

УДК 621.315.615.2  
DOI: 10.15587/1729-4061.2014.29389

*Наведено результати розробок методів екстракційно-газохроматографічних визначень вмісту розчинених газів, іонулу та фуранових сполук у енергетичних маслах. Встановлено умови виконання вимірювань що до визначення вмісту розчинених газів за методом абсолютного градування для цих газів, а також вмісту іонулу або фуранових сполук за методами додатку відповідного компонента або різних об'ємів екстрагенту*

*Ключові слова: газова хроматографія, екстракція, енергетичне масло, розчинений газ, іонол, фуранова сполука*

*Приведены результаты разработок методов экстракционно-газохроматографических определений содержания растворенных газов, ионола и фурановых соединений в энергетических маслах. Определены условия выполнения измерений при определении содержания растворенных газов методом абсолютного градуирования с использованием коэффициентов распределения для этих газов и содержания ионола или фурановых соединений методами добавки соответствующего компонента, или различных объемов экстрагента*

*Ключевые слова: газовая хроматография, экстракция, энергетическое масло, растворенный газ, ионол, фурановое соединение*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ГАЗОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СОДЕРЖАНИЙ РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ

**С. В. Зайцев**  
Инженер\*

E-mail: mussslo@mail.ru

**В. А. Кишневский**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: twf.onpu@gmail.com

**С. Л. Савич**

Кандидат химических наук, доцент\*

\*Кафедра технологии воды и топлива\*\*\*

\*\*Кафедра технологии неорганических  
веществ и экологии\*\*\*

\*\*\*Одесский национальный

политехнический университет,

пр. Шевченко, 1, г. Одесса, Украина, 65044

### 1. Введение

Электрическое оборудование, заполненное энергетическими маслами (трансформаторными, кабельными, конденсаторными, турбинными), является одной из составляющих частей электрических станций и электрических сетей, обеспечивающей надежность производства и передачи электроэнергии. В результате процессов старения и различных внешних воздействий при длительной эксплуатации в маслonaполненном электрооборудовании (МНЭО) возникают дефекты, которые могут привести к его повреждению. В процессе эксплуатации МНЭО под воздействием электрических, магнитных и акустических полей, электрических разрядов и тепловых полей на энергетическое масло и твердую электроизоляцию на основе целлюлозы, в энергетическом масле накапливаются продукты разложения – газообразные, жидкие и твердые. Газообразные ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $1-C_4H_8$ ) и жидкие (фурановые соединения фурфурол, ацетилфуран, 5-метил-фурфурол, 2-фуран-метанол) продукты разложения могут быть обнаружены в энергетическом масле экстракционно-газохроматографическим (ЭГХ) методом, с

помощью которого можно определить содержание и антиокислительной присадки ионол в энергетическом масле для принятия решения о необходимости повышения её концентрации в энергетическом масле или в проведении мероприятий по его очистке. Результаты ЭГХ измерений содержания растворенных газов и фурановых соединений позволяют осуществлять диагностику технического состояния МНЭО на основе существующих диагностических моделей, позволяющих определять наличие локальных дефектов теплового и электрического характера. Изучение содержания других газов ( $H_2S$ ,  $SO_3$ ,  $NH_3$ ), накапливающихся в энергетическом масле под воздействием на него электрических и тепловых полей, позволяет получить дополнительную информацию о возникающих дефектах в МНЭО, позволяя создавать новые диагностические модели. Так, при температуре  $t \geq 300$  °C и выше серосодержащие нефтяное трансформаторное масло разлагается с накоплением в нем  $H_2S$  и  $CO_2$ , способных участвовать в химической коррозии цветных конструкционных металлов и образовывать электропроводные коллоидные частицы в объеме энергетического масла. Определение содержания  $H_2S$  в серосодержащем энергетическом масле может быть

использовано для идентификации теплового дефекта в МНЭО с температурой в зоне дефекта  $t \geq 300$  °С. Появление в энергетическом масле растворенных газов и NO, NO<sub>2</sub>, HCN можно связать с наличие локального высокотемпературного нагрева в виде плазмы. В соответствии с нормативными требованиями Украины из МНЭО классов напряжений 35–750 кВ для выполнения ЭГХ измерений необходимо отбирать пробы трансформаторных масел для определения содержания растворенных компонентов: газов – H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 1–C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> [1]; ионола [2]; фурановых соединений – фурфурола, ацетилфурана, 5-метил-фурфурола, 2-фуран-метанола [3]. При выполнении ЭГХ измерений используют известные положения жидкостной [4] и газовой [5] экстракции определяемых компонентов из энергетических масел, и методы газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии [6] для анализа экстрактов. При ЭГХ методе определения содержания растворённых в энергетических маслах компонентов основными операциями являются: градуирование газового хроматографа; экстракционное извлечение анализируемых компонентов из пробы энергетического масла; газохроматографический анализ экстракта; расчет концентраций анализируемых компонентов, содержащихся в энергетическом масле, с использованием линейных градуировочных характеристик. При использовании статического варианта газовой или жидкостной экстракции определяемого компонента при выполнении расчетов используют формулу, описывающую в общем виде экстракционное равновесие в статических условиях однократной экстракции [5]:

$$C_M = C_{\text{экс}} \cdot [K_k + V_{\text{экс}}/V_M], \quad (1)$$

где  $C_M$  – концентрация компонента в энергетическом масле;  $C_{\text{экс}}$  – концентрация компонента в экстракте из пробы энергетического масла;  $K_k$  – коэффициента распределения для анализируемого компонента в системе «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент»;  $V_M$ ,  $V_{\text{экс}}$  – объём энергетического масла и экстрагента, соответственно, в экстракторе.

