

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Югорский государственный университет»

На правах рукописи

Муратова Валерия Михайловна

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

1.4.2 Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

Нехорошев Сергей Викторович

Томск – 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Химический состав нефтяных электроизоляционных жидкостей.....	15
1.2 Параметры качества и эксплуатационные характеристики минерального изоляционного масла	21
1.3 Процессы, происходящие в изоляционном масле в период эксплуатации.....	28
1.4 Методы аналитического контроля физико-химических характеристик изоляционного масла	35
1.5 Применение ИК-спектрометрии в исследовании нефти и нефтепродуктов.....	51
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	55
2.1 Объекты исследования	55
2.2 Оборудование	55
2.3 Реактивы, расходные материалы и лабораторная посуда.....	56
2.4 Методики выполнения эксперимента	58
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ИОНОЛА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	68
3.1. Химическое превращение ионола в эксплуатационном масле	68
3.2. Идентификация фенольных противокислительных присадок методом ИК-спектрометрии	74
ГЛАВА 4. ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ: ИОНОЛА, КИСЛОТНОГО И ЭФИРНОГО ЧИСЛА В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ.....	80
4.1. Идентификация карбонильных соединений методом ИК-спектрометрии	80
4.2. Исследование элементного состава восковых отложений и его влияния на содержание ионола и карбонильных соединений.....	83
4.3. Методика ИК-спектрометрического определения противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяном изоляционном масле	89

ГЛАВА 5. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОЛА, КИСЛОТНОГО И ЭФИРНОГО ЧИСЛА В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Свидетельство об аттестации методики	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Метрологические характеристики методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в минеральном изоляционном масле	137
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акты внедрения результатов диссертационной работы.....	163

ВВЕДЕНИЕ

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 маслонаполненного 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 [1].

Национальный стандарт ГОСТ Р 54331-2011 «Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия» [2] устанавливает 22 физико-химических и эксплуатационных показателя, которым должны соответствовать электроизоляционные масла. Для их определения в настоящее время разработаны и рекомендованы для применения различные физические, химические и инструментальные методы (таблица 1).

Таблица 1 – Методы определения физико-химических и эксплуатационных показателей минерального изоляционного масла

Наименование показателя	Направление контроля	Метод определения	Нормативной документ, регламентирующий определение показателя
1	2	3	4
<i>Химические показатели</i>			
Внешний вид	Очистка и стойкость	Визуальное определение	ГОСТ Р 54331-2011 (п.6.6)
Цвет	Очистка и стойкость	Колориметрия, визуальное определение	ГОСТ 20284-74 ASTM D 1500
Содержание воды	Функциональные свойства	Электрохимия (кулонометрическое титрование)	МЭК 60814 (1997)
Содержание механических примесей	Очистка и стойкость	Гравиметрия	ГОСТ 6370-2018

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Содержание ингибитора окисления	Очистка и стойкость	Спектроскопия (ИК-спектрометрия), Хроматография (высокоэффективная жидкостная газовая, тонкослойная) Хромато-масс-спектрометрия	ГОСТ ИЕС 60666-2014 ASTM D 2668-07 СТО 56947007-29.180.010. 008-2008
Содержание серы	Очистка и стойкость	Спектроскопия (рентгенофлуоресцентный анализ) Электрохимия (окислительная микрокулонометрия)	ГОСТ Р ЕН ИСО 14596-2008 ГОСТ Р 53203-2022 ГОСТ 32139-2013 IP 373/99
Коррозионная сера	Очистка и стойкость	Визуальное определение	ГОСТ 33254-2015
Испытание корродирующего действия на пластинку из меди марки М1К или М-2	Очистка и стойкость	Визуальное определение	ГОСТ 2917-76 ASTM D 1275-06
Кислотность	Очистка и стойкость	Титриметрия (кисотно-основное титрование), Электрохимия (потенциометрическое титрование)	ГОСТ 5985-79 ГОСТ 11362-96 (ИСО 6619-88) ГОСТ Р МЭК 62021-1-2013
Стойкость к окислению в течение 500 ч: общая кислотность, массовая доля осадка, тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С	Рабочие характеристики	Титриметрия (кисотно-основное титрование), Гравиметрия Методы электрических испытаний	ГОСТ Р МЭК 61125-2013
Стабильность против окисления: масса летучих низкомолекулярных кислот, массовая доля осадка, кислотное число окисленного масла	Рабочие характеристики	Титриметрия (кисотно-основное титрование) Гравиметрия	ГОСТ 981-75
Содержание 2-фурфуrolа	Очистка и стойкость	Хроматография (высокоэффективная жидкостная)	ГОСТ ИЕС 61198-2014
Содержание полихлорированных бифенилов	Безопасность, охрана здоровья и окружающей среды	Хроматография (газовая)	ГОСТ Р МЭК 61619-2013

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов	Безопасность, охрана здоровья и окружающей среды	Рефрактометрия	ГОСТ Р 55394-2013
<i>Физические показатели</i>			
Кинематическая вязкость	Функциональные свойства	Вискозиметрия (с использованием стеклянного капиллярного вискозиметра; цифрового вискозиметра)	ГОСТ Р 53708 ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94)
Температура текучести	Функциональные свойства	Термометрия (с визуальным определением)	ГОСТ 20287-91 (метод А) ASTM D 97-09 ISO 3016-1994
Напряжение пробоя	Функциональные свойства	Методы электрических испытаний	ГОСТ Р МЭК 60156-2013 ГОСТ Р 54331-2011 (п.5.6) ГОСТ 6581-75
Плотность	Функциональные свойства	Плотнометрия (с использованием ареометра; цифрового плотнометра)	ГОСТ Р 51069-97 ГОСТ Р ИСО 3675-2007 ASTM D 4052-09
Тангенс угла диэлектрических потерь при температуре 90 °С	Функциональные свойства	Методы электрических испытаний	ГОСТ Р МЭК 60247-2013 ГОСТ Р МЭК 61620-2013 ASTM D 924-08 ГОСТ 6581-75
Поверхностное натяжение при температуре 25 °С	Рабочие характеристики	Методы электрических испытаний	АСТМ Д 971-99а (2004) ЕН 14210
Газостойкость в электрическом поле	Рабочие характеристики	Методы электрических испытаний	ГОСТ Р МЭК 60628-2013 (метод А) АСТМ Д 2300-08 ГОСТ 13003-88
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле	Безопасность, охрана здоровья и окружающей среды	Термометрия (с использованием аппарата Пенски-Мартенса)	ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008 ГОСТ Р 54279-2010 ГОСТ 6356-75

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 [3], для определения нескольких показателей качества изоляционного масла пока что 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 [4].

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 [5]. При этом требования к пробоподготовке объектов спектрального анализа минимальны или могут вообще отсутствовать, что неприменимо для хроматографии [4].

Несмотря на то, что спектральные методы анализа обладают огромным потенциалом и демонстрируют высокую эффективность, применение ИК-спектрометрии для количественного химического анализа не столь популярно [6]. 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 [7].

Учитывая наличие у ИК-спектрометрии значительного потенциала в области оценки качества жидких электроизоляционных материалов, а также соответствие этого метода принципам «зеленой [8] и белой [9] 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 [10, 16, 18, 27, 96], параметров электроизоляционного масла [22, 26, 51, 97-98] и их изменения в эксплуатационный период [19, 25-27, 35, 40-42, 44, 46, 48-50, 52, 54-56] с применением физических, химических и инструментальных методов анализа, в т.ч. различных хроматографических [47, 61-63, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**-64, 74-75], электрохимических [75, 76, 77, 78, 79], масс-спектрометрических [23, 39, 76] и спектральных [21, 24, 29, 32, 43, 53, 57, 83, 85, 87-99] 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 позволить понять механизмы и процессы, влияющие 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 (ионол, 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 эксплуатационного 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 в инфракрасном диапазоне. Установлена возможная причина образования воды в изоляционном масле – взаимодействие карбоновых кислот с оксидами металлов, входящих в состав конструкции маслонаполненного электрооборудования.

4. Разработана и аттестована ИК-спектрометрическая методика определения противоокислительной 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 противоокислительной 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, а также 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» (Нижневартовск, 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав нефтяных электроизоляционных жидкостей

Введение в трансформаторы электроизоляционных жидкостей в качестве пропитывающих и заливочных материалов, выполняющих изолирующую, теплоотводящую и защитную функции известно с начала их практического применения в конце XIX века [10]. По сей день жидкие диэлектрики применяют для пропитки обмоток изоляции трансформаторов, конденсаторов, кабелей и заливки маслонаполненных вводов, реакторов и другого электрооборудования с целью повышения электрической прочности и отвода тепла и дугогашения [11, 12].

Диэлектрические жидкости по своему химическому составу подразделяются на три основные группы: нефтяные (минеральные) электроизоляционные масла, синтетические жидкости и изоляционные материалы, изготовленные на основе растительного сырья. Последние представляют собой слабо полярные диэлектрики, основой которых являются триглицериды – сложные эфиры, образующиеся в результате этерификации глицерина и одноосновных карбоновых кислот, как насыщенных, так и ненасыщенных [13]. Благодаря уникальным смазочным свойствам, обусловленным специфическим составом, в мире находят применение несколько десятков тысяч «зеленых» трансформаторов, работающих на трансформаторном растительном масле. Несмотря на экономические и экологические преимущества в нашей стране не вырабатываются и не применяются такие изоляционные материалы, так как наличие в них полярных продуктов, включая воду, а также высокие вязкость и температура застывания существенно ограничивают возможности их применения и используются растительные масла, в основном, для пропитки бумажных конденсаторов [14].

Благодаря высокой термостойкости и негорючести синтетические жидкие диэлектрики широко используются в высоковольтном электрооборудовании, особенно в условиях повышенной пожарной или взрывоопасности. Наибольшее

распространение получили жидкости на основе хлорированных углеводородов, которые получают путем хлорирования дифенила. Эти вещества характеризуются высокой диэлектрической и термической стабильностью. Кремнийорганические жидкости – полимеры, в молекулах которых содержится повторяющаяся силоксанная группировка и атомы кремния связаны с органическими радикалами, по диэлектрическим свойствам близки к неполярным диэлектрикам. Более интенсивную теплоотводящую функцию выполняют диэлектрики на основе фторорганических соединений – углеводороды, в которых атомы водорода частично или полностью замещены атомами фтора. Несмотря на то, что некоторые синтетические жидкие диэлектрики по тем или иным характеристикам могут превосходить нефтяные изоляционные масла, по большей части они все являются дорогостоящими, токсичными, летучими, биологически вредными и экологически опасными соединениями. Особенности их химического состава не позволяют применения стандартных методов диагностики параметров качества диэлектрических жидкостей и требуют отдельного изучения [12, 15].

Нефтяные (минеральные) электроизоляционные жидкости представляют собой должным образом, очищенный продукт дистилляции нефти. Широкое применение нашли трансформаторные, конденсаторные и кабельные масла – низковязкие, практически неполярные диэлектрики с хорошими электроизоляционными свойствами [15].

Трансформаторное масло широко используется в двух типах изоляционных систем [16]:

- в трансформаторах (силовых и измерительных), масляных выключателях и реакторном оборудовании в качестве главной жидкой изоляции;
- в бумажно-масляной изоляции в качестве продольной изоляции и используются для пропитки твёрдого компонента (целлюлозных материалов) с целью заполнения в них газовых пор и воздушных прослоек.

Трансформаторное масло представляет собой продукт переработки нефти, т.е. надлежащим образом, очищенный дистиллят, выкипающий в температурном диапазоне 280-420 °С. [17]. Химический состав трансформаторного масла,

полученного из разных сырьевых источников, может существенно отличаться и характеризуется по групповому, структурно-групповому и элементному составам.

Основную часть полученного трансформаторного масла составляют углеводородные компоненты, присутствующие в исходных нефтях, которые можно разделить на три группы: парафиновые, нафтеновые и ароматические [10].

Парафины (алканы) – насыщенные углеводороды с линейной (нормальные парафины) или разветвленной (изо-парафины) цепью без кольчатых структур. Преобладают в большей степени в более низкикипящих фракциях трансформаторного масла.

Нафтенy (циклопарафины) – насыщенные углеводороды, содержащие одно или несколько колец (пяти- или шестичленные), каждое из которых может иметь одну или несколько линейных или разветвленных алкильных боковых цепей. Нафтеновые ядра имеют одну длинную цепь с метилрадикальными заместителями. В трансформаторных маслах преобладают нафтенy с 1, 2, 3 и 4 циклами. В более высокотемпературных фракциях масла распространены высокоциклические нафтеновые углеводороды (нафтенy с 5, 6 циклами).

Ароматические углеводороды – это соединения, содержащие одно или несколько ароматических колец, которые могут быть как изолированными, так и конденсированными. Они способны соединяться с нафтеновыми фрагментами и парафиновыми боковыми цепями. В трансформаторном масле ароматические углеводороды представлены смешанными структурами, включающими алкильные цепи, преимущественно бензольные кольца, а также в меньшей степени нафталиновые и фенантроновые фрагменты. По мере повышения температуры увеличивается влияние алкильных цепей.

Непредельные углеводороды, содержащие одну или несколько олефиновых (ненасыщенных) связей в молекуле, как правило, отсутствуют в продуктах, полученных путем прямой перегонки нефти и прошедших очистку, аналогичную той, что применяется для трансформаторного масла.

Из-за сложного углеводородного состава молекулу трансформаторного масла условно относят к нафтеновому типу, если в ее структуре присутствует

хотя бы одно нафтенное кольцо, независимо от наличия парафиновых цепей, при условии отсутствия ароматических циклов и ненасыщенных связей. В случае отсутствия нафтенных и ароматических колец, а также непредельных связей, масло классифицируют как парафиновое.

Структурно-групповой состав отражает среднее соотношение описанных выше структурных групп. Соотношение парафиновых цепей и ароматических и нафтенных колец в трансформаторных маслах существенно различается в зависимости от происхождения нефтяного сырья, используемого для переработки.

Неуглеводородные компоненты трансформаторных масел представлены асфальто-смолистыми веществами, серосодержащими и азотсодержащими органическими соединениями, нафтенными кислотами, спиртами, эфирами и металлосодержащими соединениями [18].

Во время очистки трансформаторных дистиллятов удаляется большая часть асфальто-смолистых веществ, в готовом масле содержание колеблется от 1,0 до 2,5%. Эти вещества существенно влияют на эксплуатационные характеристики масла: придают характерный цвет, ингибируют, а некоторые пассивируют антиокислительные присадки, осаждаются в процессе окисления. Классифицируются на нейтральные смолы, асфальтены, карбены и асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, проявляющие хорошую растворимость в нефтяных фракциях; хлороформе, бензоле и сероуглероде; пиридине, сероуглероде и спирте соответственно.

Сернистые соединения представлены циклической структурой ароматического характера (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены), некоторые из которых способны проявлять коррозионно-активные свойства.

Азотистые соединения, представленные в основном производными хинолина и пиридина и выступающие в качестве катализатора окислительных процессов, их присутствие негативно отражается на эксплуатационных характеристиках трансформаторного масла.

Нафтенные кислоты – это основная часть кислородсодержащих компонентов нефтей и масляных дистиллятов, представленная одноосновными

карбоновыми кислотами, имеющими в составе нафтеновое ядро. Проявляя высокую реакционную способность, вступают в реакции с металлами, присутствующими в трансформаторном масле (медь, железо, свинец, никель, хром и др.) и способствуют образованию нерастворимых продуктов, ускоряющих окислительные процессы [19]. Образование металлоорганических солей способствует увеличению тангенса угла диэлектрических потерь. При взаимодействии с такими классами соединений, как щелочи, амины, спирты, в результате реакций по карбоксильной группе образуются различные соединения (сложные эфиры, амиды, хлорангидриды), осаждающиеся на элементах электрооборудования и ухудшающие изоляционные и теплообменные свойства [20]. Помимо карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда, в трансформаторных маслах, в незначительных количествах могут находиться другие соединения, проявляющие слабые кислотные свойства (полиядерные фенольные соединения, спирты, тиолы, сложные эфиры, альдегиды и кетоны, кислые газы) [18].

Сырьем для получения отечественных трансформаторных масел служат дистилляты из анастасиевской нефти, не требующие обессеривания и депарафинизации; смеси малосернистых бакинских нефтей, требующие обессеривания; и смеси сернистых западно-сибирских нефтей, которые необходимо подвергать как обессериванию, так и депарафинизации [17].

Масла из анастасиевской нефти представлены в основном ароматическими углеводородами с преобладающим количеством бензольных колец с нафтеновыми циклами. Намного меньше ароматических углеводородов содержится в западно-сибирских нефтях и минимальное их количество наблюдается в бакинских нефтях. Насыщенные углеводороды масел, полученных переработкой бакинских нефтей, представлены относительно малым количеством изопарафиновых углеводородов и значительно большим количеством нафтеновых циклических углеводородов, по сравнению с другими нефтями [17].

В зависимости от химического состава исходного нефтяного сырья при производстве трансформаторного масла применяются различные способы

очистки нефти [17, 21]. В процессе адсорбционной очистки из нефтяной фракции удаляются, задерживаясь в порах адсорбентов, примесные компоненты (масло марки ТАП, получаемое из анастасиевской нефти).

В процессе кислотно-щелочной очистки из масла удаляются асфальто-смолистые вещества и высокомолекулярные ароматические соединения, далее при контактной доочистке адсорбентами избирательно удаляются полярные компоненты, тем самым улучшается цвет масла и индекс вязкости. Применяется для получения масел марки Т-750 из малосернистой анастасиевской нефти; марки ТКп из малосернистых нафтенowych анастасиевской и бакинских нефтей. Масло марки МВ производится из бакинских нефтей и рекомендуется к использованию исключительно масляных выключателях, работающих в условиях холодного климата.

Комбинируя процесс кислотно-щелочной очистки депарафинизацией (обработка катализаторами, либо воздействие низкой температуры) и контактной доочисткой из малосернистых бакинских нефтей получают масло марки Т-1500.

Вышеперечисленные марки трансформаторных масел подходят для добавления в измерительные трансформаторы тока с напряжением не более 500 кВ.

Извлечение избирательным растворителем нежелательных компонентов происходит в процессе селективной чистки, в полученном масле в меньшей степени будут присутствовать смолистые, далее азотистые и сернистые соединения, затем ароматические и ароматические полициклические соединения и наибольшей степени преобладают парафиновые соединения. Далее с целью понижения температуры застывания обязателен процесс удаления парафинистых соединений, так вырабатывают масло марки ГБ, получаемое из малосернистых бакинских нефтей.

В процессе гидрообработки при высокой температуре и давлении (гидроочистка) масла очищаются от серы, кислорода, азота, металлов, а в процессе гидрокаталитической переработки (гидрокрекинг) уменьшается содержание высококипящих компонентов, изменение ароматических

углеводородов, в результате чего повышаются концентрации нафтен и парафинов. В комплексе с каталитической депарафинизацией из западно-сибирских нефтей получают масло марки ГК. При более низких давлениях водорода вырабатывают масла марки ГК и зарубежное масло марки Nytro из сернистых и парафинистых венесуэльских нафтенных нефтей. Масла данных марок применяются в реакторах и силовых трансформаторах с напряжением не более 1150 кВ.

Процесс производства масла марки ТСП, используемого в трансформаторах с напряжением не более 220 кВ, включает в себя селективную очистку, затем низкотемпературную депарафинизацию с последующей контактной или гидроочисткой сернистых парафинизированных западно-сибирских нефтей.

Комбинируя процессы гидрирования, каталитическую депарафинизацию и каталитический крекинг производится низковязкое масло марки АГК, проявляющее хорошую стабильностью к окислению диэлектрические свойства и рекомендованное к применению в условиях сурового холодного климата.

Таким образом, химический состав и способ получения трансформаторного масла в основном определяется углеводородным, структурно-групповым и элементным составом исходного сырья – углеводородные компоненты различного алифатического или ароматического строения, кроме них отмечается наличие до 0,3% серы, до 0,1 % кислорода и азота и следовые количества (до 10^{-5} %) металлов [18]. Трансформаторные масла разных марок различаются между собой по физико-химическим характеристикам, но все они должны соответствовать определенным техническим требованиям, обладать хорошей противоокислительной стабильностью и электроизоляционными свойствами.

1.2 Параметры качества и эксплуатационные характеристики минерального изоляционного масла

Трансформаторным маслам, полученным из нефтей различного генезиса, присущи различные физико-химические свойства. К свойствам, зависящим от состава исходного нефтяного сырья, можно отнести [17]:

- Плотность – повышается с увеличением содержания полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов.
- Молекулярная масса – свидетельствует о степени очистки масла (удаление полициклических ароматических углеводородов способствует уменьшению плотности и увеличению молекулярного веса). Средний вес молекул колеблется в пределах 240-340 а.е.м. [22]. В период эксплуатации молекулярный состав изоляционной жидкости изменяется, так как в результате окислительных процессов образуются новые нежелательные соединения [23].
- Вязкость масла – параметр, влияющий на теплопередачу при естественной и принудительной (с помощью насоса) циркуляции масла. Вязкость увеличивается с увеличением молекулярного веса и уменьшается с увеличением температуры. Нормируются значения кинематической вязкости при разной температуре для верного расчёта циркуляции масла в охлаждающих каналах, барьерах, радиаторах и насосах. В заливаемом в трансформаторы масле, стараются минимизировать вязкость для улучшения теплоотводящих характеристик.
- Температура застывания – самая низкая температура, при которой масло обладает подвижностью, мера текучести. Загустевшее при низкой температуре масло ухудшает процесс дугогашения. Рекомендуются исходя из климатических условий, в которых эксплуатируется масло.
- Температура вспышки – температура, определяемая в закрытом тигле, при которой пары над нагретой жидкостью могут воспламениться, зависит от фракционного состава, наличия относительно низкокипящих фракций. Нижний предел устанавливается для получения масел с низким давлением паров. Понижение температуры вспышки указывает на наличие дефектов в электрооборудовании, которые способствуют разложению масла и образованию воспламеняющихся летучих фракций и низкокипящих углеводородных жидкостей в процессе разложения масла [24].
- Показатель преломления контролируется с целью ограничения содержания в масле ароматических и нафтоароматических углеводородов.

- Содержание серы – окисленные серосодержащие соединения, тиолы и элементарная сера, присутствующие в масле, являются источниками коррозионной серы – серьёзной проблемой для минеральных изоляционных масел, используемых в силовых трансформаторах, приводящей к увеличению сопротивления контактов в выключателях и переключателях ответвлений трансформатора. Сернистые соединения обладают катализирующим действием, при окислении углеводородов образуются устойчивые гидроперекисные соединения, проявляющие кислотный характер, а также смолы, газы, способствующие образованию нерастворимого осадка, а также провоцирующие коррозионные процессы [25]. Наиболее нежелательным является взаимодействие серы с медью и образование сульфида меди, который способствует снижению диэлектрических свойств, представляя тем самым существенную угрозу функционирования маслонаполненного высоковольтного оборудования.

- Натровая проба – характеризует степень чистоты масла от посторонних примесей, мыл. Коррозия металлических элементов, содержащихся в трансформаторном масле (например, углеродистая сталь, медь, бронза, оловянно-свинцовые сплавы, никель, хром и другие), способствует образованию мыл, которых усиливают окислительные реакции и увеличивают диэлектрические потери. Для снижения влияния коррозии в масло добавляют различные противокоррозионные добавки, такие как трибутилфосфит, осерненное масло и алкилфеноляты щелочных и щелочноземельных металлов. Присадки образуют на металле защитную плёнку, защищающую его от воздействия коррозионно-активных веществ и нейтрализующую коррозионно-агрессивные продукты, образующихся при окислении масла [19]. Наличие полициклических ароматических углеводородов способствует выделению водорода в процессе конденсации формирующихся бирадикалов, приводящего в свою очередь к коррозии металлической конструкции электрооборудования в виду.

Основными параметрами, определяющими свойства трансформаторного масла как диэлектрика, являются [20] :

- Электрическая прочность и пробивное напряжение – это

характеристики, которые демонстрируют способность материала выдерживать электрическое напряжение, не приводящее к пробой, т.е. обеспечивают надежную работу всей изоляционной системы электрооборудования. Пробивное напряжение – это напряжение, приложенное к диэлектрику, при котором происходит пробой. В этот момент наступает предел электрической прочности диэлектрика, а соответствующее минимальное значение напряженности электрического поля называют электрической прочностью. Эти характеристики взаимосвязаны и ухудшаются с повышением температуры (влага переходит из эмульсионного состояние в растворенное), уменьшением вязкости.

- Диэлектрические потери – часть энергии, рассеиваемая в диэлектрической среде под действием электрического поля и вызывающая его нагрев. Качество диэлектрика характеризуется величиной – угол диэлектрических потерь ($\tan\delta$), чем он меньше, тем выше диэлектрические свойства. В трансформаторных маслах, в т.ч. и свежих, диэлектрические потери вызывают легко диссоциирующие на свободные ионы вещества (коллоидные мелкодисперсные вещества, продукты окислительной деструкции, эмульсионная вода, соли, примеси и асфальто-смолистые соединения), а также повышенная температура [26]. Трансформаторные масла с повышенным содержанием парафино-нафтяных углеводородов обладают хорошими электроизоляционными свойствами по сравнению с маслами с преобладанием ароматических соединений [27].

К физико-химическим характеристикам, изменяющимся в процессе эксплуатации трансформаторного масла, и используемых для контроля стабильности и степени старения относят [17]:

- Цвет масла – сообщающий о чистоте очистки. С увеличением срока эксплуатации, происходит старение или загрязнение масла и цветовой показатель увеличивается. Цвет и внешний вид информируют о необходимости и объеме выполнения испытаний по контролю качества масла. Изменение этих показателей позволяет контролировать загрязнение масел. Окраску маслу придают асфальто-смолистые и ароматические соединения, чем их больше, тем окраска более

интенсивная [28], а также количества и размеров неоднородных структур [47].

- Зольность – характеризует качество промывки масла. Чем лучше отмыто масло, тем меньше в нем будут содержаться соли и мыла и, следовательно, при сжигании будет образовываться меньше золы. В эксплуатируемых маслах зольность увеличивается из-за коррозии металлов, соприкасающихся с маслом.

- Наличие механических примесей и растворенного шлама. Механические примеси представляют собой продукты окислительного старения или загрязняющие вещества. Даже небольшое количество таких примесей в масле может негативно сказаться на его диэлектрических свойствах. Наличие растворенного шлама указывает на присутствие продуктов сильного старения, которые склонны к коагуляции и оседают на компонентах электрооборудования. Образование осадка основывается на появлении и укрупнении в размере неоднородных (твердых и коллоидных) структур, самоорганизации в столбчатые «пачечные» надмолекулярные образования ароматических колец и последующей агломерации в процессе деградации изоляционного масла [29].

- Оптическая мутность, являющаяся количественным показателем развития коллоидно-дисперсных процессов, определяется степенью рассеяния света на коллоидных частицах [30].

- Влагосодержание – это количество воды, присутствующее в масле в виде осажженной на дно емкости, растворенной, связанной или эмульсионной воды, пребывающей в состоянии динамического равновесия и, в зависимости от влияния условий эксплуатации: температуры, степени увлажнения изоляционной системы, преобразующейся из одной формы в другую. Присутствие воды – одна из основных причин не только уменьшения электрической прочности трансформаторного масла, но и ускорения процессов его старения. Влага образуется в результате соприкосновения масла с воздухом. Поляризованные молекулы воды образуют проводящие мостики вдоль силовых линий, в результате появляются условия для появления разряда при низком напряжении электрического поля. Повышению растворимости воды в трансформаторном

масле способствует повышенное содержание сернистых и ароматических соединений [26]. Растворенная вода отрицательно влияет на пробивное напряжение. Увеличению пробивного напряжения способствует сушка масла, однако при этом происходит смещение равновесия между связанной и растворенной водой и связанная вода становится источником растворенной и, наоборот, по этому важно определять и растворенную, и связанную воду [31]. В трансформаторном масле может содержаться до 10 грамм воды на тонну, что соответствует 10 миллионным долям. Превышение этого уровня влажности повышает вероятность выхода из строя силовых трансформаторов [32].

- Газосодержащие – показывает содержание растворенных в трансформаторном масле газов – характеризует абсорбцию (объем газа в единице объема масла). Эта характеристика позволяет выявить повреждения маслонаполненного трансформаторного оборудования, но не дает ясности относительно фактического качества и состояния масла. Согласно исследованиям [33] до 70% общих дефектов силовых трансформаторов позволяет обнаружить анализ растворенных в масле газов, а их накопление в эксплуатируемом масле становится причиной появления следующих дефектов [34]:

- к перегреву токопроводящих соединений и элементов конструкции приводит наличие H_2 , CH_4 и C_2H_6 ;

- за появление электрических разрядов различной мощности ответственны H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ;

- об ускоренном старении и/или увлажнении твердой изоляции свидетельствуют CO и CO_2 [35].

- Кислотное число (КЧ) используется для количественной оценки степени окисления трансформаторного масла, определяя содержание органических кислот и других кислотных веществ, которые могут быть нейтрализованы гидроксидом калия в 1 г масла (в пересчете на мг KOH) [36, 37]. В дополнение к карбоновым кислотам алифатического и ароматического ряда, трансформаторное масло может содержать другие соединения со слабыми кислотными свойствами, такие как сложные эфиры, спирты, тиолы, альдегиды,

кетоны, полиядерные фенольные соединения и кислые газы [18]. Низкомолекулярные кислоты и кислотные соединения легко сорбируются твердой изоляции силового трансформатора, что чревато её повреждением, так как сорбирующиеся соединения с молекулами целлюлозы образуют межмолекулярные и водородные связи, ускоряющие процессы старения [23, 38]. В работе [5] для большей информативности при оценке протекающих в трансформаторном масле окислительных процессов предлагается определять взамен или вместе с кислотным числом показатель окисленности, показывающий общее количественное содержание окисленных форм в масле. Данный показатель характеризуется изменением структурно-группового состава, позволяющего определять и прогнозировать изменений электроизоляционных свойств трансформаторного масла без проведения электрических испытаний.

- Содержание водорастворимых кислот и щелочей (реакция водной вытяжки) – показывающее содержание водорастворимых (низкомолекулярных) кислот в 1 г масла нейтрализованных едким калием, в большей степени ухудшая изоляционные свойства жидкого диэлектрика [39].

- Содержание противокислительной присадки – один из ключевых показателей, позволяющих оценить стабильность химических и электрофизических показателей в течение всего периода эксплуатации. Для улучшения стабильности все отечественные трансформаторные масла обязательно должны содержать ингибиторы окисления. Наиболее распространенными антиокислительными добавками являются алкилфенольные соединения, такие как ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) – фенольное соединение с затрудненной пространственной структурой, в которой гидроксильная группа окружена с двух сторон третбутильными радикалами [40]. Массовая концентрация ионола в свежих, неиспользованных маслах, зависит от марки масла, но должна составлять не менее 0,2 % масс., оптимальным содержанием присадки в масле является 0,2-0,3 % масс, критическим и недопустимым является снижение концентрации менее 0,1 % масс [41]. Помимо ионола, это могут быть соединения, содержащие азот, азот и фенольный

гидроксил, азот и фосфор. Антиокислительные присадки должны проявлять хорошую растворимость в масле; термическую и химическую стабильность; не выпадать в осадок при изменении температуры и при длительном хранении; не влиять на другие показатели качества масла [19].

