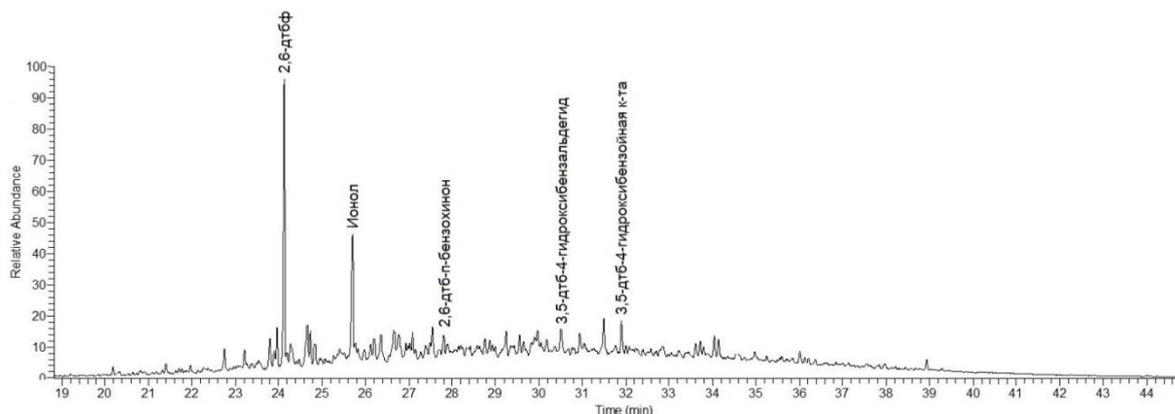


Рисунок 2 –Хроматограмма спиртового экстракта из эксплуатационного минерального изоляционного масла в режиме полного ионного тока (ТІС)

Ионол относится к соединениям фенольного типа, имеющего пространственно-затрудненное строение, его гидроксильная группа экранирована с двух сторон третбутильными радикалам. Именно благодаря своему строению данное соединение проявляет сильные ингибирующие свойства по отношению к активным углеводородным радикалам, образующимся при окислении изоляционного масла. К таким соединениям относятся 2,6-ДТБФ и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон, ранее выявленные в эксплуатационном масле.

Однако для идентификации фенолсодержащих ингибиторов можно использовать не только масс-спектры, но и фундаментальную ИК-область спектра. На ИК-спектрах поглощения базового масла (масло без присадок) и растворов антиокислительных присадок в базовом масле, зарегистрированных в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,555 мм (рисунок 3), наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 3700-3600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи О-Н в молекулах ингибиторов.

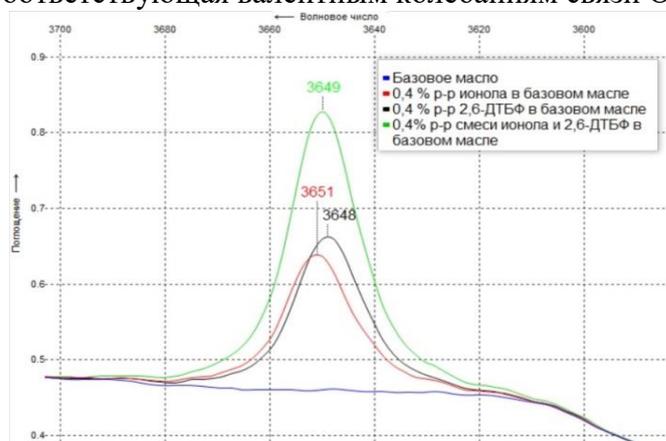


Рисунок 3 – ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4% раствора ионла и 2,6-ДТБФ в базовом масле, зарегистрированные в области 3700-3600 см^{-1} .

Положение максимума этой полосы поглощения у исследуемых ингибиторов различается всего на 3 см^{-1} : для ионла он наблюдается на частоте 3651 см^{-1} , для 2,6-ДТБФ – незначительно смещен в более низкочастотную область спектра 3648 см^{-1} . В растворе смеси антиоксидантов максимум находится в промежуточном положении, и это обстоятельство не позволяет надежно дифференцировать эти присадки.

При сравнении этих антиокислительных присадок путем наложения спектров друг на друга, заметные отличия были выявлены только в области 700-1300 см^{-1} (рисунок 4). В отличие от ИК-спектров базового масла и 2,6-ДТБФ на ИК-спектре ионла наблюдаются малоинтенсивные полосы 1215 и 859 см^{-1} . Ориентировочно эти поглощения соответствуют присутствию четвертичного атома углерода в молекуле пространственно-затрудненного фенола. На спектре 2,6-ДТБФ в отличие от спектров базового масла и ионла наблюдаются малоинтенсивные полосы 844, 806 и 792 см^{-1} . Поглощение в этой области относится к не плоскостным деформационным колебаниям

связи С-Н ароматического кольца, свидетельствует о присутствии заместителей в молекуле ингибитора. Кроме этого, спектры антиокислительных присадок отличаются по оптическому отношению полос поглощения в области колебаний связи С-О фенольного фрагмента, так, максимум полосы поглощения в области 1168 см^{-1} характерен для 2,6-ДТБФ, а в области 1155 см^{-1} – для ионола.

