

УДК 621.315.61:543.544.3

С.В. Зайцев, інженер,
В.А. Кишневский, д-р техн. наук, проф.,
Одес. нац. политехн. ун-т

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ “ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО — ИОНОЛ — ЭКСТРАГЕНТ” ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОЛА РАЗЛИЧНЫМИ ОБЪЕМАМИ ЭКСТРАГЕНТА

Введение. Содержание антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле в границах нормированных значений способствует обеспечению надежной эксплуатации маслонаполненного высоковольтного электрооборудования. Содержание ионола в трансформаторном масле может быть определено экстракционно-газохроматографическим методом с использованием процедур абсолютного градуирования газового хроматографа с линейными градуировочными характеристиками. При этом для экстракции ионола из трансформаторного масла регламентировано использовать экстрагент — этиловый спирт или ацетонитрил, а для градуирования газового хроматографа рекомендовано использовать градуировочные растворы на основе трансформаторного масла любой марки в интервале концентраций в нем ионола 0,05...0,8 % массовой доли [1]. Экстракционно-газохроматографическое определение содержания ионола $C_{и}$ в трансформаторном масле можно выполнять с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции и значения входящего в него коэффициента распределения $K_{и}$ для ионола в равновесной системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент”

$$C_{и} = C_{экс} (K_{и} + V_{экс} / V_{тм}),$$

где $C_{экс}$ — концентрация ионола в экстракте из анализируемой пробы трансформаторного масла;
 $V_{тм}$, $V_{экс}$ — объемы трансформаторного масла и экстрагента, соответственно.

При этом, значение концентрации $C_{экс}$, которой соответствует площадь хроматографического пика ионола $S_{экс}$, определяют по линейной градуировочной характеристике, полученной при градуировании хроматографа методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов ионола в экстрагенте; значения коэффициентов распределения $K_{и}$ необходимо предварительно определять экспериментально.

Анализ последних исследований и публикаций. Известны различные методы определения коэффициентов распределения $K_{и}$ в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент” [2, 3]. При этом, например, при использовании метода стандартной добавки твердого ионола необходимо, чтобы показатель “кислотное число” для анализируемого трансформаторного масла, не содержащего визуально определяемую воду, не превышал значения 0,1 мг КОН на 1 г трансформаторного масла. В противном случае трансформаторное масло необходимо предварительно очистить с помощью силикагеля [1], так как наличие образовавшихся кислот в трансформаторном масле приводит в конечном итоге к снижению достоверности результатов определения содержания ионола в трансформаторном масле. В связи с этим актуальным является совершенствование метода газохроматографического определения коэффициента распределе-

DOI: 10.15276/опр.1.43.2014.26

© С.В. Зайцев, В.А. Кишневский, 2014

ния $K_{и}$ при значениях показателя “кислотное число” в интервале 0,1...0,25 мг КОН на 1г трансформаторного масла для последующего расчета содержания ионола в трансформаторном масле с использованием этилового спирта в качестве экстрагента ионола и расчетного уравнения (1). Это может быть решено тем, что коэффициент распределения $K_{и}$ может быть определен при экстракции ионола из анализируемого трансформаторного масла различными объемами экстрагента без осуществления предварительной силикагелевой очистки анализируемого трансформаторного масла от продуктов его окисления.

Целью работы является совершенствование методики газохроматографического определения коэффициентов распределения для ионола в равновесной системе “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” с использованием процедур жидкостной экстракции ионола из трансформаторного масла различными объемами этилового спирта для последующего расчета содержания ионола в анализируемом трансформаторном масле с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции.