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что в процессе эксплуатации физико-химические характеристики трансформаторного масла существенно изменяются и для обеспечения безаварийного функционирования изоляционной системы высоковольтного оборудования необходимо своевременно осуществлять мониторинг эксплуатационных характеристик, контролирующих диэлектрических параметров, стабильность, и степень старения.

1.3 Процессы, происходящие в изоляционном масле в период эксплуатации

В период эксплуатации трансформаторное масло под влиянием электрических и тепловых нагрузок претерпевает значительные изменения физико-химических свойств и характеристик. Электрическое напряжение формирует образование электрических разрядов двух видов: частичный разряд (энергетическая активность низкого уровня около 700 °C) и дуга (длительный электрический разряд, вызванный разрядом высокой энергии в диапазоне температур 800-1200 °C). Побочные продукты, как дугового, так и частичного разряда представлены содержанием водорода, метана, ацетилена и этилена [42].

Высокое температурное воздействие на жидкую и бумажно-масляную изоляцию способствует протеканию реакций окисления, пиролиза, гидролиза, увлажнения жидкой и твердой изоляции, оказывает существенное воздействие на продолжительность, условия эксплуатации и эффективность работы маслонаполненного оборудования в энергетических системах в целом [18].

Образующиеся в результате окисления углеводородов различные продукты окисления способны объединяться и осаждаться на ключевых элементах электрооборудования (обмотках, отводах, магнитопроводе, шинах, масляных каналах), что существенно снижает теплоизоляционные свойства

эксплуатируемого масла, ускоряет старение бумажно-масляной изоляции и ухудшает ее электроизоляционные свойства.

В настоящий момент описывается несколько механизмов старения. В наиболее популярном окисление углеводородов основано на перекисной теории автоокисления. В результате жидкофазного окисления углеводородов $R-H$ по цепному механизму, происходящему с участием свободных радикалов (углеводородного R или перекисного $R-O-O$), первичными устойчивыми продуктами окисления становятся гидроперекиси $R-O-O-H$. Основным источником свободных радикалов в системе является реакция распада перекисей, так как скорость реакции вырожденного разветвления значительно выше, чем скорость реакции зарождения, это обуславливает появление других продуктов более глубокого окисления гидроперекисей: третичные гидроперекиси, распадающиеся на спирт или кетон и углеводород; вторичные гидроперекиси – на кетон и воду или карбоновую кислоту и углеводород; первичные гидроперекиси – альдегид и воду или карбоновую кислоту и водород. Процесс окисления представляет собой сочетание множества последовательных и параллельных стадий, как, например, стадия образования гидроперекиси, описанные выше [18].

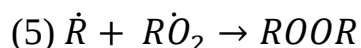
Описанные выше процессы можно представить в общем виде следующим образом: Зарождение цепи (0) $RH + O_2 \rightarrow \dot{R}$. Радикалы образуются в процессе взаимодействия молекул углеводородов или более подверженных окислению примесей с кислородом, при гомологическом разложении молекул примесей, а также в результате реакций с соединениями металлов с переменной валентностью, воздействия термических и фотохимических факторов.

Продолжение цепи (1) $\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2$. Образующийся в результате зарождения цепи радикал продолжает цепь, присоединяется к кислороду и образует перекисный радикал. (2) $R\dot{O}_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R}$. Перекисный радикал взаимодействует с молекулой углеводорода, образует гидроперекись и возрождает новый радикал.

Процесс повторяется, новый радикал вновь реагирует с кислородом, образуя перекисный радикал и т.д., со временем цепь окисления удлиняется.

Вырожденное разветвление (3) $ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$. По окончании индукционного периода происходит во много раз быстрее, чем зарождение цепи. При достаточном накоплении гидроперекисей в окисляющейся системе реакция вырожденного разветвления становится главным источником инициирования свободных радикалов.

По окончании образования гидроперекиси образуются продукты глубокого окисления. Обрыв цепи (4) $\dot{R} + \dot{R} \rightarrow R - R$



Гидроперекиси, образующиеся в процессе окисления, могут вступать в реакцию конденсации с карбонильными соединениями, образуя оксиалкильные перекиси, которые затем распадаются на кислоту, альдегид и водород. Они также могут подвергаться повторной пероксидации, приводящей к образованию многоатомных гидроперекисей, которые распадаются на кислородсодержащие вещества и воду. Кроме того, гидроперекиси могут участвовать в окислительной полимеризации или образовывать более сложные продукты окисления, такие как карбонильные и ароматические соединения, асфальтены [18, 42], которые склонны к ассоциации и самоорганизации в надмолекулярные структуры, с течением времени коагулирующие и осаждающиеся на ключевых элементах трансформаторного оборудования [43-45]. В процессе термоокислительной деструкции масла также образуются растворенные газы, повышается влагосодержание, происходят полимеризационные реакции коллоидных частиц и формирование X-воска, а также увеличивается доля ароматических соединений [28].

На рисунке 1 продемонстрирован похожий механизм окисления изоляционного масла [42], включающий три основные стадии: инициализацию, распространение и завершение. На первой стадии углеводородные связи разрываются, и образующиеся радикалы взаимодействуют с кислородом, образуя перекисные радикалы. Во второй стадии перекисные радикалы реагируют с углеводородами, разрывая их связи. В завершающей стадии радикалы

объединяются, образуя стабильные соединения.

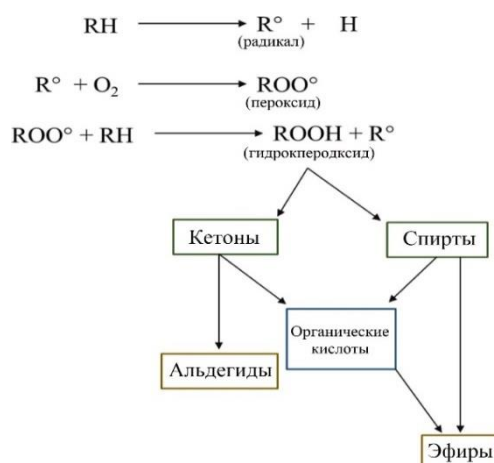


Рисунок 1 – Механизм окисления изоляционного масла [42]

В процессе эксплуатации трансформаторного масла в нем увеличивается содержание ароматических групп [44]. Это приводит к тому, что молекулы с такими группами, благодаря межмолекулярным взаимодействиям π -электронов ароматических колец, самоорганизуются в надмолекулярные структуры, которые со временем становятся все более крупными. Цвет масла определяется концентрацией ароматических соединений, которые входят в его состав. Увеличение концентрации ароматических соединений способствует увеличению гидрофильности масла, вследствие чего, образуются твердотельные частицы, осаждающиеся на элементах электрооборудования.

Авторы [46] предложили аналогичный механизм, согласно которому, изначально низкое содержание ароматических соединений в масле возрастает в процессе эксплуатации из-за протекающих физико-химических реакций. Со временем эти соединения начинают агрегироваться, образуя пачечные (столбчатые) структуры, которые постепенно уплотняются, превращаясь в твердые частицы. В процессе эксплуатации содержание неоднородных (твердых и коллоидных) структур, находящихся в жидкой фазе масла в виде взвеси, остается стабильным и невысоким. Таким образом, постепенное увеличение числа и размера твердых частиц приводит к образованию осадка. Фильтры трансформаторов преимущественно очищают от продуктов окислительной деструкции, а ароматические группы в свою очередь накапливаются, ускоряя образование осадка и ухудшая изоляционные и теплоотводящие свойства

системы.

Скорость окисления масла зависит от концентрации перекисных радикалов. Таким образом, уменьшение их количества может замедлить процесс окисления. Для этого в трансформаторные масла добавляют антиокислительные добавки, которые снижают скорость окисления (ингибиторы). Инол взаимодействует с активными пероксидными радикалами, образующимися в ходе цепной реакции окисления углеводородов. Окисление масел, обработанных инолом, протекает с более длительным индукционным периодом. В начале индукционного периода окисление ингибированного масла протекает медленно, поскольку цепи окисления прерываются ингибитором. С течением времени концентрация антиокислительной добавки снижается, и когда она достигает критического уровня, процесс окисления масла становится быстрым и интенсивным [47].

Хорошим антиокислительным эффектом обладают некоторые сернистые соединения, содержащие сульфидную серу [18]. Так введение в качестве антиокислительной присадки сераорганические соединения общей формулой $C_nH_{2n-5}S$, содержащие ароматические циклы, в концентрации 0,5% замедляют скорость снижения термической стабильности масла [48]. При сравнении отдельных сульфидов — метилбензилсульфида и метилфенилсульфида, более выраженным ингибирующим действием обладает метилбензилсульфид. Его добавление в трансформаторное масло в концентрации 0,5% от массы масла приводит к снижению поглощения воздуха в 2,2 раза и образованию кислых соединений в 4 раза меньше, что помогает предотвратить образование осадка и воды [49]. Большую противоокислительную природу и электроизолирующие свойства проявляет децилциклогексилсульфид в сравнении с децилфенилсульфидом [25].

Также ингибитором окисления выступают ароматические соединения с функциональной группой, имеющий атом водорода, образующие в процессе деградации масла [50]. Трициклические ароматические углеводороды проявляют значительную устойчивость к окислительной полимеризации, уплотнению и образованию осадка [27]. А вот, с увеличением длины алкильных цепей

ароматических углеводов стабильность к окислительному процессу уменьшается, так, углеводороды нафтено-ароматической группы более подвержены окислению по сравнению с ароматическими углеводородами с короткими боковыми цепям [47].

Противоположный, катализирующий, т.е. ускоряющий процесс окисления, эффект, в трансформаторном масле достигается по причине наличия в нем различных металлов, например, меди, а также кислорода и температуры [28]. Процесс старения масла происходит наиболее активно в случае его эксплуатации в электрооборудовании с «свободным дыханием», когда масло взаимодействует с воздухом (кислородом) в процессе работы [11; 17]. При увеличении концентрации воздуха в масле, в значительной степени ухудшаются эксплуатационные характеристики (увеличивается кислотное число, тангенса угла диэлектрических потерь, количество образовавшегося осадка и воды) [51].

Еще одним информативным показателем, позволяющим определять состояние трансформаторного масла в период окисления, является кислотное число. В исследовании [52] с использованием показателя КЧ определен индукционный период, в течение которого трансформаторное масло остается устойчивым к окислению. В течение примерно 120 часов кислотное число постепенно увеличивался до критического значения, допустимого для эксплуатации силовых трансформаторов. После завершения индукционного периода процесс переходит в автокаталитическую фазу, характеризующуюся быстрыми цепными реакциями с образованием продуктов окисления и последующим выпадением осадка. Эти осадки включают, среди прочего, нерастворимые соли, которые образуются при взаимодействии органических кислот с металлами, содержащимися в масле (медь, железо, свинец, никель, хром и др.), ухудшающие изоляционные и теплообменные свойства и повышающих диэлектрические потери [19].

В ходе эксплуатации трансформаторного масла наблюдается снижение коэффициента пропускания в видимой области спектра, что связано с накоплением в нем продуктов разложения [53]. Происходящие при эксплуатации

трансформаторного масла процессы окисления приводят к незначительному увеличению содержания ароматических и олефиновых углеводородов, что позволяет оценить степень гидрогенизации масла. При использовании смазочного масла происходит увеличение концентрации метильных протонов в алифатических углеводородах, что способствует повышению их разветвленности и снижению содержания карбонильных групп, что, в свою очередь, приводит к уменьшению вязкости масла [54].

Во время эксплуатации трансформаторного масла, содержащее ингибитор ионол, происходит его постепенное расходование, что зависит от температуры и концентрации кислорода в масле. По мере их увеличения, процесс расходования ионола ускоряется [55]. Когда концентрация ионола в масле достигает минимального уровня, начинается интенсивное старение масла, поскольку при низких концентрациях ионола его ингибирующие свойства уступают место катализирующему эффекту [17]. Введение в состав масла насыщенных, ароматических углеводородов без боковых цепей и углеводородов с фенильными радикалами позволит замедлить процесс окисления, так как значительно снижают образование продуктов окисления [20, 56].

Таким образом, увеличение влагосодержания, образование в масле растворенных газов, коагуляция и осаждение на деталях электрооборудования продуктов термоокислительной деструкции, обменные процессы с изоляционными материалами, полимеризация и постоянное образование ароматических и полиароматических соединений составляют ряд параллельно происходящих процессов старения минеральных масел в электрооборудовании, приводящих к существенному изменению их химического состава и, как следствие, ухудшению эксплуатационных свойств. Поэтому, для своевременного обнаружения признаков старения и устранения причин их возникновения важно отслеживать в минеральном изоляционном масле содержание антиокислительной присадки – ионол и органических соединений кислотного характера.

1.4 Методы аналитического контроля физико-химических характеристик изоляционного масла

Наиболее показательным признаком старения трансформаторного масла является изменение его химического состава, происходящее под воздействием высоких температур, электрического поля, а также контакта с воздухом и металлическими деталями конструктивных элементов электрооборудования. Эти процессы приводят к ухудшению эксплуатационных физических характеристик и снижению качеств масла. Регулярный мониторинг показателей трансформаторного масла в соответствии с установленными стандартами, как указано в [2, 17], позволяет оперативно оценивать состояние как жидкой, так и твердой изоляции, а также продлить срок службы оборудования. Масла, не соответствующие данным требованиям, подлежат регенерации. Однако восстановленные минеральные масла будут окисляться быстрее, чем новые, из-за деградации их углеводородной структуры, что связано с повышенной неопределенностью углеродных цепей в молекулах масла [57].

Сокращенный анализ трансформаторного масла включает в себя внешний осмотр с оценкой цвета, визуальное выявление механических примесей и свободной воды, измерение пробивного напряжения, кислотного числа, температуры вспышки в закрытом тигле. Также при наличии кислой реакции водной фазы проводится количественное определение содержания водорастворимых кислот.

Когда характеристики твердой изоляции ухудшаются, а один или несколько показателей качества эксплуатационного масла приближаются к критическим значениям, для контроля состояния и прогнозирования срока службы масла уже недостаточно сокращенного анализа. В таких случаях проводится полный анализ, который включает все тесты из сокращенного анализа, а также определение тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах, содержание механических примесей и воды, газосодержание, наличие растворенного шлама (потенциального осадка), а также уровень антиокислительной присадки и стабильность масла против окисления. Кроме перечисленных выше показателей

полный анализ может включать в себя определение содержания серы и таких физических показателей, как температура застывания, плотность, кинематическая вязкость, поверхностное натяжение, показатель преломления, наличие растворенных газов и некоторых других. Полный анализ дает возможность прогнозирования дальнейшего срока эксплуатации изоляционного масла, а также выявления причин загрязнений и выбора необходимых мероприятий по восстановлению. Для установления перечисленных параметров и оценки эксплуатационных свойств трансформаторного масла применяют различные физические, химические и инструментальные методы исследования, для определения диэлектрических параметров применяют методы электрических испытаний [17].

Физические и химические методы применяют для оценки таких характеристик, как плотность, вязкость, температура вспышки в закрытом тигле и температура застывания. Для определения механических примесей, зольности и осадка, возникающих при окислении, используется *гравиметрический анализ* в соответствии с ГОСТ 6370, ГОСТ 1461 и ГОСТ 981, соответственно.

Для определения стабильности масла к окислению применяется *титриметрический анализ*, который включает в себя измерение кислотного числа и содержания летучих низкомолекулярных кислот. Кислотное число, выраженное в мг КОН/г масла, определяется с помощью кислотно-основного [36] или потенциометрического [37] титрования нафтеновой фракции масла спиртовым раствором гидроокиси калия с добавлением индикатора или с использованием электродов. Летучие низкомолекулярные кислоты, также выраженные в мг КОН/г, анализируют с применением титрования конденсированной фракции, собранной в ловушке (ГОСТ 981).

Определение содержания серы (ГОСТ 19121) осуществляют титрованием соляной кислотой раствора углекислого натрия, поглотившего образовавшиеся оксиды серы в результате сжигания минерального масла в лампе в чистом виде или после разбавления растворителем.

Наиболее применяемыми методами диагностики минеральных

изоляционных масел являются *хроматографические методы*. Газовую хроматографию применяют для определения общего газосодержания и содержания растворенных газов, фурановых соединений, воды, как в молекулярно-растворенной, так и в связанной форме и противоокислительной присадки ионов. Определение общего газосодержания сводится к определению растворенного в масле воздуха на газовом хроматографе с прямым вводом масла в испаритель и последующим детектированием на детекторе по теплопроводности [57]. Газохроматографический анализ для определения водорода, кислорода, азота, оксида углерода, диоксида углерода, метана, ацетилена, этилена, этана, пропана и пропилена проводится с использованием методик, представленных в [59-62]. Эти методики основаны на газоадсорбционном хроматографическом разделении газов, извлеченных из трансформаторного масла предварительной газовой экстракцией инертным газом до равновесного распределения между жидкой и газовой фазами герметичного сосуда (пробоотборника) и определением разделенных на хроматографической колонке компонентов с помощью различных комбинаций детекторов (пламенно-ионизационного, термохимического и детектора по теплопроводности).

Методика с прямым вводом масла в испаритель [57] реализуется совместно с определением общего влагосодержания, т.е. растворенной и связанной воды. Авторы [63] предлагают для лучшего обнаружения растворенной и свободной воды вводить в хроматограф ацетонитрильный экстракт (так как ацетонитрил при комнатной температуре в любых соотношениях без расслаивания смешивается с водой), а для лучшего обнаружения ионола – этанольный экстракт. Экстракцию определяемых компонентов рекомендуют выполнять в течение 2-5 ч в интервале температур 18-30 °C.

В методических указаниях [64] описывается процесс газохроматографического анализа ионола, включающий предварительное извлечение с помощью этанола, разделение спиртового экстракта на хроматографической колонке с фазой средней полярности на основе цианпропилсилоксана и детектированием на пламенно-ионизационном или

детекторе по теплопроводности. В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] ионол определяют на насадочной колонке с неподвижной жидкой фазой (метилсиликоновый эластомер) на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором при изотермическом режиме. Температура колонки поддерживается на уровне 140°C, после чего увеличивается до 200°C со скоростью 3 °C/мин. Для повышения точности анализа важно учитывать такие факторы, как условия экстракции, выбор экстрагирующего раствора и метод ввода пробы в хроматограф. Повышение температуры после выхода пиков ионола способствует очистке хроматографической колонки от примесей, таких как высокомолекулярные углеводороды, которые могут вымываться вместе с ионолом. Это предотвращает смещение нулевой линии детектора, снижает уровень шума и устраняет наслоение окисленных углеводородных соединений на фазе колонки. Важно отметить, что коэффициенты распределения ионола в системе «масло-ионол-спирт» могут значительно отличаться в зависимости от марки масла, что влияет на извлечение ионола, особенно при повышенном содержании воды в экстрагенте. Ввод пробы с десятисекундной задержкой иглы позволяет снизить вероятность ошибок при определении содержания ионола.

Для газохроматографического определения фурановых производных важным условием является подбор сорбента, обладающего хорошей селективностью. Фурановые соединения из масла экстрагируют смесью гексан-ацетонитрил, затем хроматографируют на насадочной колонке, заполненной сорбентом на основе пара-метиларсиновой кислоты, с дальнейшим пламенно-ионизационным детектированием. Благодаря высокой температуре плавления во время проведения хроматографического анализа данный сорбент находится в твердом состоянии и способствует меньшему размыванию хроматографических пиков, что приводит к уменьшению погрешности количественной интерпретации результатов [66].

Реализацию всех перечисленных методик диагностики трансформаторных масел (определение общего газосодержания, содержания растворенных газов, воды, ионола, фурановых соединений) позволяют осуществить современные

газовые хроматографы Кристалл 2000М или Хроматэк-Кристалл 5000, выпускаемые СКБ «Хроматэк» [67-71]. Оснащение данных хроматографов пробоотборной системой (газоотводный шприц, устройство для достижения равновесия) позволяет проводить экстракцию газовых компонентов в надмасленное пространство с дальнейшим вводом газовой фазы в хроматограф [67-68]. Осуществление отдувки системы от остатков масла после прямого ввода в хроматограф позволяет сократить периодичность промывания хроматографической колонки [67; 69]. Использование капиллярной колонки позволяет определение не только фурановых производных, но и ионола; полуобратная продувка капиллярной колонки позволяет продлить срок службы колонки, препятствуя попаданию в неё тяжелых компонентов, стационарное размещение колонок, не требует изменение газовой схемы при переходе между задачами [70-71].

Высокоэффективная жидкостная хроматография используется для количественного определения содержания ингибитора окисления ионола в трансформаторных маслах. Анализ включает в себя предварительную экстракцию с применением метанола или ацетонитрила, после чего экстракт пропускают через колонку, содержащую силикагель с модифицированной октил- или октадецилсилановой фазой, используя водный раствор ацетонитрила или метанола в качестве элюента и с последующим рефрактометрическими либо ультрафиолетовым детектированием [72]. В качестве альтернативного метода пробоподготовки возможно использование твердофазной экстракции, где экстрагентом выступает н-пентан, проходящий через силикагелевый картридж [7].

Методика [73] предусматривает получение толуольного экстракта из электроизоляционного масла путем интенсивного перемешивания, обработки ультразвуком и последующего центрифугирования. Затем образец хроматографируется на колонке с фазой C12 с триметилхлорсиланом в качестве эндкэппирующего реагента в изократическом режиме, детектирование выполняется спектрофотометрически в диапазоне концентраций от 500 до 4000

мг/кг.

В исследовании [74] предлагается экстракционная система на основе изопропилового спирта, водного раствора аммиака и сульфата аммония (высаливателя), что позволяет получить молекулярную форму фенольного соединения в изопропанольной фазе. Далее хроматографический анализ проводится на колонке Диасорб 130С16Т в изократическом режиме с последующим определением в ультрафиолетовой области спектра. Наиболее эффективным экстрагентом для извлечения антиокислительной присадки является бутиловый спирт [47], поскольку н-бутанол обладает низким содержанием примесей и влаги, а также обеспечивает хорошее разделение ионола в условиях газо-жидкостной хроматографии при использовании капиллярных колонок с полярной неподвижной фазой.

В режиме программирования состава элюента на жидкостном хроматографе Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014 возможно совместное определение содержания ионола с фурановыми соединениями [71].

Для быстрой и полуколичественной оценки содержания ионола используется метод тонкослойной хроматографии. В данном подходе разделение ионола и масляных компонентов осуществляется на тонком слое силикагеля в восходящем потоке с применением н-гексана в качестве подвижной фазы. Для выявления ионола используют проявление пятен в парах йода [17] либо обработку хлороформом с последующим нанесением фосфоромолибденовой кислоты и аммиака [7]. С использованием метода радиальной тонкослойной хроматографии был определён групповой состав изоляционного масла и продемонстрировано эффективное разделение от ионола [47]. Определение фурановых производных, экстрагированных гексаном или насыщенным ацетонитрилом, проводят с использованием тонкослойных пластинок, полученных на основе цеолитсодержащих материалов с последующим проявлением в 10% растворе анилина в ледяной уксусной кислоте [75].

Хроматографические методы анализа позволяют осуществить своевременную диагностику технического состояния трансформаторного масла.

Однако, реализация методов газожидкостной, высокоэффективной жидкостной, тонкослойной хроматографии невозможна без проведения предварительной пробоподготовки путем экстрагирования определяемых компонентов, что в свою очередь значительно увеличивает продолжительность выполнения анализа и может служить причиной появления дополнительной погрешности.

Комбинированный аналитический метод, объединяющий газовую хроматографию и масс-спектрометрию, позволяет одновременно оценивать несколько ключевых параметров качества жидкого диэлектрика. В частности, *хромато-масс-спектрометрический метод* даёт возможность определять содержание антиокислительных присадок, ароматических соединений, фурановых производных, кислотного числа, а также выявлять присутствие кислот, щелочей и шлама. В ходе исследования, проведённого авторами [23], были проанализированы экстракты эксплуатационного минерального изоляционного масла (метанол + ацетонитрил) с использованием газового хроматографа, оснащённого масс-селективным квадрупольным детектором. В результате идентифицировано около 50 различных соединений, некоторые из которых служат маркерами старения жидкого диэлектрика, а также зафиксированы продукты распада антиокислительной присадки.

Стандартная методика [7] предусматривает определение не только 2,6-ди-трет-бутил-п-крезола (DBPC), но и другого фенолсодержащего ингибитора — 2,6-ди-трет-бутилфенола (DBP). Для анализа масло предварительно растворяют в толуоле с добавлением внутреннего стандарта (диметилового эфира фталевой кислоты), после чего смесь вводят в хроматограф с делением потока. Разделение компонентов осуществляется на колонке с неподвижной фазой, состоящей из 5 % фенильных и 95 % диметилполисилоксановых групп, а дальнейшее масс-спектрометрическое детектирование позволяет идентифицировать следовые количества DBP и DBPC либо подтвердить их отсутствие по характерным пикам на хроматограмме при значениях $m/z = 191$ и 205 .

Помимо определения ионола, хромато-масс-спектрометрический метод применяется для изучения природы и состава нафтенных кислот. Так, ученые

[76] методом масс-спектрометрическим методом с ионно-циклотронным резонансом с преобразованием Фурье исследовали размер и состав нафтеных кислот и обнаружили дублеты, которые указывали на присутствие нафтеных кислот с высокой степенью дефицита водорода.

Хромато-масс-спектрометрический анализ эксплуатационного масла, проведенный в исследовании [39], показал, что в процессе окислительной деструкции среди кислотных соединений наибольшую долю составляют высокомолекулярные кислоты, за ними следуют фенольные соединения и лишь затем – низкомолекулярные кислоты. Однако только последняя группа, содержание которой не превышает 6 %, оказывает отрицательное влияние на изоляционные характеристики как жидкого, так и твердого диэлектрика.

Анализ свойств и химического состава кислотных соединений, формирующихся в ходе окислительной деструкции и являющихся информативным маркером старения жидкого диэлектрика становится возможно с применением метода газовой хроматографии в комбинации с масс-спектрометрическим детектированием, но в виду сложной углеводородной матрицы жидких изоляционных материалов, при потоковом анализе существует угроза выхода из строя хроматографической колонки, замена которой экономически затратная процедура. Для количественного анализа антиокислительной присадки необходимо предварительно подготовить пробу трансформаторного масла, применяя экстракцию с использованием различных органических растворителей, чаще всего спиртов, так как увеличением числа и размера алкильных групп замещенных фенолов растворимость алкилфенолов в воде уменьшается, а в органических растворителях (ацетоне, этаноле, эфире, бензоле, жирах, алифатических углеводородах) увеличивается [40]. Чрезвычайная гигроскопичность этилового спирта – наиболее применяемого в качестве экстрагирующей жидкости, способствует снижению эффективности извлечения ионола, являющегося гидрофобным соединением, а наличие воды в спирте ухудшает процесс экстракции из маслянистого слоя в спиртовой [77].

Электрохимические методы в анализе изоляционных жидкостей

применяются для определения влагосодержания и механических примесей. Наиболее применяемый способ определения общего влагосодержания является кулонометрическое титрование с применением реактива Карла Фишера, способного определять все формы воды, в том числе и разрушать связанную воду, при условии отсутствия мешающих соединений в окисленном масле (ГОСТ ИЕС 60814). Использование данного метода для анализа окисленных масел вызывает значительные сложности, так как реактив Фишера вступает в реакцию с окислительными продуктами, содержащими гидроксильные группы. Для нивелирования влияния образующихся в процессе эксплуатации примесей (кислоты, альдегиды, кетоны, основания и др.) используется вакуумная сушка [78] или охлаждение [79] анализируемого образца, а также обработка сверхвысокочастотным микроволновым излучением [80], а измерение влагосодержания до и после данных воздействий позволяет зафиксировать абсолютное влагосодержание в отработанном масле.

В исследовании [81] предложена модификация электрохимического метода определения содержания воды в трансформаторном масле. В этом усовершенствованном подходе используется десорбционная колонка с термостатом, которая позволяет нагревать образец масла до 80 °С. Это снижает вязкость масла и обеспечивает более эффективное извлечение воды из изоляционной жидкости.

С технической точки зрения, *спектральные методы* анализа, которые основаны на способности атомов и молекул вещества поглощать, испускать или рассеивать электромагнитное излучение, являются наиболее простыми в реализации и перспективными для применения как в стационарных, так и в полевых условиях. Классифицируют методы спектроскопии по изучаемым объектам: ядерная (α -, β -, γ -спектроскопия), атомная (атомно-эмиссионная, атомно-флуоресцентная, атомно-адсорбционная, рентгенофлуоресцентная, ЭПР-, ЯМР-спектроскопия), молекулярная (молекулярная абсорбционная в ультрафиолетовой и видимой области спектра, инфракрасная, романовская, люминесцентная и микроволновая спектроскопия). Электромагнитное излучение

охватывает различные виды, включая гамма-лучи, рентгеновские и ультрафиолетовые лучи, видимый свет, инфракрасные лучи, а также микро- и радиоволны, что обуславливает широкий диапазон длин волн. Однако наиболее часто используется оптический диапазон, который включает ультрафиолетовую (10–400 нм), видимую (400–750 нм) и инфракрасную (750–1060 нм) части спектра [82].

В работе [29] предложен метод для определения содержания воды с использованием *спектроскопии протонного магнитного резонанса*. Этот подход позволяет выявить воду как в истинных растворах, так и в мицеллах, основываясь на величине относительной интегральной интенсивности сигнала в диапазоне $\delta = 4.60 - 4.45$ ppm.

Анализ спектров образцов изоляционного масла методом *ЯМР ^1H -спектроскопии* позволил получить информацию о структурно-групповом составе и влагосодержании образцов свежего и отработанного трансформаторного масла. С помощью *ЭПР-спектроскопии* о присутствии в масле металлокомплексов Cu(II), обладающих несколько деформированным плоскоквадратным хелатным узлом, где атомы серы расположены в вершинах, также отмечено присутствие соединений железа [83].

Автор [46] предложил методику для определения влагосодержания и концентрации ароматических соединений с использованием спектроскопии ^{13}C *ЯМР* в диапазоне химических сдвигов 160,00–120,00 ppm, а также для выявления неоднородных (твердых и коллоидных) структур в жидкой фазе масла с помощью ^1H ЯМР –спектроскопии.

В работе [50] методом ^1H ЯМР-спектроскопии установлено, что с увеличением степени деградации масла, в нем увеличивается содержание ароматических протонов по причине образования высококонденсированных углеводородов. На полученных ЭПР-спектрах зафиксировано: 1) в процессе окисления масла увеличивается содержание парамагнитных центров, характеризующих суммарное содержание радикалов углерода и высокоспиновых комплексов металлов; 2) образующийся в отработавших маслах осадок

представляет собой коллоидные структуры, образующиеся активными частицами (радикалами), взаимодействующие между собой и с нейтральными молекулами.

