

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО СОСТАВА ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

В настоящей статье приведены результаты исследования кислотного состава трансформаторного масла из высоковольтных трансформаторов, эксплуатируемых более 30 лет. Кислотный состав масел изучен с помощью новой методики, базирующейся на высокочувствительном и высокоселективном методе анализа — газовая хроматография с масс-селективным детектором (хромато-масс спектрометрии). Методика позволила определить кислотный состав изоляционного масла в разрезе низкомолекулярные кислоты (НМК), высокомолекулярные кислоты (ВМК) и фенольные соединения (ФС). Приведена структура некоторых соединений, идентифицированных в масле. Установлено, что при старении масла из числа кислотных соединений преимущественно образуются: ВМК (60–95 %) > ФС (3–16 %) > НМК (1–6 %). В рамках проведенных исследований установлено, что доля наиболее опасных низкомолекулярных кислот от общего количества кислотных соединений составляет не более 6 %. Остальная кислотность масла обусловлена наличием высокомолекулярных и фенольных соединений, которые не оказывают отрицательного влияния на изоляционные свойства масла и бумаги в обнаруженных концентрациях, а некоторые из них (соединения фенольной природы), наоборот, даже улучшают стабильность против окисления. Данные расширенные испытания проб масла из действующего высоковольтного оборудования представляют практическую ценность в превентивной диагностике состояния его изоляции.

Ключевые слова: изоляционное масло на нефтяной основе, кислотный состав, хромато-масс спектрометрия, высоковольтный трансформатор.

В действующем высоковольтном оборудовании изоляционное минеральное масло подвергается старению, в результате чего образуются разные вещества, в том числе кислотные соединения. Согласно литературным данным [1, 2], при старении трансформаторного масла образуются карбоновые кислоты, основными из которых являются муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и леволиновая кислоты. Перечисленные кислоты условно можно отнести к низкомолекулярным соединениям. Однако нефтяное масло состоит из целого спектра углеводородов различного строения и молекулярной массы, соответственно, при их окислении образуется огромное количество продуктов, в том числе высокомолекулярные кислоты (ВМК) [3]. Установлено, что сами по себе кислоты, образуя в масле истинный раствор, не ухудшают изоляционные характеристики масла [1, 4]. Однако присутствие воды в масле усиливает их воздействие на электрическую прочность [5–7]. Так, низкомолекулярные кислоты (НМК) — муравьиная и уксусная кислота в концентрациях, равнозначных кислотному числу (КЧ) масла 0,1 мгКОН/г, заметно снижает пробивное напряжение масла [5, 6]. Высокомолекулярные

кислоты, содержащиеся в масле до 4 мгКОН/г, не оказывают отрицательного влияния на электрическую прочность жидкой изоляции [7]. Анализ литературы показал, что высокие значения КЧ масла удается получить лишь в специальных лабораторных экспериментах [1, 2, 4, 8–13]. В рабочих же пробах трансформаторного масла значение КЧ редко достигает 0,8 мгКОН/г масла [4, 8–14]. Несмотря на это, снижение электрической прочности масла может происходить за счет синергического эффекта НМК и воды. В литературе отмечается также о взаимоусиливающем действии кислот и перекисей на коррозию металлов [2, 3]. Опыты показывают, что в отсутствии перекисей даже при высокой кислотности масла коррозия остается незначительной. Напротив, масло с высоким содержанием перекисей и низким количеством кислот вызывает значительную коррозию [2]. Поэтому контроль содержания кислотных соединений в масле имеет не последнее значение.

