

## Определение антиоксидантных присадок фенольного типа в свежих изоляционных маслах методом ИК-спектрометрии на приставке для экспресс-анализа жидкостей

**\*В.М. Муратова<sup>1</sup>, С.В. Нехорошее<sup>2</sup>, А.С. Гаджиева<sup>1</sup>, П.Р. Семенюк<sup>1</sup>,  
М.Н. Лютикова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»,  
Российская Федерация, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

<sup>2</sup>БУ «Ханты-Мансийская государственная медицинская академия»,  
Российская Федерация, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Мира, 40

<sup>3</sup>Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС,  
Российская Федерация, 629806, г. Ноябрьск, ул. Энтузиастов, 10

\*Адрес для переписки: Муратова Валерия Михайловна, E-mail: kuklinavm@gmail.com

Поступила в редакцию 19 апреля 2023 г., после доработки – 02 июня 2023 г.

Более 120 лет в качестве изоляционной и теплоотводящей среды в электрооборудовании с бумажно-масляной изоляцией наиболее широко применяется трансформаторное масло, полученное из нефти. В процессе эксплуатации в результате воздействия таких факторов, как высокая температура обмоток, электрическое поле, контакт с кислородом воздуха и металлическими частями оборудования, масло окисляется, что сказывается на ухудшении его электроизоляционных свойств и создает риск выхода из строя дорогостоящего электрооборудования. С целью замедления процесса окисления и продления ресурса масла в него вводится ингибирующая присадка ионол. Однако в ранее опубликованных нами работах показано, что ионол подвергается разложению с образованием других фенольных соединений, присутствие которых является дополнительным индикатором интенсивного старения жидкого диэлектрика. Поэтому целесообразно в свежих трансформаторных маслах контролировать не только содержание самого ионола, но присутствие продуктов его деструкции, проявляющих аналогичные ингибирующие свойства. В настоящей статье предложена методика количественного определения ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола), а также 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Методика анализа основана на методе ИК-спектрометрии с применением приставки для экспресс-анализа жидкостей. Предлагаемая методика обладает рядом преимуществ перед другими методиками, в том числе стандартизованными: быстрота; простота; безопасность, так как не требуется применение химических реактивов; невысокая стоимость расходных материалов.

**Ключевые слова:** минеральное изоляционное масло, трансформаторное масло, ингибитор окисления, антиокислительная присадка, ионол (2,6-ди-*трет*-4-метилфенол), 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, ИК-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 2, pp. 113-121

DOI:10.15826/analitika.2023.27.2.005

## Determination of phenolic-type antioxidant additives in fresh insulating oils by ir spectrometry on a liquid express analysis attachment

**\*V.M. Muratova<sup>1</sup>, S.V. Nekhoroshev<sup>2</sup>, A.S. Gadzhieva<sup>1</sup>, P.R. Semeniuk<sup>1</sup>,  
M.N. Liutikova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>"Yugra State University", 16 Chekhov Str., Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation

<sup>2</sup>"Khanty-Mansiysk State Medical Academy", 40 Mira Str., Khanty-Mansiysk, 628011, Russian Federation,

<sup>3</sup>Branch of PJSC "Rosseti" - Yamalo-Nenets PMES, 10 Enthusiasts Str., Noyabrsk, 629806, Russian Federation

\*Corresponding author: Valeriya M. Muratova, E-mail: kuklinavm@gmail.com

Submitted 19 April 2023, received in revised form 02 June 2023

For more than 120 years, transformer oil, derived from oil, has been most widely used as an insulating and heat dissipating medium in oil-paper insulated electrical equipment. During operation, under the influence of such factors as elevated temperature of the windings, electric field, contact with air oxygen and metal parts of the equipment, the oil is oxidized resulting in the deterioration of its electrical insulation properties and creating the risk of failure of expensive electrical equipment. In order to slow down the oxidation process and extend the life of the oil, the inhibiting additive ionol is added. However, in previously published works we showed that the additive ionol itself also undergoes decomposition with the formation of other phenolic compounds, which presence acts as an additional indicator of intensive aging of the liquid dielectric. Therefore, it is advisable to control in fresh transformer oils not only the content of ionol itself but also the presence of its degradation products showing similar inhibitory properties. A method of quantitative determination of ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) as well as 2,6-di-tert-butylphenol is proposed in the present work. The method of analysis is based on the IR spectrometry using a liquid express analysis attachment. The proposed method has a number of advantages over other methods, including standardized methods, i.e. speed; simplicity; safety, since chemical reagents are not required; low cost of consumables.

**Keywords:** mineral insulating oil, transformer oil, oxidation inhibitor, antioxidant additive, ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), 2,6-di-tert-butylphenol, IR spectroscopy.

## ВВЕДЕНИЕ

Трансформаторное масло в процессе эксплуатации под воздействием высоких температурных и электрических нагрузок претерпевает значительные физико-химические изменения, что способствует его старению, влияет на сроки, условия эксплуатации и работоспособность маслonaполненного оборудования [1]. Для улучшения эксплуатационных характеристик в жидкую изоляцию трансформаторов вводятся различные присадки. Для устойчивости трансформаторного масла к окислению вносятся фенолсодержащие ингибиторы; для снижения тангенса угла диэлектрических потерь – антралиловая кислота; для уменьшения коррозии электрооборудования – антикоррозионные присадки, способные образовывать защитную пленку на поверхности металлической конструкции корпуса трансформатора; достигнуть необходимые вязкостно-температурные свойства позволяет введение вязкостных и депрессорных присадок [2, 3]. Антиоксидантные присадки должны отличаться хорошей растворимостью в трансформаторном масле, не осаждаться на ключевых деталях работающих силовых трансформаторов, не разлагаться при длительном хранении, иметь термическую и химическую стабильность.