Рентгенофлуоресцентную спектрометрию применяют для определения содержания серы в жидких нефтепродуктах, в том числе в нефтяных изоляционных маслах [84]. Метод обеспечивает быстрое и точное измерение серы в исследуемом образце, который помещается в кювету и подвергается рентгеновскому излучению. Далее измеряют характеристики энергии возбуждения от излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Исследуя излучение, поглощение, отражение или люминесценцию определяют химический состав и показатели качества трансформаторных масел. Для экспресс-диагностики электроизоляционного масла наиболее удобен диапазон, в котором цветовые изменения фиксируют в видимой части диапазона и люминесцентные изменения, для детальной диагностики углеводородного состава и продуктов деструкции используют фундаментальную инфракрасную область спектра [85].

Ученые [45] используют *визуальное определение цвета* по рассеянному излучению от трансформаторного масла при освещении его белым светом для оценивания предельных значений таких показателей, как кислотное число, тангенс угла диэлектрических, содержание ароматических соединений и коллоидных частиц и прогнозирования дальнейшей работы трансформатора. Использование визуального метода для определения кислотного числа в видимой части спектра (400-800 нм) и анализ цветовых характеристик через рассеянное излучение позволяет установить корреляции с различными показателями качества масла [45, 86-87]. Анализ спектра поглощения изоляционного масла в видимом диапазоне также помогает выявить термические и разрядные повреждения в электрооборудовании.

Спектроскопию в видимой и ближней ИК-области спектра применяют для исследования параметров качества масла, например, оптической мутности,

позволяющей оценивать развитие коллоидно-дисперсных процессов, определение происходит при длине волны 490 нм [30].

Основу минеральных масел составляют нафтеновые и парафиновые углеводороды, определяющиеся соотношением интенсивностей полос поглощения метильных и метиленовых групп. В эксплуатационных трансформаторных маслах граница пропускания смещается в более длинноволновую область (550-600 нм) по сравнению со свежими (450-470 нм), что обусловлено одновременным увеличением содержания ароматических и полиароматических соединений и продуктов окислительной деструкции [21].

В работе [88] исследованы спектры пропускания образцов свежего, эксплуатационного и состаренного в модельных условиях трансформаторного масла зарегистрированных на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн 850-1000 нм. В процессе старения изменяется структурно-групповой состав, увеличивается количество СН-групп (882 нм), что свидетельствует об увеличении ароматических соединений, кроме того, значительно возрастает доля метильных групп (915 нм), а метиленовых (931 нм), наоборот, уменьшается.

В области 530 нм установлена корреляционная зависимость между оптической плотностью трансформаторного масла и концентрацией ароматических соединений, аналогичная зависимость наблюдается в области 980 нм между оптической плотностью и влагосодержанием, а также предложены методы определения этих параметров без применения дополнительных химических реагентов на основе выявленной корреляционной зависимости [32].

В исследовании [89] установлена полоса поглощения на длине волны 959 нм, соответствующая фенольной группе молекулы ингибитора, и предложен метод для определения содержания антиокислительной присадки ионол в базовом масле при концентрациях от 3,5 до 16,4 %. Авторы [53] используя процедуру двукратного дифференцирования спектров оптической плотности проанализировали слабые и перекрывающиеся полосы поглощения и рекомендуют по полосе 958 нм определять концентрацию ингибитора окисления в масле.

В исследовании [90] использовалась длина волны 957 нм для определения ионола с помощью специально разработанного многофункционального устройства для спектрального анализа изоляционных масел в диапазоне 600-1100 нм. Эта полоса поглощения не пересекается с полосами, которые соответствуют продуктам окисления, образующимся в рабочем масле, включая ароматические соединения фенольного типа. Используя разработанный прибор также были исследованы спектры пропускания окисленных трансформаторных масел и установлено, с увеличением кислотного числа происходит увеличение интенсивности полосы поглощения в районе 700 нм [91]. Позже было установлено, что для быстрого анализа и мониторинга состояния трансформаторного оборудования достаточно проводить оптические измерения, такие как определение кислотного числа масла, мутности, тангенса угла диэлектрических потерь и влагосодержания, а также анализировать спектр пропускания масла для выявления термических и разрядных дефектов в оборудовании. Концентрацию сработавшего ионола предложено определять по длине волны 1659 см^{-1} , содержание смолисто-асфальтеновых веществ по области 420-450 нм.

Автором [92] был разработан компактный анализатор для спектрального экспресс-анализа трансформаторных масел в диапазоне 360-830 нм, который позволяет использовать коэффициенты отражения в области 500 нм и коэффициенты пропускания в области 600 нм для определения кислотного числа. Также предложена методика оценки степени старения изоляционного масла через соотношение интенсивностей люминесценции чистого и окисленного масла, при этом интенсивность люминесценции уменьшается с ростом степени окисления, однако структура спектров люминесценции остаётся неизменной, что указывает на изменение количества ароматических соединений в процессе окисления масла.

Трансформаторные масла всех марок представляют собой «прозрачные жидкости», что позволяет применять абсорбционную спектроскопию в видимом диапазоне без необходимости использования органических растворителей. Положение границы между областью полного поглощения и областью

пропускания зависит от типа масла и его степени старения: с увеличением старения граница смещается в сторону более длинных волн. Многокомпонентность спектральных полос пропускания также влияет на форму границы области пропускания, делая её менее выраженной. Поэтому в работе [93] качество трансформаторных масел оценивалось с использованием двух основных параметров: угла наклона касательной к оси и длины волны отсечки спектральной характеристики. Обнаружена прямая зависимость между тангенсом угла диэлектрических потерь и длиной волны отсечки спектра. Для улучшения точности анализа предложена методика преобразования спектральных характеристик, которая исключает влияние фонового поглощения от дисперсных частиц на поглощательные полосы углеводородных компонентов. Также был предложен подход для определения структурно-группового состава в видимой и ближней инфракрасной областях, основанный на данных оптической плотности парафиновых (900-915 нм), нафтеновых (930-950 нм) и ароматических групп (870-890 нм), а также концентрации ионола (959 нм).

Диагностику состояния трансформаторных масел на начальных этапах формирования дефектов автором [94] предложено проводить по следующим параметрам: влагосодержание, газосодержание, кислотное число и один из параметров на выбор (содержание механических примесей, температура вспышки, тангенс угла диэлектрических потерь или пробивное напряжение). Разработан метод экспресс-диагностики температуры вспышки, который использует коэффициенты пропускания на длине волны 414 нм, а также тангенс угла диэлектрических потерь и пробивное напряжение, получаемые из данных о люминесценции при 400 нм.

Авторы [5], используя малогабаритный спектрометр для экспресс-анализа в полевых условиях, исследовали цвет, наличие взвешенных частиц и механических примесей, антиокислительная присадка ионол, окисленность, растворенные фурановые соединения в масляной изоляции и степень полимеризации, влажность бумажной изоляции.

Исследуя *спектры люминесценции*, выявлена корреляционная зависимость

интенсивности пика на длине волны 400 нм в образцах трансформаторных масел от тангенса угла диэлектрических потерь и пробивного напряжения и на 414 нм – от температуры вспышки [95].

ИК-спектрометрический анализ используется для определения структурно-группового состава трансформаторных масел по спектрам пропускания в среднем (2955 см^{-1} , 2925 см^{-1} , 2870 см^{-1} , 2855 см^{-1} , 1460 см^{-1} , 1375 см^{-1} и 722 см^{-1}) и ближнем (11580 см^{-1} , 5790 см^{-1} , 2870 см^{-1} , 8420 см^{-1} , 4210 см^{-1} , 2340 см^{-1}) инфракрасном диапазоне, соответствующем С-Н связям алифатических насыщенных структур (CH_2 и CH_3) [29]. В отработанном трансформаторном масле наблюдается уменьшение доли CH_2 -групп, незначительное увеличение доли CH_3 -групп и существенное увеличение доли СН-групп в трансформаторном масле в процессе его старения. Эти результаты подтверждают повышение содержания ароматических соединений и снижение количества нафтенов в таких системах, а также подчеркивают наибольшую устойчивость парафинов [96].

Оценить степень окисления жидких изоляционных материалов и степень разрушения их углеводородной основы можно по поглощению в области 1600 и 742 см^{-1} , 765 и 1308 см^{-1} (бициклические арены), 870 и 820 см^{-1} (нафено-ароматические соединения), а также в 1710 см^{-1} и 1745 см^{-1} (кислородсодержащие структуры) [100-101]. Кроме того, в масле в малых количествах могут присутствовать другие вещества с выраженными кислотными свойствами, такие как полиядерные фенолы, спирты, тиолы, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и кислые газы, помимо карбоновых кислот алифатического и ароматического типов [18]. Это объясняет завышенные результаты титриметрического метода определения кислотного числа, поскольку вместе с карбоновыми кислотами в расчет включаются и другие кислые соединения, титруемые щелочью. [5]. Для детального изучения процессов окисления изоляционных масел рекомендуется анализировать область $2000\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ в инфракрасном спектре. Для повышения точности градуировочного уравнения устанавливается корреляционная связь между значениями кислотного числа и измеренной величиной $D_{1710}\text{-}D_{1825}$. По поглощению карбонильной группы C=O в области 1710 см^{-1} определяют

кислотное число масел, а поглощение в области 1735 см^{-1} связывают с карбонильной группой альдегидов и сложных эфиров [53, 85, 98-99]. Эти вещества способны легко окисляться до кислот, что приводит к увеличению кислотного числа [57].

Как было упомянуто ранее, рост концентрации ароматических соединений фиксируется через определенные полосы или группы полос поглощения (обертона и составных частот) в области $1950\text{--}1830\text{ см}^{-1}$, где число и положение определяется типом и количеством заместителей в бензельном кольце. По поглощению в области 1600 см^{-1} , определяющемуся скелетными колебаниями связи С-С ароматического кольца, фиксируется накопление ароматических углеводородов в эксплуатационном масле относительно свежего [53, 85, 100]. Поглощение в диапазоне $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ связано с валентными колебаниями алифатических метиленовых и метильных групп, в то время как поглощение в области $1555\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ отражает соответствующие колебания этих групп [98, 101]. Непредельные углеводороды фиксируются поглощением в области $4700\text{--}4500\text{ см}^{-1}$, а ароматические углеводороды – в диапазоне $1950\text{--}1830\text{ см}^{-1}$ [53].

Для определения содержания, но без возможности идентификации, противоокислительных присадок ионол и 2,6-ди-трет-бутилфенол с помощью регистрации поглощения инфракрасного излучения на частоте, соответствующей валентным колебаниям О-Н связи в пространственно-затрудненных фенолах, используется полоса поглощения 3650 см^{-1} [7].

Ученые [102] предлагают использовать полосы поглощения на 860 см^{-1} для ионола и на 750 см^{-1} для 2,6-ди-трет-бутилфенола с целью определения типа антиоксидантной присадки. Далее в работе описывается методика количественного определения ионола в изоляционном масле методом добавок с возможностью построения градуировочной характеристики на основе растворов, приготовленных из исследуемой пробы рабочего масла.

Также важно определить степень разрушения ионола, переходящего в соединения класса хинолей, что фиксируется на частоте 1659 см^{-1} [53, 85]. Сочетание интенсивностей поглощающих полос ионола и его преобразованной

формы позволяет оценить общее количество ионола, добавленного в масло [57].

Своевременный аналитический контроль химического состава и эксплуатационных характеристик электроизоляционного масла с применением физических, химических и инструментальных методов исследования способствуют оперативному контролю за техническим состоянием жидкой и твердой изоляции, выявлению дефектов маслонаполненного оборудования и принятию мер по их устранению. Спектральные исследования в фундаментальной ИК-области дают возможность установить изменение углеводородной основы трансформаторных масел, определить степень срабатывания антиокислительной присадки, и оценить степень накопления и состав продуктов окислительной деструкции. Однако, метод ИК-спектрометрии не является первостепенным в анализе минеральных изоляционных масел, но активно применяется при диагностике других нефтепродуктов.

1.5 Применение ИК-спектрометрии в исследовании нефти и нефтепродуктов

ИК-спектрометрические исследования широко используются в нефтяной отрасли для анализа структурно-группового состава и характеристик нефти, нефтепродуктов, топлива и масел. Они позволяют определить степень ароматизированности, наличие продуктов окисления, термоокислительную стабильность, а также выявлять примеси, загрязнения и присадки [103], подтвердить чистоту, соответствие состава и свойств очищенных и регенерированных масел [104].

В исследовании [105] на ИК-спектрах поглощения образцов промышленных масел были обнаружены следы антиокислительной присадки «АГИДОЛ-1» (полосы поглощения $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$) и присутствие депрессорной присадки «ПМА «Д»», снижающей температуру застывания и повышающей вязкость ($1760\text{--}1720\text{ см}^{-1}$), что характерно для карбонильной группы карбоновых кислот и наличие диалкилдитиофосфата цинка ($840\text{--}600\text{ см}^{-1}$), что соответствует тиофосфатной группе. Определен углеводородный состав базового масла по

поглощению, характерному для алканов изомерного и нормального строения и циклоалканы, ароматические углеводороды с заместителями в 1,3-, 1,2,3-, 1,3,5-1,2-, и 1,2,4-положениях и азотсодержащих соединений в виде солей аминов. Вышеперечисленные исследования позволят не только прогнозировать свойства смешиваемых масел, но и своевременно, не дожидаясь результатов лабораторного анализа, вносить необходимые изменения в технологию приготовления масла.

Исследователями [106] разработана экспрессная методика ИК-спектрометрического определения противоокислительной присадки Агидол-1 в растворах-конcentратах, приготовленных с использованием в качестве растворителя четыреххлористый углерод, применяемых для введения присадки в дизельное топливо.

Авторы [107] внедрили в деятельность лаборатории методику количественного определения кислотного числа и серы в высококипящем продукте переработки нефти методом нарушенного полного внутреннего отражения ИК-Фурье спектрометрии на алмазном кристалле в диапазонах от 0,37 до 13,8 мгКОН/г для кислотного числа и от 0,8 до 5,4 %масс. для серы.

Работа [108] посвящена исследованию влияния эффективности антиокислительной присадки Агидол-1 на предрасположенность био- и смесевых топлив к образованию отложений на форсунках дизельного двигателя с применением метода ИК-Фурье-спектрометрии в комплексе с инфракрасным широкодиапазонным микроскопом, что позволило количественно оценить отложения по сумме площадей пиков, соответствующих карбоксильным, карбонильным, сложноэфирным группам и соединениям с неопределёнными связями и подтвердить противоокислительные свойства вводимой присадки.

Ученные [109] изучили распределение кислородсодержащих соединений и их влияние на общее содержание органических кислот в нефтепродуктах. Кислые соединения выделили твердофазной экстракцией с использованием аминопропилсиликагеля. Наличие карбоновых кислот в выделенном экстракте было подтверждено наличием на ИК-спектре соответствующих резкой полосы в области около 1700 см^{-1} и широкой полосы в области около $2300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектрометрическое исследование нефти позволяет идентифицировать источник нефтяного загрязнения водного объекта путем качественного и количественного сравнения ИК-спектров нефти из разлива и из предполагаемого источника загрязнения [110]. Также получить информацию об образовании источника загрязнения, что способствует оперативному принятию мер по его устранению [111].

Кроме задач, в которых нефтепродукты сами являются объектами анализа, часто встречаются задачи, в которых нефтепродукты выступают определяемым компонентом в различных объектах. Для решения таких задач ИК-спектрометрия также нашла широкое применение [112-113]. Сущность предложенных методик заключается в извлечении нефтяных компонентов из исследуемых вод, почв и донных отложений с использованием четыреххлористого углерода. Затем проводится хроматографическое разделение нефтепродуктов от сопутствующих полярных органических веществ на оксиде алюминия, после чего их количество определяется на основе интенсивности поглощения С-Н связей в ИК-спектре. Так, для решения задач экологического контроля и мониторинга разработан специальный анализатор нефтепродуктов – концентратомер серии КН-2м, предназначенный для определения массовой концентрации нефтепродуктов в природных объектах, принцип действия которого основан на измерении фотометром оптических плотностей раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде в инфракрасной области спектра [114].

Метод инфракрасной спектрометрии является одним из важнейших современных методов исследования нефтепродуктов, благодаря которому можно получить объективную информацию о составе и строении веществ и сделать вывод о качестве исследуемого объекта.

Таким образом, представленный литературный обзор подводит к выводу, что в настоящее время в соответствии с действующей нормативной документацией срок службы силовых трансформаторов нормируются в зависимости от даты изготовления трансформаторов от 25 до 30 лет [115, 116]. Однако согласно статистическим данным, средний срок их службы составляет 18

лет, что приблизительно в два раза меньше прогнозируемого времени службы, отмечается также, что треть высоковольтных трансформаторов выходит из строя в результате нарушения изоляционной системы [2]. Ключевым аспектом при рассмотрении целесообразности продолжения эксплуатации силового трансформатора или принятия решения о его выводе из эксплуатации и замене является оценка его технического состояния [117]. На протяжении всего эксплуатируемого периода трансформаторное масло окисляется, происходит деструкция углеводородов, что приводит к образованию, накапливанию и осаждению на деталях электрооборудования различных, продуктов окисления и старения жидкой и твердой изоляции, таких как полярные карбонильные соединения, спирты, фенолы, эфиры, органические кислоты, смолистые вещества, вода, шлам, волокна твердой изоляции, частицы адсорбентов и другие механические примеси ухудшающие изоляционные, диэлектрические и охлаждающие свойства всей изоляционной системы [118].

Постоянный аналитический мониторинг химического состава и эксплуатационных свойств изоляционного масла с использованием химических и инструментальных методов позволяет эффективно отслеживать техническое состояние как жидкой, так и твердой изоляции. Это позволяет быстро выявлять дефекты в маслонаполненном оборудовании и своевременно принимать меры для их устранения. Спектральные исследования в инфракрасной области позволяют определить изменения углеводородной основы трансформаторных масел, установить степень износа антиокислительных присадок и оценить накопление и состав продуктов окислительной деструкции. Значительными преимуществами данного метода является его неразрушающий характер, экспрессность, экономичный расход реактивов и материалов, а также возможность одновременного определения нескольких параметров.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Свежее, эксплуатационное (взятое из измерительного трансформатора в разные периоды его работы, от 20 и более 35 лет эксплуатации), окисленное в лаборатории и отработанное минеральное изоляционное масло марок: ГК (парафинистое); ВГ (парафинистое); ТКп (нафтеновое); ТСп (нафтеновое); Т-750 (нафтеновое); Марки Nyltro 11GX (нафтеновое).

Базовое минеральное изоляционное масло (масло не содержащее присадок).

Окисление минерального изоляционного масла осуществляли в лаборатории при контролируемых условиях. Для этого свежие образцы масла помещали в стеклянные емкости объемом 250 см³, которые затем помещали в нагревательную печь. Процесс искусственного старения проводили при температуре 110-120 °С в течение 96 часов. В течение всего эксперимента емкости оставались открытыми, чтобы обеспечить свободный доступ воздуха к поверхности масла.

Воскообразные осадки, полученные путем сбора их с разных частей, а также между слоями изоляции при разборе трансформаторов и вводов во время проведения капитальных ремонтов.

Осадки из минерального изоляционного масла, состаренного в лабораторных условиях, выделяли фильтрованием через бумажный фильтр (размер пор 5-8 мкм).

2.2 Оборудование

При выполнении исследований использовались следующие средства измерений:

- ИК-Фурье-спектрометр ФТ-801 (ООО НПФ «СИМЕКС»);
- Газовый хроматограф Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ЗАО СКБ «Хроматэк»);
- Газовый хроматограф Trace 1310 с трёхквadrupольным масс-селективным детектором TSQ 8000 EVO (Thermo Fisher Scientific);

– Масс-спектрометр NexION 300D с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer Inc., Shelton, CT 06484), оборудованный газонаполняемой ячейкой DRC для устранения полиатомных ионов, возникающих вследствие интерференций. Прибор также оснащён семипортовым дозирующим клапаном FAST и автодозатором ESISCDX4 (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE 68122);

– Лабораторные весы неавтоматического действия GH-200 (A&D Company, Limited);

– Микрошприц SGE-Cromatec-01 (1 мкл);

– Одноканальный пипеточный дозатор переменного объёма Лайт 1000–10000 мкл (Thermo Fisher Scientific);

– Одноканальный пипеточный дозатор переменного объёма Лайт 100–1000 мкл (Thermo Fisher Scientific).

При выполнении исследований использовалось следующее испытательное и вспомогательное оборудование:

– Шкаф сушильный LF-60/350-VS2 (LOUP);

– Системы микроволнового разложения Speedwave four (BERGHOF);

– Плита нагревательная ES-H3040 (ЭКРОСХИМ);

– Установка для синтеза смазочных композиций (колбонагреватель, термopара, термометр, мешалка);

– Установка для перегонки растворителей (колбонагреватель, термометр, дефлегматор, прямой холодильник, аллонж).

2.3 Реактивы, расходные материалы и лабораторная посуда

Реактивы и расходные материалы, используемые для выполнения ИК-спектрометрических исследований: ионол (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, (99,7%), 2,6-ди-трет-бутилфенол (99%), 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон (98+%), стеариновая кислота (98,3%), бутилстеарат (97,0%), бутиральдегид (ч), изобутиральдегид (99%), пропиловый альдегид (99,5%), кротоновый альдегид (99+%), 4-метил-2-пентанон (99,5%), ацетон (ч), ацетилацетон (чда), ацетофенон (ч), бутилацетат (хч), метилацетат (ч), пропилацетат (99%), этилацетат (ч),

этилстеарат (97%), винилацетат (99%), каприловая кислота (ч), капроновая кислота (98,0 %), масляная кислота (ч), пропионовая кислота (99,5%), стеариновая кислота (ч), уксусная кислота (хч), сорбиновая кислота (ч), бензойная кислота (ч), толуол (хч), хлороформ (хч), стандартный образец массовой доли ионола (агидола-1) в трансформаторном масле И-Тр-КН-1 (0,100%), стандартный образец массовой доли ионола (агидола-1) в трансформаторном масле И-Тр-КН-2 (0,200%), стандартный образец массовой доли ионола (агидола-1) в трансформаторном масле И-Тр-КН-3 (0,400%), стандартный образец кислотного числа нефтепродуктов КЧ-1 (0,01 мгКОН/г); вата медицинская нестерильная, наконечники для дозаторов переменного объема, фильтры обеззоленные «синяя лента».

Реактивы, используемые для выполнения титриметрического определения кислотного числа: спирт этиловый ректификованный (96,0%), кальций хлористый (ч), гидроксид калия (хч), кислота янтарная (хч), фенофталеин (чда), щелочного голубого 6Б (чда), бензол (хч).

Реактивы и расходные материалы, используемые для выполнения хроматографических исследований: карбинол (осч), этанол (хч), гелий газообразный марки 6,0 (объемная доля гелия не менее 99,9999%), аргон газообразный марки 5,0 (объемная доля аргона не менее 99,999%), виалы в комплекте с герметичными и септой объемом 10 см³, 5 см³, 2 см³, шприцы стеклянные для транспортировки и хранения проб масла объемом 20 см³ с заглушками.

Реактивы и расходные материалы, используемые для исследования элементного состава воскообразных осадков: соляная кислота (осч), азотная кислота (осч), вода для лабораторного анализа (ГОСТ Р 52501), деионизированная вода, многоэлементный стандартный раствор (#N9306225, PerkinElmerInc.), раствор иттрия 10 мкг/дм³ (#N9300167, PerkinElmerInc.) на матрице, содержащей 8% 1-Butanol ((#1.00988, MerckKGaA), 0,8% TritonX-100 (Sigma #T9284 Sigma-Aldrich, Co.), 0,02% ТМАН (#20932, Alfa-Aesar, WardHill, MA 01835 USA) и 0,02% EDTAcid (Sigma#431788 Sigma-Aldrich, Co), гексан (хч), ионол (99,0%),

стеариновая кислота (ч), бутилстеарат (ч), бутиральдегид (99, %), медь (99,95%), оксид меди (II) (98%), олово ($\geq 99,90\%$), оксид олова (II) ($>96\%$), цинк (99,99%), оксид цинка ($\geq 99,9\%$), железо (99,0%), оксид железа (III) ($>98,7\%$), алюминий (99,95 %), оксид алюминия ($>98,2\%$), толуол (хч); вата медицинская нестерильная, наконечники для дозаторов переменного объема, фильтры обеззоленные «синяя лента», тефлоновый контейнер.

Лабораторная посуда, используемая для выполнения исследований: колбы мерные лабораторные стеклянные вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ (ГОСТ 1770), пипетки лабораторные стеклянные градуированные вместимостью 1 см³, 5 см³, 10 см³ (ГОСТ 29227), стаканы лабораторные стеклянные с делениями вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ (ГОСТ 25339), пробирки стеклянные мерные с делениями со шлифом ПМ-2-5-14/23 и стеклянной пробкой объемом 5 см³, 10 см³ (ГОСТ 1770), колбы конические лабораторные стеклянные объемом 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ (ГОСТ 1770), бюретки стеклянные объемом 25 см³ (ГОСТ 1770), цилиндры мерные лабораторные стеклянные объемом 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³ (ГОСТ 1770), колбы круглодонные лабораторные стеклянные со шлифом 29/32 объемом 250 см³, 500 см³, 1000 см³ (ГОСТ 25336).

2.4 Методики выполнения эксперимента

Методика ИК-спектрометрического анализа

1. Анализ содержания антиокислительной присадки, а также определение кислотного и эфирного числа в минеральном изоляционном масле с использованием ИК-Фурье-спектрометра проводится без этапа предварительной пробоподготовки. [127-129].

2. Приготовление растворов

Градуировочные растворы получали методом весового дозирования, растворяя определённую массу ионола, 2,6-ди-трет-бутилфенола, стеариновой кислоты и её бутилового эфира в свежем трансформаторном масле. Приготовление проводили в полипропиленовых пробирках, обеспечивая

однородность состава путём интенсивного перемешивания на лабораторном встряхивателе в течение 10 минут.

3. Условия проведения измерений

Перед регистрацией инфракрасных спектров в программном обеспечении ИК-спектрометра необходимо установить рекомендуемые параметры:

Приставка: приставка для экспресс-анализа жидкостей;

Режим регистрации: пропускание;

Кювета: позиционная жидкостная микрокювета из ZnSe с толщиной слоя от 0,015 до 0,555 мм;

Диапазон сканирования: средний инфракрасный от 500 до 4000 см^{-1} ;

Спектральное разрешение: 4 см^{-1} ;

Количество сканов: 16;

Программное обеспечение: ZaiR 3.5.

4. Выполнение измерений

Перед регистрацией спектра минерального изоляционного масла необходимо зарегистрировать фоновый или «опорный» спектр, учитывающий влияние окружающей среды (температура, состав воздуха) и оптической системы прибора. Для этого пустую кювету (без образца) помещают в отделение приставки для экспресс-анализа жидких образцов и проводят регистрацию спектра в установленных параметрах.

Затем тщательно перемешанный анализируемый образец масла с помощью дозатора вводят в блок держателей кюветы, следя за тем, чтобы между подложками не оставалось воздушных пузырьков. Толщина слоя регулируется путем выбора соответствующей позиции на шкале меток. Конструкция держателя позволяет плавно изменять зазор между подложками, что позволяет оптимизировать выраженность спектра. Такой подход дает возможность детально анализировать как слабые полосы поглощения, так и интенсивные участки спектра в одном измерении, постепенно снижая толщину слоя. После выбора оптимального параметра регистрируется спектр масла, при этом условия его записи должны полностью соответствовать параметрам

регистрации опорного спектра

Для очистки кюветы необходимо вынуть держатели из корпуса приставки и тщательно очистить сами подложки и соприкасающиеся с ними элементы держателей ватным тампоном, затем растворителем (например, толуолом) и тщательно просушить все элементы кюветы.

Методика титриметрического анализа

Анализ кислотного числа в минеральном изоляционном масле в соответствии с ГОСТ 5985 [36] проводится методом титрования кислотных соединений и продуктов гидролиза сложных эфиров раствором гидроксида калия в спирте с применением индикатора.

2. Приготовление растворов

1) Раствор этилового спирта (85%): смешивают 89 см³ свежеперегнанного этанола и 11 см³ дистиллированной воды;

2) Спиртовой раствор гидроксида калия (0,05 моль/дм³): 1,5 г гидроксида калия растворяют в 500 см³ этанола, затем перемешивают и выдерживают в темном месте не менее суток;

3) Раствор индикатора щелочной голубой 6Б: 0,4 г щелочного голубого 6Б растворяют в 500 см³ этанола (96%), добавляют 750 см³ бензола до полного растворения. Смесь отстаивают 12 ч, после чего отфильтровывают прозрачный раствор;

4) Бифталат калия перекристаллизовывают при температуре не ниже 25°C, растворяя 70 г бифталата калия в 200 см³ горячей дистиллированной воды. Образовавшиеся кристаллы высушивают при (105 ± 5)°C до постоянной массы;.

5) Раствор индикатора фенолфталеин: 1 г фенолфталеина растворяют в 80 см³ этанола, затем доводят объем раствора до 100 см³ добавляя дистиллированную воду.

6) Серную кислоту концентрации 0,5 моль/дм³ готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией.

3. Выполнение измерений

Определение точной концентрации титранта: В коническую колбу объемом 250 см^3 добавляют 50 см^3 предварительно прокипяченной дистиллированной воды и $0,05\text{--}0,07\text{ г}$ бифталата калия, тщательно перемешивая до полного растворения. Затем вводят 3-4 капли фенолфталеина и проводят титрование $0,05\text{ моль/дм}^3$ раствором гидроксида калия при постоянном перемешивании до появления устойчивой розовой окраски, сохраняющейся не менее 30 секунд без перемешивания.

Подготовленный образец минерального изоляционного масла ($50\text{--}100\text{ см}^3$), предварительно перемешанный в течение 5 минут в ёмкости, заполненной не более чем на $\frac{3}{4}$ объема, переносят в коническую колбу. В процессе взбалтывания добавляют не менее 40 см^3 раствора индикатора щелочной голубой 6Б, обеспечивая его полное растворение. Далее выполняют титрование спиртовым раствором гидроксида калия, наблюдая изменение окраски – от голубой к красной.

Параллельно проводят холостой опыт без анализируемой пробы минерального изоляционного масла, используя такое же количество раствора индикатора щелочной голубой 6Б.

После фиксации перехода окраски в красную к содержимому колбы из бюретки добавляют 20 см^3 раствора гидроксида калия с концентрацией $0,5\text{ моль/дм}^3$. Затем колбу соединяют с воздушным холодильником и помещают в кипящую водяную баню на 60 минут, контролируя, чтобы нагрев не превышал $\frac{2}{3}$ длины трубки холодильника.

Параллельно в тех же условиях, с теми же реактивами проводят холостой опыт, добавляя в колбу с 10 см^3 нейтрализованного спирта, исключая навеску анализируемого продукт.

Методика газохроматографического анализа

Определение антиокислительной присадки и продуктов его окисления газохроматографическим методом выполняют с предварительной равновесной экстракции ионола из минерального изоляционного масла в этанол и последующий анализ полученного спиртового экстракта [64].