Изложение основного материала. При выполнении измерений использованы трансформаторные масла марок ГК и Т-1500 при значениях показателей “кислотное число” менее 0,01 мг КОН на 1 г трансформаторного масла, а также смеси на основе этих масел, не содержащие визуально определяемую воду (далее — трансформаторное масло). Измерения выполнены с использованием газового хроматографа с детектором по теплопроводности (ДТП). Рабочий диапазон измеряемых значений концентраций ионола в трансформаторном масле — 0,05...1,0 % массовой доли. Газ-носитель — гелий. Экстрагент — этиловый спирт. Градуирование газового хроматографа выполнено с помощью градуировочных смесей ионола в этиловом спирте. Изотермическая экстракция ионола из трансформаторного масла выполнена с помощью этилового спирта в стеклянных шприцах. Измерения выполнены при температуре окружающего воздуха в интервале 18...22 С при $V_{сп}/V_{тм}$ в интервале 0,2...1,0 ($V_{тм}$, $V_{сп}$ — объемы трансформаторного масла и этилового спирта в шприце, соответственно). Продолжительность экстракции ионола из трансформаторного масла — 5 ч, в том числе встряхивание 10 мин, отстаивание — 4 ч 50 мин. По окончании отстаивания смесь “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” разделена центрифугированием в герметичной емкости с последующим отбором спиртового экстракта в соответствующий шприц. Сущность газохроматографического определения коэффициента распределения $K_{и}$ заключается в изотермической экстракции ионола из одинаковых объемов анализируемой пробы трансформаторного масла $V_{тм}$ двумя различными объемами этилового спирта $V_{сп,1}$ и $V_{сп,2}$ и последующем газохроматографическом определении содержания ионола в полученных экстрактах. Коэффициент распределения $K_{и}$ рассчитывают по формуле (при градуировочной характеристике вида $S_{сп} = K_{гр} C_{сп}$

$$K_{и} = \left(\frac{V_{сп,2}}{V_{тм}} \right) \left[1 - \left(\frac{S_{сп,1}}{S_{сп,2}} \right) \left(\frac{V_{сп,1}}{V_{сп,2}} \right) \right] \left[\frac{S_{сп,1}}{S_{сп,2}} - 1 \right]^{-1}$$

или по формуле (при градуировочной характеристике вида $S_{сп} = \alpha_0 + K_{гр} C_{сп}$

$$K_{и} = \left(\frac{V_{сп,2}}{V_{тм}} \right) \left[1 - \left(\frac{C_{сп,1}}{C_{сп,2}} \right) \left(\frac{V_{сп,1}}{V_{сп,2}} \right) \right] \left[\left(\frac{C_{сп,1}}{C_{сп,2}} \right) - 1 \right]^{-1},$$

где $C_{сп,1}$, $C_{сп,2}$ — концентрация ионола в спиртовых экстрактах, полученных при экстракции ионола из одинаковых объемов $V_{тм}$ трансформаторного масла этиловым спиртом объемами $V_{сп,1}$ и $V_{сп,2}$, соответственно;

$S_{сп,1}$, $S_{сп,2}$ — площади хроматографических пиков для ионола, соответствующие концентрациям $C_{сп,1}$ и $C_{сп,2}$;

$C_{сп}$ — концентрация ионола в градуировочном растворе в этиловом спирте;

$K_{гр}$ — градуировочный коэффициент;

α_0 — свободный член градуировочной характеристики в линейном уравнении.

При выполнении измерений должны соблюдаться условия: $V_{TM}=\text{const}$; $K_{и}=\text{const}$ при данных значениях $V_{сп,1}$ и $V_{сп,2}$; $V_{сп,2}>V_{сп,1}$; $V_{сп,1}\neq V_{сп,2}$ (например, при $V_{сп,1}=1\text{ см}^3$ и $V_{сп,2}=V_{TM}=5\text{ см}^3$); площади хроматографических пиков ионала $S_{сп,1}$ и $S_{сп,2}$ должны отличаться не менее чем на 20 % относительно друг друга.

Результаты выполненных экспериментов показали, что при изменении отношения объемов $V_{сп}/V_{TM}$ в промежутке $0,2\dots 1,0$ в изотермических условиях экстракции ионала из трансформаторного масла этиловым спиртом, коэффициенты распределения ионала для каждого исследованного трансформаторного масла остаются практически постоянными. В таблице приведены значения $V_{TM}, V_{сп,1}, V_{сп,2}, V_{сп}/V_{TM}$, необходимые для определения ожидаемых коэффициентов распределений $K_{и}$ в интервале $1,5\dots 4,4$ при относительных расхождениях площадей α хроматографических пиков $S_{сп,1}$ от $S_{сп,2}$ в пределах $21\dots 27\%$ ($V_{TM}=5\text{ см}^3$; $V_{сп,1}=1\text{ см}^3$; $N_1=V_{сп,1}/V_{TM}=0,2$; $N_2=V_{сп,2}/V_{TM}$).

