

Определение карбонильных соединений и ионола в трансформаторном масле методом ИК-спектроскопии

В.М. Муратова¹, С.В. Нехорошев², М.Н. Лютикова³, А.С. Гаджиева¹

¹ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет»,
Российская Федерация, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16
²БУ «Ханты-Мансийская государственная медицинская академия»,
Российская Федерация, 628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Мира, 40
³Филиал 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 06 октября 2023 г., после доработки 24 ноября 2023 г.

В настоящее время трансформаторное масло наиболее широко используют как жидкий диэлектрик в высоковольтном оборудовании и особенно в силовых трансформаторах. Однако в процессе эксплуатации масло подвергается постепенному старению и его физико-химические свойства изменяются, что также приводит к ухудшению изоляционных свойств. Поэтому основной задачей превентивной диагностики является контроль качества жидкого диэлектрика по некоторым параметрам, в том числе отслеживание изменения свойств трансформаторного масла происходят по расходованию антиокислительной присадки ионол, а также по накоплению окисленных соединений. Среди продуктов деструкции особое место занимают соединения кислотного характера (карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны и др.). В настоящей работе предложена методика одновременного определения ионола и карбонильных соединений в масле в процессе его эксплуатации в высоковольтных трансформаторах. Методика базируется на ИК-спектроскопии. В отличие от традиционных методик определения ионола и кислотного числа, предлагаемая методика позволяет быстро и качественно получить более полную информацию о состоянии жидкого диэлектрика, а, следовательно, предпринять меры по улучшению его физико-химических и изоляционных свойств.

Ключевые слова: минеральное изоляционное масло, трансформаторное масло, антиокислительная присадка, ионол (2,6-ди-*трет*-4-метилфенол), карбонильные соединения, продукты окислительной деструкции, ИК-спектроскопия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 4, pp. 219-229

DOI: 10.15826/analitika.2023.27.4.003

Determination of carbonyl compounds and ionol in transformer oil by IR spectrometry

***V.M. Muratova¹, S.V. Nekhoroshev², M.N. Liutikova³, A.S. Gadzhieva¹**

¹Yugra State University,
16 Chekhov Str., Khanty-Mansiysk, 628012, Russian Federation
²Khanty-Mansiysk State Medical Academy,
40 Mira Str., Khanty-Mansiysk, 628011, Russian Federation
³Branch of PJSC "Rosseti" - Yamalo-Nenets PMES,
10 Enthusiasts Str., Noyabrsk, 629806, Russian Federation

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

Submitted 06 October 2023, received in revised form 24 November 2023

Currently, transformer oil is the most widely used liquid dielectric in high-voltage equipment and especially in power transformers. However, in the process of operation oil undergoes gradual aging and physical and chemical properties of oil change resulting in deterioration of insulating properties. Therefore, the main

task of preventive diagnostics is to control the quality of the liquid dielectric by some parameters, including tracking changes in the properties of the transformer oil by consumption of the antioxidant additive ionol, as well as by accumulation of oxidized compounds. Compounds of acidic nature (carboxylic acids, esters, aldehydes, ketones, etc.) occupy specific place among the degradation products. A method of simultaneous determination of ionol and carbonyl compounds in oil during its operation in high-voltage transformers is proposed in the present work. The technique is based on infrared spectrometry. Unlike the traditional methods of ionol and acid number determination, the proposed method allows quickly and qualitatively obtain more complete information about the state of liquid dielectric, and, consequently, to take measures for improving its physical, chemical and insulating properties.

Keywords: mineral insulating oil, transformer oil, antioxidant additive, ionol (2,6-di-tert-4-methylphenol), carbonyl compounds, oxidative degradation products, IR spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Применение трансформаторного масла в качестве электроизолирующей и теплоотводящей среды в силовых трансформаторах берет начало с конца XIX века [1]. В настоящее время трансформаторное масло, представляющее собой надлежащим образом очищенную нефтяную фракцию, выкипающую в температурном диапазоне 280 - 420 °С, по-прежнему находит широкое применение в электроэнергетике [2]. Как правило, химический состав готового трансформаторного масла, а, следовательно, его структурно-групповой и элементный состав зависит от типа нефти, из которой производится масло [3]. Однако в конечном счете трансформаторное масло любой марки должно отвечать требованиям технических и нормативных документов [2].

Длительное воздействие высоких температур, электрического поля, контакт с воздухом и металлическими конструктивными материалами электрооборудования вызывают изменение состава и ухудшение эксплуатационных свойств трансформаторного масла, что в свою очередь оказывают негативное влияние на техническое состояние жидкой и твердой изоляции [4]. Своевременный контроль показателей качества трансформаторного масла на соответствие строгим требованиям, регламентированным в нормативной документации [2], позволяет продлить срок функционирования изоляционной системы высоковольтного оборудования.

Старение эксплуатационного трансформаторного масла определяется процессами радикально-цепного окисления углеводородов, способствующими образованию первичных устойчивых продуктов окисления (пероксидов и гидропероксидов), затем продуктов глубокого окисления – карбонильных и ароматических соединений, а также асфальтенов [3, 5], склонных к ассоциации и самоорганизации в надмолекулярные структуры, со временем коагулирующие и осаждающиеся на ключевых конструктивных элементах трансформаторного оборудования [6 - 8]. Параллельно в процессе термоокислительной деструкции в масле образуются растворенные газы, увеличивается влагосодержание, происходит полимеризация коллоидных частиц и образование Х-воска, увеличивается доля ароматических соединений [9].

Одним из основных информативных признаков старения трансформаторного масла является изменение химического состава жидкого углеводородного диэлектрика. Качество масла характеризуют набором определенных показателей согласно требованиям [2]. Для контроля качества масла применяют различные химические и физико-химические методы исследования: титриметрические, спектральные и оптические, электрохимические, хроматографические.

Различные стандартизованные методы адсорбционной и распределительной хроматографии применяют для определения содержания противокислительной присадки – ионол (2,6-ди-*терт*-бутил-4-метилфенол). Ионол является эффективным ингибитором в процессах торможения радикально-цепного окисления углеводородов трансформаторного масла [2, 10 - 12].

Для количественной характеристики степени окисленности трансформаторного масла на практике применяют такой показатель, как кислотное число. Кислотное число или кислотность масла определяет количество органических кислот и других кислотных соединений, содержащихся в 1 г масла, нейтрализованных KOH (в пересчете на мг KOH). Для определения данного показателя используют метод кислотно-основного индикаторного [13] и потенциометрического титрования [14]. Помимо карбоновых кислот алифатического и ароматического ряда, в трансформаторных маслах в незначительных количествах присутствуют и другие соединения, проявляющие слабые кислотные свойства (полиядерные фенольные соединения, спирты, тиолы, сложные эфиры, альдегиды и кетоны, кислые газы) [3, 15]. Поэтому определение кислотного числа масла методом кислотно-основного титрования может приводить к завышенным результатам [15].