На практике количественной мерой наличия кислотных соединений в эксплуатационном трансформаторном масле является кислотное число. В настоящее время все методики, которые исполь-

Условия проведения хромато-масс спектрометрического анализа

Газовый хроматограф/Детектор (в режиме полного сканирования)	Clarus 500 MS (Perkin Elmer)/масс-селективный с электронноударной ионизацией, энергия 70 эВ
Характеристики колонки	Капиллярная колонка Solgel-WAX, длина 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм
Газ-носитель	Гелий (в режиме постоянного потока, контроль скорости потока по давлению, начальное давление в колонке 14 psig)
Коэффициент деления потока	20/1,52 (общий поток/номинальный)
Температура инжектора	300 °С
Объем вводимой пробы	1 мкл
Температура детектора	220 °С
Температура термостата колонок (программируемый режим)	Начальная 40 °С (выдержка 10 мин), нагрев до 160 °С (со скоростью 20 °С/мин, выдержка 10 мин), нагрев до 250 °С (со скоростью 10 °С/мин). Общее время анализа 60 мин.
Температура трансфер-лайна	250 °С
Режим записи масс-спектров	Диапазон сканирования масс от 10 до 450 а.е.м., задержка включения филамента 0,00–0,20 мин и 5,00–6,50 мин. Режим полного ионного тока.
Программа библиотечного поиска и обработки хроматограмм	AMDIS, THERMO XCALIBUR версия 4.0
Библиотека масс-спектров	NIST 2017
Метод расчета концентрации	Метод внутреннего стандарта с применением растворов чистых веществ (уксусной, гексановой кислоты и их эфиров, фенол) в масле

зуются для определения КЧ в изоляционном масле, базируются на методе кислотно-основного [15] и потенциометрического [16] титрования. Однако ни один из стандартизованных методов не позволяет определить кислотный состав изоляционного масла в разрезе НМК и ВМК. Продуктами деструкции масла также могут быть фенольные соединения (ФС). Некоторые фенольные соединения проявляют слабые кислотные свойства, а значит, реагируют с молекулами гидроксида калия. Следовательно, фенольные соединения вносят свой вклад в значение КЧ масла, но при этом их сила значительно ниже органических кислот. Данные соединения технически не могут быть определены кислотно-основным титрованием. Поэтому целью настоящего исследования является анализ компонентного состава эксплуатационного трансформаторного масла из высоковольтных трансформаторов в разрезе НМК (низкомолекулярные кислоты), ВМК (высокомолекулярные кислоты) и ФС (фенольные соединения) с помощью, разработанной нами методики, базирующейся на газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ/МС).

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны пробы трансформаторного масла марок ТКп (с высоким содержанием ароматических углеводородов) из баков высоковольтных трансформаторов.

К низкомолекулярным кислотам условно относятся органические кислоты с числом атомов углерода C_1-C_5 [2, 3]. Анализ НМК заключался в разбавлении пробы масла органическим растворителем, введении определенной дозы смеси в испаритель и последующем снятии масс-спектров и хроматограмм. В качестве растворителя использовался гептан. Соотношение масло к растворителю — 1:1.

Число атомов углерода в высокомолекулярных кислотах от C_6 и выше. Качественному и количественному определению ВМК предшествовала пробоподготовка, а именно превращение всех ВМК

в метиловые или этиловые эфиры (этерификация). Процедура этерификации ВМК в эфирные соединения проводилась по ГОСТ 31665.

Условия проведения хромато-масс анализа трансформаторного масла подробно описаны в табл. 1. Поиск пиков НМК и ВМК на хроматограммах проводился в режиме селективного ионного тока. Идентификация соединений осуществлялась с использованием библиотеки масс-спектров NIST 2017.

Анализ трансформаторного масла на содержание фенольных соединений проводили по методике [17].

Относительная погрешность хромато-масс спектрометрического определения веществ в пробах в условиях сходимости не превышала 10 % ($P=0,95$).

