

# К ЗАЩИТЕ ДИССЕРТАЦИЙ

УДК 621.3.048

## ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

А.А. КАРТАШОВА, В.Ф. НОВИКОВ

Казанский государственный энергетический университет

*Тонкослойная хроматография является одним из распространенных методов определения фурановых производных в трансформаторных маслах. В статье предложено усовершенствование метода путем использования тонкослойных пластинок на основе цеолитсодержащих материалов и различных по физико-химическим свойствам растворителей.*

*Ключевые слова: маслонаполненное электрооборудование, трансформаторное масло, тонкослойная хроматография, фурановые производные.*

### Введение

Как известно, в силовых трансформаторах в качестве диэлектрика используется масло, а также бумажная изоляция, которая под влиянием высокой температуры, влажности и вибрации может подвергаться частичной деструкции в результате термоокислительного и гидролитического превращения целлюлозы. Обычно гидролиз целлюлозы происходит с образованием молекул глюкозы в результате катализа различных кислот, содержащихся в трансформаторном масле. В результате этого процесса моносахариды подвергаются дегидратации с образованием фурфурола [1].

В общем случае при гидролизе целлюлозы образуются более 30 фурановых производных, которые имеют характер микропримесей. Наиболее высокое содержание в трансформаторном масле обычно наблюдается для таких веществ, как оксиметилфурфурол, фурфурол и фурфуриловый спирт, стандартная методика определения которых в маслонаполненном электрооборудовании служит для оценки остаточного ресурса твердой изоляции силовых трансформаторов без отключения оборудования. При этом установлено, что содержание фурфурола в трансформаторном масле хорошо коррелируется со степенью полимеризации бумажной изоляции [2–3].

Как правило, для анализа фурановых производных используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с капиллярной микроколоной, обладающей хорошей селективностью разделения фурановых соединений. В то же время метод высокоэффективной жидкостной хроматографии является затратным, требует обслуживания высококвалифицированными специалистами и наличия малодоступных расходных материалов высокой степени очистки. Более широкое распространение для определения фурановых производных в трансформаторном масле получил метод газовой хроматографии с использованием как насадочных, так и капиллярных колонок [4–5].

Оценку остаточного ресурса твердой изоляции по наличию фурановых соединений в трансформаторном масле проводят также методом тонкослойной хроматографии, который характеризуется простотой проведения эксперимента и не требует высокой квалификации обслуживающего персонала [6–7]. Наиболее часто для проведения анализа используют тонкослойные пластинки из инертного материала, на

которые наносится силикагель, оксид алюминия и другие адсорбенты, что позволяет добиться хорошей селективности разделения фурановых производных.

Адсорбенты на основе силикагеля относятся к полярным веществам, и степень разделения на них определяется характером межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент. Применение природных материалов в качестве адсорбентов для тонкослойной хроматографии из литературных данных неизвестно, хотя они представляют определенный интерес как в научном плане, так и в практическом, так как характеризуются относительно низкой стоимостью и обладают высокой сорбционной способностью. С этой целью нами были исследованы природные материалы – цеолитсодержащие породы Татарско-Шатрашановского месторождения, которые были предварительно обработаны различными растворителями [8].

#### Экспериментальная часть

Для приготовления тонкослойных пластинок была использована лавсановая пленка, которую обезжиривали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре от 60 до 80°C в течение 60 минут. На подготовленную таким образом подложку наносили фракцию природных цеолитов зернением до 50 мкм, диспергированную в дистиллированной воде. В качестве связующего материала использовали гипс с концентрацией 15% от массы цеолитсодержащей породы, а для идентификации фурановых веществ в состав добавляли силикат цинка, активированного магнием. При облучении в ультрафиолетовом свете он проявляет слабое флуоресцентное свечение, на равном фоне которого в виде теней видны пятна разделенных веществ. Полученные таким образом тонкослойные пластинки сушили при температуре около 80°C, затем определяли сорбционные свойства по отношению к разделению фурановых производных с использованием различных по физико-химической природе органических веществ.