Наиболее перспективными методиками контроля качества многих объектов, в том числе изоляционных материалов, являются методики, основанные на оптических или спектральных методах [8 - 9]. Так, в работе [16] предложено в дополнение к традиционным методам определять общее содержание окисленных форм в масле спектральными методами (УФ-спектроскопия, люминесценция). Такой показатель, как окисленность масла характеризуется изменением структурно-группового состава и позволяет получать более информативную картину при оценке качества эксплуатационного масла.

Однако методом хромато-масс-спектрометрии установлено [17], что при окислительной деструкции масла в процессе его старения из числа кислотных соединений в наибольшей степени образуются высокомолекулярные кислоты, затем фенольные соединения и низкомолекулярные кислоты. Из перечисленных соединений негативное влияние на изменение физико-химических, а, следовательно, и электроизоляционных свойств масла и целлюлозы оказывают низкомолекулярные кислоты [18 - 19]. Содержание последних не превышает 6 % от всех соединений кислотного характера [17].

В работе [20], используя показатель кислотное число, определяют индукционный период – временной интервал, в котором трансформаторное масло стабильно к окислению. Кислотное число в течение примерно 120 ч постепенно увеличивается до критического значения, допустимого при эксплуатации силовых трансформаторов. После завершения индукционного периода, процесс переходит в автокаталитическую стадию, в которой быстро происходят цепные реакции с образованием продуктов окисления и образуется осадок. Осадок, содержащий в том числе металлоорганические соединения, осаждается на различных конструктивных элементах трансформатора. Последнее повышает диэлектрические потери, что сопровождается ухудшением диэлектрических и теплообменных свойств изоляционной системы трансформатора [21].

Определение кислотного числа визуальным способом в видимой области спектра 400-800 нм, изучение цветовых характеристик по рассеянному излучению позволяет выявить корреляционные зависимости с различными параметрами качества масла [8, 22, 23]. Накопление в эксплуатационном трансформаторном масле продуктов окислительной деструкции фиксируется не только по уменьшению абсолютного коэффициента пропускания в видимой области спектра, но и с появлением многочисленных полос поглощения в фундаментальной области в ИК-спектре. При перекрытии данных полос рекомендуется определять спектральные коэффициенты, характеризующие содержание замещенных, простых, сложных, конденсированных ароматических структур, условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур, разветвленность метильных групп и алкановых структур, содержание карбонильных групп и окисленность масла. Так, увеличение ароматичности фиксируется по поглощению в области 1600 и 742 см⁻¹, 765 и 1308 см⁻¹ (бициклические арены), 870 и 820 см⁻¹ (нафтено-ароматические соединения), окисленности – по поглощению в области 1710 и 1740 см⁻¹ (кислородсодержащие структуры), что позволяет в полной мере оценить степень окисленности трансформаторного масла и деградации его углеводородной основы [24].

В настоящее время метод инфракрасной спектрометрии в основном предлагают для контроля степени расходования противокислительной

присадки – ионол в трансформаторном масле в процессе его эксплуатации. Определение концентрации присадки проводят путем регистрации ИК-спектра на частоте 3650 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связи О-Н в молекуле ионола [10, 25 - 28]. Стоит заметить, что ИК-спектрометрию активно применяют для изучения структурно-группового состава, продуктов окисления и термоокислительной стабильности и в других нефтепродуктах [29 - 31]. Таким образом, исследование, направленное на расширение возможности ИК-спектрометрического анализа трансформаторных масел, является актуальным научным направлением.

Целью работы является разработка ИК-спектрометрической методики, позволяющей одновременное определение антиокислительной присадки ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и карбонильных соединений в эксплуатационном трансформаторном масле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: свежее, окисленное и эксплуатационное трансформаторное масло марки Nytro 11GX и ВГ (Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС, Россия), антиокислительная присадка ионол - 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (≥ 99.0 %, «Sigma-Aldrich», США), стеариновая кислота, бутиловый эфир стеариновой кислоты, индивидуальные чистые кислородсодержащие соединения различных классов (ООО «ХимМикс», Россия).

Окисление трансформаторного масла проводили в лабораторных условиях: образцы свежего масла заливали в стеклянные бутылки вместимостью 250 см³ и помещали в нагревательную печь. Старение проводили при температуре 110 °С в течение 96 ч. На протяжении всего процесса лабораторного старения бутылки оставались открытыми для свободного доступа воздуха к поверхности масла.

Образцы эксплуатационного трансформаторного масла отобраны из высоковольтных трансформаторов сроком эксплуатации более 30 лет.

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 (диаметр окон 10 мм, толщина окон – 2 мм) с изменяющейся от 0.015 до 0.555 мм толщиной слоя. Время выполнения единичного измерения 3 – 5 мин [32].

Инфракрасные спектры пропускания зарегистрированы в среднем инфракрасном диапазоне сканирования 500–4000 см⁻¹, со спектральным разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов 16. Программное обеспечение для обработки ИК-спектров – Zair 3.5.

Градуировочные растворы готовили весовым методом, растворяя навеску ионола, стеариновой кислоты и бутилового эфира стеариновой кислоты в свежем масле в полипропиленовых пробирках

и тщательно перемешивая на встряхивателе для пробирок в течение 10 мин.

Выполнение измерений: несколько капель хорошо перемешанного образца 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 третьей позиции оправы и равную 0.285 мм, затем записывали спектр образца в заданных условиях (условия записи опорного спектра и спектра образца должны быть идентичными).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для идентификации фенолсодержащего ингибитора окисления используют полосы поглощения в области $1300-700\text{ см}^{-1}$, а для количественного определения содержания идентифицированной присадки используют полосу поглощения инфракрасного излучения на частоте $3700-3600\text{ см}^{-1}$, соответствующую валентным колебаниям связи О-Н пространственно-затрудненных фенолов [28].