В табл. 2 представлены результаты определения кислотного состава методом ХМС в пробах эксплуатационного масла. Значения НМК, ВМК и ФС даны в пересчете на КЧ масла [мгКОН/г]. Долю всех обнаруженных кислотных соединений ($\varphi_{\text{кч}}$) от общей кислотности масла рассчитывали по формуле 1:

$$\varphi_{\text{кч}} = \frac{(\sum \text{НМК} + \text{ВМК} + \text{ФС})}{\text{КЧ}} \cdot 100\% \quad (1)$$

В последней колонке табл. 2 записаны полученные значения. В исследованных пробах масла доля кислотных соединений, обнаруженных методом ХМС, варьируется от 68 до 86 %, среднее значение — 77 %. Остальные 14–32 % от общего значения КЧ, скорее всего, приходятся на более тяжелые фракции окисленных углеводородов масла, которые методом хромато-масс спектрометрии не удалось идентифицировать. По химическому смыслу данные соединения имеют карбоксильные и/или гидроксильные группы (в случае высокомолекулярных фенолов), в которых атом водорода способен замещаться атомом калия при титровании раство-

Кислотный состав эксплуатационного масла из высоковольтных трансформаторов

№ п/п	КЧ·10 ⁻³ , мгКОН/г масла [15]	Кислотный состав (·10 ⁻³), мгКОН/г масла (метод ХМС)				Ф _{кис.} %
		НМК	ВМК	ФС	Сумма кислотных соединений	
1	21	0,49	10,78	3,68	14,95	71,2
2	16	0,50	8,47	2,81	11,78	73,6
3	18	0,39	10,24	3,34	13,97	77,6
4	16	0,26	7,95	3,12	11,2	70,0
5	8	0,25	4,15	2,47	6,72	84,0
6	9	0,24	4,78	1,38	6,41	71,2
7	6	0,30	3,33	1,32	4,94	82,4
8	6	0,20	3,46	0,77	4,42	73,7
9	5	0,22	2,55	0,81	3,58	71,6
10	11	0,24	5,27	1,98	7,49	68,1
11	15	0,43	8,31	2,66	11,4	76,0
12	7	0,17	4,23	0,91	5,31	75,8
13	9	0,25	5,71	1,17	7,13	79,2
14	6	0,06	3,84	0,79	4,7	78,3
15	6	0,05	4,03	0,74	4,82	86,0
16	12	0,03	8,45	1,58	10,06	83,8
17	7	0,08	4,37	0,84	5,29	75,5
18	22	0,34	16,45	1,7	18,48	84,0
19	8	0,13	6,01	0,19	6,34	79,2
20	2	0,03	1,56	0,05	1,65	82,4
21	1	0,02	0,75	0,02	0,79	79,2
22	1	0,02	0,71	0,02	0,75	75,2

Примечание: содержание НМК приведено в пересчете на уксусную кислоту; ВМК — в пересчете на гексановую кислоту; ФС — в пересчете на фенол.

ром щелочи (гидроксид калия). Такими веществами могут быть сложные органические соединения: нафтеновые и нафтенно-ароматические кислоты, полиаренные фенолы и другие соединения с очень большой молекулярной массой, температура кипения которых выше 300 °С [2]. Кроме того, в масле присутствуют кислые газы, в частности, диоксид углерода, который также титруется спиртовым раствором гидроксида калия по методике кислотно-основного титрования [15], а значит, вносит свой вклад в общую кислотность масла.

Для более наглядного восприятия данных удобно принять сумму НМК, ВМК и ФС за 100 % и оценить вклад каждой группы соединений в общую кислотность масла (табл. 3).

Доля фенольных соединений в масле из баков высоковольтных трансформаторов составляет от 3 % до 16 %. Доля НМК в масле довольно низкая (от 1 до 6 %). Таким образом, общая кислотность изоляционного масла из электрооборудования в наибольшей степени обусловлена наличием ВМК (от 60 до 95 %).

Резюмируя вышесказанное, следует выделить главное. При старении масла марки ТКп из числа кислотных соединений преимущественно образуются: ВМК > ФС > НМК.

Хромато-масс спектральный анализ показал, что для окисленного масла ТКп наиболее характерны ароматические и нафтенно-ароматические карбоновые кислоты, общие формулы которых приведены

на рис. 1. В составе масла также обнаружены моно-, ди- и трехатомные фенолы (рис. 1).