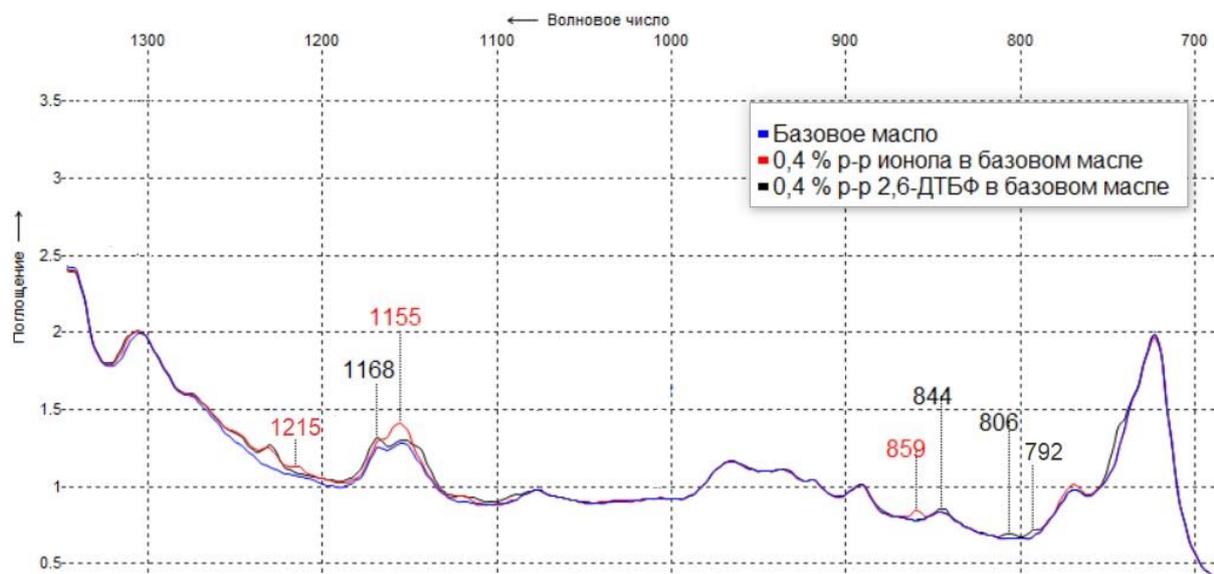


Рисунок 4 – ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4% раствора ионола и 2,6-ДТБФ в базовом масле, зарегистрированные в области $1300\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

Конечно, все эти полосы поглощения малоинтенсивные и при количественном определении могут использоваться только с высокой погрешностью, но для качественного анализа интенсивность полос достаточна, так как рассматриваемые ИК-спектры зарегистрированы для растворов антиокислительных присадок в рабочем диапазоне концентраций – 0,4%. При более низких концентрациях дифференцировать присадку становится возможным только в случае использования добавок стандартных образцов, в отличие от полосы поглощения в области 3651 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи О-Н пространственно-затрудненных фенолов.

По результатам регистрации ИК-спектров поглощения растворов антиокислительных присадок различных концентраций в этой области, выявлено, что по сравнению с ионолом у 2,6-ДТБФ интенсивность сигнала выше, поэтому перед выполнением количественного определения содержания антиоксидантной присадки в минеральном изоляционном масле требуется их дифференциация.

Таким образом, для идентификации фенолсодержащего ингибитора окисления необходимо использовать полосы поглощения в области $1300\text{-}700\text{ см}^{-1}$, а для количественного определения содержания идентифицированной присадки – полосу поглощения инфракрасного излучения на частоте $3700\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связи О-Н пространственно-затрудненных фенолов.

Ионол и обнаруженные родственные ему по строению соединения (2,6-ДТБФ и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон) проявляют антиоксидантные свойства, аналогичные ионолу, и, в совокупности с ним, оказывают синергетический эффект, увеличивая срок службы изоляционного масла. Поэтому при планировании добавления присадок в масло во время эксплуатации трансформаторов следует учитывать не только массовую концентрацию основного ингибитора, но и суммарное содержание всех фенольных соединений в масле.

В четвертой главе представлен способ идентификации карбонильных соединений методом ИК-спектрии; приведены результаты исследования элементного состава воскообразных отложений (осадков), образующихся в электрооборудовании в процессе его эксплуатации и рассмотрено его влияние на содержание ионола и органических соединений кислотного характера в изоляционном масле, а также представлена методика ИК-спектрометрического определения противоокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в минеральном изоляционном масле. Описаны объекты, метод исследования, указаны параметры регистрации ИК-спектров, представлен алгоритм проведения анализа.

В период эксплуатации в изоляционном масле происходит расходование противоокислительной присадки, что отражается и на ИК-спектрах поглощения масла, зарегистрированных в различные периоды его эксплуатации. На ИК-спектрах поглощения свежего минерального изоляционного масла, зарегистрированных в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,285 мм в области 3700-3600 см⁻¹ и 1850-1650 см⁻¹, представленных на рисунке 5, наблюдается интенсивная полоса поглощения с положением максимума на частоте 3651 см⁻¹, соответствующая фенольному фрагменту ионола. После окисления масла в лабораторных условиях присадка практически полностью израсходовалась, о чем свидетельствует отсутствие полосы на ИК-спектре окисленного масла.

Поглощение различной интенсивности в области 1700-1800 см⁻¹, определяется поглощением карбонильной группы кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот, альдегидов, сложных эфирных соединений и др.) и позволяет в полной мере оценить окисленность жидких изоляционных материалов и степень деградации их углеводородной основы.

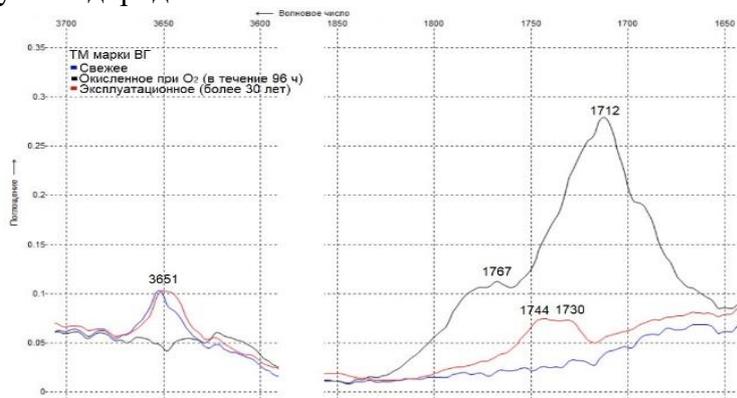


Рисунок 5 – ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного изоляционного минерального масла, зарегистрированные в области 3700-3600 см⁻¹ и 1850-1650 см⁻¹.

В образцах свежего масла отсутствует поглощение в данной области, что говорит об отсутствии в них продуктов окисления масла. Поглощение в области 1710-1715 см⁻¹ соответствует карбонильной группе С=О кислот, по этой полосе можно определять общее кислотное число. На ИК-спектрах эксплуатационного масла полосы поглощения на частоте 1710-1715 см⁻¹ отсутствует.