При использовании статического варианта жидкостной экстракции для определения содержания ионола в энергетических маслах при выполнении расчетов также используют формулу (1). Для определения концентраций  $C_{\text{экс}}$  используют метод абсолютного градуирования с применением градуировочных смесей определяемого компонента в экстрагенте. Для ЭГХ определения содержания ионола и фурановых соединений в трансформаторных маслах используют метод абсолютного градуирования с применением градуировочных растворов ионола в градуировочном трансформаторном масле и, соответственно, фурановых соединений в толуоле или в градуировочном трансформаторном масле. Вышеприведенным методикам ЭГХ измерений присущи погрешности методов измерений, связанные с:

а) применением коэффициентов Оствальда вместо коэффициентов распределения  $K_k$  для хорошо растворимых в энергетических маслах углеводородных газов, и отсутствием рекомендаций по снижению влияния оставшихся в хроматографических колонках определяемых газов от анализа предыдущей пробы энергетиче-

ского масла на результат анализа последующей пробы энергетического масла – при определении содержаний растворенных газов в энергетических маслах;

б) несоответствием физико-химических свойств по отношению к ионолу (фурановых соединений) в системах «градуировочное энергетическое масло – ионол (фурановое соединение) – экстрагент» и «эксплуатационное энергетическое масло – ионол (фурановое соединение) – экстрагент» – при определении содержания ионола (фуранового соединения) в эксплуатационных энергетических маслах;

в) при определении содержания ионола в энергетическом масле с использованием расчетной формулы (1) необходимо знать значение  $K_k$  для системы «эксплуатационное энергетическое масло – ионол – экстрагент».

В связи с этим является актуальным повышение точности результатов определения содержаний растворенных газов, ионола и фурановых соединений в соответствующих энергетических маслах путем уменьшения погрешностей методов измерений.

## 2. Анализ исследований и публикаций

*Растворенные газы.* В работах [7, 8] приведены значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  для растворенных в минеральных электроизоляционных маслах чистых газов H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> при статическом равновесии в стандартных условиях. В работах [8, 9] изложены ЭГХ методы определения содержания растворенных в энергетических маслах газов H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> с использованием двух вариантов – равновесного распределения анализируемых газовых компонентов между пробой трансформаторного масла и газообразным экстрагентом (метод АРГ), или термо-вакуумного выделения анализируемых газовых компонентов из пробы трансформаторного масла, и приведены значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  для растворенных в минеральных электроизоляционных маслах газов H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. В работах [8, 10–12] приведены значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  при использовании варианта АРГ и расчетной формулы (1). В работе [1] приведены значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  и коэффициенты распределения для растворенных в минеральных электроизоляционных маслах газов H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, а так же коэффициенты Оствальда для растворенных газов C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Приведенные в работе [13] значения коэффициентов распределения для растворенных газов C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> значительно отличаются от приведенных значений в работе [13]. Данные же о коэффициентах распределения растворенного газа H<sub>2</sub>S в энергетических маслах, в литературе не найдены. Известно, что коэффициенты Оствальда  $V_M$  для растворов определяемых чистых газов в градуировочном трансформаторном масле могут отличаться от экспериментально определяемых коэффициентов распределения  $K_{TM}$  для определяемых газов в анализируемых эксплуатационных трансформаторных маслах, например, для растворенных газов:  $V_M(C_2H_6)=2,40$  и  $K_{TM}(C_2H_6)=2,89$  по [1] и  $K_{TM}(C_2H_6)=2,48$  по [13];  $V_M(C_3H_6)=12,5$  по [1] и  $K_{TM}(C_3H_6)=8,12$  по [13];

$V_m(C_3H_8)=19,46$  по [1] и  $K_{TM}(C_3H_8)=8,76$  по [13]. В связи с этим для повышения точности результата ЭГХ анализа энергетических масел при определении в них содержания растворенных газов необходимо:

– экспериментальное уточнение коэффициентов распределения для растворенных в современных трансформаторных, кабельных, конденсаторных и турбинных минеральных маслах растворенных газов, в том числе  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ;

– определение коэффициента распределения для растворенного в турбинном и трансформаторном маслах газа  $H_2S$ ;

– определение оптимальных условий ЭГХ анализа энергетических масел при использовании статического варианта газовой экстракции растворенных газов из энергетических масел и с применением различных сорбентов в хроматографических колонках газового хроматографа.

*Ионол.* Содержание антиокислительной присадки ионол в трансформаторных маслах может быть определено ЭГХ методом с использованием:

А) метода абсолютного градуирования с применением градуировочных растворов ионола в трансформаторном масле любой марки, предварительно не содержащего ионол [2, 14–16]. Результаты работ [17, 18] показали, что градуировочные смеси, приготовленные на основе различных трансформаторных масел, имеют отличающиеся друг от друга градуировочные коэффициенты, что связано с различиями в значениях коэффициентов распределения  $K_k$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент», и, соответственно, со степенями извлечения ионола из градуировочных смесей и анализируемых трансформаторных масел. В связи с этим данный метод абсолютного градуирования может быть использован в случае, если физико-химические свойства по отношению к восприимчивости к ионолу (выражающихся в близости значений коэффициентов распределения  $K_p$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент») для градуировочных смесей ионола в градуировочном трансформаторном масле близки к соответствующим свойствам для анализируемых трансформаторных масел.

Б) Метода однократной жидкостной экстракции с использованием расчетного уравнения (1) и значения  $K_k$ . При этом необходимо предварительно экспериментально определять значения коэффициентов распределения  $K_k$  для ионола в системе «анализируемое трансформаторное масло – ионол – экстрагент» [19]. В связи этим возникает необходимость в разработке методики выполнения измерений, не использующих процедуры определения значения коэффициентов распределения для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – экстрагент» или процедуры абсолютного градуирования хроматографа с использованием градуировочных растворов ионола в анализируемом энергетическом масле.

*Фурановые соединения.* Для определения содержания фурановых соединений в трансформаторных маслах в настоящее время используется ЭГХ метод, основанный на применении абсолютного градуирования [20–22]. В работе [23] изложен метод с использованием градуировочных растворов фурановых соединений в трансформаторных маслах или в смесях трансфор-

маторного масла с толуолом. Этот метод имеет те же недостатки, что и ЭГХ метод определения содержания ионола в трансформаторном масле с использованием абсолютного градуирования и градуировочных растворов ионола в трансформаторном масле. В связи этим возникает необходимость в разработке методики выполнения измерений, не использующих процедуры абсолютного градуирования хроматографа с использованием градуировочных растворов фурановых соединений в энергетическом масле или толуоле. При одновременном определении содержаний растворенных газов, ионола и фурановых соединений в энергетических маслах из одной пробы энергетического масла, ЭГХ измерения выполняются, как правило, с использованием не менее двух газовых хроматографов [2, 23]. Вместе с тем, эти измерения могут быть выполнены с использованием одного многоканального газового хроматографа [24].