1. Подготовка проб

В пробирку объем 5 см³ (с притёртой пробкой) вводят 2 см³ этанола и 2 см³ минерального изоляционного масла. Содержимое тщательно встряхивают вручную в течение 2 минут, плотно закрыв пробирку притертой пробкой. Затем пробирку устанавливают в штатив и выдерживают в тёмном месте минимум 5 часов. После отстаивания спиртовый экстракт (верхний слой) отбирают для последующего хроматографического анализа.

2. Условия проведения измерений

Перед регистрацией хроматограмм в программном обеспечении газового хроматографа необходимо установить рекомендуемые параметры:

Характеристики хроматографической колонки: насадочная колонка длиной 1,5 м с внутренним диаметром 3 мм и толщиной неподвижной фазы 0,16-0,2 мм, неподвижная жидкая фаза – 5 % SE-30 на хроматоне N-AW;

Детектор: пламенно-ионизационный;

Начальная температура термостата: 140 °С;

Нагрев со скоростью 3°С в минуту до 200°С;

Температура инжектора: 200°С;

Температура детектора: 220°С;

Газ-носитель: аргон;

Скорость потока газа-носителя: 25 мл/мин;

Объем вводимой пробы: 0,5 мкл;

Время хроматографирования: 40 мин.

3. Выполнение измерений

Газовый хроматограф настраивают в соответствии с указанными параметрами. Микрошприцем отбирают 0,5 мкл подготовленного спиртового экстракта, затем отобранный образец вводят в испаритель хроматографа.

После разделения компонентов на колонке ионол и его производные, извлечённые из минерального изоляционного масла, фиксируются пламенно-ионизационным детектором и отображаются в виде хроматограммы.

Методика хромато-масс-спектрометрического анализа

Идентификация антиокислительной присадки ионол и продуктов его окисления хромато-масс-спектрометрическим методом выполняют с проведением предварительного равновесного извлечения ионола из минерального изоляционного масла метиловым спиртом и последующим газохроматографическим разделением и масс-селективным детектированием спиртового экстракта [130, 131].

1. Подготовка проб

Подготовка проб минерального изоляционного масла осуществляется методом жидкостной экстракции, где в качестве экстрагента применяется метанол. Извлечение ионола и продуктов его окисления производится при соотношении экстрагент: масло – 1:1 в герметично закрытых виалах. Полученную смесь (по 1 см³ масла и экстрагента) интенсивно встряхивают в течение 3 минут, затем отстаивают до разделения на фазы. Верхний спиртовой слой переносится в отдельную вialу для последующего хроматографического анализа.

2. Условия проведения измерений

Перед регистрацией масс-хроматограмм в программном обеспечении прибора необходимо установить рекомендуемые параметры:

Характеристики хроматографической колонки: капиллярная колонка elite-5MS (Perkin Elmer) длиной 30 м с внутренним диаметром 25 мкм и толщиной неподвижной фазы 0,16-0,2 мкм, неподвижная жидкая фаза – 5 % SE-30 на хроматоне N-AW;

Детектор: трёхквадрупольный масселективный детектор TSQ 8000 EVO (Thermo Fisher Scientific);

Начальная температура термостата: 40°C (выдержка 5 мин);

Нагрев со скоростью 5,5°C/мин до 240°C (выдержка при конечной температуре 20 мин);

Температура инжектора: 250°C;

Температура трансфер-лайна: 250°C;

Температура детектора: 200°C

Газ-носитель: гелий;

Режим потока газа-носителя: постоянный;

Скорость потока газа-носителя: 1 мл/мин;

Коэффициент деления потока: 1/10;

Режим сканирования: по полному ионному току;

Диапазон сканирования от 30.00 до 550.00 а.е.м.;

Задержка включения филамента: 5 минут (для прохождения фронта растворителя);

Скорость сканирования: 0,2 сек/скан;

Режим ионизации: электронный удар 70 эВ;

Объем вводимой пробы: 0,5 мкл;

Время хроматографирования: 42 мин;

Программа библиотечного поиска: AMDIS, XCALIBUR 4.0;

Библиотека масс-спектров: NIST 2017;

3. Выполнение измерений

Хромато-масс-спектрометр выводят на рабочий режим в соответствии с описанными заданными параметрами. Автосемплер отбирает из вials 0,5 мкл спиртового экстракта и вводит в испаритель хроматографа. Разделенные на капиллярной колонке компоненты (ионол и продукты его окислительной деструкции), извлеченные из минерального изоляционного масла, регистрируются масс-селективным трёхквадрупольным детектором и фиксируются в виде масс-хроматограммы.

Методика элементного анализа воскообразных осадков

Определение элементного состава воскообразных отложений (осадков), образующихся в электрооборудовании в процессе эксплуатации минерального изоляционного масла выполняется на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой; остаточная концентрация соединений в модельных растворах антиокислительной присадки ионол, стеариновой кислоты и бутилового эфира

стеариновой кислоты после их выдерживания с металлами и оксидами металлов определяется на ИК-спектрометре [132].

1. Подготовка проб

Подготовка образцов воскообразных отложений (осадков) для определения в них элементного состава выполнялась с применением микроволнового разложения. Для этого 0,2 г осадка помещается в тefлоновый контейнер, в который добавляется 2 см³ дистиллированной воды, 4 см³ концентрированной азотной кислоты и 4 см³ концентрированной соляной кислоты.

Процесс разложения осуществлялся в микроволновой печи Berghof Speedwave Four в течение 25 минут при температуре 210°C. После завершения программы объем образца доводится до 15 см³ деионизированной водой.

2. Условия проведения измерений

Перед регистрацией спектров в программном обеспечении спектрометра необходимо установить рекомендуемые параметры:

Мощность: 1500 Вт;

Охлаждающий поток: 18 л/мин;

Вспомогательный поток (газ – аргон): 1,6 л/мин;

Распылительный поток: 0,98 л/мин;

Система ввода: концентрический распылитель и фторопластовая распылительная камера;

Материал пробоотборных конусов: платина;

Инжектор: ESI, кварцевый, внутр. диам. 2,0 мм;

Скорость ввода образца: 637 мкл / мин;

Скорость ввода стандарта: 84 мкл / мин;

Время пребывания на массе и режим сканирования: 10-100 мс, Peak Hopping;

Количество циклов сканирования на цикл чтения: 1;

Количество циклов чтения на реплику: 10;

Число реплик: 3.

Внутренний стандарт: иттрий.

3. Приготовление растворов

Стандартные градуировочные растворы с концентрациями 0,5; 5; 10 и 50 мкг/дм³ определяемых элементов готовятся перед проведением анализа. Для этого многоэлементные растворы последовательно разбавляются деионизированной воде, подкисленной 1% азотной кислотой.

Внутренний стандарт, содержащий 10 мкг/дм³ иттрия готовится из стандартного раствора иттрия на матрице, содержащей 8% 1-Butanol, 0,8% TritonX-100, 0,02% ТМАН, 0,02% EDTAcid. Представленная матрица применяется для подготовки внутреннего стандарта, предназначенного для анализа образцов, содержащих высокомолекулярные углеводородные соединения.

Для приготовления модельных растворов с металлами и оксидами металлов использовался гексан (1 см³) в качестве базового растворителя, в котором растворяли антиокислительные добавки: ионол, стеариновую кислоту и бутиловый эфир стеариновой кислоты (бутилстеарат).

Для приготовления модельных растворов с металлами и оксидами металлов использовался гексан (1 см³) в качестве базового растворителя, в котором растворяли антиокислительные добавки: ионол, стеариновую кислоту и бутиловый эфир стеариновой кислоты (бутилстеарат). Начальные концентрации этих веществ составляют 2,5 мг/мл для каждого компонента. Оптические спектры поглощения были измерены в области (3651 ± 2) см⁻¹ для ионола, (1740 ± 5) см⁻¹ – для бутилстеарата и (1710 ± 5) см⁻¹ – для стеариновой кислоты. Для последующего расчета концентраций соединений в растворе использовались градуировочные зависимости «Концентрация – Оптическая плотность». К подготовленным растворам добавлялись порошки металлов (Cu, Sn, Zn, Fe, Al) и их оксиды (CuO, SnO, ZnO, Fe₂O₃, Al₂O₃). Модельные растворы с добавками выдерживались при комнатной температуре $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ на протяжении 1 и 20 часов с периодическим перемешиванием. После этого измеряется оптическая плотность и проводится расчет концентраций добавленных соединений в растворе.

Остаточную концентрацию соединений (ионол, стеариновая кислота, бутилстеарат) в модельных растворах после контакта с металлом или его оксидом в течение определенного времени (в %) рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ост}} = \frac{C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C_2 – начальная концентрация ионола, стеариновой кислоты или бутилстеарата в модельном растворе до добавления металла или его оксида (мг/см³);

C_1 – концентрация ионола, стеариновой кислоты или бутилстеарата в модельном растворе после выдерживания с металлом или его оксидом (мг/см³);

5. Выполнение измерений

Спектрометр подготавливается к работе в соответствии с руководством по эксплуатации. В рамках программного обеспечения создается метод, в котором устанавливаются соответствующие параметры работы спектрометра, выбираются определяемые элементы и изотопы, устанавливаются концентрации градуировочных растворов, определяемых элементов и внутреннего стандарта. Подготовленные образцы при помощи перистальтического насоса подают в распылительную камеру спектрометра и в потоке аргона, образовавшаяся аэрозоль, попадает в плазму, под действием которой происходит ионизация атомов. Ионы отделяются от фотонов и нейтральных частиц путем изменения траектории их движения на 90 градусов в линзе-дефлекторе и после прохождения системы ионной оптики попадают в квадрупольный масс-фильтр, где осуществляется разделение ионов в соответствии с отношением массы к заряду. Регистрация ионов осуществляется с помощью высокочувствительного электронного умножителя, имеющего высокую линейность в рабочем диапазоне концентраций. Управление процессом измерения и обработки выходной информации осуществляется при помощи стандартного программного обеспечения спектрометра.

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ИОНОЛА И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЕНОЛЬНЫХ ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

3.1. Химическое превращение ионола в эксплуатационном масле

Проведённый согласно стандартной методике [64] газохроматографический анализ образцов эксплуатационного минерального изоляционного масла различных марок (ГК, ТКп, Т-750, Nytro 11GX), отобранных из высоковольтного маслонеполненного оборудования различных типов, выявил наличие в них основной, ингибирующей окислительные процессы, присадки – 2,6-ди-трет-бутил-п-крезол (2,6-ДТБПК, ионол), а также родственные ему по составу соединения, такие как пространственно-затрудненный фенол и хинон, идентифицированные на газовом хроматографе Trace 1310 трёхквადрупольным масселективным детектором TSQ 8000 EVO в режиме полного ионного тока (TIC) (рисунок 2).

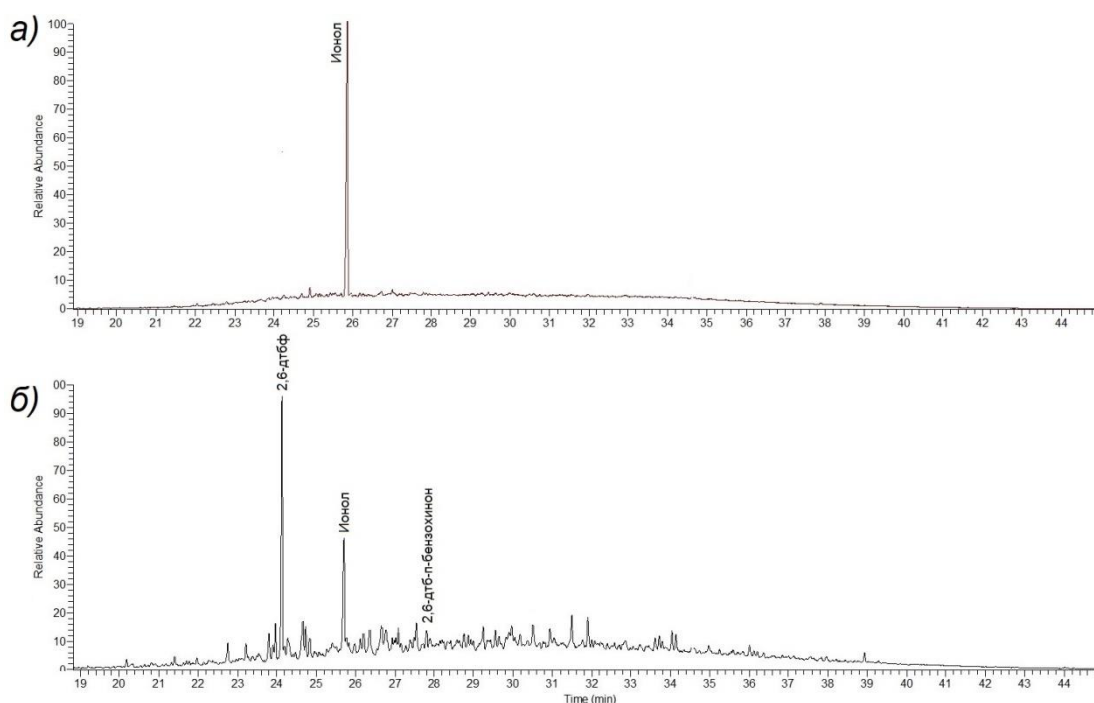


Рисунок 2 – Хроматограмма спиртового экстракта из свежего (а) и эксплуатационного минерального изоляционного масла (б) в режиме полного ионного тока (TIC)

Анализ масс-спектров наиболее выраженных пиков на масс-хроматограмме позволил выявить три ключевых целевых компонента. На рисунке 3 представлены масс-спектры этих соединений. Согласно экспериментальным данным, в полученных масс-спектрах зафиксированы наиболее интенсивные сигналы ионов с характерными значениями m/z и относительной интенсивностью.

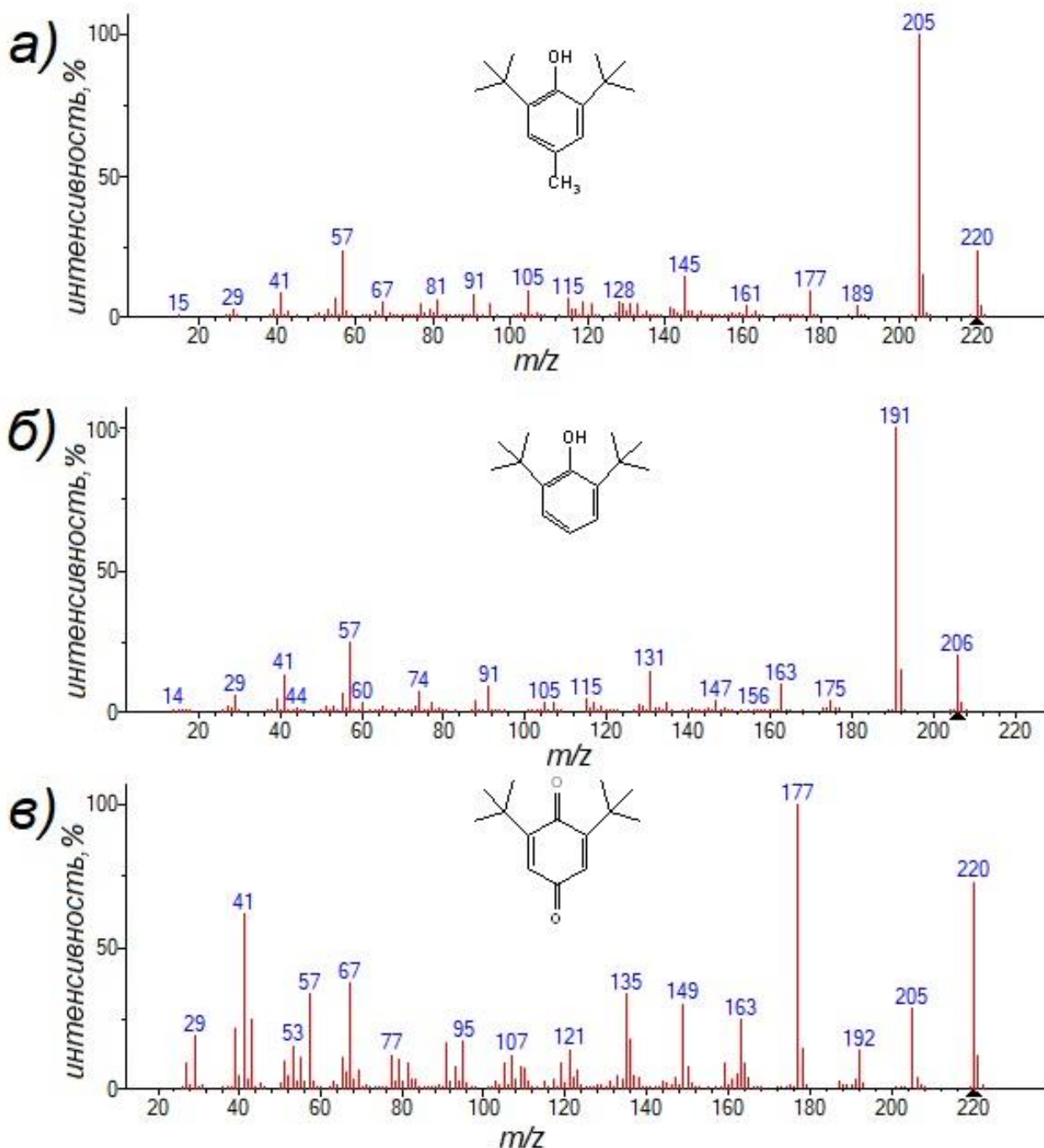


Рисунок 3 – Масс-спектры идентифицированных в образце эксплуатационного минерального изоляционного масла соединений:

а – иол, б – 2,6-ДТБФ, в – 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон

В соединении 2,6-ди-трет-бутил-фенол (2,6-ДТБФ) с молекулярной массой 206 а.е.м. пик с m/z 206 соответствует молекулярному иону. Однако наиболее интенсивным (базовым) является пик с m/z 191, который указывает на фрагмент, образовавшийся при отщеплении метильной группы от одного из трет-бутильных радикалов [131].

Соединение 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон, как и ионол, обладает молекулярной массой 220 а.е.м. При ионизации методом электронного удара его базовым ионом является фрагмент с m/z 177, который формируется вследствие отделения метильной группы с последующим отщеплением молекулы этилена от того же трет-бутильного фрагмента [131].

Для ионола характерным базовым ионом при ионизации также является пик с m/z 191. Метод добавок индивидуальных чистых веществ подтвердил наличие трех фенольных антиоксидантов. Использование библиотечного поиска по масс-спектрам, а также анализ спиртовых растворов индивидуальных соединений позволили идентифицировать три фенольных антиоксиданта: ионол, 2,6-ДТБФ (2,6-ди-трет-бутил-фенол) и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон [131].

Содержание антиокислительной присадки (ионол) и соединений, родственных ему по строению (2,6-ДТБФ и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон), обнаруженных в ходе хроматографического анализа образцов минерального изоляционного масла различных марок, проведенного согласно методике [64], представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Продукты превращения ионола в минеральном изоляционном масле из высоковольтного электрооборудования

№ образца	Оборудование	Класс напряжения, кВ	Марка масла	Содержание компонента, % масс.		
				2,6-ДТБФ	2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинон	Ионол
1	2	3	4	5	6	7
1	АТ-1	220	ГК	-	0,026	0,223
2	АТ-2	220	ГК	-	0,025	0,263
3	АТ-3	220	ГК	-	0,052	0,219
4	АТ-4	220	ГК	-	0,050	0,230
5	Ввод 1	110	Т-750	0,023	0,070	0,156
6	Ввод 2	110	Т-750	-	0,058	0,156

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
7	Ввод 3	220	T-750	-	0,057	0,190
8	Ввод 4	220	T-750	-	0,071	0,266
9	Ввод 5	220	T-750	-	0,034	0,120
10	Ввод 6	220	T-750	-	0,071	0,278
11	Ввод 7	220	T-750	-	0,057	0,180
12	ТН-1	500	ГК	0,011	0,077	0,272
13	ТН-2	500	ГК	0,010	0,072	0,244
14	ТН-3	500	ГК	0,168	0,026	0,070
15	ТН-4	500	ГК	0,187	0,035	0,059
16	ТН-5	500	ГК	0,207	-	0,051
17	ТН-6	500	ГК	0,205	-	0,043
18	ТН-7	500	ГК	0,212	-	0,045
19	ТН-8	500	ГК	0,210	-	0,044
20	ТН-9	500	Nytro 11GX	-	0,216	0,344
21	ТН-10	500	Nytro 11GX	-	0,202	0,314
22	ТН-11	500	Nytro 11GX	-	0,005	0,275
23	ТН-12	110	ГК	0,139	-	0,035
24	ТН-13	110	ГК	0,074	-	0,175
25	ТН-14	500	ГК	0,082	0,006	0,065
26	ТН-15	500	ГК	0,007	0,026	0,068
27	ТН-16	500	ГК	0,091	0,005	0,052
28	ТН-17	500	ГК	0,108	0,005	0,064
29	ТТ-1	110	ТКп	0,076	-	0,181
30	ТТ-2	110	ТКп	0,059	-	0,123
31	ТТ-3	500	ГК	0,048	0,010	0,135
32	ТТ-4	220	ГК	0,251	0,004	0,023
33	ТТ-5	220	ГК	0,005	0,019	0,108
34	ТТ-6	110	ТКп	0,022	0,014	0,188
35	ТТ-7	110	ТКп	0,024	0,013	0,200
36	ТТ-8	110	ТКп	0,022	0,015	0,188
37	ТТ-9	110	ТКп	0,177	0,004	0,068
38	ТТ-10	110	ТКп	0,176	0,004	0,061
39	ТТ-11	110	ТКп	0,145	0,002	0,088
40	ТТ-12	110	ТКп	0,233	0,008	0,046
41	ТТ-13	110	ТКп	0,263	0,010	0,031
42	ТТ-14	110	ТКп	0,140	0,003	0,101

*АТ – автотрансформатор; Ввод – высоковольтный ввод; ТН – трансформатор напряжения; ТТ – трансформатор тока

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 (таблица 2) [130].

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 [18]. Так, вероятный механизм образования антиоксидантных присадок фенольного типа из ионола в эксплуатационном масле представлен на рисунке 4.

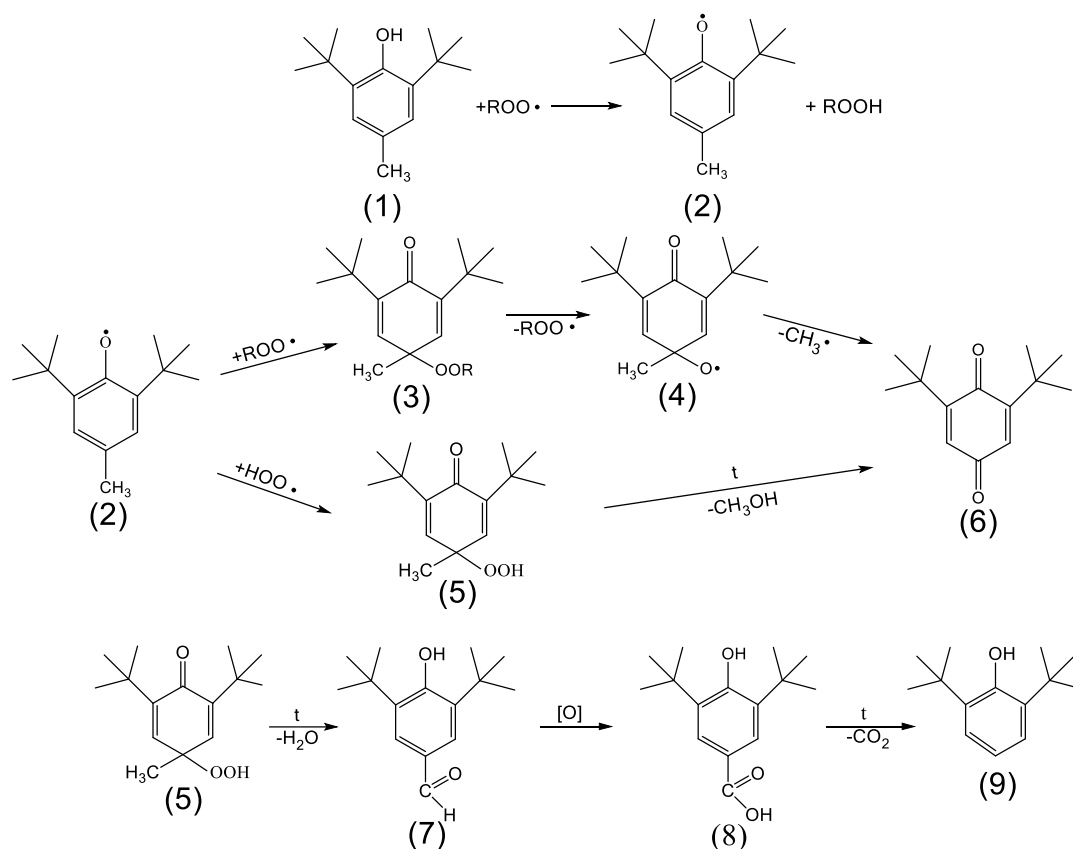


Рисунок 4 – Вероятный механизм образования антиоксидантных присадок фенольного типа из ионола в эксплуатационном масле

Продуктом реакции взаимодействия ионола (1) и перекисного радикала, образующегося в результате присоединения к кислороду и продолжающего цепь ($\dot{R} + O_2 \rightarrow R\dot{O}_2$), 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 [40]. 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 5) промежуточных продуктов (7, 8) подтверждается и их масс-спектрами (рисунок 6).

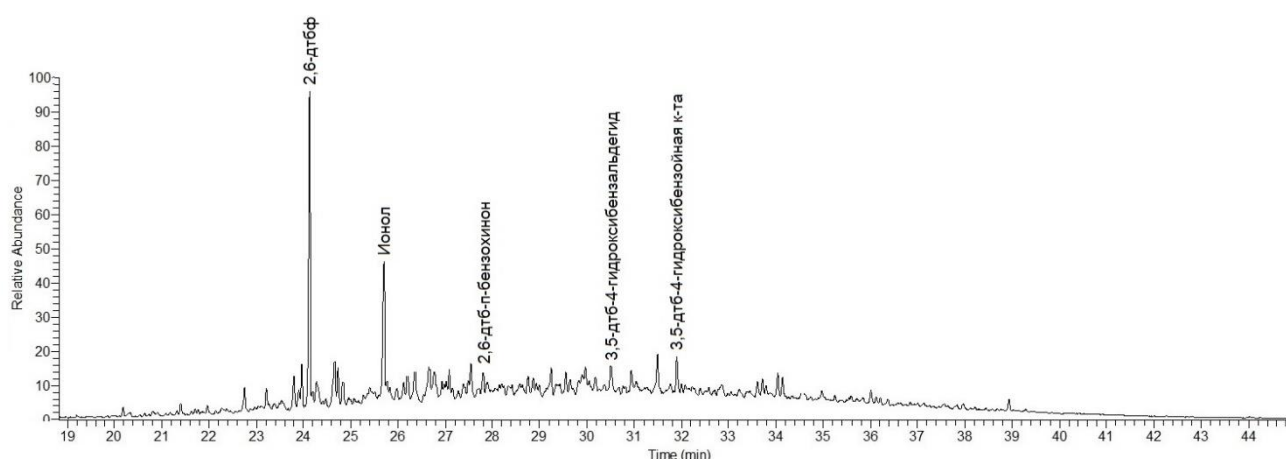


Рисунок 5 –Хроматограмма спиртового экстракта из эксплуатационного минерального изоляционного масла в режиме полного ионного тока (TIC)

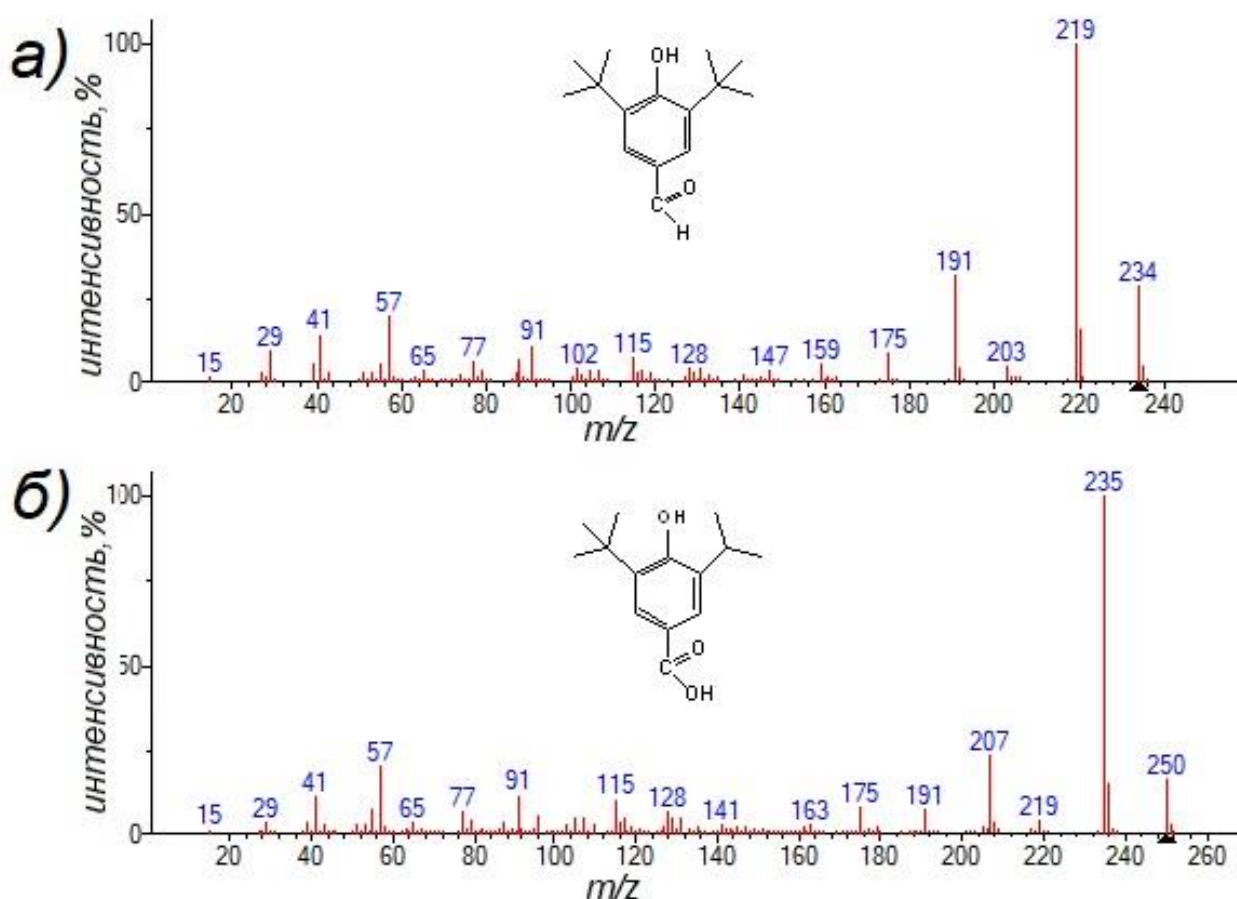


Рисунок 6 – Масс-спектры и структурные формулы промежуточных продуктов (7) – 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-бензальдегид, (8) – 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутил-бензойная кислота в образце эксплуатационного масла

На основании полученных зависимостей была разработана и внедрена ведомственная методика измерений содержания противоокислительной присадки ионол и других фенольных соединений в изоляционных жидкостях методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором (Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое предприятие магистральных электрических сетей).