В тоже время, в образцах, окисленных в лаборатории, наоборот, наблюдается интенсивная полоса, отвечающая за наличие кислот. Как и в случае с ионолом (полоса в области 3651 см⁻¹ отсутствует в образце, окисленном в лабораторных условиях), это может быть обусловлено сорбцией полярных веществ целлюлозой, силикагелем, невысокой температурой масла (50-80 °С), герметичностью оборудования, а также взаимодействием карбоновых кислот с металлами, которые могут находиться в форме оксидной пленки на поверхности медных проводов, железного бака и других конструктивных элементах трансформатора. В результате чего, в масле формируются соли органических кислот, в том числе нерастворимые, которые с течением времени укрупняются, осаждаются и закупоривают изоляционные промежутки. Кроме того, в

эксплуатационном масле присутствуют низшие спирты (метанол, этанол и др.), образующиеся при термическом разложении целлюлозной изоляции. Поэтому в процессе этерификации карбоновых кислот образуются хорошо растворимые в масле сложные эфиры, имеющие поглощение в области $1750-1735\text{ см}^{-1}$ и 1800 см^{-1} . Стоит отметить, что при взаимодействии карбоновых кислот с кислородсодержащими соединениями железа (оксиды, гидроксиды и т.д.) помимо солей железа образуется вода, способная в свою очередь реагировать со сложными эфирами, которые в результате кислотного гидролиза вновь превращаются в карбоновые кислоты и спирты. Так, в результате обратимости реакций этерификации и гидролиза в масле протекает циклический процесс образования сложных эфирных соединений и воды, а также спиртов и карбоновых кислот.

Анализируя справочные данные и результаты собственных спектральных исследований индивидуальных кислородсодержащих соединений различных классов, можно сделать вывод, что полосы поглощения, наблюдаемые в эксплуатационном масле в интересующей нас области ИК-спектра от 1730 до 1745 см^{-1} соответствуют карбонильной группе сложноэфирных соединений. В связи с тем, что кислотное число масла в теории определяется содержанием, в том числе карбоновых кислот, а, в эксплуатационных маслах из числа карбонильных соединений в большей степени присутствуют сложные эфиры карбоновых кислот, в свою очередь, являющиеся вторичным источником образования карбоновых кислот, нами в данной работе предлагается осуществлять контроль качества эксплуатационных масел, как по содержанию карбоновых кислот, так и по содержанию сложных эфиров.

Таким образом, в ИК-спектрах минеральных изоляционных масел установлены поглощения 1710 см^{-1} и 1745 см^{-1} соответствующие колебаниям карбонильной группы карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот.

Исследование элементного состава восковых отложений и его влияния на содержание ионола и карбонильных соединений

На появление карбонильных соединений в эксплуатационном минеральном изоляционном масле сильное влияние оказывают металлы, действующие как катализаторы, ускоряя окисление и разложение трансформаторного масла. Постоянный контакт масляной изоляции с металлическими конструктивными деталями электрооборудования приводит к образованию молекул органических соединений, включающих ионы различных металлов. Наличие металлосодержащих соединений в масле способствуют катализованию окислительных процессов бумажно-масляной изоляции; образованию коллоидных частиц и формированию твердых осадков, инициируют образование воскообразных отложений.

Результаты масс-спектрометрического элементного анализа образцов осадков, отобранных из трансформаторов и вводов, эксплуатируемых более 30 лет, показали, что в наибольшем количестве в осадках из трансформаторов концентрируются такие металлы, как железо (от $0,096$ до $0,299\%$ масс.) >> медь (от $0,001$ до $0,012\%$ масс.) >> цинк (от $0,001$ до $0,010\%$ масс.). В осадках из высоковольтных вводов распределение металлов по их концентрациям выглядит немного иначе: медь (от $0,220$ до $0,608\%$ масс.) \approx железо (от $0,299$ до $0,403\%$ масс.) >> цинк (от $0,022$ до $0,090\%$ масс.).

Концентрация металлов в воскообразных осадках из оборудования намного выше, чем в осадках, полученных при ускоренном старении в лабораторных условиях свежего масла, которое не контактировало с конструкционными материалами высоковольтного оборудования. Это указывает на то, что в процессе продолжительного соприкосновения с конструкционными элементами высоковольтного оборудования с наибольшей вероятностью происходит вымывание

элементов из конструкционных частей трансформаторов и вводов (остов, контактные части, лаки, уплотняющие резиновые детали и др.) в результате постоянного контакта их с трансформаторным маслом.

Концентрация стеариновой кислоты постепенно снижается после 1 ч и до 20 ч выдержки модельных растворов с такими металлами, как Zn, Fe и Al. Аналогичная ситуация фиксируется и для оксидов металлов. В частности, после выдержки модельных растворов с ZnO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ в течение 20 ч остаточное содержание стеариновой кислоты составило 0, 10 и 0% соответственно (рисунок 6).

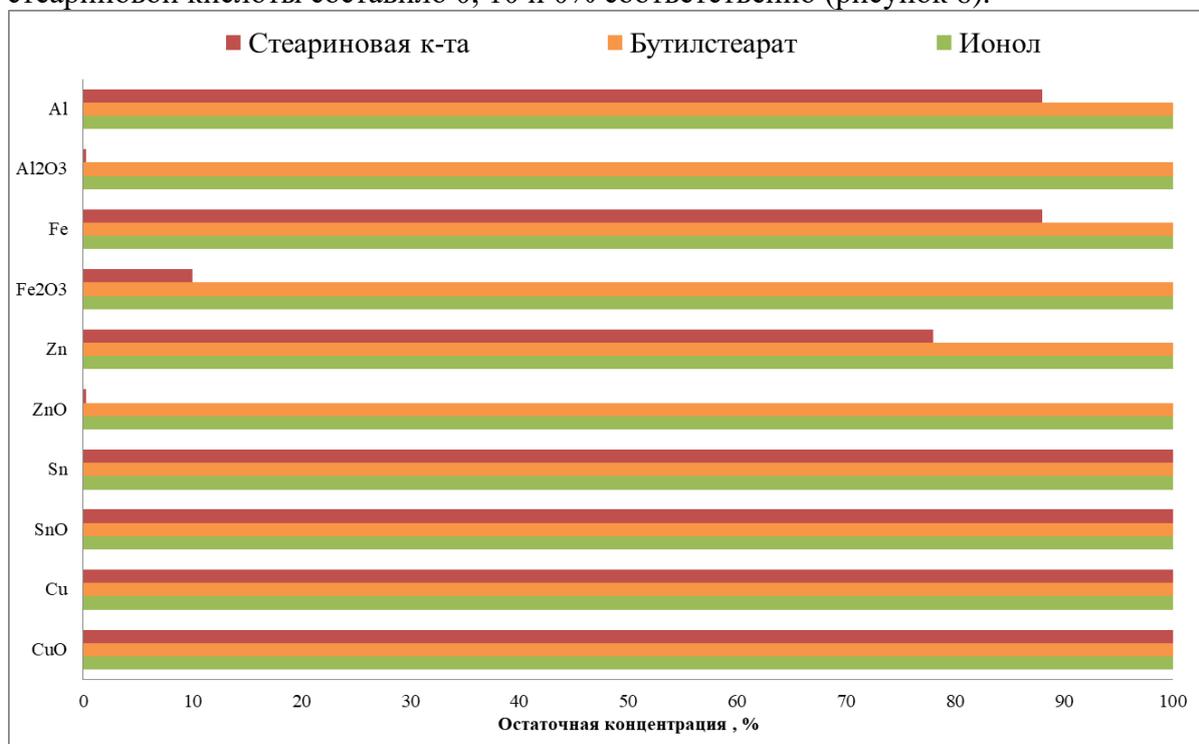


Рисунок 6 – Остаточная концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов в течение 20 часов

Динамика изменения концентрации стеариновой кислоты в модельных смесях проиллюстрирована также на рисунке 7 по интенсивности полосы поглощения в области 1713 см⁻¹.