Значения $V_{TM}, V_{сп,1}, V_{сп,2}, V_{сп}/V_{TM}$ для определения ожидаемых значений $K_{и}$

$K_{и}$	$V_{сп,2}$	N_2	α	$K_{и}$	$V_{сп,2}$	N_2	α
1,5	3,3	0,66	27	2,0	3,8	0,76	26
1,8	3,5	0,70	25	2,5	4,4	0,88	21

В процессе эксплуатации трансформаторного масла происходят непрерывные изменения его физико-химических свойств, связанные, например, с разложением трансформаторного масла с последующим изменением его структурно-группового состава; накоплением в трансформаторном масле продуктов его разложения и деградации конструкционных материалов; доливкой трансформаторного масла иной марки и др. Это может изменить способность ионала растворяться в эксплуатационном трансформаторном масле, что, в свою очередь, приводит к изменениям значения коэффициента распределения $K_{и}$ для ионала в равновесной системе “трансформаторное масло — ионал — этиловый спирт”.

При определении значений коэффициентов $K_{и}$ в равновесной системе “трансформаторное масло — ионал — этиловый спирт” для различных смесей трансформаторных масел, состоящих из трансформаторных масел марок ГК и Т-1500, установлено, что при экстракции ионала из смесей этих трансформаторных масел этиловым спиртом выполняется правило аддитивности Кричевского, выражаемое уравнением

$$\lg K_{исм} = V_{ГК} \lg K_{иГК} + V_{Т-1500} \lg K_{иТ-1500}, \quad (2)$$

где $K_{и,см}$ — коэффициент распределения ионала в смеси трансформаторных масел марок ГК и Т-1500;

$V_{ГК}, V_{Т-1500}$ — объемная доля трансформаторного масла марки ГК и Т-1500 в смеси, соответственно;

$K_{иГК}, K_{иТ-1500}$ — коэффициенты распределения для ионала для трансформаторных масел марок ГК и Т-1500, соответственно ($K_{иГК}=2,1$; $K_{иТ-1500}=2,4$).

Эти результаты по своему характеру согласуются с данными [2] для коэффициентов распределения $K_{и}$ различных марок трансформаторных масел или смесей трансформаторных масел на основе трансформаторных масел различных марок.

Использование уравнения (2) позволяет для смеси трансформаторного масла, получаемой смешиванием трансформаторных масел различных марок, предварительно оценить значение коэффициента распределения ионала $K_{и,смесь}$, располагая значениями $K_{и}$ для смешиваемых трансформаторных масел с учетом их объемных долей в образовавшейся смеси трансформаторных масел. Видно, что частые доливки трансформаторного масла марки ГК в эксплуатационное трансформаторное масло марки Т-1500, содержащееся в эксплуатируемом маслонеполненном электрооборудовании, приводят к снижению значения коэффициента распределения $K_{и,см}$ для ионала для образовавшейся смеси трансформаторного масла в равновесной системе “смесь трансформаторного масла — ионал — этиловый спирт”. В связи с этим применение градуировочных растворов ионала на основе, например, трансформаторного масла марки ГК для градуирования газового хроматографа методом абсолютного градуирования при реализа-

ции экстракционно-газохроматографического метода определения содержания ионола в смесях эксплуатационного трансформаторного масла на основе трансформаторных масел марок ГК и Т-1500 при различных их объемных соотношениях может привести к ошибке в определении концентрации ионола в таких смесях. Это является актуальным при определении минимально допустимого значения концентрации ионола в трансформаторном масле на уровне 0,1 % массовой доли для принятия решения о необходимости введения ионола в эксплуатируемое трансформаторное масло, и, в свою очередь, требует дальнейшего совершенствования экстракционно-газохроматографического метода определения содержания ионола в трансформаторных маслах.