Для повышения стабильности против окисления и замедления скорости окислительной деградации все марки трансформаторного масла, поступающие на энергопредприятия страны, ингибированы антиокислительной присадкой, концентрация которой варьируется от 0.2 до 0.4 %. При взаимодействии фенолсодержащего ингибитора с одноэлектронными окислителями или активными пероксидными радикалами образуется малоактивный феноксильный радикал, в результате чего ингибируется радикально-цепное окисление углеводородов. Впоследствии содержание ионола необходимо контролировать,

так как при достижении минимальных концентраций ингибирующее действие антиокислительной присадки сменяется катализирующим и изоляционное масло начинает быстро и интенсивно окисляться [2].

Для установления степени расходования присадки выполняют определение концентрации ионола в свежем, эксплуатационном и отработанном трансформаторных маслах различными инструментальными методами [2, 4 - 6].

Для экспрессной и полуколичественной оценки содержания ионола применяют метод тонкослойной хроматографии, в котором разделение ионола и компонентов масла на тонком слое силикагеля в восходящем потоке осуществляется н-гексаном с последующим проявлением пятен ионола в парах йода [2] или хлороформом с последующей обработкой фосфоромолибденовой кислотой и аммиаком [4].

Высокоэффективная жидкостная хроматография позволяет определить содержание ингибитора окисления в трансформаторных маслах на уровне от 0,01 % с предварительной жидкость-жидкостной экстракцией в метаноле или ацетонитриле и последующим пропусканием через колонку, заполненную силикагелем с привитой октил- или октадецилсилановой фазой в потоке водного раствора ацетонитрила или метанола и рефрактометрическим или ультрафиолетовым детектированием [5]. В качестве способа пробоподготовки может применяться техника твердофазной экстракции н-пентаном, пропущенным через силикагелевый картридж [4].

Методика [7] предлагает получение толуольного экстракта электроизоляционного масла путем тщательного перемешивания, воздействия ультразвуком, центрифугирования для хроматографирования на колонке Synergi Max-RP жидкостного хроматографа в изократическом режиме с последующим спектрофотометрическим детектированием ионола в диапазоне измерений от 500 до 4000 мг/кг.

Также разработана методика [8] определения ионола в трансформаторном масле с использованием обращённо-фазовой микроколоночной ВЭЖХ и экстракционной системы: изопропиловый спирт, водный раствор аммиака и сульфат аммония (высаливатель). Спиртовой экстракт получают путем добавления к анализируемому трансформаторному маслу водно-изопропанольного раствора аммиака для образования фенолятов, хорошо растворимых в изопропанол. Однако во избежание губительного воздействия щелочной среды на силикагелевые сорбенты изопропанольный экстракт повторно смешивают с бидистиллированной водой и подкисляют серной кислотой для перевода ионола в молекулярную форму, растворимость которой лучше в органических растворителях, чем в воде. Для полного разделения масляной и спиртовой фаз в подкисленную систему вода – изопропанол добавляют высаливатель, в полученных условиях молекулярная форма фенольного соединения и остаточное количество масляной фазы остается в изопропанольном слое, который хроматографируется на колонке Диасорб 130С16Т в изократическом режиме с последующим детектированием в ультрафиолетовой области спектра.

В методических указаниях [6] для определения антиокислительной присадки предлагается применение другого эффективного хроматографического метода – газовой хроматографии. Измерение выполняют путем предварительного равновесного извлечения ионола этиловым спиртом с дальнейшим разделением спиртового экстракта на хроматографической колонке, заполненной сорбентом 3 % ХЕ-60 на Инертоне-Супер с размером частиц 0.16 – 0.20 мм, и детектированием на пламенно-ионизационном или детекторе по теплопроводности.

В методических рекомендациях [9] газовая хроматография на высокотемпературной капиллярной колонке CR-Wax с полярной неподвижной жидкой фазой применяется для одновременного определения ионола и фурановых производных в этанольном или ацетонитрильном экстракте трансформаторного масла. Разработчиками методики отмечается, что при экстракции ацетонитрилом улучшается предел определения присадки (0,1 - 0,5 мг/кг).

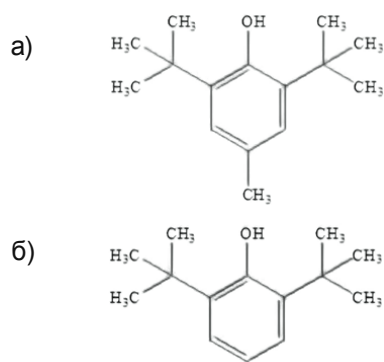
Авторы [10] предлагают анализировать этанольный экстракт пробы трансформаторного масла марки ТКп на насадочной колонке с неподвижной жидкой фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-AW на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме до выхода хроматографического пика ионола при температуре колонки 140 °С и последующем нагреве до 200 °С со скоростью 3 °С/мин. Увеличение температуры термостата после выхода целевого компонента позволяет очистить колонку от нежелательных примесей, высокомолекулярных углеводородных соединений, которые экстрагируются одновременно с ионолом, тем самым предотвратить смещение

нулевой линии детектора, не допустить высокого шумового фона на выходе, а также наслоения мешающих окисленных форм углеводородных соединений на фазе хроматографической колонки. Также авторами отмечается, что помимо изотермического режима хроматографирования, на достоверность полученных результатов содержания ионола в эксплуатируемых трансформаторных маслах влияет выбор экстрагирующей жидкости, условия экстрагирования и способ ввода пробы в хроматограф. В результате экспериментов выявлено, что коэффициенты распределения ингибитора окисления в системе «масло-ионол-спирт» для различных марок трансформаторных масел заметно отличаются от значения принятого стандартной методикой. Чем более разбавлен спиртовой экстрагент водой, тем меньше степень извлечения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола из диэлектрической жидкости. Ввод пробы экстракта ионола в насадочный испаритель хроматографа с десятисекундной задержкой иглы, позволяет избежать возникновения 30 %-го отклонения результата определения содержания ионола.

