

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЕНТОВ

А.А. КАРТАШОВА, В.Ф. НОВИКОВ

Казанский государственный энергетический университет

Рассмотрен вопрос подбора оптимального сорбента для газохроматографического определения примесных соединений в трансформаторных маслах. В качестве перспективных композиций предлагаются сорбенты с неподвижной жидкой фазой на основе ариларсиновых кислот. Обсуждены вопросы влияния структуры заместителей в ароматическом кольце на селективные свойства. В качестве соединения с экстремальной селективностью предложена пара-метил-фениларсиновая кислота.

Ключевые слова: маслонеполненное электрооборудование, трансформаторное масло, газо-жидкостная хроматография, сорбент, селективность.

Введение

Как известно, в силовых трансформаторах в качестве диэлектрика используется масло, производимое по разным технологическим процессам в зависимости от сырьевого источника. Качество трансформаторного масла зависит от ряда показателей, которые обычно контролируют в процессе изготовления.

Трансформаторное масло в качестве изоляционного материала и охлаждающей среды находится в постоянном контакте с материалами, используемыми в конструкции трансформатора. Первичная оценка технического состояния силовых трансформаторов основана на анализе трансформаторного масла и поиске в нем индикаторов, характеризующих старение целлюлозной изоляции. В дальнейшем было найдено, что такими индикаторами могут быть фурановые соединения.

Для диагностики технического состояния маслонеполненного электрооборудования используют различные инструментальные методы контроля, основанные на измерении физико-химических характеристик трансформаторного масла [1–2]. Это связано с тем, что в процессе эксплуатации маслонеполненного электрооборудования под влиянием негативных факторов в трансформаторном масле образуются газообразные, жидкие и твердые продукты деструкции, которые ухудшают диэлектрические свойства системы. В частности, в результате развития негативных процессов в трансформаторном масле образуются легкокипящие газы, концентрацию которых определяют газохроматографическими методами [3–5].

Кроме того, на работу силовых трансформаторов оказывают влияние температура и влажность трансформаторного масла, которые способствуют его преждевременному старению и разрушению твердой изоляции, в результате чего образуются фурановые соединения, ухудшающие диэлектрические свойства масла. Определяют фурановые соединения методами газо-жидкостной, высокоэффективной жидкостной или тонкослойной хроматографии, которым присущи определенные достоинства и недостатки [6–8].

Для анализа фурановых соединений газохроматографическим методом предварительно подбирали наиболее селективный сорбент, на котором возможно

достаточно полное разделение. В настоящее время для анализа фурановых соединений методом газо-жидкостной хроматографии в качестве селективных сорбентов широко используются полиэтиленгликоли. Это связано с тем, что полиэтиленгликоль способен образовывать межмолекулярные водородные связи с фурфуроловым спиртом, присутствующим в отработанном трансформаторном масле, обеспечивая высокую гидроксильную селективность разделения.

В то же время было установлено, что полиэтиленгликоли, используемые в качестве сорбентов для газохроматографического анализа фурановых соединений, имеют ограничения. Они связаны с тем, что в структуре молекул имеется большое количество гидроксильных групп, которые, при межмолекулярном взаимодействии в системе сорбат–сорбент, оказывают конкурирующее влияние между электронодонорными и протонакцепторными группами. Кроме того, полиэтиленгликоли имеют флуктуации в молекулярной массе, наблюдается относительно невысокая эффективность разделения на них, связанная с асимметрией хроматографических пиков, что приводит к ухудшению количественной интерпретации хроматографических данных.

В этой связи перспективным направлением в газо-жидкостной хроматографии является поиск и исследование новых сорбентов, обладающих улучшенными селективными и эксплуатационными характеристиками перед известными отечественными и зарубежными аналогами, которые были нами ранее найдены. Установлено, что селективность разделения полученных нами сорбентов определяется наличием неподеленной электронной пары атома кислорода арсенильной или фосфорильной группы, что способствует образованию более прочной водородной связи с полярными сорбатами и определяет высокую гидроксильную селективность разделения [9–12].

В продолжение этих исследований нами были изучены арсенированные сорбенты, используемые при газохроматографическом анализе фурановых соединений в отработанном трансформаторном масле.