Для примера приведен ИК-спектр модельной смеси без добавок (1), модельной смеси после выдерживания ее с оксидом цинка в течение 1 ч (2) и модельной смеси после выдерживания ее с оксидом цинка в течение 20 ч (3). Концентрация бутилстеарата остается практически неизменной. В то время как концентрация стеариновой кислоты после 1 ч взаимодействия с ZnO снизилась на 58% от первоначального значения (2), а после 20 ч смешивания с ZnO – на 100% (3).

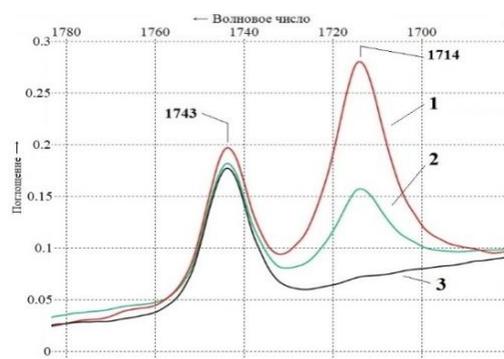


Рисунок 7 – ИК-спектр поглощения:
 1) модельный раствор;
 2) модельный раствор + ZnO (через 1 ч);
 3) модельный раствор + ZnO (через 20 ч);

Наличие в трансформаторном масле металлосодержащих соединений, в том числе в оксидной форме, неблагоприятно сказывается на надёжности и стабильности

работы всей изоляционной системы в целом. Однако есть исследования, в которых авторы используют различные оксидные наночастицы для улучшения изолирующих и охлаждающих свойств жидкого диэлектрика, а введение в масло наночастиц SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO в виде наножидкости (смесь оксидных наночастиц с поверхностно-активными веществами, например, с олеиновой или стеариновой кислотой) показывает увеличение электрической прочности и пробивного напряжения. По результатам наших исследований, видно, что при взаимодействии стеариновой кислоты с такими металлами, как Zn, Fe и Al, а также их оксидами – ZnO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 образуются стеараты цинка, железа и алюминия. При этом активность металлов, вступающих в реакцию можно расположить в следующий ряд: $\text{Zn} > \text{Fe} \approx \text{Al}$, а оксидов следующим образом: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Присутствие металлов и солей органических кислот способствуют ускорению окислительных процессов, образованию коллоидных частиц, твердых осадков и воскообразных отложений, ухудшающих электроизоляционные и теплоотводящие свойства масла и бумаги.

Таким образом, при эксплуатации минерального масла в электрооборудовании происходит образование осадков различной консистенции. В состав таких осадков входят, в том числе металлорганические вещества. С использованием высокочувствительного и многоэлементного метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, установлен элементный состав воскообразных отложений из различного высоковольтного оборудования. В составе осадков из трансформаторов и высоковольтных вводов обнаружены такие металлы, как Cu, Fe, Zn, Ni, Cd, Co, Pb, Cr, Mn. При этом в осадках из силовых трансформаторов в наибольшем количестве содержится железо $\text{Fe} \gg$ медь $\text{Cu} >$ цинк Zn , а в осадках из высоковольтных маслonaполненных вводов медь $\text{Cu} \approx$ железо $\text{Fe} \gg$ цинк Zn . Основными органическими соединениями, в состав которых входят ионы металлов, являются органические кислоты. Соли карбоновых кислот в органической матрице образуются при взаимодействии карбоновой кислоты с металлами (Zn, Fe, Al), но еще более интенсивное образование металлоорганических соединений происходит с их оксидными пленками (ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3).

Учитывая сказанное выше, можно утверждать, что в результате старения углеводородного масла происходит не только расходование антиокислительной присадки ионов, но и образование примесей карбоновых кислот, активно взаимодействующих с оксидными пленками (ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3), присутствующими на поверхности металлических деталей электрооборудования, что приводит к образованию нерастворимых органических солей и воды. Кроме этого, при взаимодействии карбоновых кислот с примесями низкомолекулярных спиртов, образующихся при термическом разложении целлюлозной изоляции, образуются вода и сложные эфиры карбоновых кислот, которые хорошо растворяются в масле, накапливаются и становятся его основной примесью. Это хорошо видно на ИК-спектрах эксплуатационных масел. Появление в масле примесей воды, образующейся при взаимодействии карбоновых кислот с оксидами, инициирует реакции гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот и превращает эти соединения во вторичный источник карбоновых кислот, а сам процесс делают циклическим.

Методика ИК-спектрометрического определения противоокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяном изоляционном масле

Объектом исследования являются свежие, эксплуатационные и регенерированные нефтяные изоляционные масла. Методика предназначена для применения в испытательных лабораториях контроля качества нефтепродуктов и электроизоляционных материалов. Результаты измерений используются для

своевременного контроля качества нефтяных изоляционных масел и выявления новых масел с добавками регенерированного масла или изготовленного из регенерированного масла.

Метод исследования основан на получении колебательно-вращательного спектра анализируемой пробы трансформаторного масла с помощью измерения прошедшего через образец инфракрасного излучения. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах.

Ионол представляет собой пространственно-затрудненный фенол, гидроксильная группа которого экранирована с двух сторон третбутильными радикалами и определяется путем регистрации поглощения инфракрасного излучения на частоте 3651 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи О-Н пространственно-затрудненных фенолов в анализируемой пробе.

Кислотное число используется для количественной характеристики степени окисленности трансформаторного масла, показывает содержание органических кислот и других кислотных соединений и определяется поглощением карбонильной группы в области 1710 см^{-1} , характеризующееся наличием органических кислот в анализируемой пробе.