Для изучения влияния показателя “кислотное число” на коэффициенты распределения $K_{и}$ для ионола в равновесных системах “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” и “трансформаторное масло — уксусная кислота — ионол — этиловый спирт” созданы индивидуальные модельные смеси на основе свежих трансформаторных масел марок ГК и Т-1500 и уксусной кислоты квалификации “чда” по ГОСТ 61-75, добавляемой к каждому исследуемому трансформаторному маслу индивидуальной марки или к смесям трансформаторных масел марок ГК и Т-1500. Расчетные значения показателей “кислотное число” имели значения менее 0,01; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 мг КОН на 1г каждого исследуемого трансформаторного масла или смеси трансформаторных масел. Выполненные измерения показали, что:

— для каждого исследованного трансформаторного масла, содержащего уксусную кислоту, относительное различие в значениях $K_{и}$ не превышает 10 % от аналогичного значения $K_{и}$ для соответствующего свежего трансформаторного масла;

— при значениях показателей “кислотное число” до 0,25 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного масла нет необходимости в предварительной силикагелевой очистке этого масла для снижения значения показателя “кислотное число” до 0,1 мг КОН на 1г анализируемого трансформаторного масла.

Это позволяет определять содержание ионола в эксплуатационных трансформаторных маслах при значениях показателей “кислотное число” до 0,25 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного масла, эксплуатируемого в электрооборудовании негерметичного исполнения.

Выводы.

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы:

— газохроматографическое определение коэффициента распределения $K_{и}$ для ионола в равновесной системе “трансформаторное масло — растворенные продукты окисления трансформаторного масла — ионол — этиловый спирт” можно выполнять при экстракции ионола из трансформаторного масла различными объемами этилового спирта без предварительной силикагелевой очистки трансформаторного масла при значениях показателя “кислотное число” до 0,25 мг КОН на 1г анализируемого трансформаторного масла;

— при изотермической экстракции ионола из одинаковых объемов анализируемого трансформаторного масла $V_{тм}$ различными объемами этилового спирта $V_{сп,1}$ и $V_{сп,2}$ должны быть соблюдены условия выполнения измерений: анализируемое трансформаторное масло не должно содержать визуально определяемую воду; площади получаемых хроматографических пиков для ионола $S_{сп,1}$ (для $V_{сп,1}$) и $S_{сп,2}$ (для $V_{сп,2}$) должны отличаться друг от друга не менее чем на 20 % относительных; $V_{тм}=\text{const}$; $K_{и}=\text{const}$ при данных значениях $V_{сп,1}$ и $V_{сп,2}$; $V_{сп,1}\neq V_{сп,2}$.

Литература

1. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості. — К.: КВІЦ, 2009. — 152 с.
2. Зайцев, С.В. Методы определения коэффициентов распределения ионола в системе “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт”. Выбор условий и процедур выполнения измерений / С.В. Зайцев, Д.А. Большаков, Г.К. Янковский // Электронные сети и системы. — 2011. — № 5. — С. 48 — 56.
3. Зайцев, С.В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент” / С.В. Зайцев, В.А. Кишневский, Б.А. Гуляенко // Пр. Одес. політехн. ун-ту. — 2013. — Вип. 3(42). — С. 86 — 90.

References

1. SOU-N EE 43.101:2009 Pryimannia, zastosuvannia ta ekspluatatsiia transformatornykh masel. Normy otsiniuvannia yakosti. [Acceptance, application and operation of transformer oils. Quality Assessment Standards]. — Kyiv, 2009. — 152 p.
2. Zaytsev, S.V. Metody opredeleniya koeffitsientov raspredeleniya ionola v sisteme “transformatornoe maslo — ionol — etilovyy spirt”. Vybory usloviy i protsedury vypolneniya izmereniy [Methods for determining the distribution coefficients in the system “transformer oil — ionol — ethyl alcohol”. Selecting the conditions and procedures for measuring] / S.V. Zaytsev, D.A. Bol’shakov, G.K. Yankovskiy // Elektronnyye seti i sistemy [Electronic networks and systems]. — 2011. — # 5. — pp. 48 — 56.
3. Zaytsev, S.V. Gazokhromaticheskoe opredelenie koeffitsientov raspredeleniya v sisteme “transformatornoe maslo — ionol — ekstragent” [Gas chromatographic determination of the distribution coefficients in the system “transformer oil — ionol — extractant”] / S.V. Zaytsev, V.A. Kishnevskiy, B.A. Gulyaenko // Pratsi Odeskoho politekhnichnoho universytetu [Proc. of Odesa Polytech. Univ.]. — 2013. — Iss. 3(42). — pp. 86 — 90.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