3.2. Идентификация фенольных противоокислительных присадок методом ИК-спектроскопии

Ионол представляет собой фенольное соединение с пространственно-затрудненной структурой, где его гидроксильная группа защищена трет-бутильными радикалами [40]. Именно благодаря своему строению данное соединение проявляет сильные ингибирующие свойства по отношению к активным углеводородным радикалам, образующимся при окислении

минерального изоляционного масла. Аналогичные свойства присущи 2,6-ДТБФ и 2,6-ди-трет-бутил-п-бензохинону, обнаруженным в эксплуатационных маслах.

Для идентификации фенольных антиоксидантов, помимо хромато-масс-спектрометрии, можно применять метод ИК-спектрометрии, обладающий рядом преимуществ: быстротой, простотой, экономичностью и безопасностью [129].

На ИК-спектрах поглощения базового масла (масло без присадок) и растворов антиокислительных присадок в базовом масле, зарегистрированных в режиме пропускания на максимально возможной толщине слоя 0,555 мм (рисунок 7), наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 3700-3600 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи О-Н в молекулах ингибиторов.

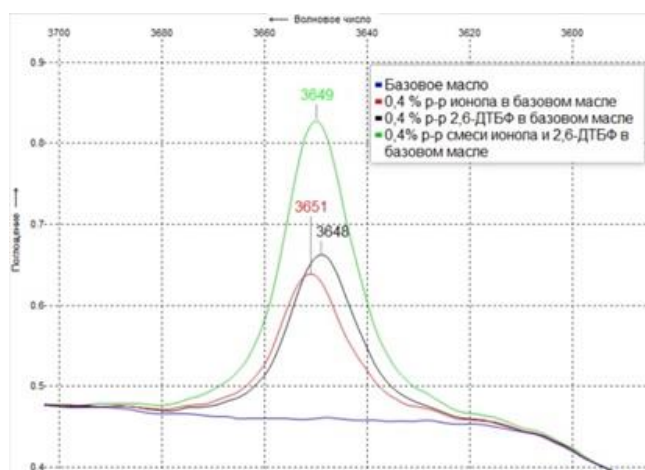


Рисунок 7 – ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4% раствора ионола и 2,6-ДТБФ в базовом масле, зарегистрированные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,555 мм в области 3700-3600 см^{-1} .

Однако положение максимума этой полосы поглощения у исследуемых ингибиторов окисления различается всего на 3 см^{-1} : для ионола – находится на частоте 3651 см^{-1} , для 2,6-ДТБФ – незначительно смещен в более низкочастотную область спектра 3648 см^{-1} , в растворе смеси антиоксидантов – в промежуточном положении, и это обстоятельство не позволяет надежно дифференцировать эти присадки, что ранее было отмечено в [7]. Наложение ИК-спектров друг на друга, позволило выявить заметные отличия лишь в области 700-1300 см^{-1} (рисунок 8).

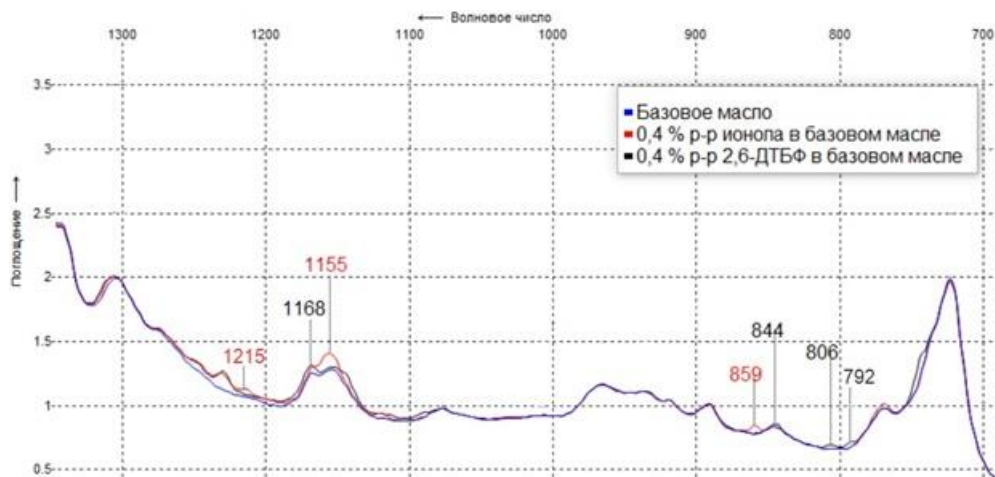


Рисунок 8 – ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4% раствора ионола и 2,6-ДТБФ в базовом масле, зарегистрированные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,555 мм в области 1300-700 см^{-1} .

В отличие от ИК-спектров базового масла и 2,6-ДТБФ на ИК-спектре ионола 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 ионола наблюдаются малоинтенсивные полосы 844, 806 и 792 см^{-1} . Поглощение в этой области относится к неплоскостным 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 [101].

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 [128].

В период эксплуатации электроизоляционного масла ионол расходуется постепенно, что отражается в изменениях ИК-спектра. В свежем масле марки Nytro 11GX (рисунок 9а) четко выражена полоса поглощения на частоте 3651 см^{-1} . Однако, после окисления масла в лабораторных условиях эта полоса исчезает, указывая на полное расходование присадки. В реальных же условиях эксплуатации процесс деградации ионола протекает менее интенсивно, чем при моделировании процесса старения [128].

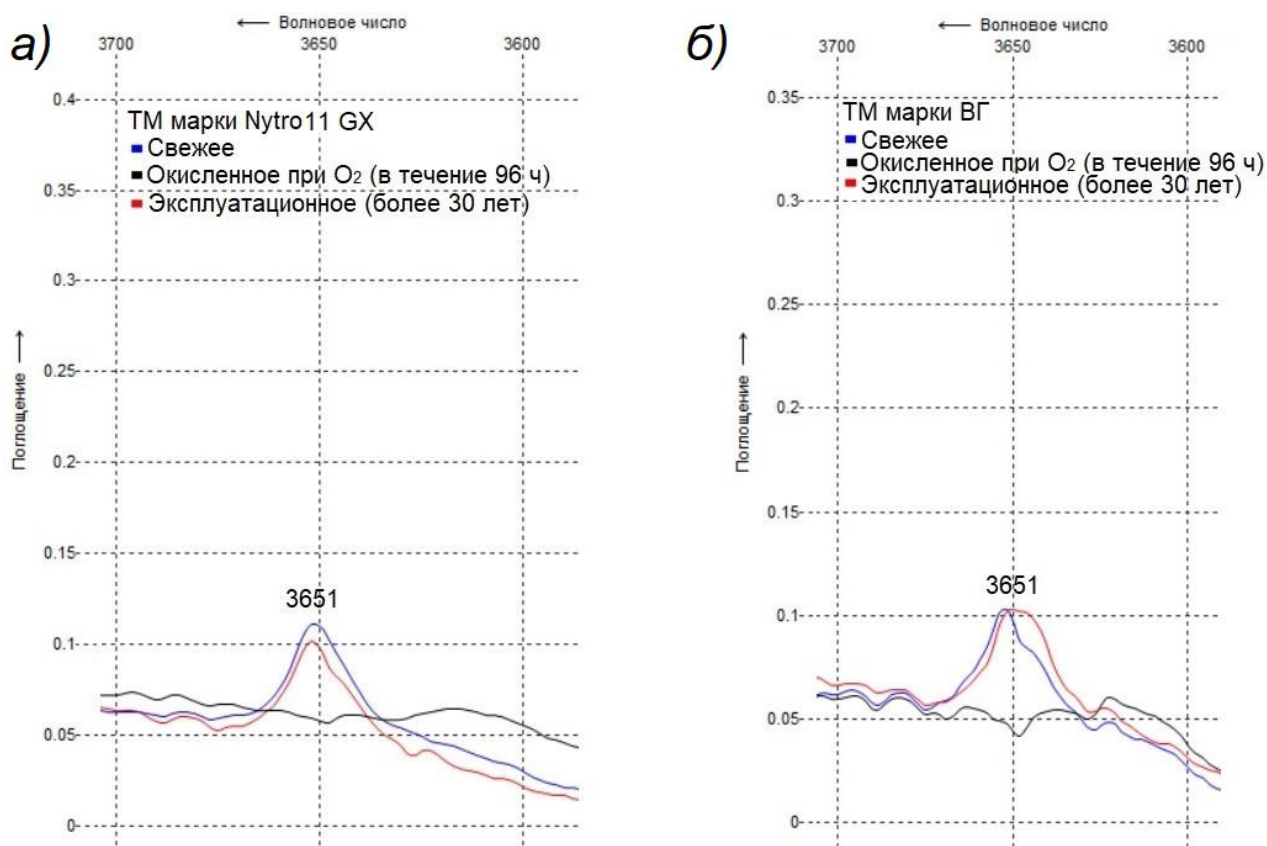


Рисунок 9 – ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного минерального изоляционного масла, зарегистрированные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,285 мм в области $3700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ а) марки Nytro 11GX; б) марки ВГ

Подобная закономерность зафиксирована на ИК-спектрах поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного минерального изоляционного масла марки ВГ (рисунок 9б).

Замедление старения масла обусловлено несколькими факторами: сорбцией твердой изоляцией продуктов окисления, адсорбцией полярных соединений адсорбционными и термосифонными фильтрами с силикагелем, более низкой рабочей температурой (50-80 °С в отличие от 110 °С в лабораторных условиях) и защитной герметичной пленкой в трансформаторах [134].

Для количественного определения содержания ингибиторов окисления были измерены оптические плотности в области валентных колебаний ОН-связи (3651 см⁻¹) растворов ионола и 2,6-ДТБФ различных концентраций. Полученные зависимости показали, что увеличение концентрации антиокислительной присадки приводит к увеличению оптической плотности (рисунок 10).

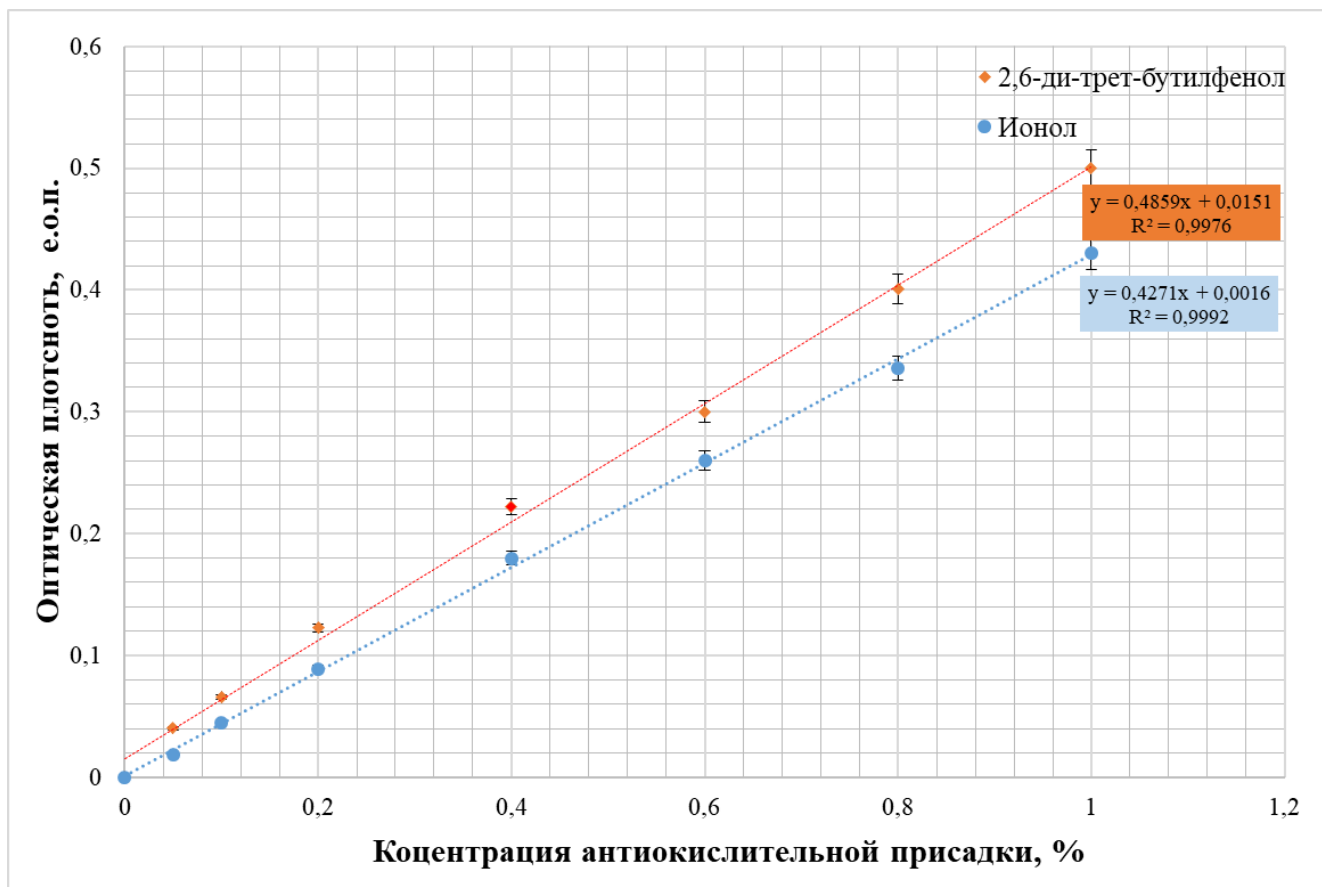


Рисунок 10 – График зависимости оптической плотности максимума полосы поглощения фенольного фрагмента в молекуле антиокислительных присадок от их концентрации.

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. Для

этого рекомендуется учитывать поглощение в диапазоне 1300-700 см^{-1} , а для определения концентрации ингибитора окисления – полосу поглощения в области 3700-3600 см^{-1} .

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 [133]. По этой причине рекомендуется при планировании добавления антиоксидантных присадок в минеральное изоляционное масло в процессе эксплуатации трансформаторов учитывать не только концентрацию основного ингибитора, но и общее количество всех фенольных веществ, присутствующих в масле [129].

ГЛАВА 4. ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ: ИОНОЛА, КИСЛОТНОГО И ЭФИРНОГО ЧИСЛА В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ

4.1. Идентификация карбонильных соединений методом ИК-спектроскопии

Поглощение различной интенсивности в области $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ определяется поглощением карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ 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 [100]. В образце свежего изоляционного масла марки Nytro 11GX (рисунок 11) оно отсутствует, что указывает на отсутствие в нем продуктов окисления.

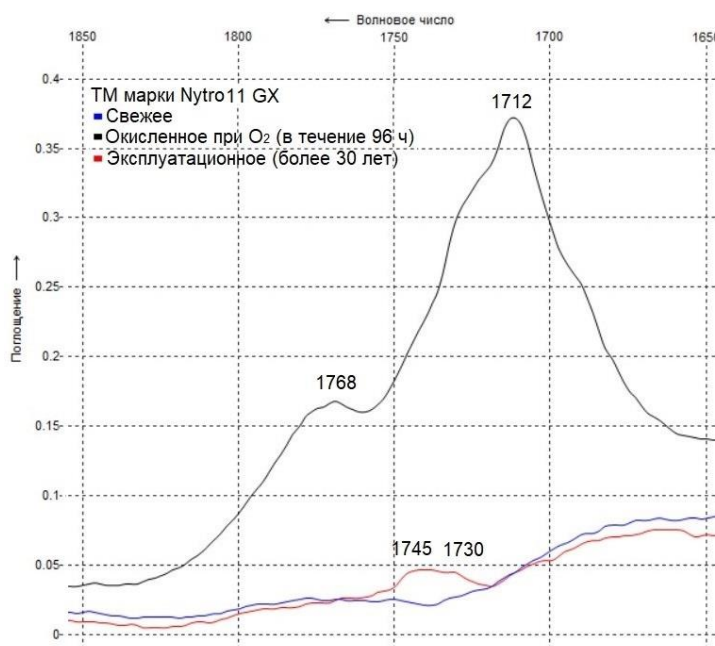


Рисунок 11 – ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного минерального изоляционного масла марки Nytro 11GX, зарегистрированные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,285 мм в области $1850\text{--}1650\text{ см}^{-1}$.

Подобная тенденция наблюдается и в образцах свежего минерального изоляционного масла марки ВГ (рисунок 12).

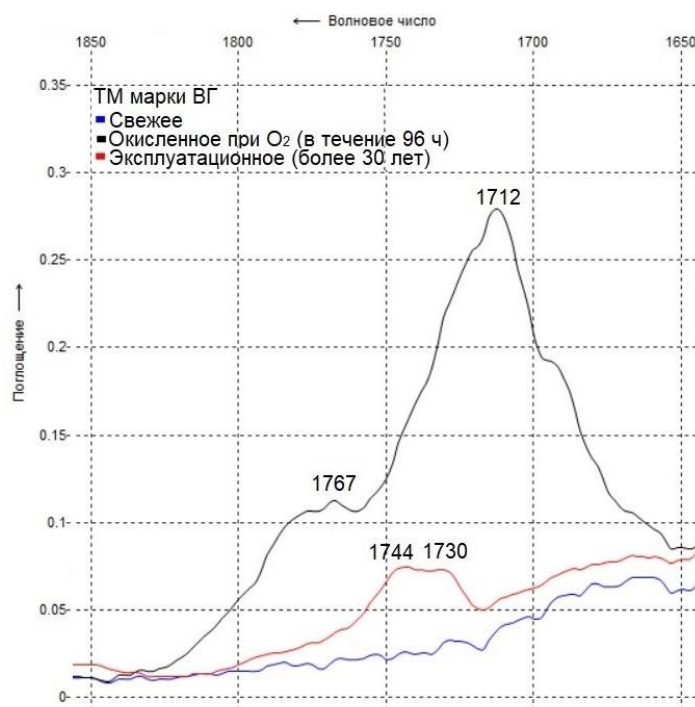


Рисунок 12 – ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного минерального изоляционного масла марки ВГ, зарегистрированные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,285 мм в области 1850-1650 см^{-1} .

Поглощение в области 1710-1715 см^{-1} , соответствующее карбонильной группе кислот, наблюдается в окисленных в лаборатории образцах масел обеих марок и указывает на интенсивно протекающие окислительные процессы, а также может использоваться для определения общего кислотного числа [53]. На ИК-спектрах образцов эксплуатационных масел обеих марок отсутствуют полосы в этой области, что свидетельствует об отсутствии в них карбоновых кислот. Различие в интенсивности процесса окисления масла в реальных условиях эксплуатации в трансформаторах и смоделированных в лаборатории может объясняться сорбцией полярных веществ на целлюлозе и силикагеле, более низкой температурой масла (50-80 $^{\circ}\text{C}$), герметичностью трансформаторов и взаимодействием кислот с оксидными пленками металлов с различных поверхностей делателей трансформатора. Что в последствие приводит к образованию нерастворимых солей органических кислот, 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 [135]. Поэтому в процессе этерификации карбоновых кислот образуются хорошо растворимые в масле сложные эфиры, имеющие поглощение в области $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ и 1800 см^{-1} . Основываясь на справочные данные [101] и результаты собственных спектральных исследований индивидуальных кислородсодержащих соединений различных классов (таблица 3), можно сказать, что полосы поглощения, наблюдаемые в образцах эксплуатационных масел обеих марок в интересующей нас области от 1730 до 1745 см^{-1} соответствуют карбонильной группе сложноэфирных соединений.

Таблица 3 – Положение максимума полосы поглощения карбонильной группы различных соединений

Класс соединения	Классификация	Наименование соединения	Максимум полосы поглощения карбонильной группы, см^{-1}	Справочные данные характеристических частот, см^{-1}
Альдегиды	Предельные	Бутиральдегид	1724	1740-1720
		Изобутиральдегид	1725	
		Пропиловый альдегид	1724	
	Непредельные	Кротоновый альдегид	1681	1705-1685
Кетоны	Алифатические	4-метил-2-пентанон	1712	1725-1700
		Ацетон	1711	
	Дикетоны	Ацетилацетон	1709	1730-1710
	Непредельные	Ацетофенон	1680	1695-1660
Сложные эфиры	Предельные алифатические	Бутилацетат	1737	1750-1735
		<i>Бутилстеарат</i>	<i>1743</i>	
		Метилацетат	1739	
		Пропилацетат	1738	
		Этилацетат	1736	
		Этилстеарат	1742	
	Непредельные	Винилацетат	1755	1800-1770
Карбоновые кислоты	Предельные алифатические	Каприловая кислота	1706	1725-1700
		Капроновая кислота	1703	
		Масляная кислота	1703	
		Пропионовая кислота	1708	
		<i>Стеариновая кислота</i>	<i>1710</i>	
		Уксусная кислота	1704	
	Непредельные	Сорбиновая кислота	1683	1715-1680
	Ароматические	Бензойная кислота	1688	1700-1680

Поскольку кислотное число теоретически определяется содержанием, в том числе карбоновых кислот, а в эксплуатационных маслах, как видно, преобладают сложные эфиры карбоновых кислот, в свою очередь, являющиеся вторичным источником образования карбоновых кислот, предлагаем осуществлять контроль качества эксплуатационных минеральных изоляционных масел, как по содержанию карбоновых кислот, так и по содержанию сложных эфиров.

Таким образом, в ИК-спектрах минеральных изоляционных масел были выявлены полосы поглощения на 1710 см^{-1} и 1745 см^{-1} , соответствующие колебаниям карбонильной группы как карбоновых кислот, так и сложных эфиров этих кислот.

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

Карбонильные соединения в эксплуатационном минеральном изоляционном масле образуются, в том числе под влиянием металлов, которые выполняют роль катализаторов, ускоряя окислительные реакции и разложение масла. Длительный контакт масла с металлическими конструктивными деталями электрооборудования приводит к формированию к образованию молекул органических соединений, включающих ионы различных металлов. Наличие таких металлосодержащих соединений способствуют ускорению окислительных процессов бумажно-масляной изоляции, образованию коллоидных частиц и формированию твердых отложений, инициирующих появление воскообразных накоплений [18].

Масс-спектрометрический анализ выявил, что в осадках из трансформаторов с эксплуатационным сроком более 30 лет, преобладают такие металлы, как железо, медь и цинк. В осадках из вводов, также доминируют медь, железо и цинк (таблица 4). Содержание металлов в воскообразных отложениях, сформировавшихся в процессе работы оборудования, значительно превышает их концентрацию в осадках, полученных при ускоренном старении свежего масла в лабораторных условиях (пробы 16 и 17), где отсутствовал контакт с элементами

высоковольтного оборудования. Это свидетельствует о том, что продолжительный контакт с конструктивными элементами и материалами оборудования, такими как остов, контактные части, лаки, резиновые уплотнители и другие детали, способствует вымыванию металлических элементов из этих материалов в масло. Повышенное содержание меди в образцах из вводов по сравнению с образцами из трансформаторов может объясняться особенностями конструкции ввода, где используется бумажно-масляная изоляция. Внутренняя изоляция ввода формируется на основе бумажного каркаса, намотанного вокруг центральной медной трубы. Поскольку объем масла в высоковольтном вводе значительно меньше, чем в силовом трансформаторе, соотношение меди к маслу в вводе оказывается выше. Это усиливает взаимодействие ионов меди с серой, что приводит к образованию твердого осадка сульфида меди (I). Данный процесс наиболее активно протекает именно в масле, содержащемся в высоковольтных вводах [132].

Таблица 4 – Элементный состав воскообразных отложений

№ пробы	Оборудование*	Класс напряжения, кВ	Тип масла	Содержание элемента, %масс.								
				Cu	Fe	Zn	Ni	Cd	Co	Pb	Cr	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Т 1	110	Парафиновое	0,006	0,161	0,005	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003
2	Т 2	220	Парафиновое	0,004	0,243	0,003	-	0,001	0,001	0,004	-	-
3	Т 3	500	Парафиновое	0,012	0,125	0,005	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,002
4	Т 4	110	Парафиновое	0,002	0,096	0,007	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	-
5	Т 5	110	Парафиновое	0,001	0,217	0,001	0,001	0,001	-	0,003	0,001	0,003
6	Т 6	220	Парафиновое	0,007	0,198	0,004	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,003
7	Т 9	500	Ароматическое	0,015	0,135	0,010	0,001	-	0,001	0,003	-	-
8	Т 10	220	Ароматическое	0,001	0,120	0,004	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,002
9	Т 11	110	Ароматическое	0,003	0,118	0,008	0,001	-	0,001	0,003	0,001	-
10	Т 12	220	Ароматическое	0,008	0,299	0,005	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,003
11	В 1	220	Ароматическое	0,456	0,342	0,045	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	-
12	В 2	220	Ароматическое	0,345	0,322	0,031	0,001	0,002	-	0,001	-	0,001
13	В 3	110	Ароматическое	0,608	0,403	0,022	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-
14	В 4	110	Ароматическое	0,320	0,402	0,090	0,002	0,004	0,001	0,005	0,002	0,003

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15	В 5	220	Ароматическое	0,220	0,301	0,052	0,001	-	-	0,004	0,002	0,002
16	Л	-	Парафиновое свежее	-	0,001	-	-	-	-	-	-	-
17	Л	-	Ароматическое свежее	-	0,002	-	-	-	-	-	-	-
* ТТ – трансформатор тока, Ввод – высоковольтный ввод; Л- ускоренно состаренное в лабораторных условиях свежее масло												

Для оценки влияния формы (металлической и оксидной) металлов на процесс образования солей органических кислот, а также на содержание ингибитора окисления ионола и кислотных органических соединений в минеральном изоляционном масле были проведены исследования ИК-спектров модельных растворов, подготовленных на основе гексана, в котором растворяли ионол, стеариновую кислоту и бутилстеарат и добавляли различные металлы (медь, олово, цинк, железо, алюминий) и их оксиды. Смеси выдерживали при комнатной температуре в течение 1 и 20 часов и периодически перемешивали. Результаты исследования остаточной концентрации (ионола, бутилстеарата и стеариновой кислоты) после взаимодействия с металлами и их оксидами приведены в таблице 5 [132].

Таблица 5 – Концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов

Добавка	Время взбалтывания, ч	Остаточная концентрация вещества, %		
		Ионол	Бутилстеарат	Стеариновая кислота
1	2	3	4	5
Отсутствует	1	100	100	100
	20	100	100	100
Медь Cu	1	100	100	100
	20	100	100	100
Оксид меди (II) CuO	1	100	100	100
	20	100	100	100
Олово Sn	1	100	100	100
	20	100	100	100
Оксид олова (II) SnO	1	100	100	100
	20	100	100	100
Цинк Zn	1	100	100	97
	20	100	100	78

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
Оксид цинка ZnO	1	100	100	42
	20	100	100	0
Железо Fe	1	100	100	98
	20	100	100	88
Оксид железа (III) Fe ₂ O ₃	1	100	100	62
	20	100	100	10
Алюминий Al	1	100	100	97
	20	100	100	88
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	1	100	100	12
	20	100	100	0

Анализ представленных данных показывает, что концентрация ионола и бутилстерата не изменились как при взаимодействии с металлами, так и с их оксидами в течение всего эксперимента. Существенные изменения наблюдаются лишь в содержании стеариновой кислоты, которое уменьшается и спустя 1 час, и после 20 часов выдержки модельных растворов с металлами (Zn, Fe и Al) и их оксидами (рисунок 13).



Рисунок 13 – Остаточная концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов в течение 20 часов

Изменение концентрации стеариновой кислоты в модельных растворах

представлено на рисунке 14, где показана динамика снижения интенсивности полосы поглощения в области 1713 см^{-1} . При этом концентрация бутилстеарата (поглощение в области 1743 см^{-1}) осталась практически неизменной, тогда как содержание стеариновой кислоты снизилось на 58% спустя 1 час (2) и полностью исчезло через 20 часов (3).

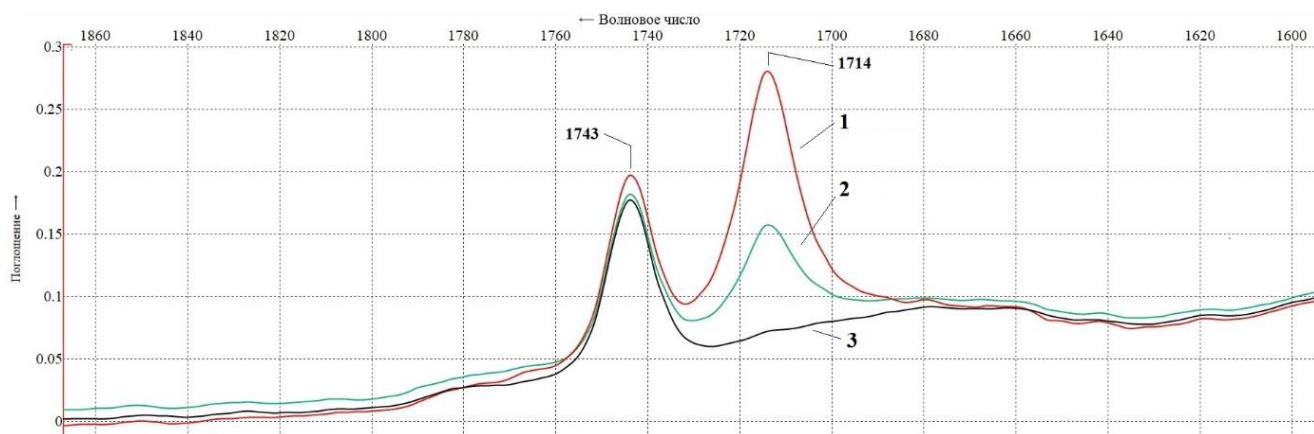


Рисунок 14 – ИК-спектр поглощения: 1) модельный раствор;

2) модельный раствор + порошок оксида цинка, время смешивания 1 час;

3) модельный раствор + порошок оксида цинка, время смешивания 20 часов

Наличие в минеральном изоляционном масле металлосодержащих соединений, в том числе в оксидной форме, неблагоприятно сказывается на надёжности и стабильности работы всей изоляционной системы в целом [18]. 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 [1].

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии стеариновой кислоты с металлами Zn, Fe и Al, а также их оксидами (ZnO , Fe_2O_3 и Al_2O_3) образуются соответствующие стеараты цинка, железа и алюминия. При этом активность металлов в данных реакциях можно расположить в следующем порядке: $\text{Zn} > \text{Fe} \approx \text{Al}$, а среди оксидов наиболее реакционноспособным является Al_2O_3 , за которым следуют ZnO и Fe_2O_3 . Наличие металлов и их органических

солей ускоряет окислительные процессы, способствует образованию коллоидных частиц, твердых отложений и воскообразных накоплений, что негативно влияет на электроизоляционные и теплоотводящие свойства бумажной и масляной изоляции [132].

Таким образом, при эксплуатации минерального масла в электрооборудовании происходит образование осадков различной консистенции. 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 $Fe \gg$ медь $Cu >$ цинк Zn , а в осадках из высоковольтных маслonaполненных вводов медь $Cu \approx$ железо $Fe \gg$ 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) [132].