Экспериментальная часть

Экспериментальную часть работы проводили на хроматографе Кристаллюкс–4000М с пламенно-ионизационным детектором и насадочными колонками длиной 2 м, заполненными исследуемым сорбентом. Пробы стандартных сорбатов и экстрактов трансформаторного масла вводили в испаритель хроматографа микрошприцем на 10 мкл. Для оценки селективных свойств исследуемых сорбентов использовали интерполяционные характеристики удерживания стандартных сорбатов, в качестве которых применяли логарифмические индексы удерживания Ковача, основанные на использовании в качестве стандартных веществ нормальных алканов с числом углеродных атомов в молекуле (z) и ($z + 1$) [13]:

$$J = 100(\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}) / (\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R_z}) + 100z, \quad (1)$$

где t'_{R_x} – время удерживания анализируемого вещества; t'_{R_z} – время удерживания алкана с числом атомов углерода в молекуле z ; $t'_{R(z+1)}$ – время удерживания алкана с числом атомов углерода в молекуле ($z+1$).

Затем из логарифмических индексов удерживания рассчитывали хроматографические факторы полярности Роршнайдера, которые описывают способность сорбента быть донором или акцептором электронов, а также проявлять ориентационное взаимодействие [14]:

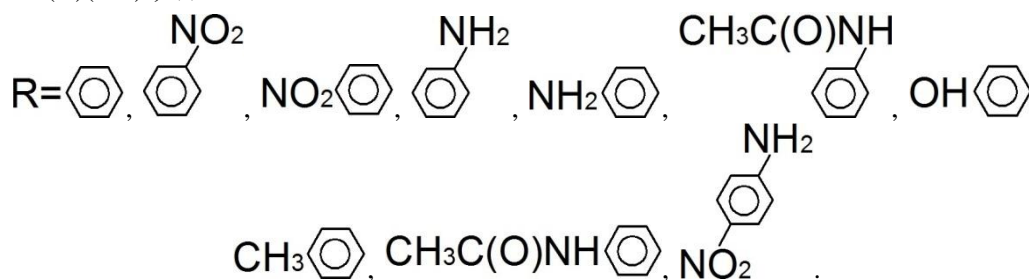
$$J_x - J_H = ax + by + cz + du + es, \quad (2)$$

где J_x – индекс удерживания сорбата на хроматографической колонке с исследуемым сорбентом; J_n – индекс удерживания сорбата на хроматографической колонке с неполярным сорбентом (сквалан); a, b, c, d, e – характеристики полярности сорбатов; x, y, z, u, s – характеристики полярности сорбента (факторы полярности).

Используя хроматографические факторы полярности Роршнайдера, оценивали исследуемые сорбенты по их групповой селективности разделения.

Фурановые соединения из трансформаторного масла экстрагировали гексаном в смеси с ацетонитрилом, и затем этот экстракт вводили в испаритель газового хроматографа Кристаллюкс–4000М.

В качестве сорбентов были использованы ариларсиновые кислоты ряда $RAs(O)(OH)_2$, где:



Хроматографические факторы полярности этих сорбентов ранее были опубликованы нами в литературе [15].

Обсуждение результатов

С целью классификации сорбентов и оценки их селективных характеристик по отношению к известным сорбционным материалам нами использовался метод Вигдергауза М.С., заключающийся в том, что все сорбенты характеризуются точками в пятимерном пространстве. В свою очередь, они образуют облако, а оценка сорбционных свойств производится путем проекции экспериментальных точек из пятимерного пространства на плоскости, соответствующие значениям хроматографических факторов полярности. Сорбенты, соответствующие углам многоугольника, принимаются в качестве предпочтительных [16].

На рис.1 показана проекция экспериментальных точек, соответствующих исследуемым сорбентам, которые способны к образованию межмолекулярных водородных связей с молекулами органических веществ, из пятимерного пространства на плоскость (x) – бензол и (y) – этанол.

Как видно из рисунка, все экспериментальные точки, соответствующие исследуемым сорбентам, располагаются в различных областях графика. При этом точки, соответствующие полярным сорбентам, смещаются в верхнюю область многомерной фигуры (I). Высокие значения фактора полярности (y) характерны для ариларсиновых кислот, что определяется их достаточно сильной способностью к образованию водородной связи.

