ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ В ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЛАХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРИИ

УДК 543.421/.424
БАК 02.00.02

Бородин А.В., Климов А.А., Никодимов С.И., Шакмаев А.А., ООО "Инфраспек",
info@infraspek.ru,
Прибора В.Н., группа компаний "Остек"

На основе требований стандартов для обнаружения и определения содержания ингибиторов окисления в изоляционном масле, изложенных в ГОСТ Р МЭК 60666-2013 и ASTM D 2668-07(2013), разработана методика измерений с использованием ИК-фурье-спектрометра ФСМ 2201. Благодаря высокой скорости сканирования спектрометра, автоматизации процессов измерений и обработки спектральных данных процедура анализа проявляется быстрой и легкой, а результаты определения ингибитора характеризуются высокой точностью. Продемонстрированы простые алгоритмы калибровки и измерений методом добавок, которые могут быть реализованы при внелабораторном контроле состояния электросилового оборудования с использованием мобильного варианта ИК-фурье-спектрометра ФСМ.

При мониторинге состояния изоляционного масла одним из важных показателей качества является содержание ингибитора окисления. Антиокислительная присадка замедляет процессы окисления минерального масла, образования осадка и роста кислотности. Оперативный аналитический контроль и поддержание концентрации присадки в масле в диапазоне от 0,25 до 0,4 % массовой доли [1, 2] – одно из условий обеспечения безаварийной эксплуатации и продления срока службы электросилового оборудования: трансформаторов, маслонаполненных выключателей и кабелей.

В качестве ингибиторов окисления для электроизоляционных масел наиболее широко используются фенольные антиоксиданты 2,6-ди-трет-бутил-пара-крезол (DBPC) и 2,6-ди-трет-бутил-фенол (DBP). Торговые названия соответствующих присадок: Агидол-1 (Ионол) и Агидол-2. Для определения их содержания в свежих и рабочих минеральных маслах в технических условиях на изоляционные масла для трансформаторов и выключателей [1] установлены методы испытаний с применением инфракрасной (ИК) спектроскопии, изложенные в стандартах [3, 4].

Представленная в настоящей работе методика измерений для качественного и количественного определения содержания ингибиторов окисления является модификацией стандартов ГОСТ Р МЭК 60666 и ASTM D 2668 по проведению испытаний изоляционного масла. Методика включает в себя операции подготовки исследуемых проб, приготовления

калибровочных образцов и выполнения калибровки¹. Она может применяться во внелабораторных условиях для оперативного мониторинга состояния изоляционных масел.

ТРЕБОВАНИЯ И ЗАДАЧИ

Количественное определение присадок DBPC и DBP осуществляют по ИК-спектру поглощения с максимумом в области волновых чисел 3650 см^{-1} , что соответствует частоте колебаний (О-Н)-связи фенольных соединений. Для установления типа антиоксиданта в исследуемом масле используются линии поглощения 860 см^{-1} для DBPC и 750 см^{-1} для DBP.

Идентификация присадки может быть затруднена в присутствии продуктов окисления, которые приводят к изменению ИК-спектра. В этом случае необходимо выполнить очистку отдельной порции рабочего масла от ингибитора окисления с помощью твердофазной экстракции на силикагеле по процедуре, описанной в стандарте [3], для регистрации ИК-спектра базового масла без присадки как образца сравнения и учета спектральных помех.

Основные метрологические требования к методике измерений представлены в табл.1.

Проведенные исследования решали следующие задачи:

¹ Здесь и далее по тексту термин "калибровка" используется в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60666-2013.

Табл.1. Основные метрологические требования к методике измерений

Параметр	Значение
Диапазон измерений массовой доли DBPC, %	0,02–0,5
Коэффициент корреляции построения калибровочной кривой, R^2	> 0,99
Повторяемость (сходимость) параллельных измерений, %	> 15

- построение калибровочных моделей для определения DBPC в изоляционном масле по высоте пика (peak-height) и по площади под пиком (peak-area) полосы поглощения, а также с помощью классического метода наименьших квадратов (CLS);
- проверка приемлемости калибровочной зависимости, построенной на основе неиспользованного минерального изоляционного масла, для определения содержания DBPC в пробах рабочего масла в присутствии продуктов окисления и деструкции;
- разработка алгоритма измерений для определения DBPC в пробах рабочего масла с помощью метода добавок.

ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования образцов изоляционного масла с антиокислительной присадкой DBPC проводились на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 2201 производства ООО "Инфраспек" в комплекте с разборной жидкостной кюветой КР-1, набором латунных прокладок 0,1–0,8 мм и окнами из KBr и CaF_2 .

Управление работой спектрометра и регистрация ИК-спектров осуществлялись с помощью FSрес – базового программного обеспечения для приборов ФСМ. Математическая обработка спектральных данных, построение и валидация калибровочных моделей для определения массовой доли DBPC в изоляционном масле выполнялись с помощью программы ASрес.

Для заполнения кюветы пробой и очистки кюветы использовался стеклянный шприц с внутренним объемом 5 см³. Жидкостные кюветы очищались и промывались изопропиловым спиртом. Объем промывки кюветы растворителем после анализа образца и маслом при заполнении новой исследуемой пробы составлял около 2 см³.

Калибровочные растворы в диапазоне массовой доли DBPC от 0,03 до 0,5 % были приготовлены весовым спосо-

Табл.2. Параметры измерений при регистрации ИК-спектров пропускания

Параметр	Значение
Длина оптического пути кюветы, мм	0,5
Спектральный диапазон, см ⁻¹	400–4000
Спектральное разрешение, см ⁻¹	4
Количество сканов	20
Продолжительность регистрации ИК-спектра пропускания, с	< 90

бом, растворением ингибитора в чистом минеральном масле. Для проверки приемлемости полученной калибровки контрольные образцы с известной концентрацией DBPC в диапазоне от 0,1 до 0,5% массовой доли были приготовлены аналогичным образом с использованием отработанного электроизоляционного масла, не содержащего антиокислительной присадки.

Для разработки процедуры определения DBPC в пробах рабочего масла с помощью метода добавок были приготовлены пробы смешением рабочего масла с известной концентрацией аналита и того же рабочего масла с добавкой присадки. Массовая доля добавки DBPC в исследуемых пробах в диапазоне от 0,1 до 0,4% при приготовлении смесей определялась с помощью аналитических весов.

Перед проведением измерений пробы во флаконах аккуратно перемешивались вращением "вверх-вниз" в течение 2–3 мин для гомогенизации приготовленных образцов, затем выдерживались в водяной бане при температуре 50–60°C в течение 30 мин. При выдержке проб в бане контролировалась дегазация – выход из смеси пузырьков воздуха.

Параметры измерений при регистрации ИК-спектров пропускания представлены в табл.2.

При построении калибровочных моделей на основе неиспользованного минерального масла регистрация ИК-спектров пропускания для каждого калибровочного раствора выполнялась относительно базового масла (образца сравнения), не содержащего антиокислительной присадки, с использованием двух кювет с одинаковой длиной оптического пути – одной для калибровочного раствора, другой для образца сравнения. Такой алгоритм измерений позволяет автоматически получить ИК-спектры пропускания с линейной базовой линией, учесть помехи, обусловленные полосами поглощения воды в диапазоне 3600–3700 см⁻¹. Из-за минимального интервала времени между регистрацией

Рис.1. Качественное определение DBPC по ИК-спектрам в пробах неиспользованного (1) и окисленного (2) изоляционных масел: а – образец сравнения – атмосферный воздух, красным цветом показаны спектры для базовых масел; б – образцы сравнения – базовые масла без присадки. Массовая доля DBPC в пробах изоляционного масла: 1 – 0,19%; 2 – 0,22%

спектров образца сравнения и исследуемой пробы обеспечивались стабильность результатов измерений и их независимость от внешних условий.

Использование двух кювет для однолучевого ИК-фурье-спектрометра ФСМ 2201 не обязательно, но целесообразно при проведении калибровки и большом числе исследуемых образцов. При этом сокращаются суммарные затраты времени на проведение измерений и уменьшается риск ошибок, обусловленных некачественной промывкой единственной кюветы.