Комбинированный метод анализа, сочетающий газовую хроматографию с масс-спектрометрией, делает возможным определение наряду с 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезолом (ДВРС) другого фенолсодержащего ингибитора – 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ДВР). Введение трансформаторного масла, растворенного в толуоле с добавлением внутреннего стандарта (диметилловый эфир фталевой кислоты) с делением потока, разделение на хроматографической колонке (неподвижная фаза: 5 % фенил + 95 % диметилполисилоксан) и масс-спектрометрическое детектирование позволяют обнаружить на хроматограммах ионов с соотношением массы молекулы к заряду ее иона ( $m/z$ ) = 191 и 205 следовые количества ДВР и ДВРС или подтвердить отсутствие этих соединений [4].

Хромато-масс-спектрометрия позволяет не только идентифицировать структуру ингибитора, но и выявить продукты его деструкции. Нами были получены хроматограммы и масс-спектры метанольных экстрактов эксплуатационного трансформаторного масла и установлены структуры соединений (2,6-ди-*трет*-бутил-фенол и 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинон) – продуктов распада ионола. В процессе эксплуатации со снижением концентрации ионола в масле накапливается и проявляет заметную устойчивость именно 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, а к концу выработки антиокислительной присадки его концентрация значительно возрастает в отличие от 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинона, что позволило предположить, как происходит окисление (расходование) ионола и образование продуктов его деструкции [11].

В техническом плане наиболее простыми в исполнении являются спектральные методы определения антиокислительных присадок трансформаторного масла, например, исследовате-



**Рис. 1.** Структурные формулы антиокислительных присадок: а) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол); б) 2,6-ди-*трет*-бутилфенол

**Fig. 1.** Structural formulas of antioxidant additives: а) 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol (ionol); б) 2,6-di-*tert*-butylphenol

ли [12] определяют ионол на спектрофотометре СФ-56, фиксируя полосу поглощения на длине волны 959 нм, соответствующую фенольной группе молекулы ингибитора. Выбранная полоса поглощения не перекрывается полосами поглощения продуктов окисления, образующихся в эксплуатируемом масле, в том числе ароматических соединений фенольного типа [13].

Для детального изучения процессов деградации изоляционных масел используют фундаментальную и ближнюю ИК-области спектра. Метод ИК-спектрофотометрии предложенный в [4] устанавливает определение 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (ДВРС) путем регистрации поглощения инфракрасного излучения на частоте  $3650\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связи О-Н пространственно затрудненных фенолов, где также, но без возможности различия между собой, фиксируется другой фенолсодержащий ингибитор – 2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ДВР). Структурные формулы антиоксидантов приведены на рис. 1.

В стандарте регламентируется определение противокислительных присадок в диапазоне волновых чисел от  $3500$  до  $3700\text{ см}^{-1}$  в кювете с окнами из хлорида натрия и длиной оптического пути 1 мм для предварительно подготовленного методом твердофазной экстракции на силикагелевом картридже анализируемого масла и аналогичной кюветой с длиной оптического пути 0.2 мм для анализа предварительно неочищенного эксплуатационного масла.

ИК-спектрометрия открывает возможности для комплексной диагностики эксплуатационного, отработавшего и регенерированного трансформаторного масла. Определение антиокислительной присадки ионол (свежей, имеющей полосу поглощения  $3650\text{ см}^{-1}$ , и сработавшей, превратившейся в соединения класса хинолей с полосой поглощения  $1659\text{ см}^{-1}$ ); кислотного числа, определяющегося поглощением карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1710\text{ см}^{-1}$ ; увеличение ароматичности, фиксируемое в

области  $1950 - 1830, 1605\text{ см}^{-1}$  позволяет в полной мере оценить окисленность жидких изоляционных материалов и степень деградации их углеводородной основы [14].

Ионол представляет собой пространственно-затрудненный фенол, гидроксильная группа которого экранирована с двух сторон третбутильными радикалами. С увеличением числа и размера алкильных групп замещенных фенолов растворимость алкилфенолов в воде уменьшается, а в органических растворителях (ацетоне, этаноле, эфире, бензоле, жирах, алифатических углеводородах) увеличивается [15].

Вышеописанные инструментальные методы количественного определения антиокислительной присадки требуют обязательного выполнения пробоподготовки анализируемого трансформаторного масла посредством экстракции различными органическими соединениями, чаще всего спиртами. Чрезвычайная гигроскопичность этилового спирта – наиболее применяемого в качестве экстрагирующей жидкости, способствует снижению эффективности извлечения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, ионол является гидрофобным соединением, а наличие воды в спирте ухудшает процесс экстракции из маслянистого слоя в спиртовой [16].

Целью работы является дифференциация антиокислительных присадок фенольного типа – ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола методом ИК-спектрометрии, а также апробация приставки для экспресс-анализа жидкостей для определения фенолсодержащих ингибиторов в свежем трансформаторном масле и сокращения времени выполнения анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объектами исследования** являлись образцы антиокислительных присадок: ионол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол ( $\geq 99,0\%$ , «Sigma-Aldrich», США) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол (99%, «Sigma-Aldrich», США); базовое масло – белое минеральное масло без присадки (ООО «ХимМикс», Россия) и чистое сухое, соответствующее всем нормируемым показателям и готовое к заливке в электрооборудование свежее трансформаторное масло марок ВГ и Nytro 11GX (Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС, Россия).