Аналогичная картина наблюдается при оценке исследуемых сорбентов на основе фактора полярности (z), который характеризует способность к ориентационному взаимодействию в системе сорбат-сорбент, а характер приведенной зависимости существенно изменяется. Для известных полярных сорбентов все они располагаются около прямой, а ориентационное взаимодействие возрастает в порядке повышения полярности молекул сорбента.

Аналогичная картина характерна для акцептора электронов – нитрометана, хроматографический фактор полярности (u), и сильного донора р-электронов, хроматографический фактор полярности (s).

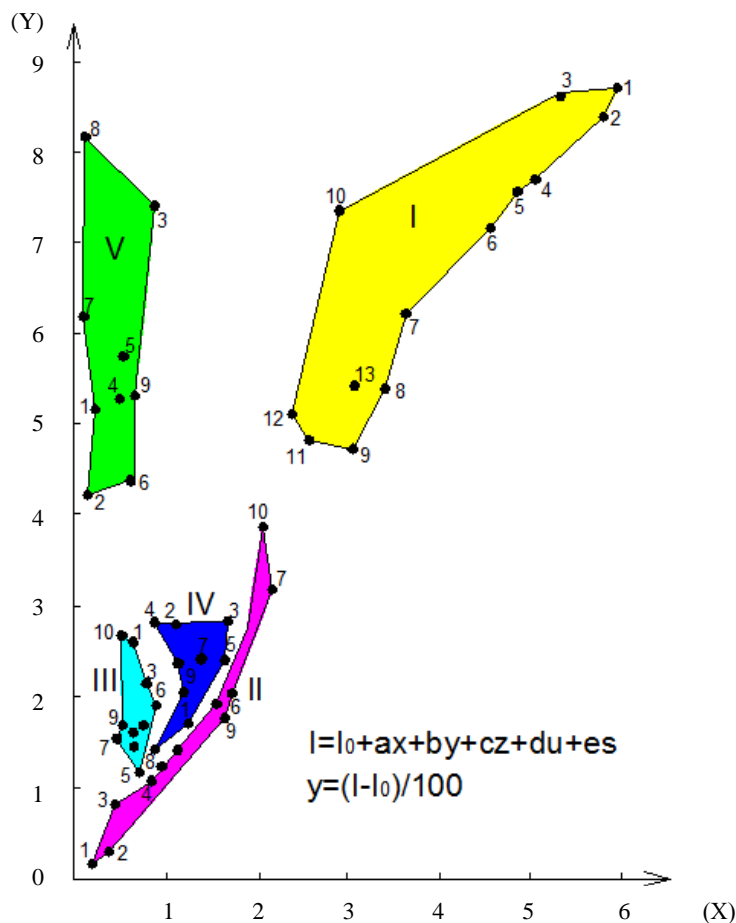


Рис. 1. Проекция на плоскость (x) и (y) экспериментальных точек: I – известные сорбенты на основе полярных соединений; II – известные сорбенты на основе неполярных соединений, кремнийорганические; III – алкилфеноксарсины; IV – жидкокристаллические сорбенты; V – ариларсиновые кислоты

Анализ экспериментальных данных показал, что экстремально высокую селективность имеют сорбенты на основе метиларсиновой кислоты, которую можно рекомендовать для разработки методик анализа фурановых соединений. При этом наиболее высокая гидроксильная селективность наблюдается для пара-метилфениларсиновой кислоты. Следует отметить, что заместители, находящиеся в пара-положении фенильного кольца проявляют более высокую гидроксил-карбонильную селективность разделения, чем в орто-положении практически для всех исследуемых сорбентов.

Таким образом, из исследуемого ряда сорбентов наиболее высокими селективными характеристиками обладает пара-метил-фениларсиновая кислота. Полученный на ее основе сорбент можно рекомендовать в качестве предпочтительного для определения фурановых производных в трансформаторном масле.

Поскольку, как было показано выше, сорбенты, приготовленные на основе ариларсиновых кислот, обладают экстремальной сорбционной способностью и имеют более высокую селективность при разделении различных по природе органических веществ, было интересно оценить влияние структуры заместителей в молекуле сорбента (рис.2).