При построении калибровочных моделей в программе ASpec автоматически рассчитывались ИК-спектры поглощения (оптической плотности) для исследуемых образцов в диапазоне 3600–3700 см⁻¹ по алгоритму, основанному на законе поглощения Бэра–Ламберта:

$$A = A_{\text{DBPC+Oil}} - A_{\text{Oil}} = \lg \frac{I_0}{I_{\text{DBPC+Oil}}} - \lg \frac{I_0}{I_{\text{Oil}}} = \lg \frac{I_{\text{Oil}}}{I_{\text{DBPC+Oil}}}, \quad (1)$$

где: A – оптическая плотность для количественного определения DBPC в масле; $A_{\text{DBPC+Oil}}$ – оптическая плотность для масла, содержащего DBPC; A_{Oil} – оптическая плотность для масла, не содержащего DBPC (образец сравнения); I_0 , I_{Oil} , $I_{\text{DBPC+Oil}}$ – интенсивности входящего и пропущенного излучения.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИНГИБИТОРА ОКИСЛЕНИЯ

На рис.1а представлены ИК-спектры поглощения проб неиспользованного и окисленного изоляционных масел, зарегистрированные относительно воздуха, в диапазоне 820–900 см⁻¹. Содержание DBPC в пробах составило 0,19% и 0,22% массовой доли соответственно.

На рис.1б показаны дифференциальные спектры поглощения для тех же проб с учетом спектров пропускания для базовых масел, не содержащих ингибитора. Данная процедура исследований изоляционного масла описана в стандарте ASTM D 2144 [5]. Для первой пробы образцом сравнения служила проба чистого минерального масла, из которого были приготовлены калибровочные растворы, для второй – полностью выработанное рабочее масло без DBPC, идентичное исследуемой пробе.

Приведенные на рис.1 спектры наглядно демонстрируют, что надежное определение ингибитора (DBPC) по характеристической полосе поглощения около 860 см⁻¹ в пробе рабочего масла в присутствии продуктов окисления и деструкции требует использования образца сравнения. Последний необходим для регистрации ИК-спектра базового масла и расчета оптической плотности с помощью уравнения (1).

КАЛИБРОВОЧНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ DBPC В ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ

На рис.2 показаны ИК-спектры поглощения в диапазоне 3600–3700 см⁻¹, полученные по описанному выше алгоритму измерений, для чистого минерального масла и калибровочных растворов с массовой долей DBPC от 0,03 до 0,5 %. Величина оптической плотности приведена к толщине оптического слоя, равной 1,0 мм.

Высота пика и площадь под пиком для характеристической полосы поглощения с максимумом около 3651 см⁻¹ для представленных на рис.2 спектров рассчитывались автоматически с помощью программы ASpec. Разметка для определения базовой линии определялась принудительно по двум точкам: $\lambda_1 = 3600$ см⁻¹ и $\lambda_2 = 3700$ см⁻¹.

Рис.2. ИК-спектры поглощения чистого минерального масла и калибровочных растворов с массовой долей DBPC от 0,03 до 0,5%

На рис.3 приведены графики калибровочных зависимостей для определения DBPC в изоляционном масле по высоте пика (peak-height) и по площади под пиком (peak-area). Результаты калибровки в обоих случаях удовлетворяют основным метрологическим требованиям к методике измерений: диапазон определения массовой доли DBPC в масле составляет от 0,02 до 0,5%, коэффициент корреляции калибровочной кривой $R^2 > 0,99$.

Относительно худший результат калибровки по площади под пиком по сравнению с калибровкой по высоте пика обусловлен большим влиянием спектральных интерференций вблизи базовой линии в диапазоне 3600–3700 см^{-1} . Получение более точных результатов требует подбора оптимальных значений спектрального разрешения при измерениях и положения точек λ_1 и λ_2 для определения базовой линии.

На рис.4 показан результат построения калибровочной модели классическим методом наименьших квадратов (CLS) с помощью программы ASpec.

В табл.3 представлены результаты валидации способом "введено-найдено" калибровочных моделей, построенных тремя различными методами. CLS демонстрирует наилучшие показатели точности по сравнению с другими методами калибровки по обоим критериям: коэффициенту корреляции (R^2) и величинам отклонений между известными значениями концентраций и результатами анализа.