**Оборудование и условия проведения измерений:** ИК-Фурье-спектрометр ФТ-801, (ООО НПФ «СИМЕКС» г. Новосибирск), оснащенный приставкой для экспресс-анализа жидкостей с позиционной жидкостной микрокюветой из ZnSe, состоящей из фокусирующей оптики, съемных держателей двух окон-подложек диаметром 10 мм и двух регулировочных винтов, выведенных на верхнюю панель корпуса приставки и предназначенных для точечного дискретного задания толщины слоя, изменяющейся в зависимости от номера позиции оправы и имеющей четыре положения: 1 номер соответствует

0.015 мм, 2 – 0.125 мм, 3 – 0.285 мм, 4 – 0.555 мм соответственно. Возможность изменения длины оптического пути в одном цикле измерений позволяет регулировать степень выраженности спектра и регистрировать как малозаметные полосы, так и интенсивно поглощающие участки спектра, тем самым получить оптимальный ИК-спектр. Разборный механизм кюветы позволяет выполнять 15 – 20 единичных измерений в час, что значительно сокращает время выполнения анализа [17].

Инфракрасные спектры получены в режиме пропускания в среднем инфракрасном диапазоне сканирования – от 500 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Спектры регистрировали со спектральным разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  и количеством сканов 16. Полученные ИК-спектры обрабатывались в программном обеспечении ZaiR 3.5. Для регистрации одного ИК-спектра исследуемой жидкости вполне достаточно 1 мл образца.

Градуировочные растворы фенолсодержащих ингибиторов готовили весовым методом, растворяя навеску ионола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в базовом масле в полипропиленовых пробирках и тщательно перемешивая на встряхивателе для пробирок в течение 10 мин.

Выполнение измерений: несколько капель хорошо перемешанного образца базового или свежего трансформаторного масла (объемом около 50 мкл) помещали в центр подложки блока держателей так, чтобы между подложками кюветы не образовывались пузырьки воздуха, и устанавливали толщину слоя,

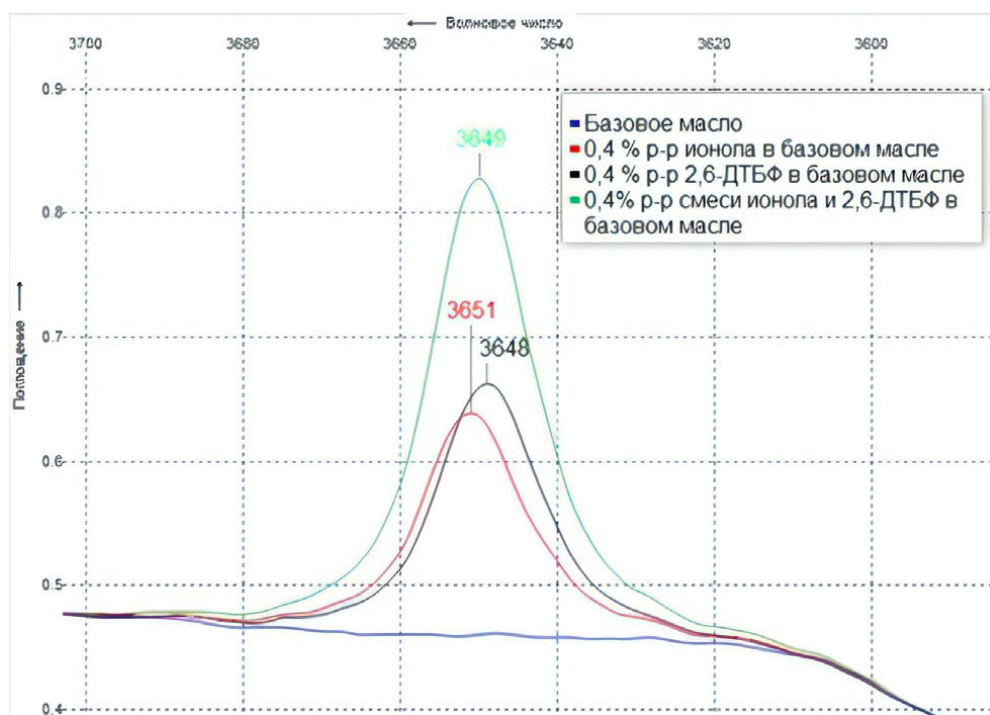
соответствующую четвертому положению позиции оправы и равную 0.555 мм, затем записывали спектр образца в заданных условиях (условия записи опорного спектра и спектра образца должны быть идентичными).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК-спектрах поглощения базового масла и растворов антиокислительных присадок в базовом масле, зарегистрированных в режиме пропускания на максимально возможной толщине слоя 0,555 мм, наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 3700-3600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи О-Н в молекулах ингибиторов (рис. 2).