В период эксплуатации в трансформаторном масле происходит расходование противоокислительной присадки, что должно отражаться и на ИК-спектрах поглощения масла, полученных в различные периоды его эксплуатации. Этот же факт подтверждается результатами проведенного нами исследования. Так, на ИК-спектрах поглощения свежего трансформаторного масла марки Nytro 11GX (рис. 1) наблюдается интенсивная полоса

поглощения с положением максимума на частоте 3651 см^{-1} , соответствующая фенольному фрагменту антиокислительной присадки – ионол. После окисления масла в лабораторных условиях присадка практически полностью израсходовалась, о чем свидетельствует отсутствие полосы на ИК-спектре окисленного масла (рис. 1). Аналогичная тенденция с поглощением в данной области наблюдается для образцов трансформаторного масла марки ВГ (рис. 2).

Однако в реальных условиях эксплуатации масла расходование присадки ионол происходит не так интенсивно, как при моделировании процесса старения в лаборатории (рис. 1, 2). Последнее может быть обусловлено несколькими причинами: 1) наличием большого количества твердой изоляции, которая выполняет роль сорбента для некоторых активных продуктов окисления, что сказывается на скорости старения самого масла; 2) наличием адсорбционных и термосифонных фильтров, заполненных силикагелем, сорбирующим полярные соединения из масла, что также снижает скорость старения компонентов масла; 3) низкой температурой эксплуатации (средняя температура масла в силовых трансформаторах $50 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в отличие от температуры окисления масла в лабораторных условиях ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4) наличием герметичной пленки в силовых трансформаторах, что значительно снижает интенсивность окисления масла кислородом воздуха.

Поглощение различной интенсивности в области $1700 - 1800\text{ см}^{-1}$, определяется поглощением карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот, альдегидов, сложных

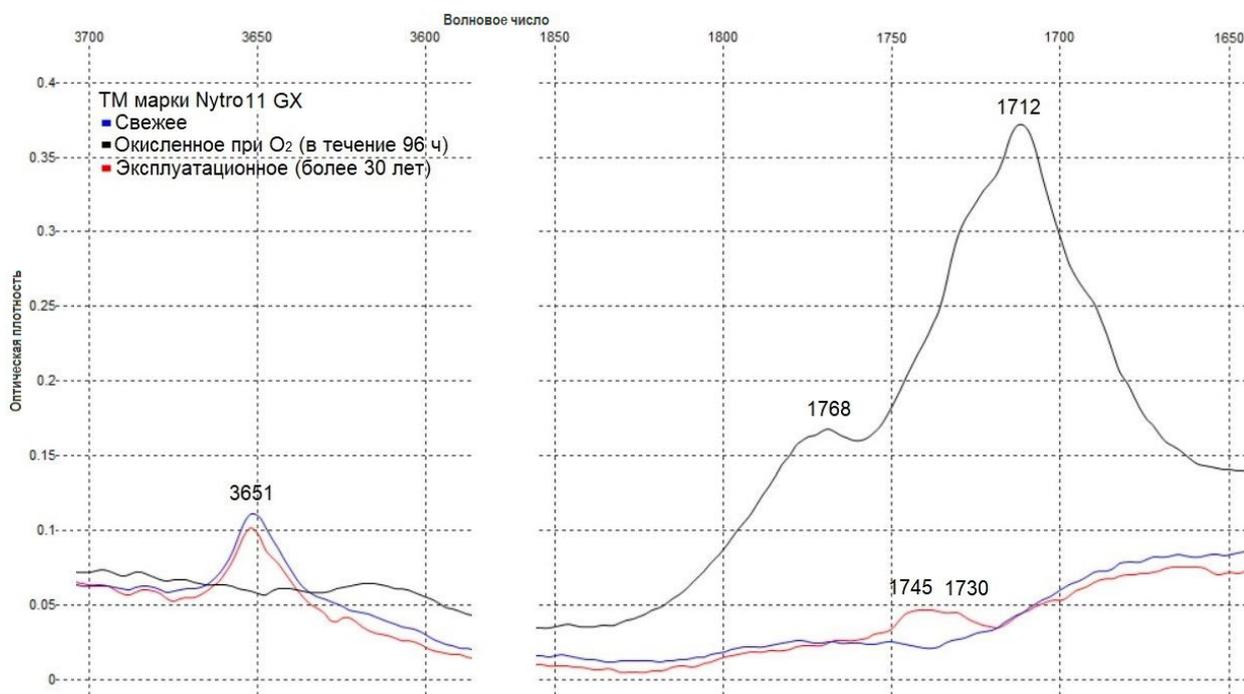


Рис. 1. ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного трансформаторного масла марки Nytro 11GX в области $3700-3600\text{ см}^{-1}$ и $1850-1650\text{ см}^{-1}$

Fig. 1. IR absorption spectra of fresh, oxidized and operational Nytro 11GX transformer oil in the region of $3700-3600\text{ cm}^{-1}$ and $1850-1650\text{ cm}^{-1}$

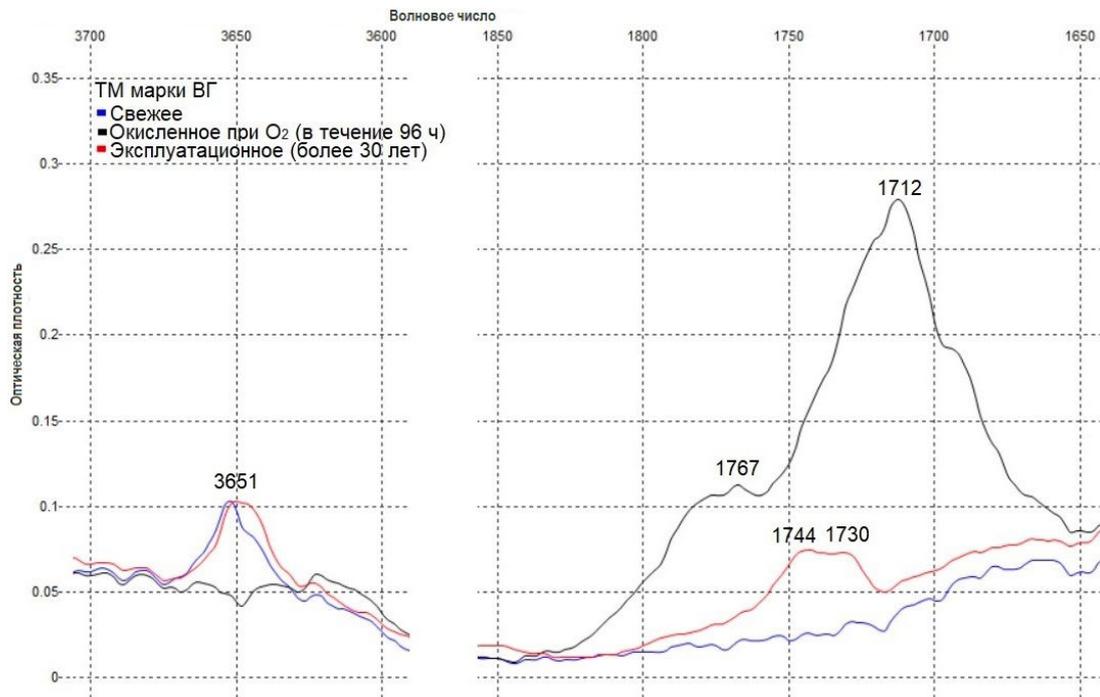


Рис. 2. ИК-спектры поглощения свежего, окисленного и эксплуатационного трансформаторного масла марки ВГ в области $3700\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ и $1850\text{--}1650\text{ см}^{-1}$