### 3. Формирование целей и задач

Целью работы явилось снижение погрешностей методов измерений и повышение точности результатов измерений при определении содержаний в энергетических маслах (трансформаторных, кабельном, конденсаторном, турбинном) растворенных компонентов – газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ), ионола, фурановых соединений (фурфуrolа, ацетилфурана, 5-метил-фурфуrolа, 2-фуранметанола) – статическим вариантом экстракционно-газохроматографических измерений с использованием газохроматографического метода анализа равновесных фаз – газообразных или жидких экстрактов.

Задачи исследований:

- определение значений коэффициентов распределения в системе «энергетическое (трансформаторное, кабельное, конденсаторное, турбинное) масло – растворенный газ ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ) – газ-экстрагент» с использованием статического и динамического вариантов ЭГХ измерений;
- получение расчетных формул для расчета концентраций ионола в минеральных трансформаторных (турбинных) маслах и фурановых соединений в минеральных трансформаторных (конденсаторных, кабельных) маслах на основе принятых физических и математических моделей экстракционных процессов при выполнении ЭГХ измерений;
- выбор необходимых условий и процедур экстракционно-газохроматографического определения содержания растворенных газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ), ионола и фурановых соединений в энергетических маслах (трансформаторных, кабельных, конденсаторных, турбинных) для создания оптимальной газовой схемы многоканального газового хроматографа с использованием различных адсорбентов в хроматографических колонках.

*Объекты исследований* – нефтяные энергетические масла, не содержащие визуальную определяемую воду: трансформаторные масла марок ГК, Т-1500, Nyltro 11GX; турбинное масло марки АЗМОЛ Тп-22с; конденсаторное масло по ГОСТ 5775; кабельное масло марки МН-3.

*Определяемые компоненты* – газы  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ; ионол; фурановые соединения фурфурол, ацетилфуран, 5-метил-фурфурол, 2-фуранметанол.

#### 4. Методы и основные результаты исследований при разработке методик экстракционно-газохроматографических определений содержаний растворенных газов, ионола и фурановых соединений в энергетических маслах

В данной работе использован газохроматографический метод анализа равновесных фаз – экстрактов, находящихся над поверхностью энергетического масла в статическом или динамическом равновесии при выполнении газовой или жидкостной экстракции. При определении содержаний растворенных газов в экстрактах использован метод газо-адсорбционной хроматографии, а при определении содержаний ионола (фурановых соединений) – метод газо-жидкостной хроматографии. При выполнении ЭГХ измерений использованы методики:

- абсолютного градуирования с применением коэффициентов распределения для соответствующего растворенного газа в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газ-экстрагент» – при определении содержаний растворенных газов в энергетических маслах;

- добавки твердого ионола (жидкого фуранового соединения) или добавки различных объемов жидкого экстрагента (этанола или ацетонитрила) к одинаковым объемам анализируемого энергетического масла – при определении содержаний ионола (фурановых соединений) в энергетических маслах.

Методики ЭГХ измерений включают в себя основные операции:

- градуирование газового хроматографа;
- экстракцию определяемого компонента из энергетического масла газообразным (жидким) экстрагентом;
- газохроматографическое определение концентрации компонента в газообразном (жидком) экстракте;
- расчет концентрации определяемого компонента в энергетическом масле. Градуировочные характеристики, выражающие зависимости площадей хроматографических пиков определяемых компонентов от их концентраций в градуировочных растворах, должны быть линейными.

При выполнении ЭГХ измерений использованы:

- газовый хроматограф, содержащий детектор по теплопроводности (ДТП);
- метанатор для конверсии  $CO$  и  $CO_2$  в  $CH_4$ , установленный после хроматографической колонки перед пламенно-ионизационным детектором (ПИД);
- градуировочные растворы ионола в этиловом спирте и фурановых соединений в ацетонитриле;
- аттестованные газовые растворы, содержащие определяемые газы  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$  в аргоне (Ar);
- насадочные хроматографические колонки с сорбентами: CaA;
- Porapak N; Силипор-200; Carboxen-1000;  $Al_2O_3$ ; силикагель КСМ;
- Хроматон N-AW+SE-30;

- Полихром-1+ПЭГА.

Газ-носитель хроматографа – Ar. Экстрагенты – газообразный Ar (экстракция газов), этанол (экстракция ионола), ацетонитрил (экстракция ионола и фурановых соединений). Температура экстракции  $t_3=20$  °С. Точность термостатирования:  $\Delta t=\pm 5$  °С – при газовой экстракции;  $\Delta t=\pm 2$  °С – при жидкостной экстракции. Условия выполнения газохроматографических измерений с учетом рекомендаций [24] приведены в табл. 1. После выхода хроматографического пика последнего определяемого компонента выполняли программирование температуры соответствующей хроматографической колонки со скоростью  $v_t=12-35$  °С/мин от соответствующей начальной температуры  $t_{хк}$  до конечной температуры 190 °С.

Таблица 1

Условия выполнения газохроматографических измерений

Сорбент	Компонент	Условия
CaA	$H_2$ , $O_2$ , $N_2$ , $CH_4$ , $CO$ , $CO_2$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$ , $C_2H_4$ , $C_4H_{10}$	ДТП, $t_{хк}=40$ °С
Porapak N	$CO$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_2$ , $H_2O$ , $C_3H_8+C_3H_6$	Метанатор, ПИД, $t_{хк}=40$ °С
Силипор-200	$H_2$ , $O_2+N_2$ , $CO$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_3H_8$ , $C_2H_2$ , $C_3H_6$ , $C_4H_{10}$ , $1-C_4H_8$	ПИД; $t_{хк}=40$ °С
Carboxen-1000	$H_2$ , $O_2$ , $N_2$ , $CO$ , $H_2O$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $C_2H_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_6$ , $C_3H_8$ , $1-C_4H_8$	Метанатор, ПИД, $t_{хк}=40$ °С
$Al_2O_3$	$H_2$ , $O_2+N_2$ , $CO$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_3H_8$ , $C_3H_6$ , $C_2H_2$ , $H_2O$ , $C_4H_{10}$ , $1-C_4H_8$	ПИД, $t_{хк}=40$ °С
КСМ	$O_2+N_2$ , $CO_2$ , $COS$ , $H_2S$ , $COS$ , $SO_2$	ДТП, $t_{хк}=100$ °С
Хроматон N-AW+SE-30	Ионол	ПИД, $t_{хк}=150$ °С
Полихром-1+ПЭГА	Фурфурол, ацетилфуран, 5-метил-фурфурол, 2-фуран-метанол	ПИД, $t_{хк}=150$ °С