Количественную оценку содержания фурановых соединений в трансформаторном масле проводили по стандартным растворам фурфурола, оксиметилфурфурола и фурфурилового спирта. Для экстракции фурановых соединений из трансформаторного масла в делительную воронку наливали 10 мл трансформаторного масла и 1 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом. Верхний гексановый слой отделяли и в количестве от 1 до 5 мкл наносили микрошприцем на тонкослойную пластинку, которую помещали в хроматографическую камеру с подходящим растворителем. В качестве растворителей использовали вещества, различающиеся по физико-химическим характеристикам (табл.).

Таблица

Свойства растворителей для тонкослойной хроматографии фурановых соединений в трансформаторном масле [9]

№	Наименование растворителя	Темп. кипения, °С	Дипольн. момент, $D^{20}$	Диэлектрическая постоянная, $\epsilon^{20}$	Показатель преломления, $n_D^{20}$	Плотность $d_i^{20}$ , г/см <sup>3</sup>
1	Диэтиламин	55,5	1,20	3,80	1,39	0,707
2	Ацетон	56,0	2,70	21,4	1,36	0,791
3	Хлороформ	61,2	1,15	4,81	1,45	1,480
4	н-Гексан	68,0	0,05	1,90	1,42	0,660
5	Углерод четыреххлористый	76,7	0	2,24	1,46	1,594
6	Этилацетат	77,1	2,48	6,00	1,37	0,900
7	Этанол	78,4	1,68	25,80	1,36	0,789

8	Метилэтилкетон	79,6	2,84	19,00	1,38	0,805
9	Бензол	80,1	0	2,23	1,50	0,879
10	Дихлорэтан	83,6	1,75	10,40	1,44	1,253
11	Трихлорэтилен	87,2	0,85	3,40	1,48	1,465
12	изо-Октан	99,0	0	1,94	1,39	0,692

Для визуализации хроматографических кривых фурановых производных использовали 10% раствор анилина в ледяной уксусной кислоте.

С целью предварительной оценки селективности растворителей и их сорбционной способности тонкослойные пластинки с природными цеолитами погружали в растворитель и через каждые 10 см длины сорбционного слоя фиксировали время подъема последнего, т.е. время удерживания.

### Обсуждение результатов

На рис.1 показана зависимость времени удерживания растворителей от длины сорбционного слоя тонкослойных пластинок на основе цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашановского месторождения. Как видно из рисунка, для всех исследуемых растворителей эти зависимости являются нелинейными и соответствуют вогнутой изотерме Ленгмюра.

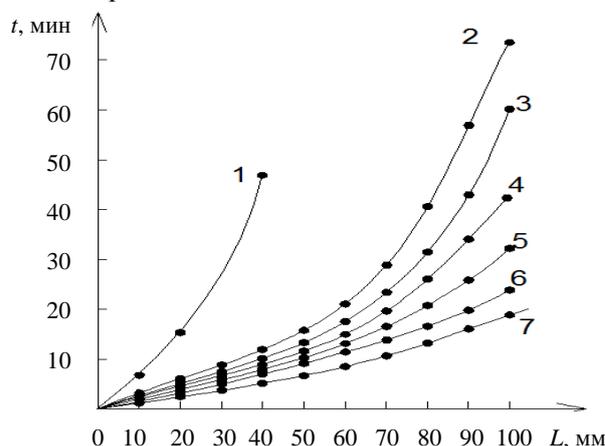


Рис.1. Зависимость длины пути, пройденного растворителями на тонкослойной пластинке с цеолитсодержащими породами Татарско-Шатрашановского месторождения, от времени их удерживания сорбентом: 1 – фурфуроловый спирт; 2 – хлороформ; 3 – четыреххлористый углерод; 4 – метилэтилкетон; 5 – трихлорэтилен; 6 – ацетон; 7 – н-гексан