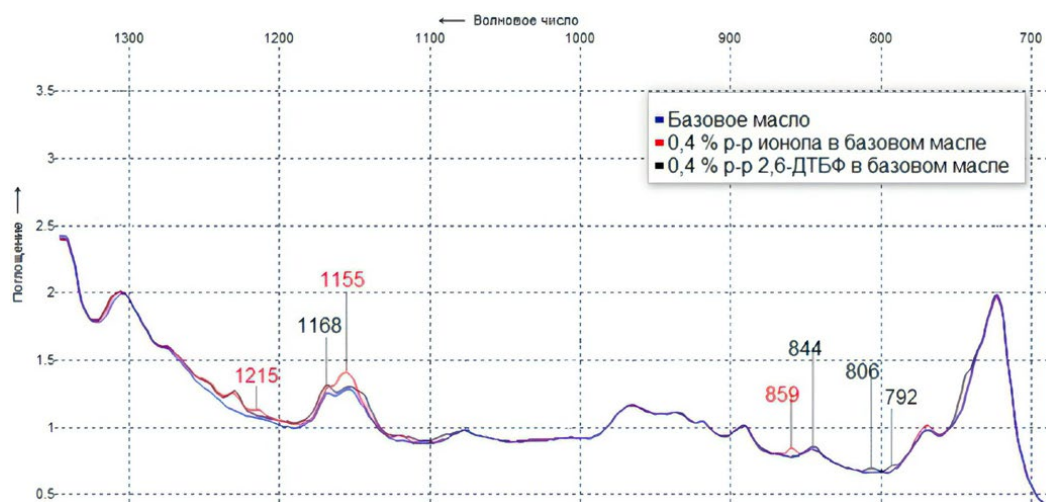
Однако положение максимума этой полосы поглощения у исследуемых ингибиторов окисления различается всего на 3  $\text{см}^{-1}$ : для ионола максимум наблюдается на частоте 3651  $\text{см}^{-1}$ , для 2,6-ди-*трет*-бутилфенола – незначительно смещен в более низкочастотную область спектра 3648  $\text{см}^{-1}$ . В растворе смеси антиоксидантов максимум находится в промежуточном положении, и это обстоятельство не позволяет надежно дифференцировать эти присадки, что ранее было отмечено в [4].

Далее сравнивали две антиокислительные присадки фенольного типа путем наложения спектров друг на друга, при этом заметные отличия были выявлены только в области 700 - 1300  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3).



**Рис. 2.** ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4 % раствора ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола), 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и их смеси в базовом масле, полученные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0.555 мм в области 3700–3600  $\text{см}^{-1}$

**Fig. 2.** IR absorption spectra of the base oil, 0.4 % solution of ionol (2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,6-di-*tert*-butylphenol and their mixture in the base oil recorded in the transmission mode on a ZnSe positional liquid cuvette with a layer thickness of 0.555 mm in the 3700–3600  $\text{см}^{-1}$  region



**Рис. 3.** ИК-спектры поглощения базового масла, 0,4 % раствора ионола (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в базовом масле, полученные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0,555 мм в области 1300–700  $\text{см}^{-1}$

**Fig. 3.** IR absorption spectra of the base oil, 0.4 % solution of ionol (2,6-di-*трет*-butyl-4-methylphenol) and 2,6-di-*трет*-butylphenol in the base oil recorded in the transmission mode on a ZnSe positioning liquid cuvette with a 0.555 mm layer thickness in the 1300–700  $\text{cm}^{-1}$  region

В отличие от спектров базового масла и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола на спектре ионола наблюдаются малоинтенсивные полосы 1215 и 859  $\text{см}^{-1}$ . Ориентировочно эти поглощения соответствуют присутствию четвертичного атома углерода в молекуле пространственно затрудненного фенола. На спектре 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в отличие от спектров базового масла и ионола наблюдаются малоинтенсивные полосы 844, 806 и 792  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение в этой области относится к внеплоскостным деформационным колебаниям связи C–H ароматического кольца, свидетельствует о присутствии заместителей в молекуле ингибитора. Кроме этого, спектры антиокислительных присадок отличаются по оптическому отношению полос поглощения в области колебаний связи C–O фенольного фрагмента, так, максимум полосы поглощения в области 1168  $\text{см}^{-1}$  характерен для 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, а в области 1155  $\text{см}^{-1}$  – для ионола [18].

Конечно, все эти полосы поглощения малоинтенсивные и при количественном определении могут использоваться только с высокой погрешностью, но для качественного анализа интенсивность полос достаточна, так как рассматриваемые ИК-спектры зарегистрированы для растворов антиокислительных присадок в рабочем диапазоне концентраций – 0,4 %. При более низких концентрациях дифференцировать присадку становится возможным только в случае использования добавок стандартных образцов, в отличие от полосы поглощения в области 3651  $\text{см}^{-1}$ .

По результатам регистрации ИК-спектров градуировочных растворов измерены оптические плотности в области 3651  $\text{см}^{-1}$  и построены графические зависимости оптической плотности в максимуме полосы поглощения от концентрации

присадок. Полученные графики представлены на рис. 4.