Эфирное число показывает содержание органических кислот и других кислотных соединений, полученных гидролизом эфиров, определяется поглощением в области 1745 см^{-1} , характеризующееся наличием карбонильной группы сложных эфирных соединений в анализируемой пробе.

Алгоритм ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в изоляционном масле включает следующие стадии:

1. установление градуировочной характеристики;
2. взятие пробы минерального изоляционного масла ($V=0,1\text{ см}^3$);
3. ИК-спектрометрическое определение ионола, кислотного и эфирного числа;
4. обработка полученных результатов измерений.

Параметры регистрации ИК-спектров:

Условия для регистрации инфракрасных спектров: режим – пропускание в рабочем спектральном диапазоне не менее 25 % от входного сигнала; диапазон сканирования – от 500 до 4000 см^{-1} ; количество сканов – 16; спектральное разрешение – 4 см^{-1} ; программное обеспечение – ZaIR 3.5; длина оптического пути – 2 мм.

Для выбора условий регистрации ИК-спектров изучалось влияние длины оптического пути. На ИК-спектрах поглощения эксплуатационного масла при увеличении толщины слоя пропускание в некоторых областях выходит за пределы диапазона регистрации детектора, переходит в полное поглощение, например, область валентных колебаний С-Н связи ($3100-3000\text{ см}^{-1}$) или колебаний углеродного скелета ароматического кольца ($1600-1400\text{ см}^{-1}$). Но также присутствуют области прозрачности углеводородного масла, в такие области попадает поглощение определяемых компонентов (3651 см^{-1} , $1740-1710\text{ см}^{-1}$). При уменьшении длины оптического пути (толщине слоя) невозможно зарегистрировать полосы поглощения в интересующих диапазонах, оптимальная толщина слоя составила 2 мм.

Приготовление градуировочных растворов

В качестве градуировочных образцов используются масляные растворы, содержащие одновременно в одинаковых концентрациях ионол, бутиловый эфир стеариновой кислоты и стеариновую кислоту. Выбор этих веществ объясняется наличием у них поглощения в области 3651 см^{-1} , $(1740 \pm 5)\text{ см}^{-1}$, $(1710 \pm 5)\text{ см}^{-1}$, хорошей растворимостью и вследствие этого однородным распределением во всем объеме масла.

Установление градуировочной характеристики

По результатам регистрации ИК-спектров градуировочных растворов были измерены оптические плотности в области 3651 см^{-1} , 1745 см^{-1} , 1710 см^{-1} и построены графические зависимости оптической плотности в максимуме полос поглощения от концентрации веществ. Полученные графики представлены на рисунке 8.

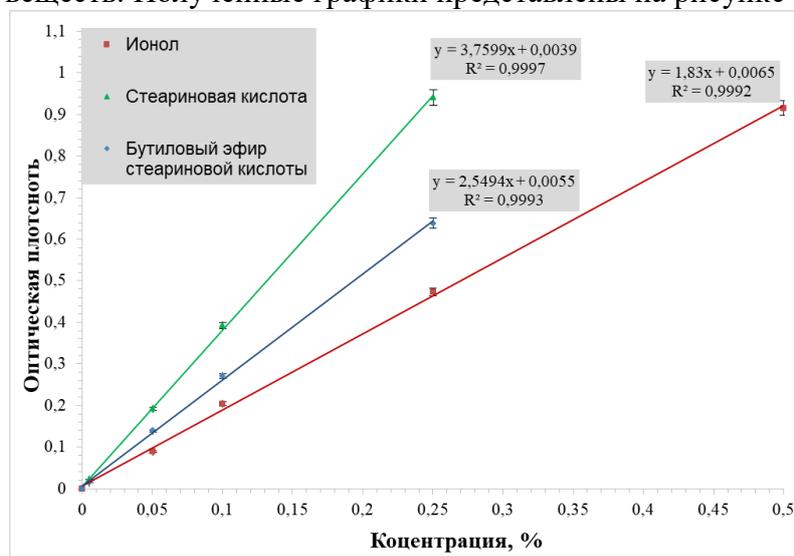


Рисунок 8 – График зависимости оптической плотности максимума полосы поглощения гидроксильной группы в молекуле ионола и карбонильного фрагмента в стеариновой кислоте и её бутиловом эфире от их концентрации

На ИК-спектрах градуировочных растворов оптическая плотность на максимумах полос поглощения фенольного фрагмента в молекуле ионола и карбонильных фрагментов в молекулах стеариновой кислоты и бутилстеарата возрастает с увеличением их концентрации в масле и подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,50 %.

Пробоподготовка: определение ионола, кислотного и эфирного числа выполняется без проведения предварительной пробоподготовки образцов минерального изоляционного масла.

Выполнение измерений: регистрацию ИК-спектра исследуемой пробы проводят в области 3651 см^{-1} , 1745 см^{-1} , 1710 см^{-1} согласно приведенным параметрам регистрации ИК-спектров.

На основе полученных данных разработан алгоритм методики ИК-спектрометрического определения противоокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа для осуществления эффективного контроля их количественного содержания в нефтяных изоляционных маслах. Методика прошла процедуру аттестации (свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08–47/577.01.00143-2013.2024 от 22.08.2024 г.) и внесена в Федеральный информационный реестр по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2024.49234).

В пятой главе рассмотрены метрологические аспекты предлагаемой методики и представлены алгоритмы расчета показателей качества методики ИК-спектрометрического определения химических маркеров эксплуатационного старения: ионола, кислотного и эфирного числа в минеральном изоляционном масле, а также результаты проверки правильности предлагаемой методики.

Определение метрологических характеристик методики анализа является неотъемлемой частью разработки и внедрения надежных, точных и воспроизводимых методик (методов) количественного анализа, в том числе и ИК-спектрометрического, и

играет ключевую роль в обеспечении достоверности результатов измерений. Оно позволяет выявить и минимизировать как систематические, так и случайные погрешности, сопоставлять результаты, полученные различными методами и соответствовать установленным метрологическим требованиям и стандартам.

К показателям качества методики анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности и другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или погрешности измерений, получаемые по методике анализа.

Для оценки показателя повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности методики использовали результаты двух параллельных определений 16 контрольных процедур ($n=2$, $L=16$). Метрологические характеристики были рассчитаны согласно п.5. РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

Аттестованное значение и погрешность аттестованного значения образца для контроля рассчитывали согласно РМГ 60-2003 «Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке» и МИ 1992-98 «ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения».