При этом следует отметить, что фурфуроловый спирт, который может присутствовать в отработанном трансформаторном масле, элюируется из хроматографической колонки более продолжительное время, чем другие растворители. Очевидно, это можно объяснить ситовым эффектом природных цеолитов, когда молекула фурфуролового спирта проникает через входное окно во внутреннюю полость цеолитов и задерживается в ней продолжительное время за счет образования межмолекулярных водородных связей, что подтверждается результатами, полученными при разработке технологии очистки трансформаторного масла от примесей с использованием синтетических цеолитов. Остальные растворители характеризуются меньшими величинами времени удерживания, что не коррелируется ни с дипольными моментами, ни с диэлектрической постоянной. Наиболее низкие значения времени удерживания характерны для ацетона и гексана, которые существенно отличаются по полярности. Гексан имеет дипольный момент около нуля,

а ацетон – 2,70D. При этом, как правило, более полярные соединения имеют высокие значения  $R_f$ , а вещества с большой молекулярной массой, например, фурфуроловый спирт, низкие значения  $R_f$  и, соответственно, большое время удерживания. В этом случае межмолекулярная водородная связь с участием неподеленной электронной пары атома кислорода может осуществляться как между отдельными макромолекулами, так и между звеньями одной макромолекулярной цепи и поверхностью цеолитсодержащего адсорбента.

Для проведения анализа фурановых соединений тонкослойную пластинку с сорбентом помещали в камеру, в нижней части которой находился растворитель, и под действием капиллярных сил подвижная фаза вместе с анализируемой пробой самопроизвольно перемещалась от стартовой линии до финиша растворителя. За счет разницы в сродстве компонентов к растворителю и сорбенту происходит процесс разделения. После достижения растворителем линии финиша пластинку извлекали из хроматографической камеры, сушили, обрабатывали проявителем и определяли положение пятен разделенных веществ. Для характеристики разделенных компонентов использовали коэффициент  $R_f$ , т.е. фактор подвижности:

$$R_f = \frac{V_i}{V_E} = \frac{l_i/t}{L/t} = \frac{l_i}{L}, \quad (1)$$

где  $V_i = l_i/t$  и  $V_E = L/t$  – соответственно скорости перемещения  $i$ -го компонента и растворителя;  $l_i$  и  $L$  – путь, пройденный  $i$ -м компонентом и растворителем соответственно;  $t$  – время, необходимое для перемещения растворителя от линии старта до линии фронта растворителя.

Расстояние, которое проходил растворитель с анализируемым компонентом, отсчитывали от линии старта до центра пятна разделяемого компонента. Для строго постоянных условий хроматографирования величины  $R_f = \text{const}$ .

С целью улучшения воспроизведения параметров разделения использовались относительные коэффициенты подвижности:

$$R_s = \frac{l}{l_{\text{ст}}} = \frac{R}{R_{f(\text{ст})}}, \quad (2)$$

где  $R_f = \frac{l}{L}$ ;  $R_{f(\text{ст})} = \frac{l_{\text{ст}}}{L}$ ,  $l_{\text{ст}}$  – расстояние от линии старта до центра пятна.

Для характеристики разделения анализируемых компонентов использовали степень разделения  $R_{(A/B)}$ :

$$R_{(A/B)} = \frac{\Delta l}{\frac{L(A)}{2} + \frac{L(B)}{2}} = \frac{2\Delta l}{L(A) + L(B)}, \quad (3)$$

где  $\Delta l$  – расстояние между центрами пятен компонентов  $A$  и  $B$ ;  $L(A)$  и  $L(B)$  – диаметры пятен компонентов  $A$  и  $B$  на хроматограмме.

Чем больше  $R_{(A/B)}$ , тем четче разделяются компоненты.

При проведении эксперимента для надежной идентификации использовались «свидетели», т.е. эталонные соединения, в качестве которых применяли индивидуальные вещества фуранового ряда.

Для сравнительной оценки различных сорбентов в тонкослойной хроматографии использовали коэффициент емкости:

$$K = \frac{1 - R_f}{R_f}, \quad (4)$$

оптимальная величина, которого составляет от 1 до 5.