Образование перечисленных соединений в масле ТКп несомненно обусловлено его первоначальным химическим составом и неодинаковым механизмом окисления под влиянием температуры и кислорода воздуха [2, 3]. Напомним, что масло ТКп в относительно большом количестве состоит из ароматических и нафтенных углеводородов, окисление которых приводит к образованию соответствующих кислот и фенолов [1, 2].

Соединения с высокой молекулярной массой, имеющие карбоксильные или гидроксильные группы, не представляют практического интереса. Константа диссоциации труднолетучих соединений значительно меньше 10⁻² (слабые кислоты) и даже ниже, чем 10⁻⁷ (очень слабые кислоты), поэтому многие из них не оказывают заметного влияния на электроизоляционные свойства масла [4, 6].

Таким образом, инструментальный метод — хромато-масс спектрометрии является высокоэффективным и селективным методом анализа веществ. Основным недостатком данного метода является неспособность определения высококипящих соединений. Для успешного определения вещества методом ГХ/МС это соединение должно пройти через колонку газового хроматографа при атмосферном давлении и температуре 250–300 °С. Последнее приводит к невозможности ХМС-анализа без предварительной дериватизации

Таблица 3

Доля низкомолекулярных, высокомолекулярных и фенольных соединений от их суммы в целом (%)

№ п/п	НМК	ВМК	ФС
1	3	72	25
2	4	72	24
3	3	73	24
4	2	71	27
5	4	60	37
6	4	75	22
7	6	67	27
8	5	78	17
9	6	71	23
10	3	70	26
11	4	73	23
12	3	80	17
13	4	80	16
14	1	82	17
15	1	84	15
16	1	84	16
17	2	83	16
18	2	89	9
19	2	95	3
20	2	95	3
21	3	95	3
22	3	95	3

труднолетучих, высокополярных, термолабильных соединений [18]. Однако необходимо признать, что хромато-масс спектрометрический метод позволяет детектировать ультрамикрочастицы на фоне высоких концентраций других соединений [19]. Для этого используется мониторинг заданных ионов — поиск пиков нужных соединений по селективному ионному току. К тому же, в нашем случае, метод

ХМС позволил дифференцировать соединения кислотного характера на НМК, ВМК и ФС и оценить вклад каждой группы соединений в общую кислотность масла. Такой подход имеет практический смысл при оценке состояния изоляционного масла по КЧ. Наиболее нежелательными компонентами для изоляционной системы маслосодержащего высоковольтного оборудования являются НМК [2, 3, 5, 6]. С помощью ХМС-анализа удалось установить, что доля НМК от общего количества кислотных соединений составляет не более 6 % для масла ТКп. Остальная кислотность масла обусловлена наличием ВМК и ФС, которые не оказывают отрицательного влияния на изоляционные свойства масла и бумаги в обнаруженных концентрациях [7], а некоторые из них (соединения фенольной природы), наоборот, даже улучшают стабильность против окисления [20, 21, 22].

Заключение. Наибольшее влияние на ухудшение электроизоляционных свойств, а также на снижение ресурса трансформаторного масла и твердой изоляции оказывают низкомолекулярные кислоты. Особенно их отрицательное воздействие на эксплуатационные характеристики внутренней изоляции усиливается в присутствии воды и перекисных соединений, которые образуются при старении изоляционных материалов.

По разработанной нами методике впервые проведен хромато-масс-спектральный анализ изоляционного масла на определение кислотного состава в разрезе: высокомолекулярные кислоты, низкомолекулярные кислоты, фенольные соединения. Обнаружено, что при старении масла ТКп из числа кислотных соединений преимущественно образуются: ВМК (60–95 %) > ФС (3–16 %) > НМК (1–6 %).

Идентифицированы структуры органических кислот и других соединений, образующихся при старении масла с высоким содержанием ароматических углеводородов. В данном масле преимущественно накапливаются ароматические и нафтеноароматические кислоты.