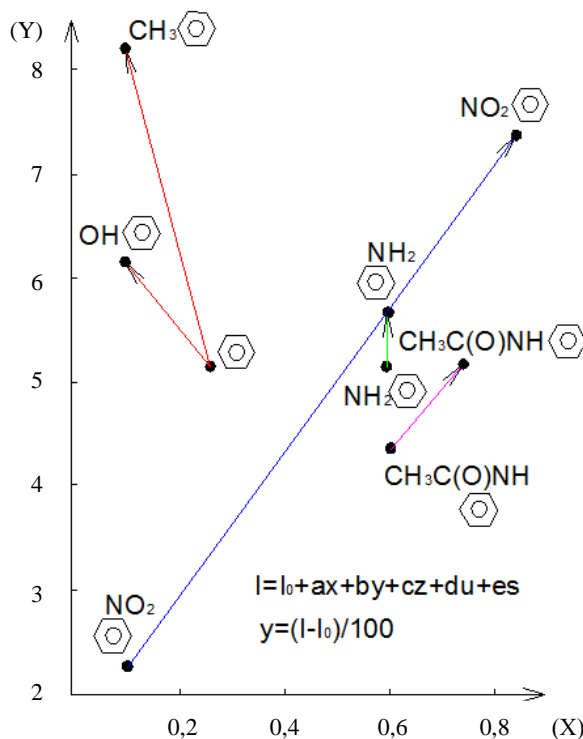


Рис.2. Влияние структуры заместителей в молекуле сорбента, полученных на основе ариларсиновых кислот ряда $RAs(O)(OH)_2$

Как видно из рис.2, структура заместителей в ароматическом кольце молекул ариларсиновых кислот оказывает существенное влияние как на электронодонорное взаимодействие, так и на селективность разделения ароматических углеводородов и гидроксильных соединений.

Аналогичная картина является характерной и для других сорбатов. При этом наиболее высокие значения хроматографических факторов полярности наблюдаются для метильного заместителя, что очевидно можно объяснить его относительно высокой электронодонорной способностью.

Во всех случаях наблюдается влияние орто-эффекта заместителей в бензольном кольце. Это проявляется в более высоких значениях величин факторов полярности по всем стандартным сорбатам для заместителей, находящихся в пара-положении ароматического кольца по отношению к орто-положению.

Таким образом, сорбент, полученный на основе пара-метил-фениларсиновой кислоты проявляет более высокую селективность разделения стандартных сорбатов по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами. Поэтому мы использовали указанный выше сорбент для разработки газохроматографического анализа фурановых соединений в трансформаторном масле. С этой целью использовали насадочную хроматографическую колонку, заполненную сорбентом на основе пара-метиларсиновой кислоты, которую из растворителя наносили на инертный твердый носитель Хроматон N

в количестве 15% от массы. Готовили стандартные концентрации фурфурола, фурфурилового спирта, ацетилфурана и метилфурфурола, которые анализировали на различных сорбентах и из 5-ти параллельных определений проводили статистическую обработку экспериментальных данных.

В таблице приведена сравнительная оценка погрешности измерения концентраций фурановых производных на различных сорбентах.

Таблица

Сравнительная оценка погрешности измерения концентрации фурановых производных на различных сорбентах для газовой хроматографии

| №№ п/п | Компонент | Сорбент | | | | | |
|--|--------------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|
| | | ПМАК | | | ПЭГ 4000 | | |
| | | С, мг/кг | Δ, мг/кг | σ | С, мг/кг | Δ, мг/кг | σ |
| 1 | Фурфурол | 3,490 | ±0,036 | 0,050 | 3,244 | ±0,174 | 0,255 |
| 2 | Фурфуриловый спирт | 2,144 | ±0,035 | 0,043 | 2,156 | ±0,295 | 0,347 |
| 3 | Ацетилфуран | 0,896 | ±0,011 | 0,015 | 0,860 | ±0,128 | 0,162 |
| 4 | 5-метилфурфурол | 0,806 | ±0,029 | 0,036 | 0,702 | ±0,186 | 0,221 |
| ПМАК – пара-метил-фениларсиновая кислота; ПЭГ 4000 – полиэтиленгликоль | | | | | | | |

Как видно из таблицы, на сорбенте, приготовленном из пара-метиларсиновой кислоты, наблюдается меньшая погрешность количественных измерений, чем на полиэтиленгликоле молекулярной массы 4000. Это, очевидно, связано с тем, что сорбент на основе пара-метиларсиновой кислоты имеет высокую температуру плавления, т.е. в условиях проведения хроматографического анализа он находится в твердом состоянии, что приводит к меньшему размыванию хроматографических пиков, так как отсутствует сорбция на границе раздела фаз. Напротив, для полиэтиленгликоля наблюдается асимметрия хроматографических пиков, которая частично связана с сорбционными процессами, протекающими на границах раздела фаз (жидкость–твердый носитель).