Fig. 2. IR absorption spectra of fresh, oxidized and operational VG transformer oil in the region of $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ and $1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$

эфирных соединений и др.) и позволяет в полной мере оценить окисленность жидких изоляционных материалов и степень деградации их углеводородной основы [24]. В образцах свежего масла отсутствует поглощение в данной области, что говорит об отсутствии в них продуктов окисления масла. Напомним, что поглощение в области $1710\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ соответствует карбонильной группе C=O кислот, по этой полосе можно определять общее кислотное число [25]. На ИК-спектрах исследованных нами эксплуатационных масел марки Nytro 11GX и ВГ полосы поглощения на частоте $1710\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ отсутствуют (рис. 1, 2). В то же время в образцах окисленных в лаборатории масел, наоборот, наблюдается интенсивная полоса, отвечающая за наличие кислот. Сказанное выше, указывает на отличие в интенсивности процесса окисления масла в реальных условиях эксплуатации в трансформаторах от лабораторных. Как и в случае с ионолом, это может быть обусловлено сорбированием полярных веществ целлюлозой, силикагелем, невысокой температурой масла ($50\text{--}80\text{ °C}$), герметичностью оборудования, а также взаимодействием карбоновых кислот с металлами, которые могут находиться в форме оксидной пленки на поверхности медных проводов, железного бака и других конструктивных элементах трансформатора. В результате этого в масле формируются соли органических кислот, в том числе нерастворимые, которые с течением времени укрупняются, осаждаются и закупоривают изоляционные промежутки. Кроме того, в эксплуатационном масле присутствуют низшие спирты (метанол, этанол и др.), образующиеся при

термическом разложении целлюлозной изоляции [33]. Поэтому в процессе этерификации карбоновых кислот образуются хорошо растворимые в масле сложные эфиры, имеющие поглощение в области $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ и 1800 см^{-1} . Стоит отметить, что при взаимодействии карбоновых кислот с кислородсодержащими соединениями железа (оксиды, гидроксиды и т.д.) помимо солей железа образуется вода, способная в свою очередь реагировать со сложными эфирами, которые в результате кислотного гидролиза вновь превращаются в карбоновые кислоты и спирты. Так, в результате обратимости реакций этерификации и гидролиза в масле протекает циклический процесс образования сложноэфирных соединений и воды, а также спиртов и карбоновых кислот.

Анализируя справочные данные [34] и результаты собственных спектральных исследований индивидуальных кислородсодержащих соединений различных классов (табл. 1), можно сделать вывод, что полосы поглощения, наблюдаемые в эксплуатационном масле в интересующей нас области ИК-спектра от 1730 до 1745 см^{-1} соответствуют карбонильной группе сложноэфирных соединений.

В связи с тем, что кислотное число масла в теории определяется содержанием, в том числе карбоновых кислот, а в эксплуатационных маслах из числа карбонильных соединений в большей степени присутствуют сложные эфиры карбоновых кислот, в свою очередь, являющиеся вторичным источником образования карбоновых кислот, нами в данной работе предлагается осуществлять контроль качества эксплуатационных масел, как по содержанию

Таблица 1

Положение максимума полосы поглощения карбонильной группы различных соединений

Table 1

Position of the maximum of the absorption band of carbonyl group of different compounds

Класс соединения		Наименование соединения	Максимум полосы поглощения карбонильной группы, см ⁻¹	Справочные данные характеристических частот, см ⁻¹
Альдегиды	Предельные	Бутиральдегид	1724	1740-1720
		Изобутиральдегид	1725	
		Пропиловый альдегид	1724	
	Непредельные	Кротоновый альдегид	1681	1705-1685
Кетоны	Алифатические	4-метил-2-пентанон	1712	1725-1700
		Ацетон	1711	
	Дикетоны	Ацетилацетон	1709	1730-1710
	Непредельные	Ацетофенон	1680	1695-1660
Сложные эфиры	Предельные алифатические	Бутилацетат	1737	1750-1735
		<i>Бутилстеарат</i>	1745	
		Метилацетат	1739	
		Пропилацетат	1738	
		Этилацетат	1736	
		Непредельные	Этилстеарат	1742
		Винилацетат	1755	1800-1770
Карбоновые кислоты	Предельные алифатические	Каприловая кислота	1706	1725-1700
		Капроновая кислота	1703	
		Масляная кислота	1703	
		Пропионовая кислота	1708	
		<i>Стеариновая кислота</i>	1710	
		Уксусная кислота	1704	
		Непредельные	Сорбиновая кислота	1683
	Ароматические	Бензойная кислота	1688	1700-1680

карбоновых кислот, так и по содержанию сложных эфиров. Кроме того, ИК-спектметрия позволяет одновременно с измерением соединений с карбонильной группой (карбоновые кислоты, сложные

эфиры) определять и концентрацию антиокислительной присадки ионол в масле.

В качестве градуировочных образцов в данном исследовании использовали масляные растворы, содержащие одновременно в одинаковых концентра-