#### 4. 1. Определение содержаний растворенных газов в энергетических маслах

Равновесное распределение растворенных газовых компонентов в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газ-экстрагент» устанавливают в экстракторе с помощью устройства для ускорения достижения равновесия барабанного типа [1]. Отношение  $n=V_r/V_m$  газовой фазы  $V_r$  экстрагента к жидкой фазе  $V_m$  энергетического масла в экстракторе равно  $n=1$  или  $n=2$ . Определение коэффициентов распределений  $K_m$  для газа  $C_2H_6$  выполнено статическим вариантом анализа равновесного газа, а коэффициентов распределений  $K_m$  для газов  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  и  $H_2S$  – динамическим вариантом анализа равновесного газа с использованием расчетной формулы [25]:

$$K_m = \frac{V_2 - V_1}{V_{3m} \cdot \ln(S_1/S_2)}, \quad (2)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объемы газа-экстрагента, пропущенного через пробу энергетического масла в экстракторе;



$V_{эм}$  – объём пробы энергетического масла в экстракторе;  $S_1, S_2$  – площади хроматографических пиков для определяемого газа ( $C_3H_6, C_3H_8, H_2S$ ), соответствующие объёмам газа-экстрагента  $V_1$  и  $V_2$ , пропущенным через экстрактор с пробой энергетического масла, при условиях, что  $S_1 \geq 3 \cdot S_2$  и  $V_2 \geq 2 \cdot V_1$ , и график в координатах « $\ln(S_1/S_2) - (V_2 - V_1)/V_{эм}$ » должен быть линейным (при этом: относительная погрешность определения значения  $K_M$  не будет превышать суммарной относительной погрешности определения  $S_1$  и  $S_2$ ;  $K_M = const$  в изучаемом интервале концентраций растворенного в энергетическом масле газа).

Результаты измерений приведены в табл. 2, в которой указаны: П – показатель; И – источник информации; значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  и распределения  $K_{TM}$  для растворенных газов в трансформаторных маслах, полученных из литературных данных [1, 13].

Полученные в настоящей работе (Р) коэффициенты распределения при концентрации каждого анализируемого растворенного газа в энергетических маслах не более 0,2 % объёмной доли для растворенных газов в:

- трансформаторных маслах –  $K_{TM}$ ;
- конденсаторном масле –  $K_{конд}$ ;
- кабельном масле –  $K_{каб}$ ;
- турбинном масле –  $K_{тур}$ .

Из табл. 2 видно, что результаты, полученные настоящим ЭГХ методом при анализе трансформаторных масел близки к результатам, полученным в работе [1] для определяемого газа  $C_2H_6$ , и в работе [13] для определяемых газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ , что позволяет рекомендовать полученные в настоящей работе значения коэффициентов распределения для  $C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$  взамен предложенных в работе [1] соответствующих коэффициентов Оствальда. Полученные значения коэффициентов распределения для соответствующих растворенных газов ( $H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, CO, CO_2$ ) в изученных нефтяных энергетических маслах (трансформаторных, конденсаторном, кабельных, турбинном) практически не отличаются от соответствующих значений, приведенных в работе [1] для нефтяных трансформаторных масел, что позволяет определять содержание этих растворенных газов и  $H_2S$  в этих минеральных нефтяных маслах ЭГХ методом по стандартизированным методикам [1].

**Значения коэффициентов Оствальда и коэффициентов распределения для растворенных газов**

П	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$	$C_3H_6$	$C_3H_8$	CO	$CO_2$	$H_2S$	И
$V_M$	0,05	0,43	2,40	1,70	1,20	12,5	19,46	0,12	1,08	–	[1]
$K_{TM}$	0,06	0,45	2,89	1,82	–	–	–	0,16	1,17	–	
$K_{TM}$	0,05	0,39	2,48	1,54	1,16	8,12	8,76	–	–	–	[13]
$K_{конд}$	0,04	0,44	2,70	1,80	1,10	–	–	0,11	1,10	–	Р
$K_{каб}$	0,05	0,38	2,65	1,60	1,20	–	–	0,12	1,15	–	
$K_{TM}$	0,05	0,40	2,70	1,70	1,20	8,2	8,9	0,11	1,15	14,0	
$K_{тур}$	0,06	0,45	2,75	1,80	1,25	8,30	8,80	0,12	1,18	15,3	

В табл. 3 для экстракционной системы «трансформаторное масло марки ГК – растворенный газ – газ-экстрагент» для растворенных газов  $C_2H_6, C_3H_6$  и  $C_3H_8$  приведены значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  [1] и коэффициентов распределений  $K_{TM}$  [18], а также сравнение изменений результатов ЭГХ измерений

содержаний этих растворенных газов в трансформаторных маслах при использовании коэффициентов распределения  $K_{TM}$  и коэффициентов Оствальда  $V_M$  при различных значениях отношения  $n=1$  и  $n=2$  при температуре газовой экстракции 20 °С. При этом: П – параметр;  $\delta_1, \delta_2$  – относительные отклонения результатов газохроматографических измерений содержания растворенных газов в трансформаторных маслах при использовании коэффициентов распределения  $K_{TM}$  растворенных в трансформаторном масле газов вместо соответствующих коэффициентов Оствальда, % относительные,  $V_M$  при различных соотношениях  $n$ ;  $A_1=(V_M + V_T/V_M)$ ;  $A_2=(K_{TM} + V_T/V_M)$ .