Результаты проверки правильности разработанной методики на примере двух концентраций диапазона (минимальной и максимальной) каждого определяемого показателя представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Проверка правильности разработанной методики

| Наименование показателя, ед. измерения | Сок | Xm | SR | Мат. ожидание (Θ) | Критерий Стьюдента (для $f=5$, $P=0,95$) | | Мат. ожидание, как результат сравнения $t_{расч}$ и $t_{табл}$ (при $t_{расч} < t_{табл}$, $\Theta=0$) | Оценка значимости |
|--|------|-------|-------|-------------------|--|------------|---|-------------------|
| | | | | | $t_{расч}$ | $t_{табл}$ | | |
| Ионол, % | 0,05 | 0,052 | 0,026 | 0,0012 | 0,12 | 2,57 | 0 | Незначимо |
| | 0,50 | 0,495 | 0,248 | -0,0048 | 0,05 | 2,57 | 0 | Незначимо |
| Кислотное число, мгКОН/г | 0,01 | 0,011 | 0,005 | 0,0006 | 0,29 | 2,57 | 0 | Незначимо |
| | 0,50 | 0,505 | 0,253 | 0,0120 | 0,12 | 2,57 | 0 | Незначимо |
| Эфирное число, мгКОН/г | 0,01 | 0,010 | 0,005 | 0,0004 | 0,17 | 2,57 | 0 | Незначимо |
| | 0,50 | 0,504 | 0,252 | 0,0115 | 0,11 | 2,57 | 0 | Незначимо |

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что для всех рассматриваемых образцов контроля смещение на фоне случайного разброса по критерию Стьюдента незначимо. Также статистическая обработка результатов показала, что выборочные дисперсии результатов единичного анализа по критерию Кохрена однородны, выбросы средних значений по критерию Граббса отсутствуют.

Основные метрологические характеристики предлагаемой методики: показатель точности определения ионола для диапазона от 0,05 до 0,50% включительно составил 17 %; определения кислотного числа для диапазона от 0,10 до 0,50 мгКОН/г включительно и от 0,01 до 0,10 мгКОН/г включительно составил 13 % и 16% соответственно; определения эфирного числа для диапазона от 0,10 до 0,50 мгКОН/г включительно и от 0,01 до 0,10 мгКОН/г включительно составил 14 % и 17% соответственно.

Одной из отличительных особенностей предлагаемой методики является отсутствие процесса предварительной подготовки пробы. Для изучения влияния количества навески исследуемого образца на содержание определяемых компонентов проводился контроль процедуры анализа для контроля точности с применением метода варьирования навески согласно п. 5.9 РМГ 76-2014 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» (таблица 3, рисунок 9).

Таблица 3 – Результаты контроля точности методом варьирования навески

| Показатель, ед. измерения | Масса навески пробы, г | Коэффициент изменения навески | Содержание в пробе | Результат контрольной процедуры, $K_k = \bar{X}' - \bar{X}$ | Норматив контроля, $K = 1,41 \cdot \Delta_{лх}$ | Результат контрольной процедуры, $ K_k \leq K$ |
|---------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|---|---|---|
| Ионол, % | 1 | 1 | $0,404 \pm 0,069$ | - | 0,097 | удов |
| | 0,5 | 2 | $0,402 \pm 0,068$ | -0,002 | | удов |
| | 0,25 | 4 | $0,400 \pm 0,068$ | -0,004 | | удов |
| | 0,1 | 10 | $0,385 \pm 0,066$ | -0,018 | | удов |
| Кислотное число, мгКОН/г | 1 | 1 | $0,232 \pm 0,030$ | - | 0,043 | удов |
| | 0,5 | 2 | $0,229 \pm 0,030$ | -0,003 | | удов |
| | 0,25 | 4 | $0,228 \pm 0,030$ | -0,004 | | удов |
| | 0,1 | 10 | $0,218 \pm 0,028$ | -0,014 | | удов |
| Эфирное число, мгКОН/г | 1 | 1 | $0,332 \pm 0,046$ | - | 0,065 | удов |
| | 0,5 | 2 | $0,330 \pm 0,046$ | -0,002 | | удов |
| | 0,25 | 4 | $0,338 \pm 0,047$ | 0,006 | | удов |
| | 0,1 | 10 | $0,322 \pm 0,045$ | -0,009 | | удов |

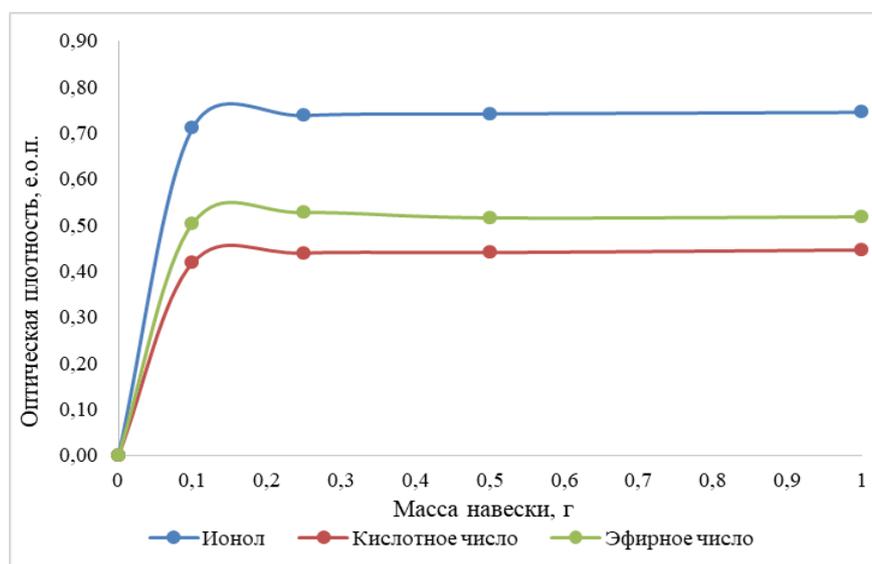


Рисунок 9 – График зависимости оптической плотности от массы навески

Оценивая зависимость, представленную на рисунке 9, можно сделать вывод что с изменением количества навески исследуемого образца содержание определяемых компонентов не изменяется.

Проверку правильности разработанной ИК-спектрометрической методики определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах проводили двумя способами: методом «введено-найдено» (таблица 4) и сравнением с результатами, полученными «независимым» методом (таблица 5).