В целом в рамках проведенных расширенных исследований установлено, что значение КЧ во всех пробах эксплуатационного масла остается довольно низким. При этом доля наиболее опасных

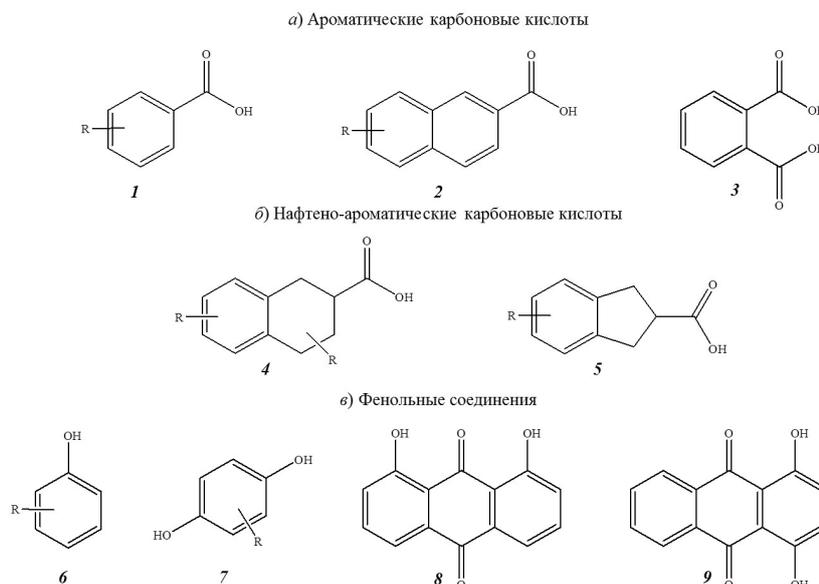


Рис. 1. Общие структурные формулы кислотных соединений масла ТКп из высоковольтных трансформаторов

низкомолекулярных кислот от общего количества кислотных соединений составляет не более 6 %. Остальная кислотность масла обусловлена наличием ВМК и ФС, которые не оказывают отрицательного влияния на изоляционные свойства масла и бумаги в обнаруженных концентрациях, а некоторые из них (соединения фенольной природы), наоборот, даже улучшают стабильность против окисления. Все это подтверждает, что традиционный показатель КЧ (определяемый по методике, базирующейся на кислотно-основном титровании [15]), является «однобоким» параметром и не может использоваться в качестве единственного критерия оценки степени окисленности трансформаторного масла в эксплуатации. Такие расширенные испытания проб масла из действующего высоковольтного оборудования представляют практическую ценность в превентивной диагностике состояния его изоляции.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10198, <https://rscf.ru/project/22-79-10198/>.