В табл.4 показаны результаты оценки повторяемости (сходимости) параллельных определений содержания DBPC в минеральном масле вблизи нижней границы диапазона измерений, подтверждающие полученные при калибровке показатели точности.

В начале теста была единожды выполнена регистрация спектра образца сравнения для калибровочного

Рис.3. Графики калибровочных зависимостей для определения DBPC в масле: а – по высоте пика (peak-height); б – по площади под пиком (peak-area)

Рис.4. Результат построения калибровочной модели для определения DBPC в масле классическим методом наименьших квадратов (CLS) с помощью программы ASpec

Табл.3. Результаты валидации калибровочных моделей методом "введено-найдено"

Концентрация DBPC, % масс.						
Введено, $\mu\text{г}$	Калибровочная модель					
	Peak-height		Peak-area		CLS	
	Найдено	Отклонение	Найдено	Отклонение	Найдено	Отклонение
0,027	0,028	0,001	0,024	-0,003	0,027	0,0
0,058	0,061	0,003	0,060	0,002	0,060	0,002
0,089	0,089	0,0	0,084	-0,005	0,089	0,0
0,108	0,111	0,003	0,114	0,006	0,110	0,002
0,169	0,168	-0,001	0,162	-0,007	0,170	0,001
0,246	0,252	0,005	0,252	0,006	0,249	0,003
0,326	0,322	-0,004	0,314	-0,012	0,326	0,0
0,412	0,409	-0,003	0,415	0,003	0,407	-0,005
0,490	0,492	0,002	0,494	0,004	0,489	-0,001
$S(y_i - \mu_i)^2$	$7,4 \times 10^{-5}$		$3,3 \times 10^{-4}$		$4,4 \times 10^{-5}$	
R^2	0,9996		0,9985		0,9999	

Табл.4. Результаты оценки повторяемости (сходимости) параллельных измерений

Время измерений	$C_{\text{DBPC}}, \% \text{ масс.}$	Размах, г	
		$C_{i+1} - C_i, \% \text{ масс.}$	$\frac{2 C_{i+1} - C_i }{(C_{i+1} + C_i)} 100, \%$
13:31	0,0886	—	—
13:34	0,0878	-0,0008	0,9
13:37	0,0874	0,0004	0,5
13:40	0,0880	0,0006	0,7
13:43	0,0876	-0,0004	0,5
13:46	0,0881	0,0005	0,6
13:49	0,0878	-0,0003	0,3
13:52	0,0886	0,0008	0,9
Среднее значение	$0,088 \pm 0,001$	—	—
Максимальное значение	—	0,001	1
Предельное значение ($k=2$)	—	0,002	2
Норматив [3, 4]	—	0,04	15

раствора с массовой долей ингибитора 0,089%. Временной интервал между параллельными измерениями составлял 3 мин и соответствовал продолжительности цикла однократного измерения, включая операции промывки растворителем и заправки кюветы новой анализируемой пробой с автоматическим расчетом концентрации DBPC с помощью программы ASpec.

Для оценки повторяемости (сходимости) параллельных измерений в условиях длительного времени работы по данной методике для максимального значения размаха g и всей полученной выборки был выбран коэффициент охвата $k=2$, что соответствует доверительной вероятности $P=0,95$.

Полученные результаты теста удовлетворяют требованиям нормативных документов [3, 4] по повторяемости (сходимости) результатов определения содержания DBPC в изоляционном масле. Представленные в табл.3 и 4 результаты оценки точности измерений позволяют сделать вывод, что случайная и систематическая составляющие приборной погрешности аналитического комплекса, состоящего из ИК-фурье-спектрометра ФСМ 2201, а также системы обработки данных с программным обеспечением FSPEC/ASPEC и встроенной CLS-калибровкой, являются незначимыми.

На практике при мониторинге состояния изоляционных масел основными источниками неопределенности измерений являются методическая составляющая погрешности, обусловленная различием параметров калибровочной модели и исследуемого объекта – образца масла, который содержит продукты окисления и деструкции, а также ошибки оператора при выполнении операций промывки и заполнения кювет пробой.