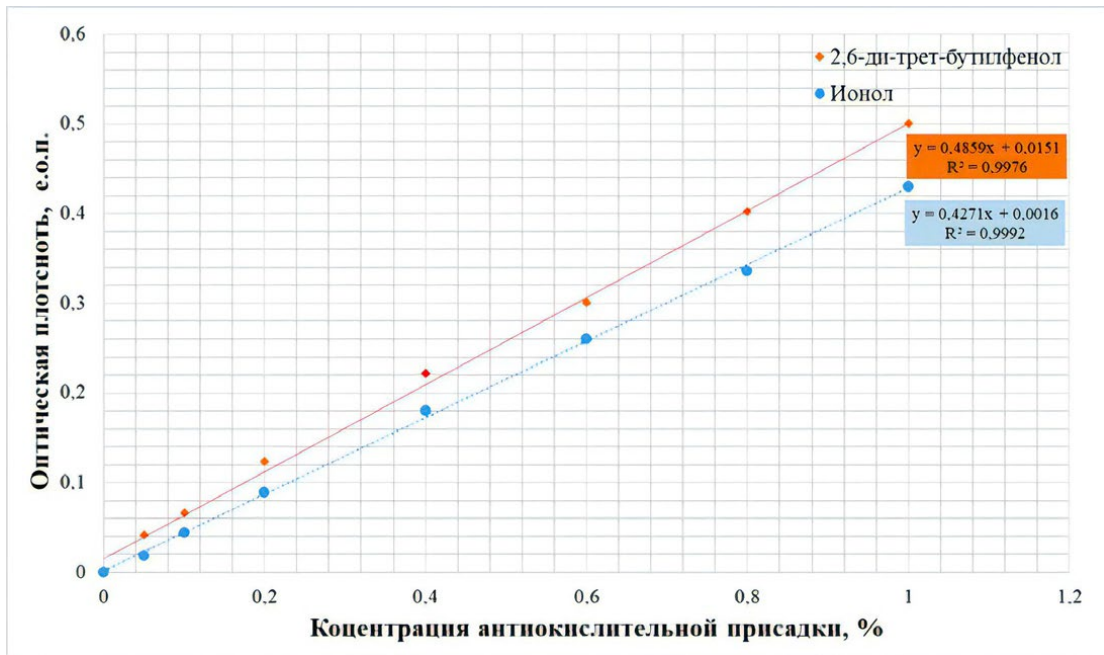
Оптическая плотность максимума полосы поглощения фенольного фрагмента увеличивается с увеличением содержания ингибитора в градуировочных растворах. По сравнению с ионолом у 2,6-ди-*трет*-бутилфенола наблюдается более интенсивный сигнал, поэтому для исключения систематической погрешности перед выполнением количественного определения ингибитора в трансформаторном масле необходимо идентифицировать присадку (т.е. установить, каким из двух веществ она представлена).

Для оценки показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности методики использовали результаты двух параллельных определений 16 контрольных процедур. Статистическая обработка результатов показала, что выборочные дисперсии результатов единичного анализа по критерию Кохрена однородны, выбросы средних значений по критерию Граббса отсутствуют, смещение на фоне случайного разброса по критерию Стьюдента незначимо [19].

Для неиспользованных трансформаторных масел с массовой долей ионола не менее 0,05 % установлены следующие показатели качества методики анализа (в виде относительного стандартного отклонения):

- показатель повторяемости (сходимости) ( $\delta$ ) – 1,2 %;
- показатель внутрилабораторной прецизионности ( $\delta_R$ ) – 2,8 %;
- показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности  $P = 0,95$ ) ( $\Delta$ ) – 7,2 %.

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найдено» с помощью искусственных смесей ионола в базовом масле в диапазоне



**Рис. 4.** График зависимости оптической плотности максимума полосы поглощения фенольного фрагмента в молекуле антиокислительной присадки от его концентрации

**Fig. 4.** Plot of the dependence of optical density in the maximum of the absorption band of phenolic fragment in the molecule of the antioxidant additive on its concentration

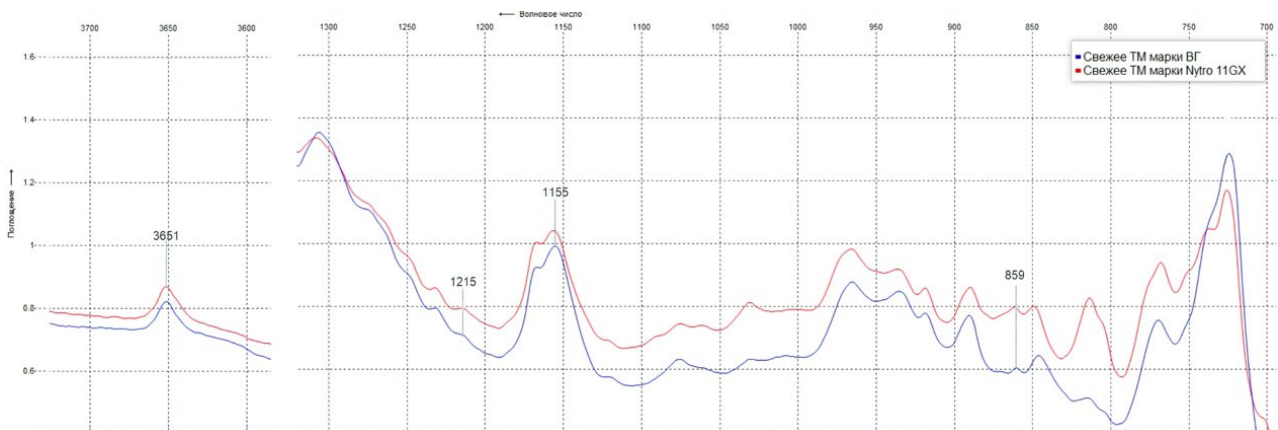
концентраций от 0.05 до 0.8 %. Обработка результатов подтвердила отсутствие значимых систематических погрешностей.

На ИК-спектрах свежих трансформаторных масел марок ВГ и Nytro 11GX наблюдаются (рис. 5):  
 - интенсивная полосы поглощения 3651 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая об ингибировании образцов свежих масел антиокислительной присадкой фенольного типа;

- малоинтенсивные полосы поглощения 1215, 1155 и 859 см<sup>-1</sup>, указывающие на присутствие в масле ионола;

- отсутствие малоинтенсивных полос поглощения 844, 806 и 792 см<sup>-1</sup>, указывающее на отсутствие в масле 2,6-ди-трет-бутилфенола.