Оценку селективности разделения проводили с использованием коэффициента разделения:

$$\alpha = \frac{l_B}{l_A}. \quad (5)$$

Как известно, концентрирование вещества на поверхности слоя адсорбента зависит от размера его молекул, поляризуемости и полярности. При этом молекулы адсорбированного соединения и растворителя конкурируют за связывание с активными центрами, которые расположены на поверхности адсорбента. В менее полярном растворителе фурановые соединения будут сильнее адсорбироваться из раствора. Затем, если сродство последнего к адсорбенту выше, чем сродство к элюируемому веществу, то адсорбируемое вещество будет десорбироваться.

В этой связи хороший растворитель должен обладать высокой чистотой, легко регенерировать и не мешать применяемому методу детектирования. Применяемые в качестве элюентов растворители для анализа фурановых соединений можно расположить в «элюотропный» ряд в порядке возрастания элюирующей способности, которая определяется временем удерживания анализируемого вещества. При этом с уменьшением времени удерживания компонента для определенного растворителя его элюирующая способность возрастает. Поэтому можно, по отношению в разделяемым фурановым соединениям на цеолитсодержащем природном сорбенте, выстроить растворители в элюотропный ряд следующим образом: карбоновые кислоты → спирты → кетоны → сложные эфиры → простые эфиры → галогенсодержащие углеводороды → ароматические углеводороды → насыщенные углеводороды.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости подвижности растворителей  $R_f$  для фурановых производных от концентрации этанола в н-гексане и этилацетата в н-гексане. Как видно из рис. 2, наиболее оптимальная селективность разделения трех фурановых производных наблюдается в случае 10%-й концентрации этанола в н-гексане, а для этилацетата – 20% (рис. 3).

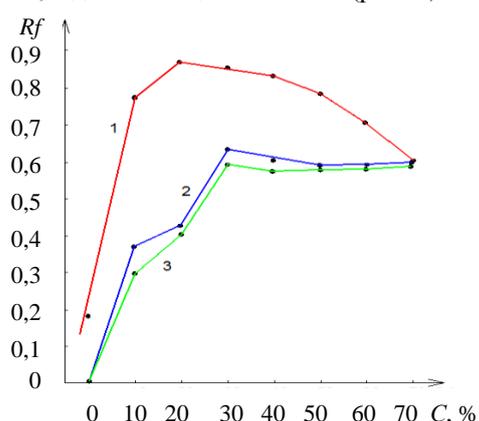


Рис. 2. Зависимость подвижности растворителя для оксиметилфурфура – 1, фурфурилового спирта – 2, фурфура – 3 от концентрации этанола в н-гексане для тонкослойных пластинок на основе природных цеолитов

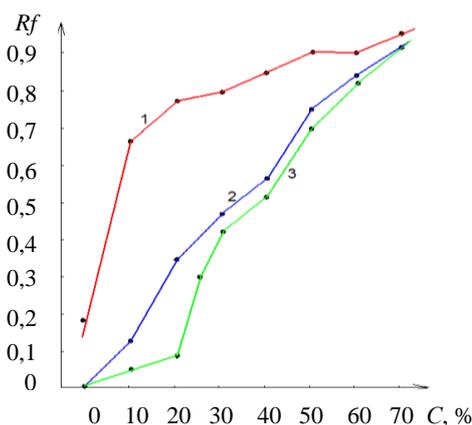


Рис. 3. Зависимость подвижности растворителя для оксиметилфурфура – 1, фурфурилового спирта – 2, фурфура – 3 от концентрации этилацетата в н-гексане для тонкослойных пластинок на основе природных цеолитов

На рис. 4–5 показаны зависимости диаметра пятна фурановых производных от их концентрации, которая является линейной. При этом для природных цеолитов наблюдаются меньшие диаметры пятен, чем у силикагелей, что свидетельствует об их более высокой селективности разделения.