ПРОВЕРКА РАБОТОСПОСОБНОСТИ КАЛИБРОВОЧНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ DBPC В ПРОБАХ РАБОЧЕГО МАСЛА

Результаты оценки приемлемости калибровочной модели, построенной методом CLS на основе неиспользованного минерального масла, приведены в табл.5. В качестве контрольных образцов использовались искусственные смеси, приготовленные растворением DBPC в полностью выработанном изоляционном масле, не содержащем ингибитора. Максимальное отклонение для всего диапазона измерений не превышает $\pm 0,03\%$ массовой доли DBPC, что является удовлетворительным результатом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ DBPC В ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ МЕТОДОМ ДОБАВОК

Описанная в стандарте [3] процедура калибровки с использованием пробы рабочего масла с очисткой от антиокислительной присадки на силикагеле является весьма трудоемкой и требует соответствующего лабораторного

Табл.5. Результаты проверки приемлемости калибровочной модели при определении DBPC в пробах рабочего масла

№ пробы	Концентрация DBPC, % масс.		
	Введено	Найдено	Отклонение
1	0,10	0,11	–0,01
2	0,20	0,22	–0,02
3	0,30	0,29	0,01
4	0,40	0,38	0,02
5	0,50	0,47	0,03

оборудования и материалов: роторного испарителя, большого количества специальных картриджей с силикагелем и органического растворителя – н-пентана. Альтернативой, позволяющей учесть наличие в составе анализируемой пробы продуктов окисления и деструкции масла, является метод добавок. Для его реализации требуется проба рабочего масла объемом около 120 см³, ингибитор окисления, аналитические весы и химическая посуда.

В настоящем исследовании был применен следующий алгоритм приготовления образцов с известным содержанием добавки DBPC в двух независимых пробах изоляционного масла А и В, отобранных из разных мест (трансформаторов): каждая исследуемая проба была поделена на две равные части по 50 г, в одной из которых была растворена навеска ингибитора – 0,5 г; далее две части пробы – с неизвестным содержанием и с добавкой DBPC – смешивались в разных пропорциях, соотношения пропорций определялись с помощью аналитических весов. Значения массовой доли добавки в образцах C_d рассчитывались по формуле:

$$C_d = C_0 \frac{m_2}{(m_1 + m_2)}, \quad (2)$$

где C_0 – массовая доля добавки в исходной пробе; m_1 – навеска пробы с неизвестной концентрацией DBPC; m_2 – навеска части пробы с добавкой DBPC. Результаты расчета значений массовой доли добавки DBPC для проб А и В в образцах показаны в табл.6 и 7.

Для исходных проб масла и полученных образцов регистрировались ИК-спектры пропускания относительно атмосферного воздуха с последующим расчетом спектров поглощения (рис.5). При измерениях использовалась жидкостная кювета с окнами из CaF₂ и длиной оптического пути 0,5 мм. CaF₂ обеспечивает прозрачность в диапазоне 3600–3700 см^{–1} для количественного определения DBPC с помощью ИК-спектроскопии и более стоек к парам воды, чем KBr. Кроме того, при хранении окон из CaF₂ не требуется эксикатор.

Табл.6. Массовая доля добавки DBPC в исходных пробах масла

Наименование пробы	Навеска DBPC, г	Навеска пробы, г	Массовая доля добавки в исходной пробе, C_0 , % масс.
A	0,530	55,607	0,953
B	0,516	56,244	0,917

Табл.7. Массовая доля добавки DBPC в образцах

№ образца	Навеска пробы с неизвестной концентрацией DBPC, m_1 , г	Навеска части пробы с добавкой DBPC, m_2 , г	Массовая доля добавки в образцах, C_d , % масс.
1A	7,854	1,038	0,111
2A	8,169	2,345	0,213
3A	7,926	3,896	0,314
4A	8,134	5,707	0,393
5B	8,095	0,965	0,098
6B	8,926	2,138	0,177
7B	8,800	3,757	0,274
8B	7,996	5,753	0,384

Ввод новой пробы в кювету осуществлялся методом вытеснения, без промывки кюветы растворителем. При замещении старого образца новым использовалось около 2 см³ пробы. Данный способ позволяет смоделировать результаты внелабораторного контроля качества изоляционного масла, оценить точность определения DBPC при работе оператора без специальной профессиональной подготовки.