Библиографический список

1. Липштгейн Р. А., Шахнович М. И. Трансформаторное масло. 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
2. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. 2-е изд., перераб. Москва: ГНТИНГТА, 1959. 417 с.
3. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. Москва-Ленинград: Гостоптехиздат, 1949. 192 с.
4. Джуварлы Ч. М., Иванов К. И., Курлин М. В. [и др.]. Электроизоляционные масла. Москва: ГНТИ Нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. 276 с.
5. Lundgaard L. E., Hansen W., Ingebrigtsen S. Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2008. Vol. 15 (2). P. 540–546. DOI: 10.1109/TDEI.2008.4483475.
6. Lundgaard L. E., Hansen W., Ingebrigtsen S. [et al.]. Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis // *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*. 2005. P. 381–384. DOI: 10.1109/ICDL.2005.1490105.
7. Lundgaard L. E., Hansen W., Linhjell D. [et al.]. Aging of oil-impregnated paper in power transformers // *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2004. Vol. 19 (1). P. 230–239. DOI:10.1109/TPWRD.2003.820175.
8. CIGRE Brochure 323. Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers, Task Force D1.01.10. 2007. 87 p. ISBN 978-2-85873-018-6.
9. Martin D., Wijaya J., Lelekakis N. Thermal analysis of two transformers filled with different oils // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2014. Vol. 30 (1). P. 39–45. DOI: 10.1109/MEI.2014.6701106.
10. Fofana I., Bouaicha A., Farzaneh M. [et al.]. Ageing Behaviour of Mineral Oil and Ester Liquids: a Comparative Study // *Annual report of IEEE conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. Quebec, QC. 2008. P. 87–90.
11. Fofana I., Bouaicha A., Farzaneh M. [et al.]. Decay products in the liquid insulation of power transformers // *IET Electric Power Applications*. 2010. Vol. 4 (3). P. 177–184. DOI: 10.1049/iet-epa.2009.0181.
12. Heathcote M. J. *Basic Materials in J & P Transformer Book: A Practical Technology of the Power Transformer*. 13th ed. Oxford: Elsevier, 2007. 958 p. ISBN 9780750681643.
13. Hodges P. K. *Mineral base oils and oxidation stability*. Hydraulic Fluids. Oxford: Elsevier, 1996. 167 p. ISBN 0-340-67652-3, 0-470-23617-5.
14. Jalbert J., Rodriguez-Celis E. M., Arroyo-Fernández O. H. [et al.]. Methanol Marker for the Detection of Insulating Paper Degradation in Transformer Insulating Oil // *Energies*. 2019. Vol. 12. 3969. DOI: 10.3390/en12203969.
15. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями № 1, 2). Введ. 1980-01-01. Москва: Изд-во стандартов, 1994. 8 с.
16. ГОСТ Р МЭК 62021-1-2013. Жидкости изоляционные. Определение кислотности. Часть 1. Метод автоматического потенциометрического титрования. Введ. 2014-01-01. Москва: Стандартинформ, 2014. 12 с.
17. Lyutikova M. N., Nekhoroshev S. V., Kuklina V. M. [et al.]. Identification of Impurities of Unknown Composition in Insulating Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) // *Power Technology and Engineering*. 2020. Vol. 54, № 4. P. 594–599. DOI: 10.1007/s10749-020-01257-0.
18. Sparkman D. O., Penton Z. E., Kitson F. G. *Chromatography and Mass Spectrometry*. 2nd ed. Oxford: Gas Elsevier Inc., 2011. 632 p.
19. Kitson F. G., Larsen B. S., VeEwen C. N. *Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide*. Oxford: Academic press, 2002. 389 p.
20. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. Москва: Наука, 1988. 247 с.
21. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд., перераб. Ленинград: Химия, 1985. 312 с.
22. Jakubczyk M., Michalkiewicz S. Electrochemical behavior of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene in acetic solutions and their voltammetric determination in pharmaceutical preparations // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. № 13. P. 4251–4266.

ЛЮТИКОВА Марина Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Безопасность труда» Новосибирского государственного технического университета (НГТУ), г. Новосибирск.

SPIN-код: 7758-4477

AuthorID (РИНЦ): 941492

ORCID: 0000-0002-0824-9025

Адрес для переписки: m.lyutikova@mail.ru

КОРОБЕЙНИКОВ Сергей Миронович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), заведующий кафедрой «Безопасность труда» НГТУ, г. Новосибирск.

AuthorID (РИНЦ): 36968

AuthorID (SCOPUS): 6602670644

ORCID: 0000-0001-7581-5042

ResearcherID: A-9683-2014

Адрес для переписки: korsermir@gmail.com

РИДЕЛЬ Александр Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Безопасность труда» НГТУ, г. Новосибирск.

SPIN-код: 7327-4710

AuthorID (РИНЦ): 1084734

ORCID: 0000-0002-5385-2237

Адрес для переписки: ridel@corp.nstu.ru

Для цитирования

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

Статья поступила в редакцию 19.12.2022 г.

© М. Н. Лютикова, С. М. Коробейников, А. В. Ридель