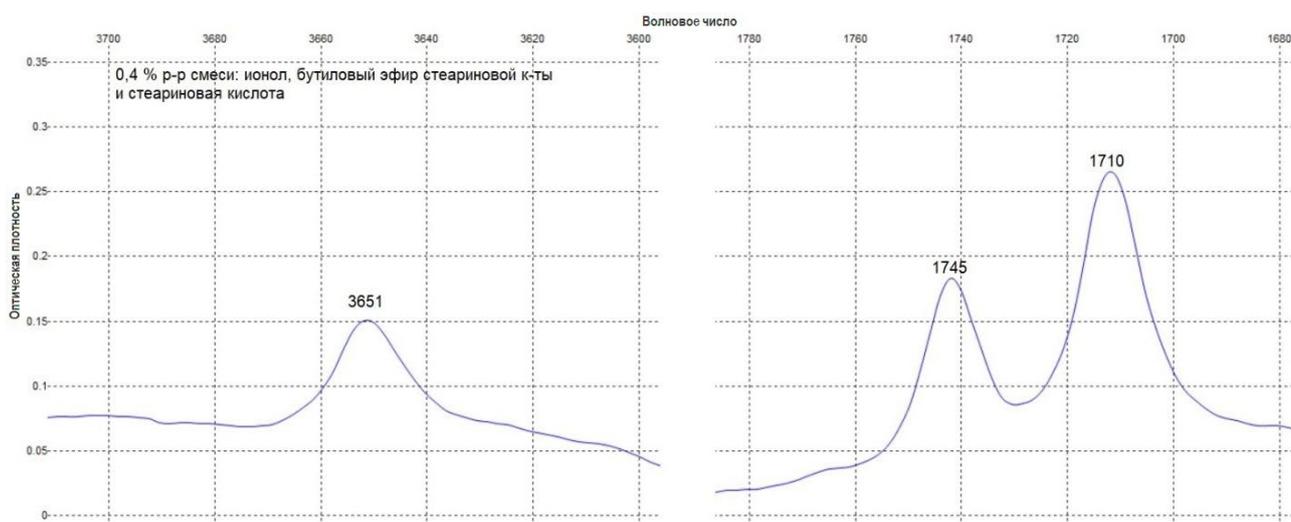


Рис. 3. ИК-спектр поглощения 0,4 %-ного раствора ионола, бутилового эфира стеариновой кислоты и стеариновой кислоты в свежем трансформаторном масле в области 3700–3600 см⁻¹ и 1780–1680 см⁻¹

Fig. 3: IR absorption spectrum of 0.4% solution of ionol, butyl ester of stearic acid and stearic acid in fresh transformer oil in the region of 3700–3600 cm⁻¹ and 1780–1680 cm⁻¹

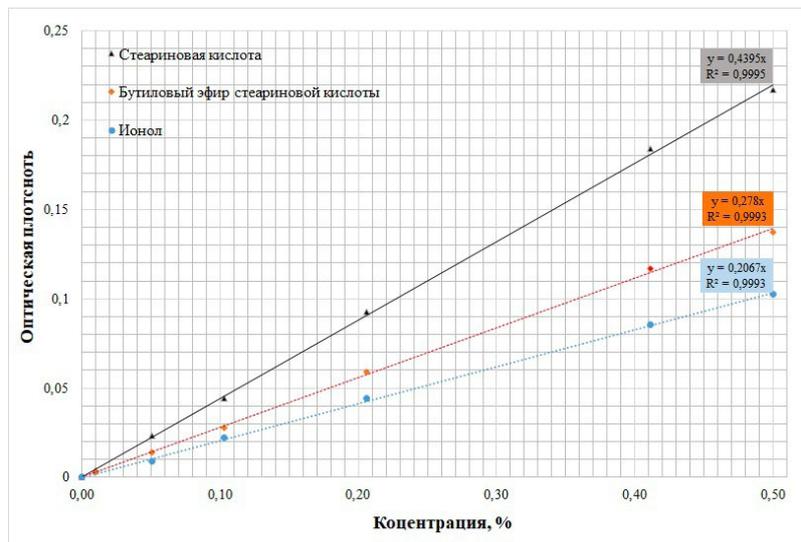


Рис. 4. График зависимости оптической плотности максимума полосы поглощения гидроксильной группы в молекуле ионола и карбонильного фрагмента в стеариновой кислоте и её бутиловом эфире от их концентрации

Fig. 4. Dependence of the optical density in the maximum of the absorption band of hydroxyl group in the ionol molecule and the carbonyl fragment in stearic acid and its butyl ester on their concentration

циях ионол, бутиловый эфир стеариновой кислоты и стеариновую кислоту. Выбор этих веществ объясняется наличием у них поглощения в области 3651 см^{-1} , $(1740 \pm 5) \text{ см}^{-1}$, $(1710 \pm 5) \text{ см}^{-1}$ (рис.3), хорошей растворимостью и вследствие этого однородным распределением во всем объеме масла.

По результатам регистрации ИК-спектров градуировочных растворов были измерены оптические плотности в области 3651 см^{-1} , 1745 см^{-1} , 1710 см^{-1} и построены графические зависимости оптической плотности в максимуме полос поглощения от концентрации веществ. Полученные графики представлены на рис. 4. На ИК-спектрах градуировочных растворов оптическая плотность на максимумах полос поглощения фенольного фрагмента в молекуле ионола и карбонильных фрагментов в молекулах стеариновой кислоты и бутилстеарата пропорционально возрастает с увеличением их концентрации в масле.

На основании полученных зависимостей нами была разработана и внедрена ведомственная методика измерений содержания противоокислительной присадки ионол, кислотного и эфирного числа в трансформаторных маслах методом ИК-спектрометрии [35]. Для определения кислотного и эфирного числа в методике предусматривается пересчет от массовой доли аналита (в %), найденной по градуировочному графику, в мгКОН/г масла согласно формулам:

для кислотного числа

$$\text{КЧ} = \frac{\omega \cdot 56.15 \cdot 10}{284.84},$$

где ω – кислотное число в пробе, найденное по градуированному графику, %;
56.11 – эквивалентная масса гидроксида калия, г;
284.84 – эквивалентная масса стеариновой кислоты, г;
10 – коэффициент пересчета;

для эфирного числа:

$$\text{ЭЧ} = \frac{\omega \cdot 56.15 \cdot 10}{340.59},$$

где ω – эфирное число в пробе, найденное по градуированному графику, %;
56.11 – эквивалентная масса гидроксида калия, г;
340.59 – эквивалентная масса бутилового эфира стеариновой кислоты, г;
10 – коэффициент пересчета.

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 [36]. Для трансформаторных масел с массовой долей ионола от 0.05 до 0.50 % и содержанием кислотного и эфирного числа 0.01 до 0.50 мгКОН/г были установлены показатели качества методики анализа (табл. 2).

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найденно» с помощью искусственных смесей ионола в свежем масле в диапазоне концентраций от 0.05 до 0.50 % и стеариновой кислоты и бутилстеарата в свежем масле в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.50 мгКОН/г. Обработка результатов подтвердила отсутствие значимых систематических погрешностей.