Используя полученные спектры, с помощью программы ASpec методом CLS строились калибровочные модели для проб A и B, представленные на рис.6. За концентрацию калибровочного стандарта принималось значение массовой доли добавки DBPC в образце (табл.7). Для построения калибровки методом CLS был задан спектральный диапазон 3625–3675 см⁻¹. Калибровочная кривая в общем виде описывается следующим уравнением:

$$C_d = aA + b. \quad (3)$$

Абсолютные значения полученных коэффициентов b уравнений калибровочных кривых для проб A и B, равные 0,161 и 0,357, соответствуют неизвестным массовым долям DBPC в исследуемых пробах рабочих масел (рис.6). Коэффициенты корреляции построения калибровочных кривых R^2 в обоих случаях превышают 0,99, несмотря на упрощенный алгоритм измерений.

Основной математический принцип метода добавок при определении неизвестной концентрации аналита с учетом влияния матрицы проиллюстрирован на примере пробы A на рис.7. При пересчете концентраций в образцах с учетом определенного содержания DBPC в исследуемой пробе можно построить калибровку, которая проходит через начало координат и может использоваться в дальнейшем при мониторинге состояния электросилового оборудования.

Рис.5. ИК-спектры поглощения исходной пробы А изоляционного масла (1) и образцов, приготовленных из пробы А с добавкой ингибитора окисления. Массовая доля добавки DBPC: 2 – 0,11%; 3 – 0,21%; 4 – 0,31%; 5 – 0,39%

Рис.6. Результаты построения калибровочных моделей для определения DBPC в масле методом добавок-разбавлений: а – проба А; б – проба В. Программное обеспечение ASpec, классический метод наименьших квадратов (CLS). Красным контуром выделены коэффициенты "остатка" уравнений калибровочных кривых

Метод классических наименьших квадратов позволяет надежно аппроксимировать форму аналитического сигнала независимо от характера ИК-спектра базового масла, т.е. для количественного анализа рабочего масла не требуется определения линейной базовой линии с помощью ИК-спектра образца сравнения, соответствующего матрице исследуемой пробы. На рис.8 представлен результат количественного анализа ИК-спектра пробы А, черным цветом показана аппроксимация с помощью метода CLS. С помощью калибровки, полученной в результате пересчета (рис.7), определено значение DBPC в пробе, составляющее 0,16 % массовой доли.

Построение калибровочной модели методом добавок с использованием пяти образцов соответствует минимальному количеству калибровочных растворов по требованиям стандарта ГОСТ Р МЭК 60666. На практике для определения концентрации аналита в неизвестной пробе с целью учета или проверки влияния матрицы на результат измерений в дополнение к исходной пробе достаточно двух-трех образцов с известной величиной добавки.

В табл.8 и 9 представлены результаты определения массовой доли DBPC (C_x) в пробах А и В рабочих изоляционных масел при использовании двух разных образцов ($n=2$), с оценкой относительного отклонения (d) от значения, полученного для четырех образцов с добавками. При этом для определения коэффициентов а и b уравнения прямой линии (3) использовалось три точки, включая сами пробы.

Рис.7. Определение DBPC в исследуемой пробе А рабочего изоляционного масла и построение калибровочной модели ($Y=0,552X-0,161$) с помощью метода добавок. Пунктирной линией показана калибровочная модель ($Y=0,552X$), полученная по результатам пересчета с учетом определенного значения массовой доли DBPC в исследуемой пробе масла

Все результаты определения массовой доли DBPC в пробах А и В при $n=2$ находятся в пределах установленного в стандарте [3] допускаемого отклонения $d<15\%$, что является удовлетворительным результатом. При $n=3$ все результаты находятся в пределах допуска, максимальные значения относительного отклонения для проб А и В составляют 10% и 11% соответственно. Предложенный алгоритм с использованием метода добавок может применяться также и для оперативного контроля качества измерений.