Таблица 4 – Результаты проверки правильности методом «введено-найдено»

| Определяемый показатель, ед. измерения | Содержание определяемого показателя в пробе | | | |
|--|---|---------|-------------------|--------------|
| | В пробе | Введено | Найдено | σ , % |
| Ионол, % | 0,050 | 0,05 | $0,105 \pm 0,018$ | 5,0 |
| | | 0,10 | $0,155 \pm 0,026$ | 3,0 |
| | | 0,15 | $0,194 \pm 0,033$ | 3,0 |
| | | 0,20 | $0,258 \pm 0,044$ | 3,0 |
| | | 0,35 | $0,392 \pm 0,067$ | 2,0 |
| Кислотное число, мгКОН/г | 0,010 | 0,05 | $0,058 \pm 0,008$ | 3,3 |
| | | 0,15 | $0,165 \pm 0,021$ | 3,0 |
| | | 0,20 | $0,216 \pm 0,028$ | 3,0 |
| | | 0,30 | $0,319 \pm 0,042$ | 3,0 |
| | | 0,40 | $0,418 \pm 0,054$ | 2,0 |
| Эфирное число, мгКОН/г | 0,010 | 0,05 | $0,057 \pm 0,010$ | 5,0 |
| | | 0,15 | $0,165 \pm 0,023$ | 3,0 |
| | | 0,20 | $0,214 \pm 0,030$ | 2,0 |
| | | 0,30 | $0,313 \pm 0,044$ | 1,0 |
| | | 0,40 | $0,414 \pm 0,058$ | 1,0 |

Данные, представленные в таблице 4, показывают, что результаты, полученные после введения точно известного количества определяемого показателя, попадают в границы доверительного интервала, и предлагаемая методика не содержит значимых систематических погрешностей.

Таблица 5 – Результаты проверки правильности сравнением с результатами, полученными «независимым» методом» для образцов эксплуатационных изоляционных масел

| Наименование показателя, ед. измерения | Метод измерения | Содержание определяемого показателя в пробе | | |
|--|-----------------|---|-------------------|-------------------|
| | | Проба №1 | Проба №2 | Проба №3 |
| Ионол $\pm \Delta$, % | ИКС | $0,070 \pm 0,012$ | $0,230 \pm 0,039$ | $0,450 \pm 0,077$ |
| | ГХ | $0,070 \pm 0,007$ | $0,229 \pm 0,023$ | $0,451 \pm 0,045$ |
| Кислотное число $\pm \Delta$, мгКОН/г | ИКС | $0,040 \pm 0,006$ | $0,250 \pm 0,033$ | $0,480 \pm 0,062$ |
| | Титрование | $0,042 \pm 0,006$ | $0,251 \pm 0,036$ | $0,482 \pm 0,068$ |
| Эфирное число $\pm \Delta$, мгКОН/г | ИКС | $0,030 \pm 0,005$ | $0,280 \pm 0,039$ | $0,490 \pm 0,069$ |
| | Титрование | $0,032 \pm 0,005$ | $0,282 \pm 0,042$ | $0,493 \pm 0,074$ |

Количественно содержание ионола в образцах эксплуатационных изоляционных масел определили двумя способами: методом ИК-спектрометрии и методом газовой хроматографии, а кислотное и эфирное число методом ИК-спектрометрии и титриметрическим методом. Как видно из таблицы 5, результаты, полученные с применением предлагаемой и стандартными методиками, хорошо согласуются. Обработка результатов подтвердила отсутствие значимых систематических погрешностей.

Таким образом, разработанная ИК-спектрометрическая методика количественного химического анализа совместного определения ионола, кислотного и эфирного числа в минеральных изоляционных маслах имеет ряд преимуществ перед применяемыми ранее стандартными методиками и известными не стандартизированными методами. Методика обеспечивает возможность комплексного определения химических маркеров эксплуатационного старения, а также позволяет понять механизмы и процессы, влияющих на их образование. Внедрение методики в деятельность специализированных лабораторий позволит оптимизировать процессы контроля качества минерального изоляционного масла, делая их более эффективными, экспрессными и экономичными. Кроме этого, разработанная ИК-спектрометрическая методика обеспечивает высокую чувствительность с хорошей воспроизводимостью получаемых аналитических сигналов, а также простотой исполнения и экспрессности пробоподготовки и аппаратного обеспечения.

Практическая значимость подтверждена актами внедрения результатов диссертационной работы, полученными от Филиала ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое предприятие магистральных электрических сетей, ООО «Спектройл» и автономного учреждения Ханты-Мансийского автономного округа - Югры «Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпильмана».

ВЫВОДЫ

1. Изучены продукты окисления эксплуатационных минеральных изоляционных масел и идентифицированы образующие в нем новые химические маркеры эксплуатационного старения: карбоновые кислоты и сложные эфиры карбоновых кислот.

2. В ИК-спектрах минеральных изоляционных масел установлены полосы поглощения 1710 см^{-1} и 1745 см^{-1} соответствующие колебаниям карбонильной группы карбоновых кислот и сложных эфиров карбоновых кислот, оптические плотности которых подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,50 %. В ИК-спектрах ионола установлены полосы поглощения 1215 и 859 см^{-1} , а в ИК-спектрах 2,6-ДТБФ – полосы поглощения 844 , 806 и 792 см^{-1} , позволяющие с помощью ИК-спектрометрии дифференцировать эти маркеры эксплуатационного старения на фоне базового масла.

3. Исследовано влияние металлов и их оксидов на интенсивность характеристических полос поглощения ионола и карбонильных соединений в модельных образцах базового масла в инфракрасном диапазоне, и установлено, что в результате старения углеводородного масла происходит не только расходование антиокислительной присадки ионол, но и образование примесей карбоновых кислот, активно взаимодействующих с оксидными пленками (ZnO , Fe_2O_3 , Al_2O_3), присутствующими на поверхности металлических деталей электрооборудования, что приводит к образованию не только нерастворимых солей органических кислот, но и воды.