Учитывая вышесказанное, можно утверждать, 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 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 цикличным.

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

Для анализа химических показателей качества электроизоляционных масел применяются методы титриметрии, электрохимии, хроматографии и спектроскопии. Хроматографические методы обладают высокой чувствительностью, но требуют сложного и дорогостоящего аппаратного обеспечения, значительных временных и ресурсных затрат. Титриметрический анализ не позволяет количественно оценить глубину протекающих в масле окислительных процессов из-за влияния на результат определения кислотного числа других накапливающихся и проявляющих слабые кислотные свойства соединений. Кроме того, необходимость проведения подготовки проб для этих методов существенно увеличивает длительность исследований.

Спектральные методы обеспечивают возможность одновременного определения нескольких ключевых параметров качества минерального изоляционного масла. ИК-спектрометрия позволяет одновременно с определением соединений с карбонильной группой (карбоновые кислоты, сложные эфиры) определять и концентрацию противоокислительной присадки ионол в масле. Учитывая экологические, экономические и аналитические преимущества, разработка методики ИК-спектрометрического определения химических маркеров эксплуатационного старения обеспечивает комплексный подход и высокую точность диагностики электроизоляционных материалов.

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 3650 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи О-Н пространственно затрудненных фенолов в анализируемой пробе.

Кислотное число используется для количественной характеристики степени окисленности электроизоляционного 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 ($\approx 0,1\text{ см}^3$);
- 3) ИК-спектрометрическое определение ионола, кислотного и эфирного числа;
- 4) обработка полученных результатов измерений.

Параметры регистрации ИК-спектров:

Перед регистрацией инфракрасных спектров в программном обеспечении

ИК-спектрометра необходимо установить рекомендуемые параметры:

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 рисунке 15 представлены ИК-спектры поглощения эксплуатационного масла, зарегистрированные в режиме пропускания на жидкостной ячейке с различной толщиной слоя.

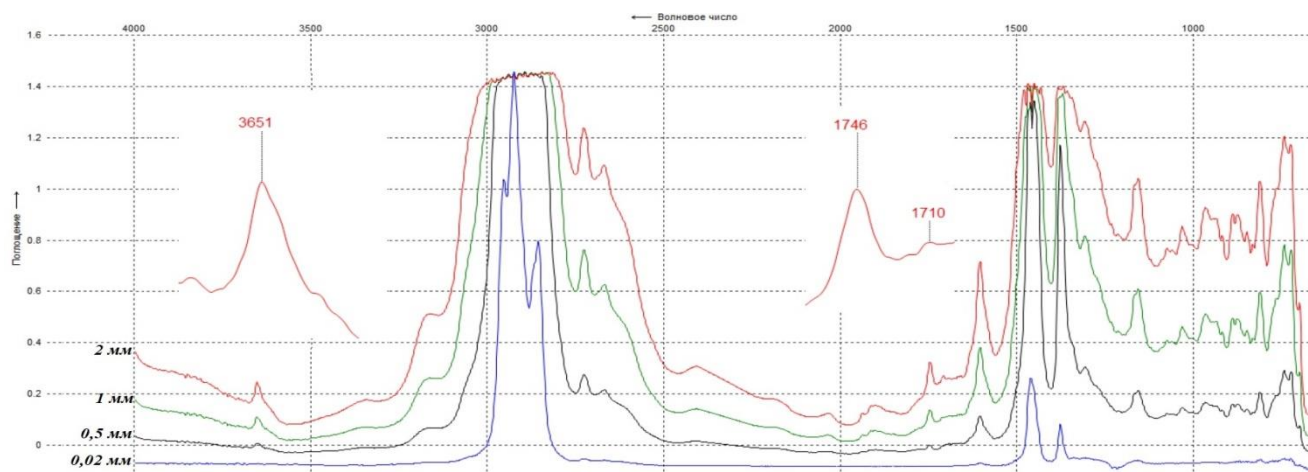


Рисунок 15 – ИК-спектры поглощения эксплуатационного трансформаторного масла марки ТКп, зарегистрированные в режиме пропускания на жидкостной ячейке с толщиной слоя 0,02, 0,5, 1 и 2 мм в области 4000-500 см^{-1}

При увеличении толщины слоя пропускание выходит за пределы диапазона регистрации детектора, переходит в полное поглощение, например, область валентных колебаний С-Н связи (3100-3000 см^{-1}) или колебаний углеродного скелета ароматического кольца (1600-1400 см^{-1}). Но на спектре также присутствуют области прозрачности углеводородного масла, в такие области попадает поглощение определяемых компонентов (3651 см^{-1} , 1740-1710 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} , $(1740 \pm 5)\text{ см}^{-1}$, $(1710 \pm 5)\text{ см}^{-1}$ (рисунок 16), хорошей растворимостью и вследствие этого однородным распределением во всем объеме масла.

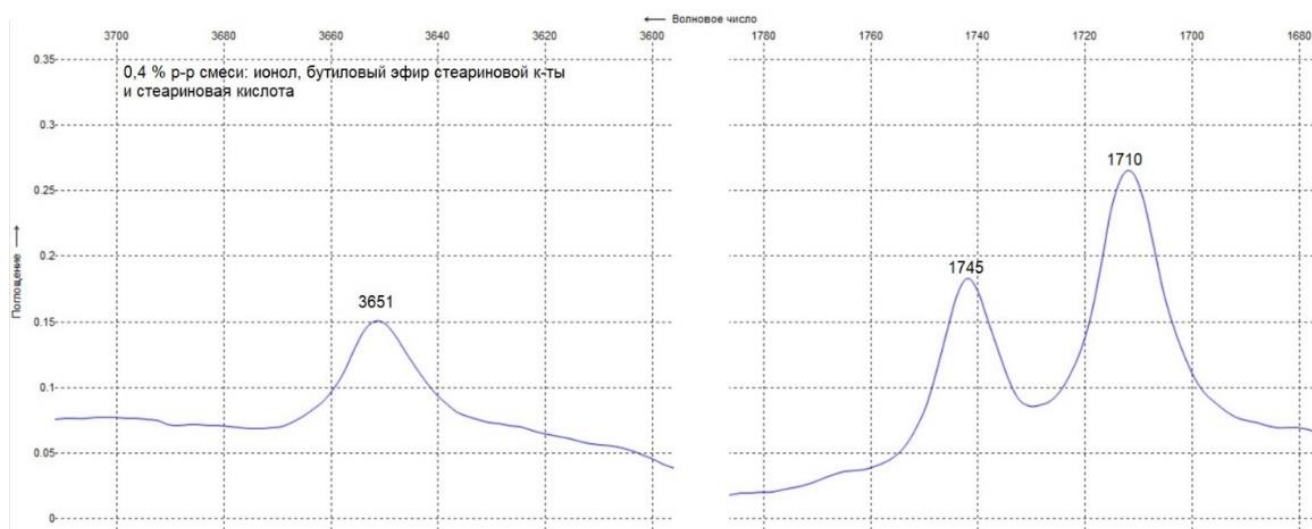


Рисунок 16 – ИК-спектр поглощения 0,4 % раствора ионола, бутилстеарата и стеариновой кислоты в свежем минеральном изоляционном масле, зарегистрированный в режиме пропускания на жидкостной ячейке с толщиной слоя 2 мм в области в области $3700\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ и $1780\text{-}1680\text{ см}^{-1}$.

Установление градуировочной характеристики

По результатам регистрации ИК-спектров градуировочных растворов были измерены оптические плотности в соответствующих областях поглощения и построены графические зависимости оптической плотности в максимуме полос поглощения от концентрации веществ. Полученные графики представлены на рисунке 17.

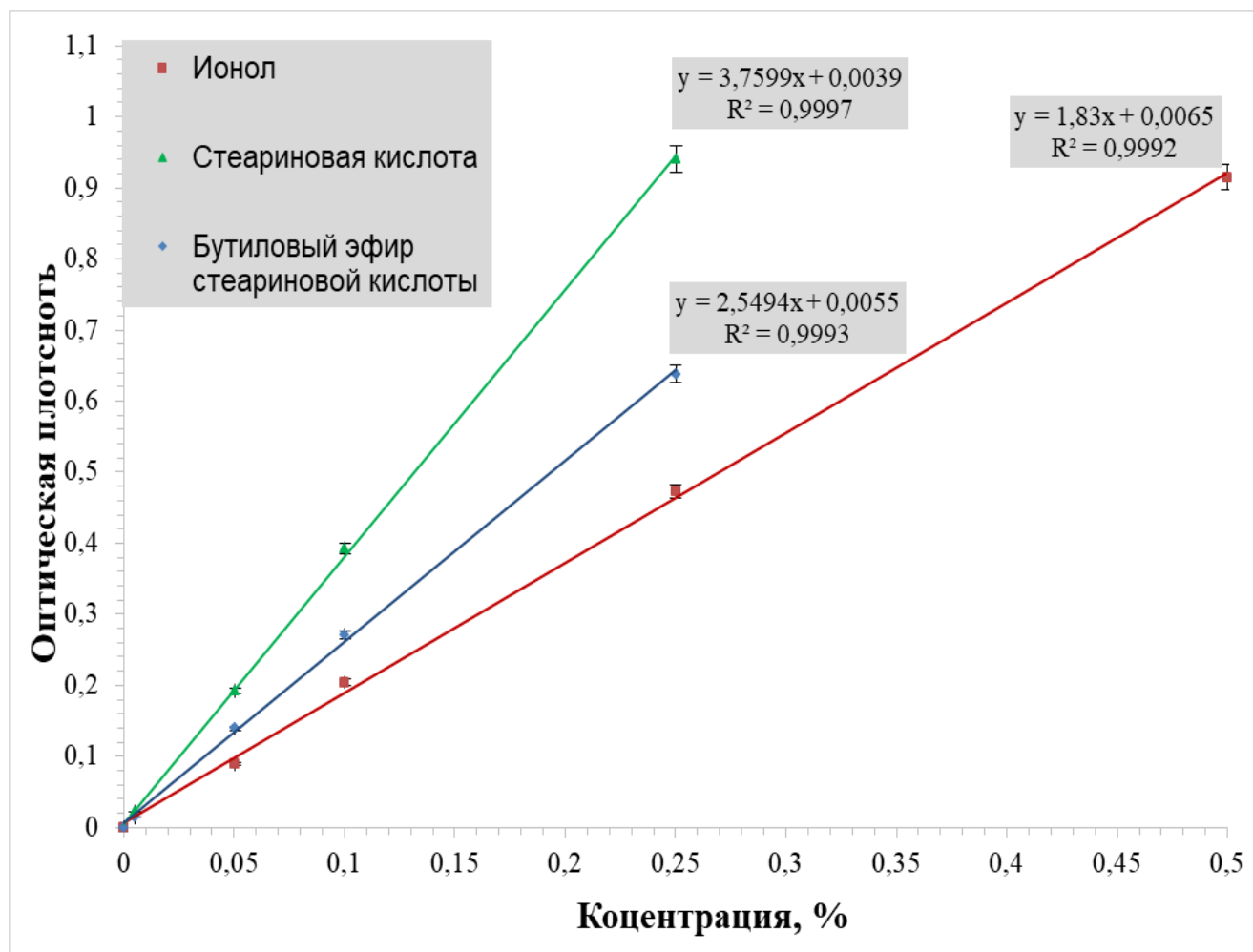


Рисунок 17 – График зависимости оптической плотности максимума полосы поглощения гидроксильной группы в молекуле ионола и карбонильного фрагмента в стеариновой кислоте и её бутиловом эфире от их концентрации

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 противокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного кисла для осуществления эффективного контроля их количественного содержания в нефтяных изоляционных маслах [136]. Методика прошла процедуру аттестации (свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08–47/577.01.00143-2013.2024 от 22.08.2024 г.) на соответствие требованиям Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 15.12.2015 г. №4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» (Приложение А) и внесена в Федеральный информационный реестр по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2024.49234).

ГЛАВА 5. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОЛА, КИСЛОТНОГО И ЭФИРНОГО ЧИСЛА В МИНЕРАЛЬНОМ ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ

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. Они позволяют 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 [137].

Для описания *точности метода* измерений используются два термина: «правильность» и «прецизионность». *Правильность* характеризует степень близости среднего арифметического значения результатов измерений к истинному или принятому опорному значению, *прецизионность* – степень близости результатов измерений друг к другу. Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности. Прецизионность зависит только от случайных факторов и не связана с истинным или условно истинным значением измеряемой величины [138].

Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от заданных условий и факторов, таких как время, исполнители, оборудование, параметры окружающей среды, партия реактивов и т.д. В зависимости от влияющих факторов прецизионность выделяют:

- прецизионность в условиях повторяемости – в условиях, при которых

результаты анализа получают в одной и той же лаборатории, по одной и той же методике анализа, на идентичных пробах, одним и тем же оператором, с использованием реактивов одной и тоже партии и одного и того же оборудования, за максимально короткий промежуток времени (параллельные определения);

- прецизионность в условиях воспроизводимости – в условиях, при которых результаты анализа получают в разных лабораториях, по одной и той же методике анализа, варьируя остальные факторы;
- внутрилабораторная прецизионность – в условиях, при которых результаты анализа получают в одной и той же лаборатории, варьируя остальные факторы.

Количественные значения мер оценки прецизионности является среднеквадратическое отклонение (СКО) повторяемости (σ_r), воспроизводимости (σ_R), внутрилабораторной прецизионности (σ_{Rl}).

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» [137].

Оценка показателя повторяемости методики анализа:

Для каждой серии рассчитывается среднее арифметическое результатов единичного анализа $\bar{X}_l$ и выборочная дисперсия S_l^2 результатов измерений, полученных в условиях повторяемости рассчитывается по формулам:

$$\bar{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N} \quad (2)$$

$$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{l,n} - \bar{X}_l)^2}{N - 1} \quad (3)$$

где N – число результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных при проведении эксперимента.

На основе полученных значений для каждой серии измерений l ($L=16$) выборочных дисперсий проверяется гипотеза о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена:

$$G_{\text{расч}} = \frac{S_{l,\text{max}}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2} \quad (4)$$

Далее сравнивается полученное значение с табличным значением критерия Кохрена ($G_{\text{расч}}(v, f)$), где $v = N - 1 = 2 - 1 = 1$, соответствующее максимальной дисперсии и $f=L=16$, соответствующее числу суммируемых дисперсий при доверительной вероятности $P=0,95$.

Табличное значение должно быть больше рассчитанного, либо равным ему ($G_{\text{табл}} \geq G_{\text{расч}}$), в противном случае необходимо исключать значение выборочной дисперсии до тех пор, пока табличное значение критерия Кохрена не будет больше или равно рассчитанному. Не исключенные из расчетов дисперсии считают однородными, далее по ним оценивается СКО, характеризующее повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), по формуле:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_l^2)}{L'}} \quad (5)$$

где L' – число неотброшенных дисперсий.

Показатель повторяемости в виде СКО (σ_{r_l}) устанавливается, принимая его равным S_r .

$$\sigma_r = S_r \quad (6)$$

Показатель повторяемости в виде предела повторяемости (r) рассчитывается по формуле:

$$r = Q(P, n) * \sigma_r \quad (7)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $n=2$, $P=0,95$.

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности методики анализа:

Рассчитывается общее среднее значение результатов по сериям ($\overline{X_{\text{ср}}}$),

полученных в условиях промежуточной прецизионности и среднее квадратическое отклонение ($S_{Rл}$), характеризующее разброс средних арифметических ($\bar{X}_l$ – средних по серии) относительно общего среднего значения ($\bar{X}_{cp}$):

$$\bar{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_l}{L} \quad (8)$$

$$S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (\bar{X}_l - \bar{X}_{cp})^2}{L - 1}} \quad (9)$$

Затем устанавливается по критерию Граббса однородность выборки. Для этого по формулам рассчитывается статистика Граббса:

$$GR_{max} = \frac{\bar{X}_{lmax} - \bar{X}_{lcp}}{S_R} \quad (10)$$

$$GR_{min} = \frac{\bar{X}_{lcp} - \bar{X}_{lmin}}{S_R} \quad (11)$$

И сравнивается с критическим значением $GR_{табл}$ для числа степеней свободы $f=L=16$, соответствующего числу серий результатов анализа и принятой доверительной вероятностью $P=0,95$. Должно соблюдаться условие $GR_{max} < GR_{табл}$; $GR_{min} < GR_{табл}$, в противном случае соответствующие результаты X_{max} и/или X_{min} из дальнейших расчетов исключаются. Если выбросов нет, ни один из сомнительных результатов измерений не исключается, однородность выборки подтверждается.

Показатель промежуточной прецизионности результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности в виде СКО ($\sigma_{Rл}$) устанавливается, принимая его равным $S_{Rл}$.

$$\sigma_{Rл} = S_{Rл} \quad (12)$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде предела внутрилабораторной прецизионности ($R_{л}$) рассчитывается по формуле:

$$R_{л} = Q_{(P,2)} * \sigma_{Rл} \quad (13)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $N=2, P=0,95$.

Оценка показателя правильности (систематической погрешности) методики анализа:

Рассчитывается значение смещения (Θ), как разность между общим средним значением результатов серии ($\overline{X_{\text{ср}}}$), и аттестованным значением образца для контроля (раствора) (C):

$$\Theta = \overline{X_{\text{ср}}} - C \quad (14)$$

Затем проверяется значимость вычисленных значений Θ по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывается значение t -критерия:

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_{R_{\text{л}}}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}} \quad (15)$$

где $S_{R_{\text{л}}}^2$ – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических результатов единичного анализа $\overline{X_l}$ относительно общего среднего значения результатов серии $\overline{X_{\text{ср}}}$;

Δ_0 – погрешность аттестованного значения образца для контроля (раствора).

Полученное значение t сравнивают с табличным значением критерия Стьюдента $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f=L-1=16-1=15$, при доверительной вероятности $P=0,95$. Если $t_{\text{расч.}} \leq t_{\text{табл.}}$, то оценка смещения незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta=0$). В противном случае оценка значения смещения значима на фоне случайного разброса и в этом случае может быть принято решение о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики анализа, поправки на значение Θ , т.е. значение Θ , соответствующее содержанию C – $\Theta(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного по методике.

При незначимости смещения (Θ) показатель правильности (Δ_c) методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для содержания для принятой вероятности $P=0,95$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{R_L}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c \quad (16)$$

где σ_c – СКО неисключенной систематической погрешности методики анализа.

Результаты проверки правильности разработанной методики на примере двух концентраций диапазона (минимальной и максимальной) каждого определяемого показателя представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Проверка правильности разработанной методики

Наименование показателя, ед. измерения	Сок	Xm	S _R	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} , Θ=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 7, показывают, что для всех рассматриваемых образцов контроля смещение на фоне случайного разброса по критерию Стьюдента незначимо.

Оценка показателя точности методики анализа:

Показатель точности методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности Δ_L для принятой вероятности $P=0,95$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{R_L}^2 + \sigma_c^2} \quad (17)$$

Статистическая обработка результатов показала, что выборочные дисперсии результатов единичного анализа по критерию Кохрена однородны, выбросы средних значений по критерию Граббса отсутствуют, смещение на фоне случайного разброса по критерию Стьюдента незначимо. Для минеральных изоляционных масел с массовой долей ионола от 0,05 до 0,50 % и содержанием кислотного и эфирного числа 0,01 до 0,50 мгКОН/г были установлены показатели качества методики анализа, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P=0.95$

Наименование компонента	Диапазон измерений	Ед. измерения	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), σ_R , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0.95$), $\pm\delta$, %
Ионол	от 0.05 до 0.50 вкл.	%	5	8	17
Кислотное число	от 0.01 до 0.10 вкл.	мгКОН/г	3	8	16
	св. 0.10 до 0.50 вкл.		3	6	13
Эфирное число	от 0.01 до 0.10 вкл.	мгКОН/г	5	8	17
	св. 0.10 до 0.50 вкл.		3	7	14
*-соответствует относительному значению расширенной неопределённости $U_{отн}$ с коэффициентом охвата $k=2$					

Расчет метрологических показателей для концентрации ионола проводился для диапазона от 0,05 до 0,50 %вкл., для кислотного и эфирного числа проводился для двух диапазонов от 0,01 до 0,10 мгКОН/г вкл. и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г вкл.

В приложении Б представлен алгоритм расчета на примере 3 уровней концентрации линейной зависимости из каждого диапазона каждого определяемого показателя. Рассчитанные и представленные показатели методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в минеральном изоляционном масле являются установленными характеристиками погрешности для совокупности результатов анализа, которые были получены по разработанным методикам в отдельной лаборатории.

Основные метрологические характеристики разработанной методики количественного ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах: Показатель точности определения ионола для диапазона от 0,05 до 0,50% включительно составил 17 %; определения кислотного числа для диапазона от 0,01 до 0,10 мгКОН/г включительно и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г включительно составил 16 % и 13% соответственно; определения эфирного числа для диапазона от 0,01 до 0,10

мгКОН/г включительно и от 0,10 до 0,50 мгКОН/г включительно составил 17 % и 14% соответственно.

Таким образом, точность характеризует суммарное отклонение полученного результата от эталонного (опорного) значения, вызванного случайными и систематическими причинами.

Опорное значение – значение величины, используемое в качестве согласованного для сравнения, например, аттестованное значение стандартного образца (СО), аттестованной смеси (АС) [137]. В качестве стандартного образца был использован образец для контроля, представляющий собой смесь трех веществ (ионол, стеариновая кислота, бутиловый эфир стеариновой кислоты в масляном растворе), с установленными по расчетной процедуре значениями величин, характеризующих состав смеси.

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» [139] и МИ 1992-98 «ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения» [140].

Аттестованное значение устанавливали на основе значений содержания компонентов в исходных материалах смеси, указанных в паспортах качества реактивов, а также значений масс, отбираемых в процессе приготовления. Образец для контроля и градуировочные растворы были приготовлены весовым методом, поэтому для их приготовления использовали поверенные аналитические весы специального класса точности.

Погрешность образца для контроля, характеризующаяся границами, в которых погрешность находится с доверительной вероятностью $P=0,95$. При установлении абсолютной погрешности (границы погрешности указываются в единицах аттестованного значения) и относительной погрешности (в процентах аттестованного значения) учитывали погрешность от исходных материалов и процедуры приготовления и рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{AC} = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_n^2} \quad (18)$$

где Δ_M - погрешность от исходных материалов

Δ_n – погрешность процедуры приготовления

Характеристику однородности материала (σ_n) при установлении погрешности образца для контроля не учитывали, так как для достижения однородности (гомогенности) смесь тщательно перемешивали на встряхивателе. По окончании перемешивания навески ионола, стеариновой кислоты и бутилового эфира стеариновой кислоты были полностью растворены в минеральном масле.

Расчет аттестованного значения образца для контроля и оценивание её составляющих погрешности:

Аттестованное значение каждого i -компонента (A_i) вычисляется по формуле:

$$A_i = \frac{1}{Q} (A_{in} \cdot q_n) \quad (19)$$

где Q – общее количество материала АС;

A_{in} – содержание i -компонента в n -ном исходном материале;

q_n – действительное значение количества i -компонента в АС;

Характеристика погрешности исходных материалов для каждого i -компонента (D_{m_i}) вычисляется по формуле:

$$D_{m_i} = \sqrt{(D_{in} \cdot \frac{q_n}{Q})^2} \quad (20)$$

где D_{in} – погрешность i -компонента;

Характеристика погрешности процедуры приготовления (D_{q_i}) вычисляется по формуле:

$$D_{q_i} = \sqrt{\sum (A_{in} - A_i)^2 \cdot (D_{q_n} \cdot \frac{q_n}{Q})^2} \quad (21)$$

где D_{q_n} – погрешность весов;

Погрешность i -компонента в образце для контроля представляет собой

сумму погрешностей от исходных материалов и процедуры приготовления:

$$\Delta_{AC} = \sqrt{D_{m_i}^2 + D_{q_i}^2} \quad (22)$$

Предел обнаружения – наименьшее содержание аналита в пробе, при котором он может быть обнаружен по данной методике с заданной доверительной вероятностью, равный сумме результата холостого опыта и его стандартного отклонения, умноженного на коэффициент, соответствующий заданной доверительной вероятности [141].

Предел определения представляет наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено по данной методики анализа с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности [141].

Диапазон определяемого содержания аналита – область значений содержания аналита в пробе, которые могут быть определены по данной методике анализа (верхняя и нижняя границы представляют максимальное и минимальное значение содержания аналита в пробе) [141].

Выбор диапазонов определяемых содержаний показателей разработанной методики объясняется требованиями нормативных документов [2, 17].

Градуировочная характеристика представляет собой функциональную зависимость аналитического сигнала от содержания аналита, выраженную в виде графика [141]. На основании полученных уравнений линейной корреляции (рисунок 17) были рассчитаны коэффициент корреляции (r) и коэффициент детерминации (r^2), позволяющие оценить адекватность построенных уравнений регрессии по критерию Фишера (таблица 8).

Таблица 8 – Результаты расчёта коэффициента корреляции и детерминации

Показатель	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции, r	Коэффициент детерминации, r^2	Критерий Фишера, F	Значимость F -критерия $p < 0,05$
Ионол	$y = 0,0065 + 1,8300 \cdot x$	0,9996	0,9997	11313	$0,2 \cdot 10^{-8}$
Кислотное число	$y = 0,0039 + 3,7599 \cdot x$	0,9999	0,9993	4171	$0,29 \cdot 10^{-8}$
Эфирное число	$y = 0,0055 + 2,5494 \cdot x$	0,9996	0,9992	3555	$0,44 \cdot 10^{-8}$

Таблица 9 – 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, $K = 1,41 \cdot \Delta_{\text{ЛХ}}$	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

$\bar{X}'$ - результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с измененной навеской (масса навески = 0,5; 0,25 и 0,1 г);
 $\bar{X}$ - результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе (масса навески = 1 г)

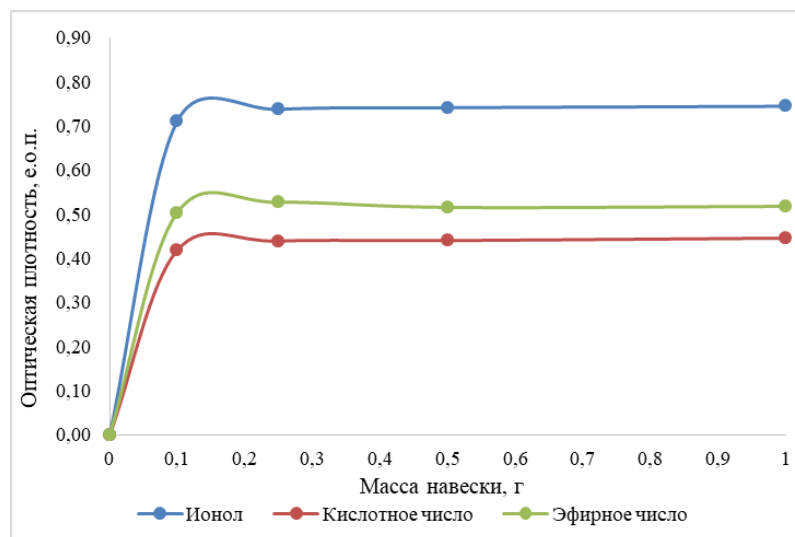


Рисунок 18 – График зависимости оптической плотности от массы навески

Оценивая зависимость, представленную на рисунке 19 можно сделать вывод, что с изменением количества навески исследуемого образца содержание определяемых компонентов изменяется в пределах погрешности методики.

Проверку правильности разработанной ИК-спектрометрической методики определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах проводили двумя способами: методом «введено-найдено» (таблица 10) и сравнением с результатами, полученными «независимым» методом (таблица 11).

Таблица 10 – Результаты проверки правильности методом «введено-найдено»

Определяемый показатель, ед. измерения	Содержание определяемого показателя в пробе			
	В пробе	Введено	Найдено	σ , %
1	2	3	4	5
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 $\pm$ 0,009	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

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
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 11, 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 11 – 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 12, 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» (Приложение В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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-спектromетрии 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 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. – 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КЧ – кислотное число

ЭЧ – эфирное число

ГХ – газовая хроматография

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ДТП – детектор по теплопроводности

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ТДС – масс-хроматограмма, полученная в режиме полного ионного тока

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-селективным детектированием

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hussain, M. Nanofluid transformer oil for cooling and insulating applications: A brief review / M. Hussain, F.A. Mir, M.A. Ansari // *Applied Surface Science Advances*. – 2022. – Vol. 8. – P. 100223. – DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100223.
2. ГОСТ Р 54331-2011. Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 июня 2011 г. N 131-ст : введен впервые : дата введения 2012-01-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». – Москва : Стандартинформ, 2011. – 24 с. – Текст : непосредственный.
3. Золотов, Ю. А. Аналитическая химия и химический анализ / Ю. А. Золотов. – Текст : непосредственный // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 4. – С. 299-301.
4. IR-EcoSpectra: Exploring sustainable ex situ and in situ FTIR applications for green chemical and pharmaceutical analysis / A. Cherniienko, R. Lesyk, L. Zaprutko, A. Pawełczyk // *Journal of Pharmaceutical Analysis*. – 2024. – Vol. 14, № 9. – 100951. – DOI: 10.1016/j.jpha.2024.02.005.
5. Козлов, В. К. Перспективы использования спектральных методов при диагностике состояния маслonaполненных трансформаторов / В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин, Д. М. Валиуллина. – Текст : непосредственный // *Энергетика Татарстана*. – 2005. – № 2. – С. 36-40.
6. Золотов, Ю. А. Перспективы развития аналитической химии / Ю. А. Золотов. – Текст : непосредственный // *Журнал аналитической химии*. – 2019. – Т. 74, № 9S. – С. S3-S4. – DOI 10.1134/S0044450219090251.

7. ГОСТ IEC 60666-2014. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Росстандарта от 29.05.2015 N 478-ст: введен впервые : дата введения 2016-07-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 28 с. – Текст : непосредственный.

8. Koel, M. Developments in analytical chemistry initiated from green chemistry / M. Koel // Sustainable Chemistry for the Environment. – 2024. Vol. 5. – P. 100078. – DOI: 10.1016/j.scenv.2024.100078.

9. Nowak, P. M. White Analytical Chemistry: An approach to reconcile the principles of Green Analytical Chemistry and functionality // P. M. Nowak, R. Wietecha-Posłuszny, J. Pawliszyn // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2021. Vol. 138. – P. 116233. – DOI: 10.1016/j.trac.2021.116223.

10. Серебряков, А. С. Трансформаторы : учебное пособие / А. С. Серебряков. – Москва : Издательский дом МЭИ, 2013. – 360 с. – Текст : непосредственный.

11. Силовые трансформаторы : справочная книга / Г. Н. Александров, В. Ш. Аншин, А. Е. Воронов ; под ред. С. Д. Лизунова, А. К. Лоханина. – Москва : Энергоиздат, 2004. – 616 с. ISBN 5-98073-004-4. – Текст : непосредственный.