С.В. Зайцев, В.П. Кишиневський. Газохроматографічне визначення коефіцієнтів розподілу у системі “трансформаторне масло — іонол — екстрагент” при екстракції іонолу різними об’ємами екстрагенту. Газохроматографічне вимірювання вмісту присадки іонолу в трансформаторному маслі, що сприяє надійній експлуатації маслонаповненого електричного обладнання, дозволяється виконувати з використанням етилового спирту для екстракції іонолу з трансформаторного масла та рівнянням однократної екстракції із значенням присутнього в ньому коефіцієнта розподілу K_d для іонолу в системі “трансформаторне масло — іонол — етиловий спирт”. Значення K_d необхідно попередньо вимірювати, очищуючи трансформаторне масло силікагелем, якщо значення показника “кислотне число” перевищує 0,1 мг КОН на 1г трансформаторного масла. Метою є удосконалення методики газохроматографічного визначення коефіцієнтів розподілу K_d шляхом використання екстракції іонолу з однакових об’ємів трансформаторного масла різними об’ємами етилового спирту. Встановлено, що екстракцію іонолу можна виконувати без попереднього силікагелевого очищення трансформаторного масла при значеннях показника “кислотне число” до 0,25 мг КОН на 1 г цього масла.

Ключові слова: газова хроматографія, трансформаторне масло, іонол, екстракція, етиловий спирт.

С.В. Зайцев, В.А. Кишиневський. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент” при экстракции ионола различными объемами экстрагента. Газохроматографическое измерение содержания присадки ионола в трансформаторном масле, способствующее надежной эксплуатации маслонаполненного электрического оборудования, допускается выполнять с использованием этилового спирта для экстракции ионола из трансформаторного масла и уравнения однократной экстракции с входящим в него значением коэффициента распределения K_d для ионола в системе “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт”. Значение K_d необходимо предварительно определять, очищая трансформаторное масло силикагелем при значении показателя “кислотное число” более 0,1 мг КОН на 1 г трансформаторного масла. Целью является совершенствование методики газохроматографического определения коэффициентов распределения K_d путем использования экстракции ионола из одинаковых объемов трансформаторного масла различными объемами этилового спирта. Установлено, что экстракцию ионола можно выполнять без предварительной силикагелевой очистки трансформаторного масла при значениях показателя “кислотное число” до 0,25 мг КОН на 1 г этого масла.

Ключевые слова: газовая хроматография, трансформаторное масло, ионол, экстракция, этиловый спирт.

S.V. Zaitsev, V.A. Kishnevsky. Gas chromatographic determination of the distribution coefficients in system “transformer oil — ionol — extractant” during ionol extraction with various volumes of extractant. Gas chromatographic measurement of the maintenance of an additive ionol in the transformer oil, promoting reliable operation of the oil-filled electric equipment, is allowed to carry out with use of ethyl alcohol for extraction ionol from transformer oil and the equation of single extraction with value of coefficient of distribution of K_d entering it for ionol in system “transformer oil — ionol — ethyl alcohol”. K_d 's value needs to be defined previously, clearing transformer oil silica gel at value of an indicator “acid number” more than 0,1 mg the KOH on 1g transformer oil. The aim is to improve a technique of gas chromatographic determination of coefficients of distribution of K_d by use of ionol extraction from identical volumes of transformer oil with various volumes of ethyl alcohol. It is established that ionol extraction can be carried out without preliminary silica gel purification of transformer oil at values of an indicator “acid number” to 0,25 mg the KOH on 1g this oil.

Keywords: gas chromatography, transformer oil, ionol, extraction, ethyl alcohol.

Рецензент д-р техн. наук., проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 23 мая 2014 г.