**Таблица 3**

**Значения коэффициентов Оствальда  $V_M$  и коэффициентов распределения  $K_{TM}$  в системе «трансформаторное масло марки ГК – растворенный газ – газ-экстрагент»**

Газ	$V_M$	$K_{TM}$	n=1			n=2		
			$A_1$	$A_2$	$\delta_1$	$A_1$	$A_2$	$\delta_1$
$C_2H_6$	2,40	2,89	3,4	3,9	14,4	4,4	4,9	11,1
$C_3H_6$	12,50	8,12	13,5	9,1	31,9	14,5	10,1	29,7
$C_3H_8$	19,46	8,76	20,5	9,8	53,1	21,5	10,8	50,6

Из табл. 3 видно, что увеличение значения  $n$  от 1 до 2 уменьшает различия в результатах газохроматографических измерений содержания растворенных в трансформаторном масле газов  $C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$  с использованием в расчетах коэффициентов распределений  $K_{TM}$  вместо соответствующих коэффициентов Оствальда  $V_M$ . Таким образом, применение в расчетной формуле (1) коэффициентов Оствальда  $V_M$  вместо соответствующих значений коэффициентов распределений  $K_{TM}$  приведет к получению недостоверных результатов анализа трансформаторного масла при определении в нем содержания растворенных газов  $C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$ . Для изотермических условий работы насадочной хроматографической колонки с адсорбентом Porapak N в интервале температур 40–190 °С установлено, что: в хроматографической колонке для смеси определяемых газов  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  не происходит; при температуре хроматографической колонки  $t_{хк}=40$  °С существует зависимость времени удерживания  $\tau_r(C_nH_{2n+2})$ , с, для углеводородов гомологического ряда анализируемых газов  $CH_4, C_2H_6, C_3H_8$  от количества атомов углерода  $n_c$  в этих молекулах, выражаемая математической формулой

**Таблица 2**

$$\lg \tau_r(C_nH_{2n+2}) = 1,19 + 0,74 \cdot n_c \quad (3)$$

При этом установлено, что: вершина хроматографического пика  $C_3H_8$  появляется на хроматограмме через  $\tau_r=43$  мин; при выполнении серии единичных ЭГХ анализов продолжительностью 17 мин, хроматографический пик  $C_3H_8$ , образующийся после первого анализа, может появиться на последующих хроматограммах в любом их месте через  $\tau_r=43$  мин после выполнения первого анализа; при этом возможно искажение формы хроматографического пика для определяемого газа, например  $C_2H_2$ , ошибки в идентификации хроматографического пика и в количественном результате анализа, напри-

мер, если хроматографический пик  $C_3H_8$  появляется на месте хроматографического пика  $C_2H_2$  при одном из последующих анализов. На рис. 1 показана часть хроматограммы анализа аттестованной газовой смеси, содержащей анализируемые газы  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_8$ , при выполнении серии единичных газохроматографических анализов продолжительностью 17 мин. Хроматограмма получена при выполнении третьего последовательного анализа одной и той же пробы аттестованной газовой смеси при  $t_{хк}=40^\circ C$  и осложнена появлением хроматографического пика  $C_3H_8$  на месте хроматографического пика  $C_2H_2$ . Концентрация  $C_2H_2$ , вычисленная с учетом влияния хроматографического пика  $C_3H_8$ , имеет значение 540 ppm, действительная же концентрация  $C_2H_2$  – 125 ppm.

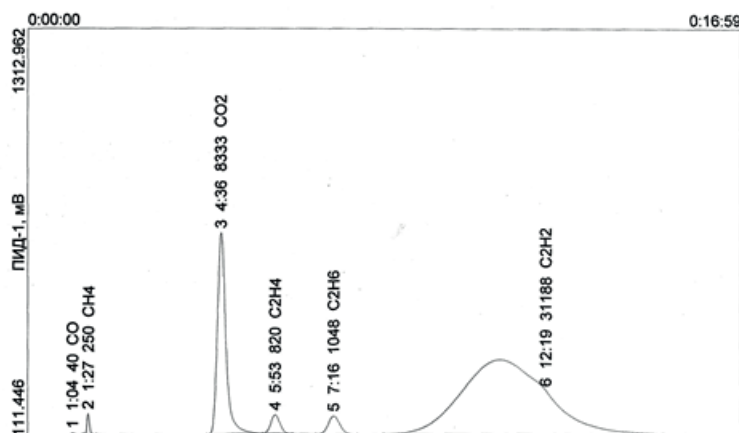


Рис. 1. Хроматограмма анализа аттестованной газовой смеси

По формуле (3) установлено, что при изотермических условиях работы хроматографических колонок хроматографический пик  $C_4H_{10}$  после выполнения первого анализа пробы трансформаторного масла может появиться на последующих хроматограммах через  $\tau_T=3$  ч 46 мин, и внести искажения в результаты измерений для определения содержания иных газов, растворенных в трансформаторном масле. В связи с этим, если нет необходимости определять содержания растворенных в энергетических маслах газов  $C_3H_8+C_3H_6$ ,  $C_4H_{10}$ , при использовании в хроматографической колонке рекомендованного в работе [1] сорбента Рогарак N принято, что: газохроматографический анализ рекомендовано выполнять при температуре хроматографической колонки  $t_{хк}=40^\circ C$ ; после выхода хроматографического пика  $C_2H_2$  необходимо выполнять программирование температуры хроматографической колонки со скоростью  $v_t=12-35^\circ C/мин$  до  $t_{хк}=190^\circ C$ . Характер зависимостей, аналогичный описанному формулой (3), получен и для других сорбентов (СаА, Силипор-200, Carboxen-1000,  $Al_2O_3$ ), в связи с чем при использовании этих сорбентов рекомендованы соответствующие условия выполнения газохроматографических измерений, приведенные в табл. 1.

#### 4. 2. Определение содержания ионола и фурановых соединений в энергетических маслах

Содержание ионола в интервалах концентраций 0,05–1,5 % массовой доли определяют в трансформаторных и турбинных маслах. Содержание

фурановых соединений в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  % массовой доли определяют в трансформаторных, кабельных, конденсаторных маслах. Основные операции: изотермическая экстракция в экстракторах при  $V_{экс}/V_M=0,2-1,0$  ( $V_M$ ,  $V_{экс}$  – объём энергетического масла и экстрагента, соответственно, в экстракторе); отстаивание смеси «трансформаторное (турбинное) масло – ионол – этанол (ацетонитрил)» или смеси «трансформаторное (конденсаторное, кабельное) масло – фурановое соединение – ацетонитрил» и последующее разделение этих смесей центрифугированием; газохроматографический анализ полученных экстрактов.