Количественно содержание ионола в образцах свежих трансформаторных масел марок ВГ и Nytro 11GX определили двумя способами: методом ИК-спектрометрии и методом газовой хроматографии по [6], результаты представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что результаты, полученные по разработанной и стандартизованной методике, хорошо согласуются.



**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения свежего трансформаторного масла марок ВГ и Nytro 11GX, полученные в режиме пропускания на позиционной жидкостной кювете из ZnSe с толщиной слоя 0.555 мм в области 3700-3600 см<sup>-1</sup> и 1300-700 см<sup>-1</sup>

**Fig. 5.** IR absorption spectra of fresh transformer oil of BH and Nytro 11GX grades recorded in the transmission mode on a ZnSe positional liquid cuvette with a layer thickness of 0.555 mm in 3700-3600 cm<sup>-1</sup> and 1300-700 cm<sup>-1</sup> regions

Таблица

Содержание ионола в образцах свежих трансформаторных масел марок ВГ и Nytro 11GX

Table

Ionol content in fresh transformer oil samples of VG and Nytro 11GX grades

Наименование исследуемого образца	Массовая доля ионола $\pm \Delta$ , %	
	ИК-спектрометрия	Газовая хроматография
Свежее трансформаторное масло марки ВГ	0.269 $\pm$ 0.019	0.265 $\pm$ 0.027
Свежее трансформаторное масло марки Nytro 11GX	0.288 $\pm$ 0.020	0.292 $\pm$ 0.029

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов была показана возможность дифференциации антиокислительных присадок фенольного типа растворенных в свежем трансформаторном масле по полосам поглощения 1215, 1155 и 859  $\text{см}^{-1}$ , характерным для ионола, и 1168, 844, 806 и 792  $\text{см}^{-1}$ , характерным для 2,6-ди-*трет*-бутилфенола.

Правильная дифференциация присадок позволяет исключить систематическую погрешность определения, которая может составлять 15-20 %.

Относительная погрешность ИК-спектрометрического определения на приставке для экспресс-анализа жидкостей в свежем трансформаторном масле в диапазоне определяемых концентраций от 0.05 до 0.8 % составляет 7.2 % при толщине слоя 0.555 мм.

Приставка для экспресс-анализа жидкостей позволяет повысить эффективность метода ИК-спектрометрии при определении антиокислительных присадок в свежем трансформаторном масле.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
2. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: СПО Союзтехэнерго, 1989. 51 с.
3. Заславский Ю.С. Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978. 224 с.
4. ГОСТ ИЕС 60666-2014. Масла изоляционные нефтяные: обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартиформ, 2019. 28 с.
5. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом ВЭЖХ. М.: ОРГРЭС, 1997. 8 с.
6. СТО 56947007-29.180.010.008-2008. Методические указания по определению содержания ионола в трансфор-

маторных маслах методом газовой хроматографии. М.: ОАО «ФСК ЕЭС», 2007. 17 с.

7. ФР.1.31.2008.04635. Методика выполнения измерения массовой доли производных фурана: 5-гидрокси-метил-фурфурола, фурфурола, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфурола и ингибитора окисления «Агидол-1» («Ионол») в энергетических электроизоляционных маслах маслонаполненного силового оборудования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ЗАО «Аквилон», 2008. [Электронный ресурс]: <https://www.akvilon.ru/> (дата обращения: 01.03.2023).
8. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле / О.Б. Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т. 8, № 1. С. 141-146.
9. МКХА КН-01-12. Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и антиокислительной присадки ионол в энергетических маслах методом газожидкостной хроматографии. СПб.: ИП Калачева Надежда Ивановна, 2008. [Электронный ресурс]: [https://chromatec.ru/application/energetics\\_tr-oil\\_iono/](https://chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_iono/) (дата обращения: 01.03.2023).
10. Коробейников С.М., Лютикова М.Н. Факторы влияющие на расчет добавки антиокислительной присадки-ионола в изоляционное масло для высоковольтного оборудования // Системы. Методы. Технологии. 2018. № 3. С. 49–56.
11. Идентификация примесей неизвестного состава в изоляционном масле методом хромато-масс-спектрометрии / М.Н. Лютикова [и др.] // Электрические станции. 2020. № 6 (1067). С. 47–53.
12. Козлов В.К., Валиуллина Д.М., Муратаева Г.А. Определение антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле спектральным методом // Энергетика Татарстана. 2010. № 2. С. 55–58.
13. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш., Валиуллина Д.М. Перспективы использования спектральных методов при диагностике состояния маслонаполненных трансформаторов // Энергетика Татарстана. 2005. № 2. С. 36–40.
14. Гарифуллин М.Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел // Фундаментальные исследования. 2013. № 10–15. С. 3299 – 3304.
15. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
16. Коробейников С.М. Лютикова М.Н. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования // Проблемы региональной энергетики. 2018. № 1(36). С. 96-105.
17. [Электронный ресурс]: [http://simex-ftir.ru/product\\_3-21.html](http://simex-ftir.ru/product_3-21.html) / сайт фирмы ООО НПФ «СИМЕКС» (дата обращения 20.03.2023).
18. Казицына Л.А., Куплетская Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Издательство Московского университета, 1979. 240 с.
19. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012. 78 с.