12. Электротехническое материаловедение. Направление - Раиотехника и электроника / Г.А. Алексеев, В.Н. Бородулин, А.Н. Васильев [и др.]. - Текст : электронный // Учебно-методический комплекс «электротехническое материаловедение», Москва : ГОУВПО МЭИ (ТУ), - URL: http://ftemk.mpei.ru/ctlw/DocHandler.aspx?p=pubs/etm_ee/dielf/07.03.01.htm (дата обращения: 03.12.2023).

13. Смирнова, Ю. К. Биоресурсы в современной электроэнергетике / Ю. К.

Смирнова, У. А. Редикульцева. – Текст : непосредственный // Научное обозрение. Педагогические науки. – 2019. – № 2-3. – С. 87-90.

14. Аникеева, М. А. Исследование характеристик растительных масел для высоковольтного маслонаполненного электрооборудования : специальность 05.14.12 «Техника высоких напряжений» : автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук / М. А. Аникеева. – Новосибирск, 2016. – 23 с. – Текст : непосредственный.

15. Тареев, Б. М. Физика диэлектрических материалов: учебное пособие для вузов / Б. М. Тареев. – Москва: Энергоиздат, 1982. – 320 с. – Текст : непосредственный.

16. Михеев, Г. М. Трансформаторное масло : учебное пособие / Г. М. Михеев. – Чебоксары : Изд-во Чуваш. ун-та, 2003. – 148 с. – Текст : непосредственный.

17. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел : ведомственный стандарт : издание официальное : Минэнерго СССР от 01.01.1989 : взамен «Руководящие указания по эксплуатации трансформаторного масла» (М.: Энергия, 1966) : дата введения 1989-12-01 / разработан ПО «Союзтехэнерго» и ВТИ им. Ф.Э.Дзержинского. – Москва : СПО Союзтехэнерго, 1989. – 54 с. – Текст : непосредственный.

18. Липштейн, Р. А. Трансформаторное масло / Р. А. Липштейн, М. И. Шахнович. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 296 с. – Текст : непосредственный.

19. Петрова, В. В. Типы присадок для трансформаторного масла / В. В. Петрова. – Текст : непосредственный // European Science. – 2018. – № 6(38). – С. 10-13.

20. Сви, П. М. Методы и средства диагностики оборудования высокого напряжения / П. М. Сви. – Москва : Энергоатомиздат, 1992. – 239 с. – Текст : непосредственный.

21. Козлов, В. К. Особенности оптических характеристик трансформаторных масел различных марок / В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин. –

Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2015. – № 11-12. – С. 11-19.

22. Загорская, Т. А. Анализ трансформаторного масла на основании его физико-химических свойств / Т. А. Загорская. – Текст : непосредственный // Colloquium-Journal. – 2019. – № 18-2(42). – С. 8-9.

23. Лютикова, М. Н. Диагностирование состояния внутренней изоляции высоковольтного оборудования методом хромато-масс-спектрометрии / М. Н. Лютикова, С. В. Нехорошев, М. Г. Кульков. – Текст : непосредственный // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2018. – Т. 24, № 4. – С. 118-131. – DOI 10.18721/JEST.24412.

24. Гиниатуллин, Р. А. Метод и аппаратура спектрального экспресс-анализа показателей качества изоляционных масел : специальность 05.11.13. «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Р. А. Гиниатуллин. – Казань, 2009. – 16 с. – Текст : непосредственный.

25. Гайнуллина, Л. Р. Влияние индивидуальных сульфидов на стабильность против окисления трансформаторного масла и его электрические показатели / Л. Р. Гайнуллина. – Текст : непосредственный // Проблемы региональной энергетики. – 2021. – № 4(52). – С. 23-30. – DOI 10.52254/1857-0070.2021.4-52.03.

26. Влияние некоторых факторов на эксплуатационные свойства трансформаторного масла / А. В. Коваль, Р. Р. Вилданов, Л. Р. Гайнуллина [и др.]. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2005. – № 1-2. – С. 100-104.

27. Гайнуллина, Л. Р. Зависимость диэлектрических характеристик трансформаторного масла от углеводородного состава / Л. Р. Гайнуллина, В. П. Тутубалина, Х. Э. Харлампиди. – Текст : непосредственный // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 14. – С. 53-55.

28. Козлов, В. К. Анализ состава трансформаторного масла спектральным методом / В. К. Козлов, Д. М. Валиуллина. – Текст : непосредственный // Мировая наука: новые векторы и ориентиры : Материалы VII Международной научно-

практической конференции, Ростов-на-Дону, 30 сентября 2022 года. – Ростов-на-Дону : ООО «Издательство «Манускрипт», 2022. – Т. Ч. 2. — С. 107-114.

29. Куракина, О. Е. Контроль качества трансформаторного масла в процессе эксплуатации методами спектроскопии : специальность 05.11.13. «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / О. Е. Куракина. – Казань, 2019. – 19 с. – Текст : непосредственный.

30. Методические указания по определению оптической мутности трансформаторного масла герметичных вводов 110 кВ и выше силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов : ведомственный стандарт : издание официальное : утвержден РАО «ЕЭС России» от 21.06.2007 / разработан Филиалом ОАО «НТЦ электроэнергетики» - ВНИИЭ, Департаментом технического аудита и генеральной инспекции Корпоративного центра ОАО РАО «ЕЭС России». – Москва : ЗАО «Энергетические технологии», 2007. – 3 с. – Текст : непосредственный.

31. Козлов, В. К. Возможность применения кристаллогидратов хлорида кобальта для осушки трансформаторных масел / В. К. Козлов, Г. И. Ризванова, Д. М. Валиуллина. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2017. – Т. 19, № 11-12. – С. 152-156.

32. Козлов, В. К. Определение влагосодержания и ароматических соединений в трансформаторном масле спектральным методом / В. К. Козлов, О. Е. Куракина. – Текст : непосредственный // Проблемы региональной энергетики. – 2022. – № 2(54). – С. 1-12. – DOI 10.52254/1857-0070.2022.2-54.01.

33. Шебзухова, Б. М. Интеллектуальная система диагностики состояния силовых трансформаторов / Б. М. Шебзухова. – Текст : непосредственный // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова : материалы конференции, Белгород, 30 апреля 2021 года. – Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 3879–3890.

34. СТО 34.01-23-003-2019. Методические указания по техническому

диагностированию развивающихся дефектов маслонаполненного высоковольтного электрооборудования по результатам анализа газов, растворенных в минеральном трансформаторном масле : стандарт организации : издание официальное : утвержден распоряжением Публичного акционерного общества «Российские сети» от 17.04.2019 N 205р : взамен РД 153-34.0-46.302-00 : дата введения 2019-04-17 / разработан ИВЦ «Электромехтехноком» ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого президента России Б.Н.Ельцина». – Сайт компании «Российские сети» («Россети»), 2019. – 63 с. – Текст : непосредственный.

35. Schaut, A. Identification of early-stage paper degradation by methanol / A. Schaut, S. Eeckhoudt // CIGRE 2012 : Session : Paper. – 2012. – №. A2-107.

36. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями N 1, 2, с Поправками) : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартизации от 30.03.79 № 1167 : взамен ГОСТ 5985-59 : дата введения 1980-01-01 / разработан и внесен Министерством нефтеперерабатывающей и химической промышленности. – Москва : Стандартинформ, 2009. – 9 с. – Текст : непосредственный.

37. ГОС Р МЭК 62021-1-2013. Жидкости изоляционные. Определение кислотность. Часть 1 : Метод автоматического потенциометрического титрования : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 марта 2013 г. N 7-ст : введен впервые : дата введения 2014-01-01 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 10 с. – Текст : непосредственный.

38. Фасыхов, А. Р. Анализ методов диагностики трансформаторного масла / А. Р. Фасыхов, А. В. Крахмалец. – Текст : непосредственный // Тинчурунские

чтения - 2021 «Энергетика и цифровая трансформация» : Материалы Международной молодежной научной конференции, Казань, 28–30 апреля 2021 года. – Казань : ООО Полиграфическая компания «Астор и Я», 2021. – Т. 2. – С. 294-297.

39. Лютикова, М. Н. Применение хромато-масс спектрометрии для определения кислотного состава трансформаторного масла / М. Н. Лютикова, С. М. Коробейников, А. В. Ридель. – Текст : непосредственный // Омский научный вестник. – 2023. – № 1(185). – С. 109-113. – DOI 10.25206/1813-8225-2023-185-109-113.

40. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В. А. Рогинский. – Москва : Наука, 1988. – 247 с. – Текст : непосредственный.

41. Липштейн, Р. А. О механизме действия ингибиторов окисления / Р. А. Липштейн. – Текст : непосредственный // Присадки к маслам: тр. Второго Всесоюз. науч.-техн. совещания. Москва : Химия, 1968. С. 169–177.

42. Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects / V. A. Thiviyanathan, P. J. Ker, Y. S. Leong, F. Abdullah, [et.al] // Alexandria Engineering Journal. – 2022. – Vol. 61 (10). – P. 7697-7713. – DOI: 10.1016/j.aej.2022.01.026.

43. Валиуллина, Д. М. Качественные методы спектрального анализа в диагностике трансформаторных масел / Д. М. Валиуллина, Ю. К. Ильясова, В. К. Козлов. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2019. – Т. 21, № 1-2. – С. 87-92. – DOI 10.30724/1998-9903-2019-21-1-2-87-92.

44. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации. – Текст : непосредственный / Г. И. Ризванова, Л. Г. Гафиятуллин, М. Ш. Гарифуллин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2015. – № 9–10. – С. 91-94.

45. Козлов, В. К. Визуальное определение параметров качества трансформаторного масла / В. К. Козлов, Д. М. Валиуллина, О. Е. Куракина. –

Текст : непосредственный // Проблемы региональной энергетики. – 2021. – № 2(50). – С. 25–34. – DOI 10.52254/1857-0070.2021.2-50.03.

46. Туранов, А. Н. Новые методы диагностики и изучения механизмов деградации трансформаторных масел : специальность 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / А. Н. Туранов. – Казань, 2011. – 35 с. – Текст : непосредственный.

47. Нгуен, З. Х. Совершенствование хроматографических методов контроля органических экстрагентов и антиокислительной присадки в трансформаторном масле : специальность 2.2.8. «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / З. Х. Нгуен ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет». – Казань, 2021. – 161 с. – Текст : непосредственный.

48. Патент № 2653541 С1 Российская Федерация, МПК С10М 169/04, С10М 101/02, С10М 135/20. Способ замедления окисления трансформаторного масла : № 2017123855 : заявл. 05.07.2017 : опубл. 11.05.2018 / Л. Р. Гайнуллина, В. П. Тутубалина ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет». – 4 с. – Текст : непосредственный.

49. Гайнуллина, Л. Р. Исследование термической стабильности трансформаторного масла ВГ в присутствии индивидуальных сульфидов / Л. Р. Гайнуллина, В. П. Тутубалина. – Текст : непосредственный // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80. – № 3(77). – С. 336-340.

50. Kamenchuk, Ya. A. Change in Concentrations of Antioxidants and Paramagnetic Centers During Aging of Petroleum Transformer Oils / Ya. A. Kamenchuk, S. I. Pisareva // Neftekhimiya. – 2006. – Vol. 46, No. 5. – P. 396-399.

51. Мутрисков, А. Я. Влияние концентрации воздуха в трансформаторном

масле на его эксплуатационные свойства / А. Я. Мутрисков, Р. Р. Вилданов, В. П. Тутубалина. – Текст : непосредственный // Проблемы энергетики. – 2011. – № 11-12. – С. 59-63.

52. Изучение окисления трансформаторного масла методом 17О ЯМР / О. А. Туранова, О. И. Гнездилов, В. К. Козлов, А. Н. Туранов. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2012. – № 9–10. – С. 150-157.

53. Гарифуллин, М. Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел / М. Ш. Гарифуллин. – Текст : непосредственный // Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 10-15. – С. 3299-3304.

54. Chemical characterization of lube oils / A. Kupareva [et al.] // Energy & fuels. – 2013. – Vol. 27. – № 1. – P. 27-34.

55. Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator / R. C. Rabelo Neto [et al.] // Industrial & engineering chemistry research. – 2004. – Vol. 43, № 23. – P. 7428-7434.

56. Заславский Ю.С. Механизм действия противоизносных присадок к маслам / Ю. С. Заславский. – Москва : Химия, 1978. – 224 с. – Текст : непосредственный.

57. Гарифуллин, М. Ш. Контроль технического состояния маслonaполненного трансформаторного электрооборудования методами оптической спектроскопии : специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / М. Ш. Гарифуллин ; Казанский государственный энергетический университет. – Казань, 2014. – 290 с. – Текст : непосредственный.

58. РД 34.43.107-95. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле : ведомственный стандарт : издание официальное : утвержден Департаментом науки и техники РАО «ЕЭС России» 26.12.95 : введен впервые : дата введения 1996-06-01 / разработан АО ВНИИЭ и

АО ВТИ. – Москва : РАО «ЕЭС России», 1996. – 21 с. – Текст : непосредственный.

59. РД 34.46.303-98. Методические указания по подготовке и проведению хроматографического анализа газов, растворенных в масле силовых трансформаторов : ведомственный стандарт : издание официальное : утвержден РАО «ЕЭС России» от 13.03.1998 : введен впервые : дата введения 1998-05-01 / разработан АО ВНИИЭ, АО ВТИ и ВС АО ЛЕНЭНЕРГО. – Москва : РАО «ЕЭС России», 1998. – 38 с. – Текст : непосредственный.

60. СТО 56947007- 29.180.010.094-2011. Методические указания по определению содержания газов, растворенных в трансформаторном масле : стандарт организации : издание официальное : утвержден приказом Публичного акционерного общества «Федеральная сетевая компания – Россети» от 02.06.2011 N 321 введен впервые : дата введения 2011-06-02 / разработан ОАО «НТЦ электроэнергетики». – Москва : ОАО «ФСК ЕЭС», 2011. – 35 с. – Текст : непосредственный.

61. Jalbert, J. Simultaneous determination of dissolved gases and moisture in mineral insulating oils by static headspace gas chromatography with helium photoionization pulsed discharge detection / J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tetreault // *Analytical chemistry*. – 2001. – Vol. 73, № 14. – P. 3382-3391.

62. Зайцев, С. В. Разработка методов газохроматографических определений содержаний растворенных компонентов в энергетических маслах / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, С. Л. Савич. – Текст : непосредственный // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – Т. 6, № 6(72). – С. 34-42. – DOI 10.15587/1729-4061.2014.29389.

63. Зайцев, С. В. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, И. Д. Шуляк. – Текст : непосредственный // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – Т. 2, № 6 (74). – С. 21-28. – DOI 10.15587/1729-4061.2015.40896.

64. СТО 56947007-29.180.010.008-2008. Методические указания по

определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии : стандарт организации ОАО «ФСК ЕЭС»: издание официальное : утвержден приказом Публичного акционерного общества «Федеральная сетевая компания – Россети» от 25.06.2007 N 176 : веден впервые : дата введения 2007-06-25 / разработан ОАО «Научно-исследовательский институт электроэнергетики» (ОАО «ВНИИЭ»). – Москва : Официальный сайт Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы (ОАО «ФСК ЕЭС»), 2007. – 18 с. – Текст : непосредственный.

65. Коробейников, С. М. Факторы, влияющие на расчет добавки антиокислительной присадки-ионола в изоляционное масло для высоковольтного оборудования / С. М. Коробейников, М. Н. Лютикова. – Текст : непосредственный // Системы. Методы. Технологии. – 2018. – №. 3. – С. 49-56.

66. Карташова, А. А. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле газохроматографическим методом с использованием новых сорбентов / А. А. Карташова, В. Ф. Новиков. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2016. – № 1-2. – С. 46-52.

67. Анализ общего газосодержания РД 34.43.107-95, СТО 56947007-29.180.010.007-2008. – Текст : электронный // ХРОМАТЭК. – URL: https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_air/ (Дата обращения 15.11.2023).

68. Анализ растворенных газов ПО РД 34.46.303-98, СТО 56947007-29.180.010.094-2011. – Текст : электронный // ХРОМАТЭК. – URL: https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_gases/ (Дата обращения 15.11.2023).

69. Анализ воды ПО РД 34.43.107-95, МКХА 04-04. – Текст : электронный // ХРОМАТЭК. – URL: https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_moisture/ (Дата обращения 15.11.2023).

70. Анализ ионола (агидола) по СТО 56947007-29.180.010.008-2008. – Текст : электронный // ХРОМАТЭК. – URL: https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_iono/ (Дата обращения 15.11.2023).

71. Анализ фурановых соединений. – Текст : электронный // ХРОМАТЭК. –

URL: https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_furan/ (Дата обращения 15.11.2023).

72. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержание присадок в энергетических маслах методом ВЭЖХ : ведомственный стандарт : издание официальное : утвержден РАО «ЕЭС России» от 15.05.1995 : введен впервые : дата введения 1997-01-01 / разработан АО «Фирма ОРГРЭС». – Москва : ОРГРЭС, 1997. – 9 с. – Текст : непосредственный.

73. ФР.1.31.2008.04635. Методика выполнения измерения массовой доли производных фурана: 5-гидроксиметилфурфурола, фурфурола, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфурола и ингибитора окисления «Агидол-1» («Ионол») в энергетических электроизоляционных маслах маслонеполненного силового оборудования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Текст : электронный // АКВИЛОН. – URL: <https://www.akvilon.su/> (дата обращения: 01.03.2023).

74. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле / О. Б. Рудаков, В. Т. Фан, Е. А. Подолина [и др.]. – Текст : непосредственный // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, №. 1. – С. 141-146.

75. Карташова, А. А. Тонкослойная хроматография как метод контроля фурановых соединений в трансформаторном масле / А. А. Карташова, В. Ф. Новиков. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2016. – № 1-2. – С. 122-128.

76. Determination of the nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion / M. P. Barrow [et al.] // Analytical chemistry. – 2003. – Vol. 75, № 4. – P. 860-866.

77. Коробейников, С. М. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования / С. М. Коробейников, М. Н. Лютикова. – Текст : непосредственный // Проблемы региональной энергетики. – 2018. – № 1(36). – С.

96-105.

78. Козлов, В. К. Модифицированный метод определения влагосодержания трансформаторного масла / В. К. Козлов, И. Д. Загустина. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2016. – № 7-8. – С. 87-90.

79. Определение влаги и примесей в трансформаторном масле модифицированным методом Фишера / И. Д. Гиззатова, В. К. Козлов, Д. М. Валиуллина, Р. А. Гиниатуллин. – Текст : непосредственный // Аналитика. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 232-235. – DOI 10.22184/2227-572X.2019.09.3.232.235.

80. Патент № 2751452 С1 Российская Федерация, МПК G01N 21/59. Способ определения влагосодержания трансформаторного масла : № 2020136714 : заявл. 09.11.2020 : опубл. 14.07.2021 / В. К. Козлов, О. Е. Куракина, О. А. Туранова, А. Н. Туранов ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет». – 8 с. – Текст : непосредственный.

81. Лютикова М. Н., Ридель А. В. Модификация влагомера для усовершенствования электрохимического метода определения содержания воды в трансформаторном масле / М. Н. Лютикова, А. В. Ридель. – Текст : непосредственный // Изв. вузов. Приборостроение. – 2023. – Т. 66, № 3. – С. 223 – 233. – DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-3-223-233.

82. Основы аналитической химии : в 2-х книгах / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева ; под редакцией Ю. А. Золотова. – Издание 3-е, переработанное и дополненное. – М : Высшая школа, 2004 – Кн. 2. – 503 с. – ISBN 5-06-004734-2. – Текст : непосредственный.

83. Исследование трансформаторного масла марки ГК методами ЭПР и ЯМР / О. А. Туранова, А. Р. Шарипова, А. А. Суханов [и др.]. – Текст : непосредственный // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 6. – С. 480-483.

84. ГОСТ Р ЕН ИСО 14596-2008. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное :

утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 25.12.2008 N 680-ст : введен впервые : дата введения 2010-01-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым Акционерным Обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИНП») на основе аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». – Москва : Стандартинформ, 2009. – 9 с. – Текст : непосредственный.

85. Гарифуллин, М. Ш. Диагностические исследования изоляционных масел различными методами оптической спектроскопии / М. Ш. Гарифуллин. – Текст : непосредственный // Энергетика Татарстана. – 2013. – № 1(29). – С. 53-59.

86. Визуальное определение характеристик трансформаторного масла / Д. М. Валиуллина, Р. А. Гиниатуллин, Ю. К. Ильясова, В. К. Козлов. – Текст : непосредственный // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2020. – № 10-1(66). – С. 41-45.

87. Определение параметров качества трансформаторного масла по его координатам цветности / Р. А. Гиниатуллин, Д. М. Валиуллина, В. К. Козлов, Э. М. Садыков. – Текст : непосредственный // Инновационные научные исследования. – 2021. – № 3-2(5). – С. 7-14. – DOI 10.5281/zenodo.4677311.

88. Анализ оптических спектров трансформаторных масел в области 850 - 1000 нм / Ю. К. Биккиняева, В. К. Козлов, О. А. Туранова, А. Н. Туранов. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2015. – № 7-8. – С. 13-17.

89. Козлов, В. К. Определение антиокислительной присадки ионов в трансформаторном масле спектральным методом / В. К. Козлов, Д. М. Валиуллина, Г. А. Муратаева. – Текст : непосредственный // Энергетика Татарстана. – 2010. – № 2. – С. 55-58.

90. Козлов, В. К. Прибор для спектральных исследований изоляционных масел в диапазоне 600-1100 нм. / В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2001. – № 9–10. – С.

114-116.

91. Гарифуллин, М. Ш. Метод и аппаратура спектрального экспресс-анализа концентрации ионола и кислотного числа в изоляционных маслах : специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / М. Ш. Гарифуллин ; Казанский государственный энергетический университет. – Казань, 2001. – 148 с. – Текст : непосредственный.

92. Валиуллина, Д. М. Спектроскопические методы измерения и контроля кислотного числа изоляционных масел в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра: специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Д. М. Валиуллина ; Казанский государственный энергетический университет. – Казань, 2003. – 146 с. – Текст : непосредственный.

93. Муратаева, Г. А. Контроль состояния трансформаторного масла методами спектроскопии в видимой и инфракрасной областях: специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Г. А. Муратаева. – Казань, 2011. – 16 с. – Текст : непосредственный.

94. Гиниатуллин, Р. А. Метод и аппаратура спектрального экспресс-анализа показателей качества изоляционных масел: специальность 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Р. А. Гиниатуллин. – Казань, 2009. – 16 с. – Текст : непосредственный.

95. Козлов, В. К. Спектральный метод диагностики состояния трансформаторного масла / В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин, Р. А. Гиниатуллин. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2006. – № 11-12. – С. 80-83.

96. Исследование изменения структурно-группового состава трансформаторного масла в процессе эксплуатации / О. Е. Куракина, В. К. Козлов,

О. А. Туранова, А. Н. Туранов. – Текст : непосредственный // Проблемы региональной энергетики. – 2018. – № 2(37). – С. 39-45.

97. Определение характеристик трансформаторного масла спектральным методом / Д. М. Валиуллина, Ю. К. Ильясова, В. К. Козлов [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник Казанского государственного энергетического университета. – 2021. – Т. 13, № 1(49). – С. 66-74.

98. Грунтович, Н. В. Влияние частичных разрядов на физико-химические свойства трансформаторного масла / Н. В. Грунтович, П. В. Лычев, Е. В. Воробьева. – Текст : непосредственный // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. – 2019. – № 4(79). – С. 37-44.

99. Determination of naphthenic acid number in petroleum crude oils and their fractions by mid-Fourier transform infrared spectroscopy / R. Chakravarthy [et al] // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, № 10. – P. 8579-8586.

100. Большаков, Г. Ф. Инфракрасные спектры аренов / Г. Ф. Большаков. – Наука Сибирское отделение, 1989 – 230 с. – Текст : непосредственный.

101. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А.Казицына, Л.А. Куплетская. – Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Издательство Московского университета, 1979. – 240 с. – Текст : непосредственный.

102. Ингибиторы окисления в изоляционных маслах. Определение методом инфракрасной фурье-спектрометрии. – Текст : непосредственный / А. В. Бородин, А. А. Климов, С. И. Никодимов [и др.] // Лаборатория и производство. – 2019. – № 4(8). – С. 102-111. – DOI 10.32757/2619-0923.2019.4.8.102.110.

103. Сафиева, Р. З. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев, Л. В. Иванова. – Текст : непосредственный // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 869-874.

104. Трансмиссионные масла на основе восстановленных масел. – Текст : непосредственный / Д. А. Чумаков, Л. Станьковски, В. А. Дорогочинская [и др.] // XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии : Тезисы докладов, Звенигород, 16–19 сентября 2014 года. – Звенигород : Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 2014. – С. 237-238.

105. Исследование структурных особенностей индустриальных масел методом ик-спектromетрии. – Текст : непосредственный / А. А. Гришина, А. В. Резников, М. В. Лызлова [и др.] // Современные технологии в науке и образовании : сборник трудов II Международной научно-технической и научно-методической конференции: в 8 т., Рязань, 01–03 марта 2017 года. – Рязань: Рязанский государственный радиотехнический университет, 2017. – С. 63-67.

106. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки агидол-1 в растворах, используемых для введения её в дизельное топливо. – Текст : непосредственный / Е. В. Казьмина, А. Н. Смагунова, Н. П. Бутина [и др.] // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 3. – С. 345-350.

107. Sulfur and Total Carboxylic Acid Number Determination in Vacuum Gas Oil by Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy / R. Chakravarthy [et al.] // Energy & Fuels. – 2018. – Vol. 32, № 2. – P. 2128-2136.

108. Чернышева, А. В. Влияние антиокислительной присадки Агидол-1 на склонность смесевых топлив к образованию отложений на доньшке распылительной форсунки / А. В. Чернышева, А. В. Яковлев. – Текст : непосредственный // Высшая школа: научные исследования : материалы Межвузовского международного конгресса, Москва, 24 ноября 2022 года. – Москва : Инфинити, 2022. – С. 98-103.

109. Rojas-Ruiz, F. A. Distribution of oxygen-containing compounds and its significance on total organic acid content in crude oils by ESI negative ion FT-ICR MS / F. A. Rojas-Ruiz, J. A. Orrego-Ruiz // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, № 10. – P. 8185-8191.

110. Российская Федерация. Приказ. Об утверждении Инструкции по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью : Приказ N 241 от 2 августа 1994 года : [принят Министерством охраны окружающей среды и

природных ресурсов РФ]. – Москва, 1994. – 65 с. – Текст : непосредственный.

111 Тихонова, Д. М. Лабораторное моделирование процесса образования нефтезагрязненных донных отложений в водоемах с аварийными разливами нефти / Д. М. Тихонова, С. В. Нехорошев, А. В. Нехорошева. – Текст : непосредственный // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № S2(37). – С. 141-144.

112. НДП 20.1:2:3.40-08/Версия 2. Методика выполнения измерений концентрации нефтепродуктов в питьевых, природных и сточных водах методом ИК-спектроскопии : издание официальное : утвержден и введен Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» : введен впервые : дата введения 2008 / разработан Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА». Москва, 2008. – 13 с. – Текст : непосредственный.

113. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ик-спектрометрии : природоохранный нормативный документ федеральный: издание официальное : утвержден Госкомэкологией России от 10.11.1998 : введен впервые : дата введения 2014-01-01 / разработан ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»). – Москва : Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. – 20 с. – Текст : непосредственный.

114. Концентратомер нефтепродуктов КН-2м - новые возможности определения нефтепродуктов в воде. – Текст : электронный // СИБЭКПРИБОР. – URL: https://sibecopribor.ru/publications/opredelenie_nefteproduktov_v_vode.htm (Дата обращения 20.11.2023).

115. ГОСТ 11677-85. Трансформаторы силовые. Общие технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.09.85 № 3005 : взамен ГОСТ 11677-75 : дата введения 1986-07-01 / разработан и внесен Министерством электротехнической

промышленности. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 51 с. – Текст : непосредственный.

116. ГОСТ Р 52719-2007. Трансформаторы силовые. Общие технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 апреля 2007 № 60-ст : введен впервые : дата введения 2008-01-01 / разработан Филиалом ОАО «НТЦ электроэнергетика» – ВНИИЭ, Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский электротехнический институт им. В. И. Ленина» (ФГУП ВЭИ). – Москва : Стандартиформ, 2007. – 50 с. – Текст : непосредственный.

117. Прогнозирование срока службы силовых трансформаторов и автотрансформаторов электрических сетей / А. В. Майоров, М. Ю. Львов, Ю. Н. Львов [и др.]. – Текст : непосредственный // Энергетик. – 2018. – № 11. – С. 17-20.

118 Электроизоляционные масла / Ч. М. Джуварлы [и др.]. – Москва : Гостоптехиздат, 1963. – 275 с. – Текст : непосредственный.

119 Брай, И. В. Регенерация трансформаторных масел / И .В. Брай. – Издание 2-е, переработанное и дополненное. – Москва : Химия, 2002 – 168 с. – Текст : непосредственный.

120. Kupareva, A. Technology for rerefining used lube oils applied in Europe: a review / A. Kupareva, P. Mäki-Arvela, D. Y. Murzin // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2013. – Vol. 88, № 10. – P. 1780-1793.

121 Вилданов, Р. Р. Регенерация отработанного в энергетическом оборудовании трансформаторного масла селективной очистки на оксиде алюминия / Р. Р. Вилданов, В. П. Тутубалина. – Текст : непосредственный // Труды Академэнерго. – 2019. – № 1(54). – С. 28-35.

122. Патент № 2500794 С1 Российская Федерация, МПК С10М 175/00. Способ регенерации отработанного трансформаторного масла : № 2012148373/04 : заявл. 13.11.2012 : опубл. 10.12.2013 / В. М. Пузырева, Н. А. Криничная ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования «Тульский государственный университет». – 4 с. – Текст : непосредственный.

123. Патент № 2504576 С1 Российская Федерация, МПК С10М 175/02, С10N 40/16, В01D 17/06. устройство для регенерации отработанного трансформаторного масла : № 2012137804/04 : заявл. 04.09.2012 : опубл. 20.01.2014 / Ю. А. Савиных, И. М. Богачков ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет» (ТюмГНГУ). – 17 с. – Текст : непосредственный.

124. Утилизация отработанных масел. – Текст : непосредственный / А. А. Калашников, Н. В. Никитевич, А. М. Турчанов [и др.] // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2013. – Т. 1, № 9. – С. 273-274.

125. Калмыкова, А. С. Проблемы утилизации отработанных масел / А. С. Калмыкова. – Текст : непосредственный // Новые технологии – нефтегазовому региону : материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Тюмень, 18–22 мая 2015 года. – Тюмень : Тюменский государственный нефтегазовый университет, 2015. – С. 50-51.

126. Авторское свидетельство № 1586778 А1 СССР, МПК В02С 23/06. Способ измельчения песков : № 4469550 : заявл. 08.06.1988 : опубл. 23.08.1990 / Ф. А. Катунян, Г. А. Минасян, Л. А. Галустян, И. А. Арутюнов ; заявитель Научно-производственное объединение «АРМЦВЕТМЕТ». – 2 с. – Текст : непосредственный.

127. Применение ик-спектрометрии для определения бутилгидрокситолуола в углеводородных маслах / П. Р. Семенюк, В. М. Куikliна, 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.