*Способ "А".* Измерение выполняют методом добавок, сущность которого состоит в том, что в известное количество сравнительной пробы анализируемого энергетического масла добавляют известное количество  $M$  твердого ионола (жидкого фуранового соединения). Математическая модель массообменных процессов жидкостной экстракции основана на использовании соотношений:

$$C_M \cdot V_M = C_{M,1} \cdot V_M + C_{раб} \cdot V_{экс} + C_{см,раб} \cdot V_{см} = C_{раб} \cdot K_p \cdot V_M + C_{раб} \cdot V_{экс} + C_{см,раб} \cdot V_{см,1} \quad (4)$$

$$C_M \cdot V_M + M = C_{M,2} \cdot V_M + C_{срав} \cdot V_{экс} + C_{см,срав} \cdot V_{см} = C_{срав} \cdot K_p \cdot V_M + C_{срав} \cdot V_{экс} + C_{см,срав} \cdot V_{см,2} \quad (5)$$

где  $C_{M,1}$ ,  $C_{M,2}$  – концентрации ионола (фуранового соединения) в анализируемых объёмах  $V_M$  энергетического масла, полученные после экстракции ионола (фуранового соединения) из одинаковых объёмов  $V_M$  рабочей пробы энергетического масла и, соответственно, из сравнительной пробы энергетического масла, содержащей известное добавленное количество твердого ионола (жидкого фуранового соединения), одинаковыми объёмами  $V_{экс}$  экстрагента;  $C_{раб}$ ,  $C_{срав}$  – концентрация ионола (фуранового соединения) в экстрактах, полученные после экстракции ионола (фуранового соединения) из одинаковых объёмов  $V_M$  рабочей пробы энергетического масла и, соответственно, из сравнительной пробы энергетического масла, содержащей известное добавленное количество твердого ионола (жидкого фуранового соединения), одинаковыми объёмами  $V_{экс}$  экстрагента;  $K_p$  – коэффициент распределения в системе «энергетическое масло – ионол (фурановое соединение) – экстрагент»;  $C_{см,раб}$ ,  $C_{см,срав}$  – концентрация ионола (фуранового соединения) в смеси «воздух – пар экстрагента», находящейся в равновесии со смесью «энергетическое масло – экстрагент» в экстракторах, содержащих рабочую и сравнительную пробы энергетического масла, соответственно;  $V_{см,1}$  и  $V_{см,2}$  – объёмы смеси «воздух – пар экстрагента» в экстракторах, содержащих рабочую и сравнительную пробы энергетического масла, соответственно.

Установлено, что концентрации ионола (фуранового соединения) в паро-воздушных смесях объёмами  $V_{см,1}$  и  $V_{см,2}$  в экстракторах при содержании ионола (фуранового соединения) в энергетическом масле в выше указанном интервале концентраций, ниже порога определения для ПИД газового хроматографа, и в формулах (4) и (5) соответствующими членами  $C_{см,раб} \cdot V_{см,1}$  и

$C_{см,срав} \cdot V_{см,2}$  можно пренебречь. Концентрацию  $C_M$  ионола (фуранового соединения) в энергетическом масле вычисляют по формуле, учитывающей реальное содержание чистого ионола (фуранового соединения) в добавленном количестве  $M$  твердого ионола (жидкого фуранового соединения):

$$C_M = \frac{\alpha \cdot M \cdot C_{раб}}{V_M \cdot (C_{срав} - C_{раб})}, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий содержание чистого ионола (фуранового соединения) в твердом ионоле (жидком фурановом соединении), добавляемом в энергетическое масло.

При определении содержания ионола:

а) нет необходимости предварительно определять значения коэффициентов распределения для ионола в системе «трансформаторное (турбинное) масло – ионол – экстрагент»;

б) методика может быть использована при значении показателя «кислотное число» для трансформаторного (турбинного) менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного (турбинного) масла, при значении кислотного числа более 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного (турбинного) масла выполняется очистка трансформаторного (турбинного) масла силикагелем; после очистки определяемый по ГОСТ 6307 показатель «наличие водорастворимых кислот» должен иметь характеристику «отсутствие водорастворимых кислот» при рН=6,0–8,0 для водной вытяжки;

в) твердый ионол в сравнительной пробе анализируемого трансформаторного (турбинного) масла растворяют при температуре 60 °С, а фурановое соединение – при комнатной температуре.

**Способ «Б».** Измерение выполняют при экстракции ионола (фуранового соединения) из одинаковых объёмов анализируемого энергетического масла выполняют путем добавления различных объёмов экстрагента. Сущность измерения заключается в изотермической экстракции ионола (фуранового соединения) из одинаковых объёмов анализируемой пробы энергетического масла  $V_M$  двумя различными объёмами экстрагента  $V_{экс,1}$  и  $V_{экс,2}$  и последующего газохроматографического определения содержания ионола (фуранового соединения) в полученных экстрактах. Математическая модель массообменных процессов жидкостной экстракции основана на использовании соотношений:

$$\begin{aligned} C_M \cdot V_M &= C_{см,1} \cdot V_M + C_{экс,1} \cdot V_{экс,1} + C_{см,1} \cdot V_{см,1} = \\ &= C_{экс,1} \cdot K_p \cdot V_M + C_{экс,1} \cdot V_{экс,1} + C_{см,1} \cdot V_{см,1}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} C_M \cdot V_M &= C_{см,2} \cdot V_M + C_{экс,2} \cdot V_{экс,2} + C_{см,2} \cdot V_{см,2} = \\ &= C_{экс,2} \cdot K_p \cdot V_M + C_{экс,2} \cdot V_{экс,2} + C_{см,2} \cdot V_{см,2}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $C_{экс,1}$ ,  $C_{экс,2}$  и  $C_{см,1}$ ,  $C_{см,2}$  – концентрации ионола (фуранового соединения) в экстрактах, и, соответственно, концентрации ионола (фуранового соединения) в анализируемых объёмах  $V_M$  энергетического масла, полученные после экстракции ионола (фуранового соединения) из одинаковых объёмов  $V_M$  энергетического масла различными объёмами экстрагента  $V_{экс,1}$  и  $V_{экс,2}$ , соответственно;  $C_{см,1}$ ,  $C_{см,2}$  – концентрации ионола (фурановое соединение) в смеси «воздух – пар

экстрагента», находящейся в равновесии со смесью «энергетическое масло – экстрагент» в экстракторах, при соответствующих значениях объёмов  $V_{см,1}$  и  $V_{см,2}$  этих смесей.