Количественно содержание ионола в образцах эксплуатационных трансформаторных масел марки Nyro 11GX и ВГ и определили двумя способами: методом ИК-спектрометрии и методом газовой

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P=0.95$

Table 2

Measurement range, values of accuracy, repeatability and intra-laboratory precision at the confidence level $P=0.95$

Наименование компонента	Диапазон измерений	Единицы измерения	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %
Ионол	от 0.05 до 0.50 вкл.	%	2	4	8
Кислотное число	от 0.01 до 0.10 вкл.	мгКОН/г	2	4	9
	св. 0.10 до 0.50 вкл.		2	3	6
Эфирное число	от 0.01 до 0.10 вкл.	мгКОН/г	2	5	10
	св. 0.10 до 0.50 вкл.		2	4	7

Таблица 3

Массовая доля ионола и кислотное число в образцах эксплуатационных трансформаторных масел марки Nytro 11GX и ВГ.

Table 3

Mass fraction of ionol and acid number in samples of operational transformer oils of Nytro 11GX and VG grade.

Наименование компонента	Метод измерения	Наименование исследуемого образца	
		Эксплуатационное трансформаторное масло марки Nytro 11GX	Эксплуатационное трансформаторное масло марки ВГ
Ионол $\pm \Delta$, %	ИК-спектрометрия	0,216 \pm 0,017	0,226 \pm 0,018
	Газовая хроматография [12]	0,218 \pm 0,022	0,223 \pm 0,022
Кислотное число $\pm \Delta$, мгКОН/г	ИК-спектрометрия	0,059 \pm 0,005	0,051 \pm 0,005
	Кислотно основное титрование [13]	0,070 \pm 0,020	0,060 \pm 0,020

хроматографии согласно [12], а кислотное число методом ИК-спектрометрии и титриметрическим методом согласно [13]. Из табл. 3 видно, что результаты, полученные с применением предлагаемой и стандартизованных методик [12, 13], хорошо согласуются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов эксплуатационного масла марки Nytro 11GX (нафтенное) и ВГ (парафиновое) показаны широкие возможности применения метода ИК-спектрометрии. Для контроля качества трансформаторного масла в эксплуатации предложена методика одновременного определения антиокислительной присадки ионол, а также карбонильных соединений (карбоновые кислоты, сложные эфиры). По метрологическим характеристикам предлагаемая методика не уступает другим регламентированным методикам.

Относительная погрешность ИК-спектрометрического определения ионола на приставке для

экспресс-анализа жидкостей в трансформаторном масле при толщине слоя 0.285 мм в диапазоне массовых долей от 0.05 до 0.05 % составляет 8 %; кислотного числа от 0.01 до 0.50 мгКОН/г – 9 % и эфирного числа от 0.10 до 0.50 мгКОН/г – 10 %.

С применением настоящей методики показано, что трансформаторное масло гораздо сильнее окисляется в лабораторных условиях, где создаются более жесткие условия старения (температура 110 °С со свободным доступом кислорода воздуха к поверхности масла), чем в реальных условиях эксплуатации масла в высоковольтном оборудовании. Именно, при старении масла Nytro 11GX и ВГ в лабораторных условиях наблюдается интенсивное расходование присадки ионол и образование соединений с карбонильной группой C=O, которая указывает на наличие карбоновых кислот и сложных эфиров. При этом сложные эфиры являются источником образования карбоновых кислот в случае протекания реакции гидролиза в увлажненном масле.

Принимая во внимание физические и финансовые затраты при проведении анализа трансформаторного масла стандартными методами (ионол – газовая хроматография; кислотное число – кислотно-основное титрование), методика количественного определения ионола и карбонильных соединений в трансформаторном масле, базирующаяся на ИК-спектроскопии, является весьма альтернативным инструментом в превентивной диагностике изоляционной системы силовых трансформаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Фонда содействия инновациям-УМНИК №18599ГУ/2023.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by the Innovation Promotion Fund - Umnik No. 18599GU/2023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебряков А.С. Трансформаторы: учебное пособие. М.: Издательский дом МЭИ, 2013. 360 с.
2. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: СПО Союзтехэнерго, 1989. 51 с.
3. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
4. Михеев Г.М. Трансформаторное масло: учебное пособие. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2003. 148 с.
5. Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects / V. A. Thiviyathan [et al.] // Alexandria Engineering J. 2022. V 61. P. 7697-7713.
6. Валиуллина Д.М., Ильясова Ю.К., Козлов В.К. Качественные методы спектрального анализа в диагностике трансформаторных масел // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2019. Т. 21, № 1-2. С. 87-92.
7. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации / Г.И. Ризванова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2015. № 9–10. С. 91–94.
8. Козлов В.К., Валиуллина Д.М., Куракина О.Е. Визуальное определение параметров качества трансформаторного масла // Проблемы региональной энергетики. 2021. № 2 (50). С. 25-34.
9. Козлов В.К., Валиуллина Д.М. Анализ состава трансформаторного масла спектральным методом // Мировая наука: новые векторы и ориентиры. Материалы VII Международной научно-практической конференции. 2022. Часть 2. С. 107-114.
10. ГОСТ ИЕС 60666-2014. Масла изоляционные нефтяные: обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2019. 28 с.
11. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом ВЭЖХ. М.: ОРГРЭС, 1997. 8 с.
12. СТО 56947007-29.180.010.008-2008. Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. М.: ОАО «ФСК ЕЭС», 2007. 17 с.
13. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. М.: Стандартинформ, 2009. 9 с.
14. ГОСТ Р МЭК 62021-1-2013. Жидкости изоляционные. Определение кислотности. Часть 1. Метод автоматического потенциометрического титрования. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
15. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. Специфика определения кислотного числа изоляционного масла из действующих высоковольтных трансформаторов // Промышленная энергетика. 2022. № 6. С. 15-22.
16. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш., Валиуллина Д.М. Перспективы использования спектральных методов при диагностике состояния маслonaполненных трансформаторов // Энергетика Татарстана. 2005. № 2. С. 36–40.
17. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В. Применение хромато-масс спектрометрии для определения кислотного состава трансформаторного масла // Омский научный вестник. 2023. № 1 (185). С. 109-113.
18. Фасыхов А.Р. Крахмалец А.В. Анализ методов диагностики трансформаторного масла // Тинчуринские чтения - 2021 «Энергетика и цифровая трансформация». Материалы Международной молодежной научной конференции. 2021. Т. 2. С. 294-297.
19. Лютикова М.Н. Нехорошев С.В., Кульков М.Г. Диагностирование состояния внутренней изоляции высоковольтного оборудования методом хромато-масс-спектрометрии // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24, № 4. С. 118-131.
20. Изучение окисления трансформаторного масла методом 17O ЯМР / О.А. Туранова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012. № 9–10. С. 150–157.
21. Петрова В. В. Типы присадок для трансформаторного масла // European Science. 2018. № 6 (38). С. 10–13.
22. Определение характеристик трансформаторного масла спектральным методом / Д.М. Валиуллина [и др.] // Вестник Казанского государственного энергетического университета. 2021. Т. 13, № 1(49). С. 66-74.
23. Определение параметров качества трансформаторного масла по его координатам цветности / Р. А. Гиниятуллин [и др.] // Инновационные научные исследования. 2021. № 3-2(5). С. 7-14.
24. Большаков Г. Ф. Инфракрасные спектры аренов // Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. 1989. 230 с.
25. Гарифуллин М.Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел // Фундаментальные исследования. 2013. №. 10–15. С. 3299 – 3304.
26. Использование ИК спектроскопии для контроля концентрации ингибитора окисления (ионола) в минеральных трансформаторных маслах / М.Ш. Гарифуллин [и др.] // Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. 92-е заседание семинара учрежденного при ИСЭМ СО РАН. 2020. Т. 71. С. 409-418.
27. Ингибиторы окисления в изоляционных маслах. Определение методом инфракрасной фурье-спектроскопии / А.В. Бородин [и др.] // Лаборатория и производство. 2019(8). № 4. С. 102-111.
28. Определение антиоксидантных присадок фенольного типа в свежих изоляционных маслах методом ИК-спектроскопии на приставке для экспресс-анализа жидкостей / В.М. Муратова [и др.] // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27, №2. С. 113-121.