128. 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

129. 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. – 10.25206/1813-8225-2023-187-140-148

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

131. 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, M. G. Kulkov // Power Technology and Engineering. – 2020. – Vol. 54, No 4. – P. 594-599.

132. 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.

133. Ершов В. В. Пространственно-затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – Москва : Химия, – 1972. – 353 с. – Текст : непосредственный.

134. 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: 10.15826/analitika.2023.27.4.003.

135. Бондарева, В. Н. Деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов в эксплуатации : специальности 03.00.16 «Экология», 05.14.02 «Электростанции и электроэнергетические системы» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / В. Н. Бондарева. – Москва, 2006. – 16 с. – Текст : непосредственный.

136. ФР.1.31.2024.49234. Методика (метод) измерений массовой доли противooksидительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектроскопии : 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.

137. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки : Рекомендации по межгосударственной стандартизации: издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 13.12.2011 N 1064-ст : взамен РМГ 61-2003 : дата введения 2012-09-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). Москва : Стандартинформ, 2012. – 78 с. – Текст : непосредственный.

138. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике : : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта России от 23.04.2002 N 161-ст : введен впервые : дата введения 2002-11-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» Госстандарта России (ВНИИМС), Всероссийским научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИСтандарт), Всероссийским научно-исследовательским институтом классификации, терминологии и информации по стандартизации и качеству (ВНИИКИ) Госстандарта России– Москва : Стандартинформ, 2009. – 9 с. – Текст : непосредственный.

139. РМГ 60-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке : Рекомендации

по межгосударственной стандартизации: издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта России от 30.01.2004 N 47-ст : введен впервые : дата введения 2004-07-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). Москва : Стандартиформ, 2007. – 14 с. – Текст : непосредственный.

140. МИ 1992-98 ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения : утвержден ФГУП «ВНИИМС» от 12 ноября 1998 г. – Екатеринбург, 1998 г. – 11 с. – Текст : непосредственный.

141. ГОСТ Р 52361-2018. Контроль объекта аналитический. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 22.06.2018 N 354-ст : взамен ГОСТ Р 52361-2005 : дата введения 2019-09-01 / разработан Ассоциацией аналитических центров (ААЦ) «Аналитика». – Москва : Стандартиформ, 2018. – 15 с. – Текст : непосредственный.

142. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа (с Поправкой) : Рекомендации по межгосударственной стандартизации : издание официальное : утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 09.07.2014 N 778-ст : взамен РМГ 76-2004 : дата введения 2016-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). – Москва : Стандартиформ, 2016. – 192 с. – Текст : непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство об аттестации методики

TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITYТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, дом 30

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 08-47/577.01.00143-2013.2024

Методика (метод) измерений массовой доли противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии

разработанная Обществом с ограниченной ответственностью «Спектройл» (ООО «Спектройл»)
(628001, Российская Федерация, Ханты-Мансийский Автономный округ - Югра, г. Ханты-Мансийск, ул. Анны Коньковой, д 16, кв. 257)

и регламентированная в документе «Методика (метод) измерений массовой доли противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии» 2024 г., 14 с.

аттестована на соответствие требованиям Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 15.12.2015 г. № 4091 «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения».

Установление показателей точности результатов измерений для подтверждения соответствия методики (метода) измерений установленным метрологическим требованиям к измерениям осуществлено на основании теоретических и экспериментальных исследований.

Показатели точности методики (метода) измерений приведены в Приложении 1 и являются неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям.

Проректор по науке и стратегическим проектам

А.С. Гоголев

Директор Центра метрологии

А.В. Коробова

Дата выдачи: 22.08.2024 г.

Приложение 1

Показатели точности методики (метода) измерений
массовой доли противоокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа
в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии

Таблица 1 – Диапазон измерений, относительные значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, точности при доверительной вероятности $P=0,95$

Наименование определяемого показателя	Диапазон измерений	Ед. измерения	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm\delta$, %
Ионол	от 0,05 до 0,50 вкл.	%	5	8	17
Кислотное число	от 0,01 до 0,10 вкл.	мгКОН/г	3	8	16
	св. 0,10 до 0,50 вкл.		3	6	13
Эфирное число	от 0,01 до 0,10 вкл.	мгКОН/г	5	8	17
	св. 0,10 до 0,50 вкл.		3	7	14
*-соответствует относительному значению расширенной неопределенности $U_{отн}$ с коэффициентом охвата $k=2$					

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Метрологические характеристики методики ИК-спектрометрического
определения ионола, кислотного и эфирного числа
в минеральном изоляционном масле**

Таблица Б.1 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для ионола концентрации 0,50 %

Контролируемый объект:	Масло минеральное изоляционное			
Определяемый показатель:	Ионол			
Единица измерения:	%			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,50			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	0,3967			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0020			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результат ов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
I	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_I = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_I^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{I1} - \overline{X}_I)^2}{N - 1}$
1	0,49	0,50	0,4950	0,000050
2	0,50	0,51	0,5050	0,000050
3	0,49	0,50	0,4950	0,000050
4	0,49	0,48	0,4850	0,000050
5	0,52	0,50	0,5100	0,000200
6	0,48	0,48	0,4800	0,000000
7	0,49	0,50	0,4950	0,000050
8	0,50	0,52	0,5100	0,000200
9	0,50	0,49	0,4950	0,000050
10	0,52	0,52	0,5200	0,000000
11	0,51	0,52	0,5150	0,000050
12	0,52	0,50	0,5100	0,000200
13	0,50	0,52	0,5100	0,000200
14	0,49	0,51	0,5000	0,000200
15	0,48	0,49	0,4850	0,000050
16	0,52	0,52	0,5200	0,000000
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{i,\max}^2}{\sum_{i=1}^L S_i^2}$	0,1429			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			

Продолжение таблицы Б.1

Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16	
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0094	
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0094	
Предел повторяемости при $n=2, P=0,95$, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0259	
Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\bar{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \bar{X}_l}{L}$	0,5019	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (\bar{X}_l - \bar{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0125	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\bar{X}_{lmax}$	0,5200	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\bar{X}_{lcp}$	0,4800	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\bar{X}_{lmax} - \bar{X}_{lcp}}{S_R}$	1,4500	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\bar{X}_{lcp} - \bar{X}_{lmin}}{S_R}$	1,7500	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0125	
Предел внутрилабораторной прецизионности при $n=2, P=0,95$ $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0346	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \bar{X}_{cp} - C$	0,0021	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}}}$	0,6241	
Число степеней свободы при $P=0,95, f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}} = 1,96 \sigma_c$	0,0065	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0254	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения ионола в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, %	0,50	
Ед. измерения	%абс.	%отн.
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0094	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0125	2
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0065	1
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0254	5

Таблица Б.2 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для ионола концентрации 0,25 %

Определяемый показатель:	Ионол			
Единица измерения:	%			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,25			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	0,4174			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0010			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
l	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,24	0,25	0,2450	0,000050
2	0,26	0,26	0,2600	0,000000
3	0,25	0,24	0,2450	0,000050
4	0,26	0,27	0,2650	0,000050
5	0,26	0,25	0,2550	0,000050
6	0,24	0,25	0,2450	0,000050
7	0,24	0,24	0,2400	0,000000
8	0,26	0,27	0,2650	0,000050
9	0,25	0,24	0,2450	0,000050
10	0,27	0,26	0,2650	0,000050
11	0,25	0,25	0,2500	0,000000
12	0,26	0,27	0,2650	0,000050
13	0,24	0,25	0,2450	0,000050
14	0,25	0,25	0,2500	0,000000
15	0,25	0,24	0,2450	0,000050
16	0,25	0,24	0,2450	0,000050
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{max} = \frac{S_{l,max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,0833			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (S_l^2)}{L'}}$	0,0061			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0061			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0170			

Продолжение таблицы Б.2

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,2519	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0091	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,2650	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,2400	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,4414	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,3041	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,5850	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0091	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0252	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	0,0018	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	0,7542	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0046	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0184	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения ионола в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, %	0,25	
Ед. измерения	%абс.	%отн.
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0061	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0091	4
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0046	2
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0184	7

Таблица Б.3 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для ионола концентрации 0,05 %

Определяемый показатель:	Ионол			
Единица измерения:	%			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,05			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	0,4688			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0002			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результат ов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
<i>l</i>	<i>X</i> ₁ ,	<i>X</i> ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{il} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,05	0,06	0,05	0,000005
2	0,04	0,05	0,04	0,000002
3	0,05	0,04	0,05	0,000005
4	0,04	0,05	0,05	0,000013
5	0,04	0,05	0,04	0,000005
6	0,05	0,05	0,05	0,000002
7	0,06	0,05	0,06	0,000002
8	0,05	0,05	0,05	0,000024
9	0,05	0,05	0,05	0,000004
10	0,05	0,05	0,05	0,000005
11	0,05	0,06	0,05	0,000002
12	0,04	0,05	0,05	0,000008
13	0,05	0,05	0,05	0,000008
14	0,05	0,05	0,05	0,000008
15	0,05	0,05	0,05	0,000002
16	0,06	0,06	0,06	0,000002
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,2511			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0024			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0024			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0067			

Продолжение таблицы Б.3

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X_{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0495	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X_{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0041	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,0560	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0440	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,5941	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,3334	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,5850	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0041	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0114	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X_{cp}} - C$	-0,0011	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	1,0824	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0020	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0083	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения ионола в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, %	0,05	
Ед. измерения	%абс.	%отн.
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0024	5
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0041	8
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0020	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0083	17

Таблица Б.4 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для кислотного числа концентрации 0,50 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Кислотное число			
Единица измерения:	мгKOH/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,49			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	1,7534			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0086			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
l	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,51	0,52	0,5150	0,000050
2	0,50	0,50	0,5000	0,000000
3	0,49	0,48	0,4850	0,000050
4	0,52	0,50	0,5100	0,000200
5	0,49	0,49	0,4900	0,000000
6	0,48	0,48	0,4800	0,000000
7	0,50	0,51	0,5050	0,000050
8	0,52	0,49	0,5050	0,000450
9	0,49	0,51	0,5000	0,000200
10	0,48	0,49	0,4850	0,000050
11	0,49	0,49	0,4900	0,000000
12	0,49	0,50	0,4950	0,000050
13	0,51	0,50	0,5050	0,000050
14	0,49	0,48	0,4850	0,000050
15	0,48	0,48	0,4800	0,000000
16	0,52	0,52	0,5200	0,000000
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,3750			
Значение критерия Корхена табличное, $G_{\text{табл}} = G_{\text{табл}}$	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $v = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0087			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0087			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0240			

Продолжение таблицы Б.4

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,4969	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0125	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,5200	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,4800	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,8500	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,3500	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,5850	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0125	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0346	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	0,0039	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}}}$	0,6563	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0115	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0271	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения кислотного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,50	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0087	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0125	3
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0115	2
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0271	5

Таблица Б.5 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для кислотного числа концентрации 0,20 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Кислотное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,20			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	1,7616			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0035			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
I	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_I = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_I^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{I1} - \bar{X}_I)^2}{N - 1}$
1	0,19	0,19	0,1900	0,000000
2	0,19	0,20	0,1950	0,000050
3	0,20	0,21	0,2050	0,000050
4	0,19	0,19	0,1900	0,000000
5	0,21	0,21	0,2100	0,000000
6	0,21	0,20	0,2050	0,000050
7	0,19	0,20	0,1950	0,000050
8	0,19	0,19	0,1900	0,000000
9	0,20	0,20	0,2000	0,000000
10	0,20	0,19	0,1950	0,000050
11	0,20	0,21	0,2050	0,000050
12	0,21	0,21	0,2100	0,000000
13	0,21	0,20	0,2050	0,000050
14	0,20	0,21	0,2050	0,000050
15	0,21	0,21	0,2100	0,000000
16	0,20	0,20	0,2000	0,000000
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{max} = \frac{S_{l,max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,1250			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0050			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0050			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0139			

Продолжение таблицы Б.5

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X_{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,2006	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X_{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0073	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,2100	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,1900	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,2888	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,4606	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0073	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0202	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X_{cp}} - C$	0,0031	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}}}$	1,1342	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_c^2}{3}} = 1,96 \sigma_c$	0,0053	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0152	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения кислотного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,20	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0050	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0073	4
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0053	3
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0152	8

Таблица Б.6 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для кислотного числа концентрации 0,10 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Кислотное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,10			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	1,7663			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0018			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
l	X ₁ ,	X ₂ ,	$\bar{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{li} - \bar{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,11	0,11	0,1080	0,000002
2	0,10	0,10	0,1010	0,000002
3	0,11	0,11	0,1080	0,000008
4	0,11	0,11	0,1075	0,000013
5	0,10	0,10	0,0965	0,000005
6	0,09	0,09	0,0925	0,000005
7	0,10	0,10	0,0975	0,000005
8	0,10	0,10	0,0970	0,000008
9	0,11	0,11	0,1080	0,000008
10	0,11	0,11	0,1082	0,000009
11	0,11	0,11	0,1090	0,000002
12	0,10	0,10	0,0995	0,000024
13	0,09	0,09	0,0915	0,000001
14	0,10	0,10	0,1030	0,000002
15	0,11	0,11	0,1080	0,000008
16	0,10	0,09	0,0945	0,000013
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,2173			
Значение критерия Корхена табличное, $G_{\text{табл}}$	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0027			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0027			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P,n) * \sigma_r$	0,0074			

Продолжение таблицы Б.6

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,1019	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0063	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,1090	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0915	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,1289	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,6353	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0063	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0175	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	0,0021	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	1,1362	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96 \sigma_c$	0,0037	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0129	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения кислотного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,10	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	0,0027	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}$, %	0,0063	6
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), Δ_c , %	0,0037	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), Δ , %	0,0129	13

Таблица Б.7 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для кислотного числа концентрации 0,05 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Кислотное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,05			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	1,7695			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0009			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
l	X ₁ ,	X ₂ ,	$\bar{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \bar{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,05	0,05	0,0475	0,000005
2	0,05	0,05	0,0465	0,000001
3	0,05	0,06	0,0540	0,000002
4	0,05	0,06	0,0550	0,000002
5	0,05	0,05	0,0480	0,000008
6	0,06	0,05	0,0550	0,000002
7	0,05	0,05	0,0515	0,000004
8	0,05	0,05	0,0520	0,000002
9	0,06	0,05	0,0545	0,000001
10	0,05	0,05	0,0478	0,000000
11	0,05	0,06	0,0540	0,000002
12	0,05	0,05	0,0530	0,000002
13	0,05	0,05	0,0510	0,000002
14	0,05	0,05	0,0455	0,000001
15	0,05	0,05	0,0480	0,000002
16	0,05	0,06	0,0535	0,000005
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,2045			
Значение критерия Корхена табличное, $G_{\text{табл}}$	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0016			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0016			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P,n) * \sigma_r$	0,0043			

Продолжение таблицы Б.7

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0510	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0033	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,0550	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0455	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,1918	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,6723	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0033	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0092	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	0,0021	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	1,1362	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0019	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0068	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения кислотного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,05	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0016	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0033	6
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0019	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0068	13

Таблица Б.8 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для кислотного числа концентрации 0,01 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Кислотное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,01			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	0,9051			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0001			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
I	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_I = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_I^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{I1} - \overline{X}_I)^2}{N - 1}$
1	0,01	0,01	0,0109	0,00000005
2	0,01	0,01	0,0109	0,00000002
3	0,01	0,01	0,0096	0,00000041
4	0,01	0,01	0,0094	0,00000008
5	0,01	0,01	0,0108	0,00000005
6	0,01	0,01	0,0093	0,00000000
7	0,01	0,01	0,0110	0,00000000
8	0,01	0,01	0,0097	0,00000002
9	0,01	0,01	0,0099	0,00000005
10	0,01	0,01	0,0108	0,00000008
11	0,01	0,01	0,0092	0,00000008
12	0,01	0,01	0,0091	0,00000001
13	0,01	0,01	0,0108	0,00000002
14	0,01	0,01	0,0109	0,00000008
15	0,01	0,01	0,0109	0,00000002
16	0,01	0,01	0,0092	0,00000008
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{max} = \frac{S_{l,max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,3932			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0003			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0003			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0007			

Продолжение таблицы Б.8

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X_{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0101	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X_{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0008	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,0110	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0091	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,1130	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,3852	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0008	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0022	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X_{cp}} - C$	0,0001	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2 + \Delta_0^2}{L + 3}}}$	0,5220	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0004	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0016	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения кислотного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,01	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0003	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0008	8
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0004	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0016	16

Таблица Б.9 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для эфирного числа концентрации 0,50 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Эфирное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,49			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	3,1063			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0153			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
<i>l</i>	<i>X</i> ₁ ,	<i>X</i> ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,48	0,49	0,4850	0,000005
2	0,50	0,50	0,5000	0,000000
3	0,50	0,51	0,5050	0,000050
4	0,51	0,52	0,5150	0,000050
5	0,48	0,48	0,4800	0,000000
6	0,50	0,51	0,5050	0,000050
7	0,52	0,49	0,5050	0,000450
8	0,48	0,48	0,4800	0,000000
9	0,50	0,51	0,5050	0,000050
10	0,51	0,52	0,5150	0,000050
11	0,50	0,52	0,5100	0,000200
12	0,49	0,48	0,4850	0,000050
13	0,49	0,50	0,4950	0,000050
14	0,52	0,52	0,5200	0,000000
15	0,48	0,48	0,4800	0,000000
16	0,49	0,49	0,4900	0,000000
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,4286			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0081			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0081			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0224			

Продолжение таблицы Б.9

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X_{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,4984	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (\overline{X}_l - \overline{X_{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0136	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,5200	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,4800	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,5822	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,3529	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0136	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0378	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X_{cp}} - C$	0,0057	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	0,6055	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0186	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0325	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,50	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0081	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0136	3
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0186	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0325	7

Таблица Б.10 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для эфирного числа концентрации 0,20 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Эфирное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,20			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	3,1109			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0061			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результат ов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
<i>l</i>	<i>X</i> ₁ ,	<i>X</i> ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{il} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,19	0,20	0,1950	0,000050
2	0,19	0,20	0,1950	0,000050
3	0,19	0,20	0,1950	0,000050
4	0,21	0,19	0,2000	0,000200
5	0,19	0,19	0,1900	0,000000
6	0,21	0,20	0,2050	0,000050
7	0,21	0,21	0,2100	0,000000
8	0,20	0,20	0,2000	0,000000
9	0,21	0,21	0,2100	0,000000
10	0,20	0,20	0,2000	0,000000
11	0,20	0,19	0,1950	0,000050
12	0,21	0,21	0,2100	0,000000
13	0,19	0,20	0,1950	0,000050
14	0,21	0,21	0,2100	0,000000
15	0,21	0,21	0,2100	0,000000
16	0,19	0,20	0,1950	0,000050
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,3636			
Значение критерия Корхена табличное, $G_{\text{табл}}$	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0059			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0059			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0162			

Продолжение таблицы Б.10

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X_{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,2009	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X_{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0071	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,2100	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,1900	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,2724	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,5356	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0071	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0197	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X_{cp}} - C$	0,0035	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	0,8845	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0078	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0160	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,20	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0059	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0071	4
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0078	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0160	8

Таблица Б.11 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для эфирного числа концентрации 0,10 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Эфирное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,10			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	3,1136			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0031			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
<i>l</i>	<i>X</i> ₁ ,	<i>X</i> ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{il} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,10	0,09	0,0955	0,000013
2	0,11	0,10	0,1070	0,000018
3	0,11	0,11	0,1070	0,000008
4	0,09	0,10	0,0935	0,000013
5	0,09	0,10	0,0935	0,000005
6	0,11	0,11	0,1095	0,000001
7	0,09	0,09	0,0925	0,000005
8	0,10	0,11	0,1035	0,000013
9	0,10	0,10	0,0990	0,000018
10	0,11	0,11	0,1090	0,000002
11	0,09	0,10	0,0940	0,000002
12	0,10	0,09	0,0955	0,000005
13	0,09	0,09	0,0920	0,000002
14	0,10	0,10	0,1000	0,000002
15	0,11	0,11	0,1080	0,000008
16	0,09	0,10	0,0930	0,000008
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{i=1}^L S_i^2}$	0,1506			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0027			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0027			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0076			

Продолжение таблицы Б.11

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0995	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0067	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,1095	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0920	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,4880	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,1242	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0067	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0186	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	-0,0001	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	0,0499	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0048	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0140	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,10	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0027	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0067	7
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0048	5
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0140	14

Таблица Б.12 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для эфирного числа концентрации 0,05 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Эфирное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,05			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	3,1154			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0016			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
l	X ₁ ,	X ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,05	0,05	0,0465	0,000005
2	0,05	0,05	0,0475	0,000005
3	0,05	0,05	0,0480	0,000000
4	0,05	0,06	0,0545	0,000005
5	0,06	0,05	0,0555	0,000005
6	0,04	0,05	0,0440	0,000002
7	0,05	0,05	0,0455	0,000001
8	0,06	0,05	0,0550	0,000008
9	0,05	0,05	0,0490	0,000002
10	0,05	0,05	0,0475	0,000005
11	0,05	0,05	0,0515	0,000004
12	0,05	0,04	0,0450	0,000008
13	0,05	0,04	0,0460	0,000008
14	0,05	0,05	0,0480	0,000002
15	0,05	0,06	0,0540	0,000002
16	0,05	0,04	0,0450	0,000002
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{l=1}^L S_l^2}$	0,1301			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (S_l^2)}{L'}}$	0,0020			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0020			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0054			

Продолжение таблицы Б.12

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{cp} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0489	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{cp})^2}{L - 1}}$	0,0039	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lmax}$	0,0555	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{lcp}$	0,0440	
Статистика Граббса, $GR_{max} = \frac{\overline{X}_{lmax} - \overline{X}_{lcp}}{S_R}$	1,6817	
Статистика Граббса, $GR_{min} = \frac{\overline{X}_{lcp} - \overline{X}_{lmin}}{S_R}$	1,2513	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0039	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0109	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{cp} - C$	-0,0009	
t-критерий Стьюдента, $t_{расч} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2 + \Delta_0^2}{L + 3}}}$	0,6940	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{табл}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2 + \Delta_0^2}{L + 3}} = 1,96\sigma_c$	0,0026	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0081	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,05	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0020	4
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0039	8
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0026	5
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0081	17

Таблица Б.13 – Алгоритм расчета метрологических характеристик для методики ИК-спектрометрического определения ионола, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах для эфирного числа концентрации 0,01 мгКОН/г

Определяемый показатель:	Эфирное число			
Единица измерения:	мгКОН/г			
Сведения об образце для контроля:				
Аттестованное значение, С:	0,01			
Границы относительной погрешности при P=0,95%	1,5694			
Границы абсолютной погрешности при P=0,95%	0,0002			
Число параллельных измерений, N	2			
Номер серии	Результат измерения в серии		Среднее значение результатов измерений	Выборочная дисперсия результатов единичного анализа
<i>l</i>	<i>X</i> ₁ ,	<i>X</i> ₂ ,	$\overline{X}_l = \frac{X_1 + X_2}{N}$	$S_l^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{ln} - \overline{X}_l)^2}{N - 1}$
1	0,01	0,01	0,0111	0,0000000
2	0,01	0,01	0,0090	0,0000002
3	0,01	0,01	0,0100	0,0000001
4	0,01	0,01	0,0090	0,0000000
5	0,01	0,01	0,0108	0,0000000
6	0,01	0,01	0,0092	0,0000006
7	0,01	0,01	0,0105	0,0000005
8	0,01	0,01	0,0091	0,0000000
9	0,01	0,01	0,0108	0,0000003
10	0,01	0,01	0,0096	0,0000002
11	0,01	0,01	0,0110	0,0000000
12	0,01	0,01	0,0092	0,0000002
13	0,01	0,01	0,0107	0,0000005
14	0,01	0,01	0,0103	0,0000002
15	0,01	0,01	0,0091	0,0000002
16	0,01	0,01	0,0106	0,0000003
L - число серий	16			
Оценка показателя повторяемости				
Значение критерия Кохрена, $G_{\max} = \frac{S_{l,\max}^2}{\sum_{i=1}^L S_i^2}$	0,1651			
Значение критерия Корхена табличное, G _{табл}	0,4520			
Число степеней свободы (максимальная дисперсия), $\nu = N - 1$	1			
Число суммируемых дисперсий, $f = L$	16			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения, все значения дисперсий считаются однородными			
Число неотброшенных дисперсий, $f = L'$	16			
СКО повторяемости, $S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_i^2)}{L'}}$	0,0005			
Показатель повторяемости, $\sigma_r = S_r$	0,0005			
Предел повторяемости при n=2, P=0,95, $r = Q(P, n) * \sigma_r$	0,0013			

Продолжение таблицы Б.13

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности		
Общее среднее, $\overline{X}_{\text{cp}} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X}_l}{L}$	0,0100	
СКО промежуточной прецизионности, $S_{Rл} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\overline{X}_l - \overline{X}_{\text{cp}})^2}{L - 1}}$	0,0008	
Максимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{l\text{max}}$	0,0111	
Минимальное среднее значение рез-тов, $\overline{X}_{l\text{cp}}$	0,0090	
Статистика Граббса, $GR_{\text{max}} = \frac{\overline{X}_{l\text{max}} - \overline{X}_{l\text{cp}}}{S_R}$	1,3165	
Статистика Граббса, $GR_{\text{min}} = \frac{\overline{X}_{l\text{cp}} - \overline{X}_{l\text{min}}}{S_R}$	1,2478	
Табличные значения критерия Граббса, $GR_{\text{табл}}$	2,585	
Число степеней свободы,	16	
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Выборка однородна, выбросов нет, ни один из результатов измерений не исключается	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0008	
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95 $\sigma_{Rл} = S_{Rл}$	0,0023	
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, $\Theta = \overline{X}_{\text{cp}} - C$	-0,00005	
t-критерий Стьюдента, $t_{\text{расч}} = \frac{ \Theta }{\sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}}}$	0,2128	
Число степеней свободы при P=0,95, $f = L - 1$	15	
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{\text{табл}}$	2,14	
Оценка смещения по критерию Стьюдента	Смещение на фоне случайного разброса незначимо	
Показатель правильности, $\Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{S_{Rл}^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96\sigma_c$	0,0004	
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, $\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_{Rл}^2 + \sigma_c^2}$	0,0017	
Показатели качества результатов ИК-спектрометрического определения эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах		
Концентрация, мгКОН/г	0,01	
Ед. измерения	мгКОН/г	%
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	0,0005	5
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{Rл}, \%$	0,0008	8
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), $\Delta_c, \%$	0,0004	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	0,0017	17

ПРИЛОЖЕНИЕ В**Акты внедрения результатов диссертационной работы**

Российская Федерация
Ханты-Мансийский автономный округ - Югра
(Тюменская область)
автономное учреждение Ханты-Мансийского автономного округа - Югры
«Научно-аналитический центр рационального недропользования
им. В.И. Шпильмана»

ИНН 8601002737, КПП 860101001
628007 г. Ханты-Мансийск
ул. Студенческая, 2
телефон/факс (3467) 35-33-02, 32-62-91
E-mail: info@nacrn.hmao.ru

625026 г. Тюмень
ул. Малыгина 75, а/я 286
телефон/факс(3452) 40-47-10, 40-01-91
E-mail: crtu@crtu.ru:

**УТВЕРЖДАЮ**

И.о. директора

АУ «НАЦ РН им. В.И. Шпильмана»

О.А. Белкина

5 сентября 2024 г.

АКТ**внедрения результатов диссертационной работы**

Муратовой Валерии Михайловны

«Идентификация и ИК-спектрометрическое определение химических маркеров
эксплуатационного старения минерального изоляционного масла»

Настоящий акт подтверждает опробование и дальнейшее внедрение в деятельность лаборатории исследования свойств пластовых флюидов части результатов диссертационного исследования Муратовой Валерии Михайловны.

В настоящее время для оценки полноты очистки минерального масла от остатков сульфокислот, образуемых в процессе кислотной очистки от смолистых и ароматических компонентов в лаборатории применяется титриметрический метод. Однако проведение предварительной пробоподготовки минерального масла перед выполнением данного исследования значительно увеличивает длительность его выполнения. При этом количественно оценить наличие в исследуемом объекте полос поглощения карбонильной группы позволяет метод ИК-спектрометрии.

ИК-спектрометрическое определение кислотного и эфирного числа в минеральном масле является мощным инструментом для контроля качества нефтепродуктов. При этом важно, что предлагаемая методика является достаточно простой в реализации и не требует особых материальных и временных ресурсов.

Заведующий отделением
по сбору, хранению и исследованию керна

Д.Е. Добровольский



**Общество с ограниченной ответственностью
«Спектройл»**

Россия, 628001, Ханты-Мансийский Автономный округ - Югра,
г. Ханты-Мансийск, ул. Анны Коньковой, д 16, кв. 257

Тел: 8-922-788-91-01 E-mail: gaykhanoom@bk.ru

ИНН: 8601074717 КПП: 860101001 ОГРН: 1238600011176

Р/счет: 40702810567170013581 в ПАО «Сбербанк» г. Ханты-Мансийск

БИК: 047102651 Кор.счет: 30101810800000000651

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Муратовой Валерии Михайловны

«Идентификация и ИК-спектрометрическое определение химических
маркеров эксплуатационного старения минерального изоляционного масла»

Настоящим актом подтверждаем, что предложенные в диссертационной работе рекомендации по ИК-спектрометрическому определению химических маркеров эксплуатационного старения минерального изоляционного масла внедрены в систему контроля качества нефтепродуктов и электроизоляционных материалов в лаборатории ООО «Спектройл».

Отмечено, что предложенные в диссертационной работе рекомендации легли в основу аттестуемой методики измерений массовой доли противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии. Собранный база данных ИК-спектров образцов трансформаторных масел различных марок и индивидуальных веществ кислородсодержащих и фенольных соединений может быть использована для сравнительного анализа, что способствует более эффективной интерпретации результатов

Генеральный директор
ООО «Спектройл»



Гаджиева А.С.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора –
главный инженер
филиала ПАО «Россети» -
Ямало-Ненецкое ПМЭС



С.И. Сотников

«18» 10 2024 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы

Муратовой Валерии Михайловны

«Идентификация и ИК-спектрометрическое определение химических маркеров
эксплуатационного старения минерального изоляционного масла»

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов диссертационного исследования Муратовой Валерии Михайловны. В частности, для оценки состояния изоляционной системы высоковольтного маслонаполненного оборудования в филиале ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС применяется разработанная и аттестованная методика: «Методика (метод) измерений массовой доли противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в нефтяных изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии» (ФР.1.31.2024.49234).

С целью наиболее эффективной оценки степени старения изоляционного масла применяется предложенный автором подход к идентификации антиоксидантных присадок фенольного типа, соединений кислотного характера и эфиров, образующихся в процессе старения в трансформаторном масле по спектрам поглощения в инфракрасной области, и приняты во внимание предложенные объяснения возможной причины образования воды в изоляционном масле.

Ведущий инженер-химик –
руководитель химической лаборатории

М.Н. Лютикова

Начальник Службы диагностики

А.В. Сидоркин