Рис.8. ИК-спектр поглощения исходной пробы А изоляционного масла (красная линия) и аппроксимация спектра по методу CLS (черная линия)

Табл.8. Определение массовой доли DBPC в пробе А с помощью метода добавок

Образец	С _д , % масс.	Образцы для определения неизвестной концентрации					
Проба А	0,0	+	+	+	+	+	+
1А	0,111	+	+	+	–	–	–
2А	0,213	+	–	–	+	–	+
3А	0,314	–	+	–	+	+	–
4А	0,393	–	–	+	–	+	+
С _х , % масс.	0,161	0,145	0,161	0,158	0,164	0,162	0,165
d, %	–	10	0	1,9	1,9	0,6	2,5

Табл.9. Определение массовой доли DBPC в пробе В с помощью метода добавок

Образец	С _д , % масс.	Образцы для определения неизвестной концентрации					
Проба В	0,0	+	+	+	+	+	+
5В	0,098	+	+	+	–	–	–
6В	0,177	+	–	–	+	–	+
7В	0,274	–	+	–	+	+	–
8В	0,384	–	–	+	–	+	+
С _х , % масс.	0,357	0,358	0,321	0,379	0,308	0,351	0,358
d, %	–	0,3	10	6,2	14	1,7	0,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения DBPC в изоляционном масле по принципу метода добавок без необходимости использования базового масла или трудоемкой процедуры очистки пробы рабочего масла от антиокислительной присадки. Программное обеспечение FSPEC/ASPEC ИК-фурье-спектрометра ФСМ 2201 позволяет выполнять в автоматическом режиме расчет неизвестной концентрации ингибитора по методу добавок и построение калибровочной модели на основе растворов, приготовленных из исследуемой пробы рабочего масла.

Предлагаемые алгоритмы калибровки и измерений для определения ингибитора окисления, разработанные в развитие стандартов ГОСТ Р МЭК 60666 и ASTM D 2668, соответствуют текущему тренду построения систем мониторинга состояния промышленного оборудования по химическому составу технологической среды. В числе их преимуществ: оперативность получения результатов, отсутствие сложных и трудоемких процедур подготовки проб, автоматизация измерений и расчетов. Важным достоинством разработанной методики является возможность выполнения анализа операторами без специальной профессиональной подготовки непосредственно на месте (on-site), вблизи объекта контроля.

Методика измерения содержания антиокислительных присадок на базе ИК-фурье-спектрометра ФСМ 2201 и программного обеспечения FSPEC/ASPEC может применяться и для других типов минеральных масел: турбинного, компрессорного, гидравлического, картерного.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 54331-2011 (МЭК 60296:2003). Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. 22 с.
- ASTM D 3487-16e1. Specification for Mineral-Insulating Oil Used in Electrical Apparatus. ASTM International. URL: <http://www.astm.org>.
- ГОСТ Р МЭК 60666-2013. Масля изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2014. 28 с.
- ASTM D 2668-07(2013). Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption. ASTM International. URL: <http://www.astm.org>.
- ASTM D 2144-07(2013). Standard Test Methods for Examination of Electrical Insulating Oils by Infrared Absorption. ASTM International. URL: <http://www.astm.org>.

ИНФРАСПЕК

ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРЫ ФСМ
№ 52298-12 в Госреестре
средств измерений
России

Компания «Инфраспек» занимается разработкой и производством ИК-фурье спектрометров и другого оборудования для ИК спектроскопии с 1994 года для научных исследований и промышленности, выпускает широкий спектр оптических приставок, а также анализаторы для контроля качества продукции.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

- Определение содержания оксигенатов и бензола в бензинах
- Определение FAME в дизельном топливе
- Анализ эксплуатационных параметров смазочных и изоляционных масел
- Определение нефтепродуктов в воде и почве, идентификация источника загрязнения
- Мониторинг выбросов загрязняющих веществ в атмосферу
- Оперативный контроль процесса аминовой очистки углеводородных газов от кислых компонентов

ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург, 196158, ул. Ленсовета, д.88, пом.37Н

Тел./факс: (812) 382-8857, (812) 382-9064

info@infraspек.ru www.infraspек.ru