4. Выявлены закономерные связи между количественными характеристиками показателей качества минерального изоляционного масла (кислотное число, содержание ионола, органических кислот, сложных эфиров карбоновых кислот) и его спектральными характеристиками в инфракрасном диапазоне, определены условия регистрации их ИК-спектров, разработана и аттестована ИК-спектрометрическая методика определения противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяном изоляционном масле с погрешностью определения ионола в диапазоне от 0,05 до 0,50% вкл. – 17%; кислотного числа в диапазонах от 0,01 до 0,10

мгКОН/г вкл. и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г вкл. и – 16% и 13% соответственно; эфирного числа в диапазонах от 0,01 до 0,10 мгКОН/г вкл. и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г вкл. – 17% и 14% соответственно, без предварительной пробоподготовки.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и в изданиях, входящих в международную систему Web of Science и Scopus:

1. Определение антиоксидантных присадок фенольного типа в свежих изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии на приставке для экспресс-анализа жидкостей / **В. М. Муратова**, С. В. Нехорошев, А. С. Гаджиева [и др.]. – Текст : непосредственный // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27, № 2. – С. 113-121. – DOI:10.15826/analitika.2023.27.2.005

2. Определение карбонильных соединений и ионола в трансформаторном масле методом ИК-спектрометрии / **В. М. Муратова**, С. В. Нехорошев, М. Н. Лютикова, А. С. Гаджиева. – Текст : непосредственный // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27, № 4. – С. 219-229. – DOI: <https://doi.org/10.15826/analitika.2023.27.4.003>.

3. Исследование состава восковых отложений и процессов их образования в трансформаторном масле / М. Н. Лютикова, А. В. Ридель, С. В. Нехорошев, **В. М. Муратова**. – Текст : непосредственный // Аналитика. – 2023. – Т. 13, № 5. – С. 348-359. – DOI: 10.22184/2227-572X.2023.13.5.348.358.

Публикации в прочих научных изданиях:

1. Идентификация примесей неизвестного состава в изоляционном масле методом хромато-масс-спектрометрии / М. Н. Лютикова, С. В. Нехорошев, **В. М. Куклина (Муратова)**, М. Г. Кульков. – Текст : непосредственный // Электрические станции. – 2020. – № 6 (1067). – С. 47-53.

Переводная версия: Identification of Impurities of Unknown Composition in Insulating Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) / M. N. Lyutikova, S. V. Nekhoroshev, **V. M. Kuklina (Muratova)**, M. G. Kulkov // Power Technology and Engineering. – 2020. – Vol. 54, No 4. – P. 594-599.

2. О целесообразности контроля содержания фенольных соединений в трансформаторном масле / М. Н. Лютикова, С. В. Нехорошев, **В. М. Муратова** [и др.]. – Текст : непосредственный // Омский научный вестник. – 2023. – № 3(187). – С. 140-148. – DOI: 10.25206/1813-8225-2023-187-140-148

3. Применение ИК-спектрометрии для определения бутилгидрокситолуола в углеводородных маслах / П. Р. Семенюк, **В. М. Куклина (Муратова)**, С. В. Нехорошев, М. Н. Лютикова. – Текст : непосредственный // Научный медицинский вестник Югры. – 2022. – Т. 31, № 1. – С. 34-38. – DOI: 10.25017/2306-1367-2022-31-1-34-38.

Материалы конференций

1. **Куклина (Муратова), В. М.** Хромато-масс-спектрометрическое исследование состава примесей в изоляционном масле / В. М. Куклина, С. В. Нехорошев, М. Н. Лютикова, М. Г. Кульков. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета / Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – Т. 1. – С. 306-307.

2. **Куклина (Муратова), В. М.** Исследование состава примесей в изоляционном масле методом хромато-масс спектрометрии / В. М. Куклина, С. В. Нехорошев, М. Н. Лютикова. – Текст : непосредственный // Аналитика Сибири и Дальнего Востока : материалы всероссийской научной конференции и школы «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященной 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича АСидВ-11 / Новосибирск : Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 2021. – С. 135.

3. Гаджиева, А. С. Определение методом ИК-спектроскопии ионола и карбонильных соединений в трансформаторном масле при совместном присутствии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк. – Текст : непосредственный // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы XVI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием / Барнаул : Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2023. – С. 66-69.

4. Гаджиева, А. С. Анализ трансформаторных масел методом ИК-спектроскопии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк. – Текст : непосредственный // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова / Томск : Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2023. – С. 379-380.

5. Гаджиева, А. С. Оценка качества отработанного трансформаторного масла и способ его рациональной переработки / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк. – Текст : непосредственный // Нефтяная столица : материалы Шестого международного молодежного научно-практического форума / Москва : АНО ЦНТР. 2023. – С. 375-377.

6. Гаджиева, А. С. Оценка качества трансформаторного масла методом ИК-спектроскопии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк. – Текст : непосредственный // Ломоносов-2023. Секция «Химия» : материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Москва : Перо, 2023. С. 14.

7. Гаджиева, А. С. Определение качества трансформаторных масел методом ИК-спектроскопии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк. – Текст : непосредственный // Химия : материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. 61-й Международной научной студенческой конференции / Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2023. – С. 7

8. Гаджиева, А. С. Разработка методики определения ионола, карбоновых кислот и сложных эфиров в трансформаторном масле методом ИК-фурье-спектроскопии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, М. Н. Лютикова, С. В. Нехорошев. – Текст : непосредственный // Новые технологии ТЭК, энергоэффективность и энергосбережение в ТЭК : материалы всероссийской научно-практической конференции. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации / Ханты-Мансийск : ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет». 2023. – С. 285-291.

9. Гаджиева, А. С. Разработка методики определения ионола, карбоновых кислот и сложных эфиров в трансформаторном масле методом ИК-фурье-спектроскопии / А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова** – Текст : непосредственный // Нефтяная столица : материалы Седьмого международного молодежного научно-

практического форума / Москва : Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР). 2024. – С. 89-91.

10. Гаджиева, А. С. Выбор оптического материала измерительной ячейки для одновременного определения ионола и карбонильных соединений в трансформаторном масле методом ИК-спектроскопии А. С. Гаджиева, **В. М. Муратова**, П. Р. Семенюк – Текст : непосредственный // Ломоносов-2024. Секция «Химия» : материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Москва : Перо, 2024. С. 26.

Методические рекомендации:

1. ФР.1.31.2024.49234. Методика (метод) измерений массовой доли противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии : стандарт организации ООО «СПЕКТРОЙЛ» : издание официальное : утвержден и введен в действие ООО «СПЕКТРОЙЛ» : введен впервые : дата введения 2024-08-22 / разработан В. М. Муратовой, А. С. Гаджиевой, С. В. Нехорошевым, М. Н. Лютиковой, П. Р. Семенюком. – Ханты-Мансийск, 2024. – 14 с. – Текст : непосредственный.