29. Сафиева Р.З., Кошелев В.Н., Иванова Л.В. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869-874.
30. Исследование структурных особенностей индустриальных масел методом ик-спектрометрии / А.А. Гришина [и др.] // Современные технологии в науке и образовании. СТНО-2017. Сборник трудов II Международной научно-технической и научно-методической конференции. 2017. Т. 1. С. 63-67.
31. Трансмиссионные масла на основе восстановленных масел / Д.А. Чумаков [и др.] // Тез. докл. XI Международной конференции молодых ученых по нефтехимии. ФГБУН Орден Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. 2014. С. 237-238.
32. [Электронный ресурс]: http://simex-ftir.ru/product_3-21.html / сайт фирмы ООО НПФ «СИМЕКС» (дата обращения 20.03.2023).
33. Бондарева В. Н. Деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов в эксплуатации: автореф. дис. ... к-та техн. наук 03.00.1605.14.02. М., 2006. 16 с.
34. 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.
35. МИ-02/ЯН-2023. Методика измерений содержания противокислительной присадки ионов, кислотного и эфирного числа в изоляционных жидкостях методом ИК-спектрометрии. Ноябрьск: Филиал ПАО «Россети» - Ямало-Ненецкое ПМЭС, 2023. 13 с.
36. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 78 с.

REFERENCES

- Serebriakov A.S. *Transformatory: uchebnoe posobie [Transformers: tutorial]*. Moscow, Publ. House MPEI, 2013. 360 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 Soiuztekhenergo, 1989. 51 p. (in Russian).
- Lipshtein R.A., Shakhnovich M.I. *Transformatornoe maslo [Transformer oil]*. 3th ed. Moscow, Energoatomizdat, 1983. 296 p. (in Russian).
- Mikheev G.M. *Transformatornoe maslo: uchebnoe posobie [Transformer oil: tutorial]*. Cheboksary: Publ. Chuvash. un-ta, 2003. 148 p. (in Russian).
- Thiviyanathan V.A., Ker P.J., Leong Y.S., Abdullah F., Ismail A., Jamaludin Md. Z. Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects. *Alexandria Engineering J.*, 2022, vol. 61, pp. 7697-7713. doi: 10.1016/j.aej.2022.01.026.
- Valiullina D.M., Il'iasova Iu.K., Kozlov V.K. Kachestvennye metody spektral'nogo analiza v diagnostike transformatornykh masel [Qualitative methods of spectral analysis in the diagnosis of transformer oils]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki [News of higher educational institutions. Energy problems]*, 2019, vol. 21, no. 1-2, pp. 87-92. doi: 10.30724/1998-9903-2019-21-1-2-87-92 (in Russian).
- Rizvanova G.I., Gafiatullin L.G., Garifullin M.Sh., Kozlov V.K., Turanov A.N. [Features of transformer oil aging under real operating conditions]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki [News of higher educational*

- institutions. Energy problems]*, 2015, no. 9–10, pp. 91–94. doi: 10.30724 (in Russian).
- Kozlov V.K., Valiullina D.M., Kurakina O.E. [Visual determination of transformer oil quality parameters]. *Problemy regional'noi energetiki [Problems of regional energy]*, 2021, no. 2 (50), pp. 25-34. doi: 10.52254/1857-0070.2021.2-50.03 (in Russian).
- Kozlov V.K., Valiullina D.M. [Analysis of the composition of transformer oil by spectral method]. *Mirovaia nauka: novye vektory i orientiry. Materialy VII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [World science: new vectors and guidelines. Materials of the VII International Scientific and Practical Conference]*. 2022, Part 2, pp. 107-114. (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 Publ., 2019. 28 p. (in Russian).
- RD 34.43.208-95. *Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredelenie sodержanie 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 [STO 56947007-29.180.010.008-2008. Guidelines for determining the ionol content in transformer oils using gas chromatography]*. Moscow, OAO «FSK EES», 2007. 17 p. (in Russian).
- GOST 5985-79. *Nefteprodukty. Metod opredeleniia kislotnosti i kislotnogo chisla [GOST 5985-79. Petroleum products. Method for determining acidity and acid number]*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 9 p. (in Russian).
- GOST R MEK 62021-1-2013. *Zhidkosti izoliatsionnye. Opredelenie kislotnosti. Chast' 1. Metod avtomaticheskogo potentsiometricheskogo titrovaniia [GOST R IEC 62021-1-2013. Insulating liquids. Determination of acidity. Part 1. Automatic potentiometric titration method]*. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 12 p. (in Russian).
- Liutikova M.N., Korobeinikov S.M. [Specifics of determining the acid number of insulating oil from operating high-voltage transformers]. *Promyshlennaia energetika [Industrial energy]*, 2022, no. 6, pp. 15-22. doi: 10.34831/EP.2022.32.75.004 (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).
- Liutikova M.N., Korobeinikov S.M., Rideli' A.V. [Application of gas chromatography-mass spectrometry to determine the acid composition of transformer oil]. *Omskii nauchnyi vestnik [Omsk Scientific Bulletin]*, 2023, no. 1 (185), pp. 109-113. doi: 10.25206/1813-8225-2023-185-109-113 (in Russian).
- Fasykhov A.R., Krakhmalets A.V. [Analysis of diagnostic methods for transformer oil]. *Tinchurinskie chteniia - 2021 «Energetika i tsifrovaia transformatsiia». Materialy Mezhdunarodnoi molodezhnoi nauchnoi konferentsii [Tinchurinsky readings - 2021 «Energy and digital transformation». Materials of the International Youth Scientific Conference]*. 2021, vol. 2. pp. 294-297. (in Russian).
- Liutikova M.N., Nekhoroshev S.V., Kul'kov M.G. [Diagnosis of the state of internal insulation of high-voltage equipment using gas chromatography-mass spectrometry]. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbPU. Estestvennye i inzhenernye nauki [Scientific and technical bulletins of SPbPU. Natural*