Выводы

Сорбент, приготовленный на основе пара-метиларсиновой кислоты, обладает более высокой селективностью разделения фурановых соединений и меньшей погрешностью количественной интерпретации результатов по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами. При этом структура заместителей в фенильном кольце оказывает определенное влияние на селективные характеристики сорбента.

Summary

Authors considered the question of selection of the optimal sorbent for gas chromatographic determination of impurity compounds in transformer oils. As promising sorbents are offered compositions with fixed liquid phase based on arilarsinovyh acids. They discussed the structure of the substituents on the aromatic ring of influence on selective properties. As the compound with an extreme selectivity offered para-methyl-fenilarsin acid.

Keywords: *oil-filled electrical equipment, transformer oil, gas chromatography, sorbent, selectivity*

Литература

1. Singh S., Bandyopadhyay M. Dissolved gas analysis technique for incipient fault diagnostic in power transformer / A bibliographic survey. IEEE Electrical insulation magazine. 2010. V.6. №26. P. 41–46.

2. Быстрицкий Г.Ф., Кудрин Б.И. Выбор и эксплуатации силовых трансформаторов. М.: Академия, 2003. 176 с.
3. Методические указания по диагностике развивающихся дефектов трансформаторного оборудования по результатам хроматографического анализа газов, растворенных в масле. РД 157-34.-0-46.302-00. ОАО «ВНИИЭ», М. 2001.
4. 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.
5. Рыжкина А.Ю. Анализ хроматографических методов диагностики маслonaполненного электрооборудования // Сборник научных трудов НГТУ. 2009. Т.2, №56. С. 147–156.
6. Львов Ю.Н., Писарева Н.А., Широкова В.В., Ланкау Я.В. Методические указания по применению в энергосистемах тонкослойной хроматографии для оценки остаточного ресурса твердой изоляции по наличию фурановых соединений в трансформаторном масле. РД 34.51.304-94. ОАО «ВНИИЭ», М. 1997.
7. Berezkin V.G., Sumina E.G., Shrykov S.N., Akayan V.Z., Zagniboroda D.A., Nekhoroshev G.A. Effect of chamber gas phase on mobile phase pH and separation efficiency in TLC. A new mode of chromatography // Chromatographia. 2006. №2. V. 64. P. 105–108.
8. 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.
9. Каратаев О.Р., Танеева А.В., Карташова А.А., Новиков В.Ф. Основы газохроматографического анализа / Под ред. проф. В.Ф. Новикова. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2007. 244 с.
10. Способ получения сорбента для газовой хроматографии: пат. 2496572 на изобретение / Танеева А.В., Карташова А.А., Федоренко О.И., Макаров А.Н., Новиков В.Ф. Оpubл. 27.10.2013.
11. Способ получения сорбента для газовой хроматографии: пат. 2446008 на изобретение / Танеева А.В., Карташова А.А., Левин И.С., Новиков В.Ф. Оpubл. 27.03.2012.
12. Способ получения сорбента для газовой хроматографии: пат. 2441701 на изобретение / Танеева А.В., Левин И.С., Карташова А.А., Новиков В.Ф. Оpubл. 10.02.2012.
13. Kovats E. Gas chromatographische charakterisierung organischer verbindungen // Helv. Chim. Acta. 1958. V. 41. S. 1915–1918.
14. Rorshneider L. Method of characterization for gas chromatographic separation of liquids // G. Chromatogr. 1966. V.22. №1. P. 6–22.
15. Танеева А.В., Ильина О.В., Левин И.С., Карташова А.А., Гамаюрова В.С., Новиков В.Ф. Хроматографические свойства арилариновых кислот // Вестник Казанского технологического университета. Казань: Изд-во: КНИТУ (КХТИ). 2011. №3. С. 282–285.
16. Vigdergaus M.S., Bankovskaya T.R. Preferred stationary phases for gas chromatography // Chromatographia. 1976. V.9. P. 548–553.

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: nro_aist@mail.ru.