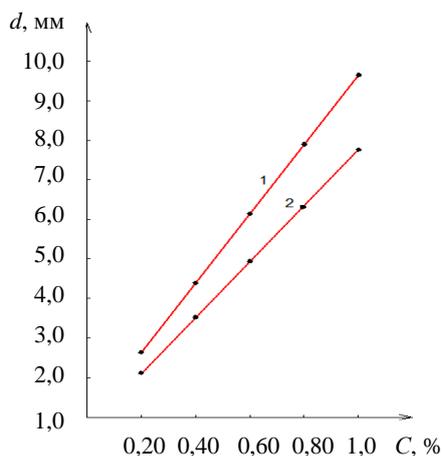


Рис. 4. Зависимость диаметра пятна фурфуrola от его концентрации для тонкослойных пластинок с силикагелем (1) и природными цеолитами (2)

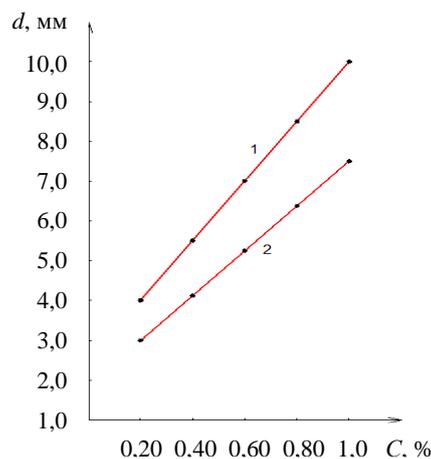


Рис. 5. Зависимость диаметра пятна фурфурилового спирта от его концентрации для тонкослойных пластинок с силикагелем (1) и природными цеолитами (2)

### Выводы

Таким образом, определение фурановых производных, образующихся в трансформаторном масле в процессе эксплуатации силового электрооборудования, можно проводить с использованием тонкослойных пластинок, полученных на основе природных цеолитов, которые обладают достаточно высокой селективностью разделения, отличаются невысокой стоимостью и достаточно простой технологией их изготовления. Кроме того, анализ фурановых производных и антиокислительной присадки не требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

### Summary

*Thin-layer chromatography is one of the most common methods for the determination of furan derivatives in transformer oils. The article suggested improvement in the method by the use of thin-layer plates based on zeolite materials and a variety solvents with different physical and chemical properties.*

*Keywords: oil-filled electrical equipment, transformer oil, thin layer chromatography, furan derivatives.*

### Литература

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Органическая химия. М.: Химия, 1970. 144 с.
2. Костенко В.Г. Количественное определение альдегидов фуранового ряда // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 33 Вып. 9. С. 99–103.
3. Львов М.Ю. Нормирование показателей для оценки износа изоляции обмоток силовых трансформаторов // Электрические станции. 2002. №7. С. 51–54.
4. Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. Стандарт организации ОАО «ФСК ЕЭС». СТО 56947007-29.180.010.009-2008.

5. Новиков В.Ф., Карташова А.А., Галишина И.А., Федоренко О.И., Танеева А.В. Исследование новых сорбентов для газохроматографического анализа фурановых производных в трансформаторном масле // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №2. С. 99–103.

6. РД 34.51.304-94. Методические указания по применению в энергосистемах тонкослойной хроматографии для оценки остаточного ресурса твердой изоляции по наличию фурановых соединений в трансформаторном масле.

7. Львов Ю.Н., Писарева Ю.Н., Сапожников Ю.М. Применение тонкослойной хроматографии при определении микроколичеств фурановых производных в изоляционном масле электрооборудования // Электрические станции. 1993. №8. С. 48–51.

8. Способ получения адсорбента: пат. 2566141 на изобретение / Новиков В.Ф., Каратаев О.Р., Карташова А.А., Каратаева Е.С., Танеева А.В. Опубл. 20.10.2015. Бюл. №29.

9. Лурье А.А. Хроматографические материалы. Справочник. М.: Химия, 1978. 440 с.

*Поступила в редакцию*

*22 февраля 2016 г.*

**Карташова Александра Андреевна** – аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий» (ЭЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ); главный специалист отдела финансирования и анализа Ассоциации «Некоммерческое партнерство «Камский инновационный территориально-производственный кластер». Тел.: 8(950)3258555. E-mail: sun-2007@list.ru.

**Новиков Вячеслав Федорович** – д-р хим. наук, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и энергоресурсосберегающих технологий» (ЭЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 8(962)5559160. E-mail: npo\_aist@mail.ru.