Установлено, что концентрации ионола (фуранового соединения) в паро-воздушных смесях объёмами  $V_{см,1}$  и  $V_{см,2}$  ниже порога определения для ПИД газового хроматографа, и в формулах (7) и (8) соответствующими членами  $C_{см,1} \cdot V_{см,1}$  и  $C_{см,2} \cdot V_{см,2}$  можно пренебречь. Концентрацию  $C_M$  ионола (фуранового соединения) в энергетическом масле вычисляют по формуле

$$C_M = C_{экс,1} \cdot \frac{V_{экс,1}}{V_M} \cdot \left[ \frac{C_{экс,2} \cdot (V_{экс,2}/V_{экс,1}) - C_{экс,1}}{C_{экс,1} - C_{экс,2}} + 1 \right]. \quad (9)$$

При выполнении измерений нет ограничений на значение показателя «кислотное число» для анализируемого энергетического масла.

При выполнении измерений Способами «А» или «Б» энергетическое масло, содержащее визуально определяемую эмульсионную воду, осушают при температуре 18–25 °С силикагелем (при определении ионола) или сульфатом натрия (при определении фуранового соединения). При этом результаты расчетов по формулам (6) или (9) являются оценочными).

Таким образом, снижение погрешностей методов измерений и повышение точности результатов измерений при определении содержания энергетических маслах растворенных компонентов – газов, ионола, фурановых соединений – статическим вариантом экстракционно-газохроматографических измерений с использованием газохроматографического метода анализа равновесных фаз – газообразных или жидких экстрактов, может быть достигнуто путем применения: метода абсолютного градуирования и коэффициентов распределения для газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$  в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газ-экстрагент» вместо коэффициентов Оствальда, характеризующих растворимость этих чистых газов в стандартных условиях, и с программированием температуры хроматографических колонок по окончании выполнения газохроматографического измерения – при определении содержаний этих растворенных газов; методов добавки соответствующего чистого компонента или различных объёмов экстрагента – при определении содержаний ионола или фурановых соединений. Разработанные методики ЭГХ определения содержания растворенных газов, ионола и фурановых соединений в энергетических маслах могут быть использованы при определении: концентраций растворенных компонентов в энергетических маслах для диагностики технического состояния МНЭО; восприимчивости энергетических масел по отношению к ионулу при необходимости повышения его концентрации в эксплуатационном энергетическом масле; совместимости смешиваемых эксплуатационных и свежих энергетических масел при приготовлении их смесей; начала развивающихся дефектов электроэрозионного и термического характера в узлах подшипников турбоагрегата по результатам определения содержаний растворенных газов при анализе турбинного масла из картеров этих подшипников или системы циркуляционного маслоснабжения турбоагрегата.

## 5. Выводы

Экспериментально определены коэффициенты распределения для растворенных в современных энергетических маслах газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$  в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газ-экстрагент (Ar)» и установлено, что коэффициенты распределения для газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  отличаются от соответствующих коэффициентов Оствальда, характеризующих растворимость этих чистых газов в стандартных условиях.

Определены условия выполнения экстракционно-газохроматографических измерений с использованием соответствующих адсорбентов в насадочных хроматографических колонках при определении содержания в энергетических маслах:

– растворенных газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2S$ ) – методом

абсолютного градуирования с использованием коэффициентов распределения для этих газов вместо соответствующих коэффициентов Оствальда;

– ионола или фурановых соединений (фурфурола, ацетилфурана, 5-метил-фурфурола, 2-фуран-метанола) – методами добавки соответствующего чистого компонента или различных объемов экстрагента.

Энергетическое масло, содержащее эмульсионную воду, необходимо осушать при температуре 18–25 °С силикагелем (при определении ионола) или сульфатом натрия (при определении фурановых соединений). При этом результаты расчетов являются оценочными).

После выхода хроматографического пика последнего определяемого компонента необходимо выполнять программирование температуры соответствующей хроматографической колонки.