- and engineering sciences], 2018. vol. 24, no. 4, pp. 118-131. doi: 10.18721/JEST.24412. (in Russian).
20. Turanova O.A., Gnezdilov O.I., Kozlov V.K., Turanov A.N. [Study of oxidation of transformer oil by ^{17}O NMR method]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki [News of higher educational institutions. Energy problems]*, 2012, no. 9–10, pp. 150–157. doi: 10.30724 (in Russian).
21. Petrova V.V. [Types of additives for transformer oil]. *European Science*, 2018, no. 6 (38), pp. 10–13. (in Russian).
22. Valiullina D.M., Il'iasova Iu.K., Kozlov V.K., Giniatullin R.A., Starostina T.Iu. [Determination of the characteristics of transformer oil by the spectral method]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo energeticheskogo universiteta [Bulletin of Kazan State Energy University]*, 2021, vol. 13, no. 1(49), pp. 66-74. (in Russian).
23. Giniatullin R.A., Valiullina D.M., Sadykov E.M. [Determination of quality parameters of transformer oil by its color coordinates]. *Innovatsionnye nauchnye issledovaniia [Innovative scientific research]*, 2021, no. 3-2(5), pp. 7-14. doi: 10.5281/zenodo.4677311. (in Russian).
24. Bol'shakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov [Infrared spectra of arenes]*. Novosibirsk: Science. Siberian branch. 1989. 230 p. (in Russian).
25. Garifullin M.Sh. [Use of optical spectroscopy methods for the diagnosis of mineral insulating oils]. *Fundamental'nye issledovaniia [Basic research]*, 2013, no. 10–15, pp. 3299 – 3304. (in Russian).
26. Garifullin M.Sh., Liutikova M.N., Kuchkarova A.R., Bikzinurov A.R., Slobodina Iu.N. [Use of IR spectroscopy to monitor the concentration of an oxidation inhibitor (ionol) in mineral transformer oils]. *Metodicheskie voprosy issledovaniia nadezhnosti bol'shikh sistem energetiki. 92-e zasedanie seminara uchrezhdennoho pri ISEM SO RAN [Methodological issues in studying the reliability of large energy systems. 92nd meeting of the seminar established at ISEM SB RAS]*, 2020, vol. 71, pp. 409-418. (in Russian).
27. Borodin A.V., Klimov A.A., Nikodimov S.I., Shakmaev A.A., Pribora V.N. [Oxidation inhibitors in insulating oils. Determination by Fourier transform infrared spectrometry]. *Laboratoriia i proizvodstvo [Laboratory and production]*, 2019(8), no. 4, pp. 102-111. doi: 10.32757/2619-0923.2019.4.8.102.110. (in Russian).
28. Muratova V.M., Nekhoroshev S.V., Gadzhieva A.S., Semeniuk P.R., Liutikova M.N. [Determination of phenolic antioxidant additives in fresh insulating oils using IR spectrometry on an attachment for express analysis of liquids]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2023, vol. 27, no. 2, pp. 113-121. doi: 10.15826/analitika. 2023.27.2.005. (in Russian).
29. Safieva R.Z., Koshelev V.N., Ivanova L.V. [IR spectrometry in the analysis of oil and petroleum products]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta [Bulletin of Bashkir University]*, 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869-874. (in Russian).
30. Grishina A.A., Reznikov A.V., Lyzlova M.V., Demochkina Iu.V. [Study of the structural features of industrial oils using IR spectrometry]. *Sovremennye tekhnologii v nauke i obrazovanii. STNO-2017. Sbornik trudov II Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi i nauchno-metodicheskoi konferentsii [Modern technologies in science and education. STNO-2017. Collection of proceedings of the II International Scientific-Technical and Scientific-Methodological Conference]*, 2017, vol. 1, pp. 63-67. (in Russian).
31. Chumakov D.A., Stan'kovski L., Dorogochinskaia V.A., Tonkonogov B.P. [Transmission oils based on reconstituted oils]. *XI Mezhdunarodnaia konferentsiia molodykh uchenykh po neftekhimii. Tez. dokl. Federal'noe gosudarstvennoe biudzhethnoe uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva Rossiiskoi akademii nauk [XI International Conference of Young Scientists in Petrochemistry. Abstract. report Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner of Labor Institute of Petrochemical Synthesis named after. A.V. Topchiev Russian Academy of Sciences]*. 2014, pp. 237-238. (in Russian).
32. SIMEKS (2023) Available at: www.simex-ftir.ru/product_3-21.html (accessed 20 March 2023) (in Russian).
33. Bondareva V. N. *Destruktsiia bumazhnoi izoliatsii silovykh transformatorov v ekspluatatsii: avtoref. dis. k-ta tekhn. nauk [Destruction of paper insulation of power transformers in operation Ph.D. of Engineering Sciences]*. Moscow, 2006. 16 p. (in Russian).
34. Kazitsyna L.A., Kupletskaya L.A. *Primenenie UF-, IK-, IaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoi khimii [Application of UV-, IR-, NMR- and mass spectroscopy in organic chemistry]*. Moscow, Izd-vo Moskovskogo universiteta [Ed. 2nd, revised and additional Moscow: Moscow University Publishing House], 1979. 240 p. (in Russian).
35. *MI-02/IaN-2023. Metodika izmerenii sodержaniia protivookislitel'noi prisadki ionol, kislotnogo i efirnogo chisla v izoliatsionnykh zhidkostiakh metodom IK-spektrometrii [Methodology for measuring the content of the antioxidant additive ionol, acid and ester numbers in insulating liquids using IR spectrometry]*. Noiabr'sk: Branch of PJSC Rosseti - Yamalo-Nenets PMES, 2023. 13 p. (in Russian).
36. 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 Publ., 2012. 78 p. (in Russian).