## REFERENCES

- Lipshtein R.A., Shakhnovich M.I. *Transformatornoe maslo [Transformer oil]*. 3th ed. Moscow, Energoatomizdat, 1983. 296 p. (in Russian).
- RD 34.43.105-89. *Metodicheskie ukazaniia po ekspluatatsii transformatornykh masel [Guidance Document 34.43.105-89. Guidelines for the operation of transformer oils]*. Moscow, SPO Soiuztekhnenergo, 1989. 51 p. (in Russian).
- Zaslavskii Iu.S. *Mekhanizm deistviia protivoznosnykh prisadok k maslam [Mechanism of action of anti-wear oil additives]*. Moscow, Khimiia, 1978. 224 p. (in Russian).
- GOST IEC 60666-2014. *Masla izoliatsionnye neftianye: obnaruzhenie i opredelenie ustanovlennykh prisadok [State Standard IEC 60666-2014 Petroleum insulating oils: detection and determination of established additives]*. Moscow, Standartinform, 2019. 28 p. (in Russian).
- RD 34.43.208-95. *Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredelenie sodержaniia prisadok v energeticheskikh maslakh metodom VEZhKh [Guidance Document 34.43.208-95. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of the additive content in power oils by HPLC]*. Moscow, ORGRES, 1997. 8 p. (in Russian).
- STO 56947007-29.180.010.008-2008. *Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu sodержaniia ionola v transformatornykh maslakh metodom gazovoi khromatografii [Organizational Standard 56947007-29.180.010.008-2008. Guidelines for determining the content of ionol in transformer oils by gas chromatography]*. Moscow, OAO "FSK EES", 2007. 17 p. (in Russian).
- FR.1.31.2008.04635. *Metodika vypolneniia izmereniia massovoi doli proizvodnykh furana: 5-gidroksimetilfurfurolo, furfurolo, 2-atsetilfurana, 5-metilfurfurolo i ingibitora okisleniia "Agidol-1" ("Ionol") v energeticheskikh elektroizoliatsionnykh maslakh maslonapolnennogo silovogo oborudovaniia metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii [Federal Register 1.31.2008.04635. Methods for measuring the mass fraction of furan derivatives: 5-hydroxymethylfurfural, furfural, 2-acetylfuran, 5-methylfurfural and oxidation inhibitor "Agidol-1" ("Ionol") in power electrical insulating oils of oil-filled power equipment by high-performance liquid chromatography]*. Available at: [www.akvilon.su](http://www.akvilon.su) (accessed 1 March 2023) (in Russian).
- Rudakov O.B., Tkhin' F.V., Podolina E.A., Kharitonova L.A. [Application of micro-column HPLC for control of ionol in transformer oil]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]*, 2008, Vol. 8, no. 1, pp. 141-146 (in Russian).
- MKKhA KN-01-12. *Metodika kolichestvennogo khromatograficheskogo analiza. Opredelenie sodержaniia furanovykh proizvodnykh i antiokislitel'noi prisadki ionol v energeticheskikh maslakh metodom gazozhidkostnoi khromatografii [Methods of quantitative chemical analysis KN-01-12. Methods of quantitative chromatographic analysis. Determination of the content of furan derivatives and the antioxidant additive ionol in power oils by gas-liquid chromatography]*. Available at: [www.chromatec.ru/application/energetics\\_tr-oil\\_ionol](http://www.chromatec.ru/application/energetics_tr-oil_ionol) (accessed 1 March 2023) (in Russian).
- Korobeinikov S.M., Liutikova M.N. [Factors influencing the calculation of antioxidant additive-ionol in insulating oil for high voltage equipment]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii [Systems. Methods. Technologies]*, 2018, no. 3, pp. 49-56 (in Russian).
- Liutikova M.N., Nekhoroshev S.V., Kuklina V.M., Kul'kov M.G. [Identification of impurities of unknown composition in insulating oil by chromatography-mass spectrometry]. *Elektricheskie stantsii [Power plants]*, 2020, no. 6 (1067), pp. 47-53 (in Russian).
- Kozlov V.K., Valiullina D.M., Murataeva G.A. [Determination of the Ionol antioxidant additive in transformer oil by spectral method]. *Energetika Tatarstana [Energy of Tatarstan]*, 2010, no. 2, pp. 55-58 (in Russian).
- Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Valiullina D.M. [Prospects for using spectral methods to diagnose the condition of oil-filled transformers]. *Energetika Tatarstana [Energy of Tatarstan]*, 2005, no. 2. pp. 36-40 (in Russian).
- Garifullin M.Sh. [Use of optical spectroscopy methods for diagnostics of mineral insulating oils]. *Fundamental'nye issledovaniia [Fundamental Research]*, 2013, no. 10-15, pp. 3299-3304 (in Russian).
- Roginskii V.A. *Fenol'nye antioksidanty. Reaktsionnaia sposobnost' i effektivnost' [Phenolic antioxidants. Reactivity and efficacy]*. Moscow, Nauka, 1988. 247 p. (in Russian).
- Korobeinikov S.M. Liutikova M.N. [Study of technological operations affecting the determination of the concentration of additive ionol in the insulating oil of high-voltage equipment]. *Problemy regional'noi energetiki [Problems of Regional Energy]*, 2018, no. 1(36), pp. 96-105 (in Russian).
- SIMEKS (2023) Available at: [www.simex-ftir.ru/product\\_3-21.html](http://www.simex-ftir.ru/product_3-21.html) (accessed 20 March 2023) (in Russian).
- Kazitsyna L.A., Kupletskaya L.A. *Primenenie UF-, IR-, IaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii [Application of UV-, IR-, NMR- and mass spectroscopy in organic chemistry]*. Moscow, Izd. Moskovskogo universiteta, 1979. 240 p. (in Russian).
- RMG 61-2010. *Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [Recommendations on interstate standardization 61-2010. Indicators of accuracy, correctness, precision methods of quantitative chemical analysis. Evaluation methods]*. Moscow, Standartinform, 2012. 78 p. (in Russian).