## Литература

1. СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006 Підготовка та проведення хроматографічного аналізу газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі маслонаповненого електрообладнання. Методичні вказівки [Текст] / К.: ОЕП «ГРІФРЕ», 2007. – 70 с.
2. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості [Текст] / К.: КВІЦ : Мінпалівенерго України, 2009. – 152 с.
3. СОУ-Н ЕЕ 46.501:2006 Діагностика маслонаповненого трансформаторного обладнання за результатами хроматографічного аналізу вільних газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі. Методичні вказівки [Текст] / К. – ОЕП «ГРІФРЕ», 2007. – 92 с.
4. Treybal, R. E. Liquid Extraction [Text] / R. E. Treybal; 2nd Ed. – New York, 1963. – 720 p.
5. Hachenberg, H. Gas Chromatographic Head space Analysis [Text] / H. Hachenberg, A. P. Schmidt. – New York. Rheine, Heyden, 1977. – 126 p.
6. Lilewood, A. B. Gas Chromatography [Text] / A. B. Lilewood; 2nd Ed. – New York. Academic Press, 1970. – 456 p.
7. Pugh, P. S. Detection of incipient faults in transformers by gas analysis [Text] / P. S. Pugh, H. H. Wagner // Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems. – 1961. – Vol. 80, Issue 3. – P. 189–195. doi: 10.1109/aiepas.1961.4501008
8. Guide for the sampling of gases and of oil from oil-filled electrical equipment and the analysis of free and dissolved gases [Text] / IEC publication 60567:1992-07. – Geneva, Switzerland, 2005. – 80 p.
9. Ferreto, S. J. A comparative study of dissolved gas analysis techniques: the vacuum extraction method versus the direct inectijn method [Text] / S. J. Ferreto // IEEE Transaction on Power Delivery. – 1990. – Vol. 5, Issue 1. – P. 20–25. doi: 10.1109/61.107324
10. Torkos, K. Determination of fault gases in transformers oils [Text] / K. Torkos, J. Borossey, A. Szekely // Journal of Chromatography. – 1984. – Vol. 286. – P. 317–321. doi: 10.1016/s0021-9673(01)99201-5
11. Leblanc, Y. Static headspace gas chromatographic determination of fault gases dissolved in transformer insulating oils [Text] / Y. Leblanc, R. Gilbert, M. Duval, J. Hubert // Journal of Chromatography. – 1993. – Vol. 633, Issue 1-2. – P. 185–193. doi: 10.1016/0021-9673(93)83153-j
12. Duval, M. New techniques for dissolved gas–oil analysis [Text] / M. Duval // IEEE Electrical Insulation Magazine. – 2003. – Vol. 19, Issue 2. – P. 6–15. doi: 10.1109/mei.2003.1192031
13. Иоффе, Б. В. Коэффициенты распределения и растворимость газов в трансформаторных маслах [Текст] / Б. В. Иоффе, М. И. Косткина, А. Г. Витгенберг // Журнал прикладной химии. – 1980. – № 10. – С. 2280–2285.
14. ASTM Standard D 4768-96. Standard Test Method for Analysis of 2,6-Ditertiary-Butyl Para-Cresol and 2,6-Ditertiary-Butyl Phenol in Insulating Liquids by Gas Chromatography [Text] / ASTM International, 1996. – 3 p.
15. Неустроева, И. В. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл». Масло трансформаторное. Определение содержания антиокислительной присадки ионол [Текст] / И. В. Неустроева. – Йошкар-Ола. СКБ «Хроматэк», 2005. – 33 с.
16. Бузаев, В. В. Газохроматографический анализ трансформаторного масла на содержание в нем воздуха, воды и ионола [Текст] / В. В. Бузаев, Ю. Н. Львов, Н. Ю. Смоленская, Ю. М. Сапожников. Сборник статей. Методы и средства оценки состояния энергетического оборудования. Вып. 2. – Петергский энергетический институт повышения квалификации; Минтопэнерго. – Санкт-Петербург, 1996. – С. 88–90.
17. Зайцев, С. В. Определение содержания ионола в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности [Текст] / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 1. – С. 58–64.
18. Мосева, Е. В. Определение ионола в промышленных маслах [Текст] : сб. тез. док. межд. науч.-тех. конф. / Е. В. Мосева, Н. И. Средницкая, Т. М. Колодко // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов, Гродно, 2000. – С. 145–146.



19. Зайцев, С. В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» [Текст] / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, Б. А. Гуляенко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3 (42). – С. 86–90.
20. Emsley, A. M. Degradation of cellulose insulation in power transformers. Pt. 3. Effects of oxygen and water on ageing in oil [Text] / A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, M. Ali // IEEE. Proc. Sci., Meas. and Technol. – 2001. – Vol. 147, Issue 3. – P. 115–110. doi: 10.1049/ip-smt:20000021
21. Oomen, T. V. Analysis of furanic compounds from cellulose aging by GS – MS attempts to correlate with degree polymerization [Text] / T. V. Oomen, van R. B. Breemen. – CIGRE Symposium on Diagnostic and Maintenance techniques. – Berlin, 1993. – P. 110–112.
22. Mineral insulating oils. Method for the determination of 2-furfural and related compounds [Text] / IEC publication 61198:1993-09. – Geneva, Switzerland, 1993. – 28 p.
23. Неустроева, И. В. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл». Масло трансформаторное. Определение содержания фурановых производных в трансформаторных маслах [Текст] / И. В. Неустроева. – Йошкар-Ола. СКБ «Хроматэк», 2005. – 36 с.
24. Зайцев, С. В. Газохроматографические методы определения содержаний растворенных в трансформаторных маслах компонентов [Текст] / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. (41). – С. 132–137.
25. Витенберг, А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы [Текст] / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Л.: Химия, 1982. – 280 с.

*Розроблено амперометричний сенсор хлору з матричним електролітом на основі LiI, що переважає існуючі вітчизняні та зарубіжні зразки за комплексом технічних характеристик. Реалізація та оптимізація електрохімічної системи з йод-йодидним медіатором індикаторного електрода і йод-срібним допоміжним електродом дозволили розширити діапазон вимірювань в 7 разів у порівнянні з існуючими зразками*

*Ключові слова: амперометричний сенсор хлору, діапазон вимірювання, селективність, медіаторний катализ, йод-йодидна система*

*Разработан амперометрический сенсор хлора с матричным электролитом на основе LiI превосходящий существующие отечественные и зарубежные образцы по комплексу технических характеристик. Реализация и оптимизация электрохимической системы с йод-йодидным медиатором индикаторного электрода и йод-серебряным вспомогательным электродом позволили расширить диапазон измерений в 7 раз по сравнению с существующими образцами*

*Ключевые слова: амперометрический сенсор хлора, диапазон измерения, селективность, медиаторный катализ, йод-йодидная система*

УДК 620.193 : 541.136

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.30566

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ХЛОРА НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С МЕДИАТОРОМ ДЛЯ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСОВ

А. И. Букет

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: buket@xtf.kpi.ua

О. В. Линючева

Доктор технических наук, профессор\*

пр. Победы 37, г Киев, Украина, 03056

E-mail: ovlin13@rambler.ru

А. В. Нагорный

Ассистент\*

E-mail: o.nagorniy@kpi.ua

А. Г. Линючев

Ассистент\*\*

E-mail: o.liniychev@kpi.ua

\*Кафедра технологии электрохимических производств\*\*\*

\*\*Кафедра общей и неорганической химии\*\*\*

\*\*\*Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

### 1. Введение

Современная промышленность и коммунальные хозяйства очень широко используют экологически

опасные газы, такие как хлор. Мировое производство хлора превышает 50 млн. тон в год. Принимая во внимание токсичность хлора и его экологическую опасность, все предприятия, использующие и транс-