

---

**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЕТЕВАЯ КОМПАНИЯ  
ЕДИНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ»**

---



**СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ  
ОАО «ФСК ЕЭС»**

**СТО  
56947007-29.180.010.009-2008**

---

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ФУРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В  
ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

**Дата введения - 2007-06-25**

Издание официальное

ОАО «ФСК ЕЭС»

2007

## **Предисловие**

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», объекты стандартизации и общие положения при разработке и применении стандартов организаций Российской Федерации - ГОСТ Р 1.4-2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения», общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению межгосударственных стандартов, правил и рекомендаций по межгосударственной стандартизации и изменений к ним - ГОСТ 1.5-2001, правила построения, изложения, оформления и обозначения национальных стандартов Российской Федерации, общие требования к их содержанию, а также правила оформления и изложения изменений к национальным стандартам Российской Федерации - ГОСТ Р 1.5-2004.

## **Сведения о Методических указаниях**

РАЗРАБОТАНО: Научно-Исследовательский Институт Электроэнергетики  
(ОАО «ВНИИЭ»), г.Москва

ИСПОЛНИТЕЛИ: Бузаев В.В., Мельник И.В., Сапожников Ю.М., Сухоручкин  
А.Г. (ОАО «ВНИИЭ»)

УТВЕРЖДЕНЫ: Приказом ОАО «ФСК ЕЭС» от 25.06.2007 № 176

ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ: с 25.06.2007

ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

Замечания и предложения по стандарту организации следует направлять в Дирекцию технического регулирования и экологии ОАО «ФСК ЕЭС» по адресу 117630, Москва, ул. Ак. Челомея, д. 5А, электронной почтой по адресу: [zhulev-an@fsk-ees.ru](mailto:zhulev-an@fsk-ees.ru).

Настоящий стандарт организации не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения ОАО «ФСК ЕЭС»

## 1 Введение

Настоящие Методические указания (далее МУ) устанавливает газохроматографическую методику количественного анализа образцов трансформаторных масел для определения растворенных в них фурфурола, ацетилфурана, 5-метилфурфурола и фурфурилового спирта (далее фурановых производных). Объектами анализа могут быть свежие трансформаторные масла, трансформаторные масла, отобранные из эксплуатируемого электрооборудования, а также трансформаторные масла после их обработки.

В МУ изложены: методы отбора, транспортировки и хранения проб трансформаторного масла, градуировки хроматографов, обработки результатов анализа с учетом суммарной погрешности измерений, а также требования к персоналу и безопасности выполняемых работ.

### Нормативные ссылки

В настоящих Методических указаниях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 1.5–2002. Государственная система стандартизации Российской Федерации. Стандарты. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению.

ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

ГОСТ 8.207-76. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

ГОСТ Р 1.4–2004. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты организаций. Общие положения.

ГОСТ Р 1.12–2004. Стандартизация в Российской Федерации. Термины и определения.

ГОСТ 17567–81. Хроматография газовая. Термины и определения.

ГОСТ 12.0.002–80. Система стандартов безопасности. Термины и определения.

### Термины и определения

В настоящих Методических указаниях применены термины по ГОСТ Р 1.12–2004, ГОСТ 17567–81, ГОСТ Р 8.563–96, ГОСТ 8.207–76, а также следующие термины в соответствии с определениями:

**трансформаторное масло:** жидкий продукт переработки нефти, применяемый в маслonaполненном высоковольтном электрооборудовании в качестве изоляционной и теплоотводящей жидкости.

**трансформаторное масло после обработки:** трансформаторное масло после удаления из него газов, воды, механических примесей и продуктов разложения.

**фурановые производные:** вещества, образующиеся в результате разрушения целлюлозной изоляции маслonaполненного высоковольтного электрооборудования.

**извлечение фурановых производных из масла:** равновесное распределение фурановых производных между экстрагентом и маслом в герметично закрытом шприце.

**экстрагент:** смесь воды с ацетонитрилом в соотношении 1:1, применяемая для извлечения фурановых производных из масла.

## **2 Требования по чувствительности и погрешности измерений**

2.1 Определение фурановых производных в пробе отобранного из электрооборудования трансформаторного масла проводят на газовом хроматографе.

В состав газового хроматографа обязательно должен входить пламенно-ионизационный детектор (ДИП) который обеспечивает необходимый нижний предел обнаружения (ПО) фурановых производных в трансформаторном масле.

2.2 Нижний предел обнаружения определяемых в трансформаторном масле каждого из фурановых производных должен быть не выше 0,00002 % масс.

2.3 Суммарная погрешность выполнения измерения концентраций фурановых производных в трансформаторном масле в диапазоне 0,00005-0,0020 % масс., определенная в соответствии с п. 9 настоящих МУ, не должна превышать 15 % отн. При концентрациях более 0,002 % масс. суммарная погрешность измерения не превышает 10 % отн. При концентрациях менее 0,00005 % масс. суммарная погрешность измерения не должна превышать 50 % отн.

2.4 Сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы трансформаторного масла при концентрации анализируемых фурановых производных в диапазоне 0,00005 - 0,0020 % масс., определенная в соответствии с п.11 настоящих МУ, не должна превышать 7 % относительно среднего значения. При концентрациях более 0,002 % масс. сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы не превышает 5 % отн. При концентрациях менее 0,00005 % масс. сходимость результатов двух параллельных анализов одной и той же пробы не должна превышать 25 % отн.

## **3 Требования к персоналу и безопасности проведения работ**

К выполнению измерений и обработке результатов анализа допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, имеющие квалификацию инженер, техник или лаборант, прошедшие инструктаж и имеющие навык работы на газовом хроматографе и с сосудами под давлением (газовые баллоны).

Требования безопасности при работе с прочим используемым в рамках настоящих МУ оборудованием определяются соответствующими разделами руководств по их эксплуатации.

Требования безопасности при работе с баллонами со сжатыми газами определяются «Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденными постановлением Госгортехнадзора России от 11.06.2003, № 91.

#### **4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором хроматограф, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 26703-93.

4.2 Персональный компьютер в комплектации, необходимой для управления хроматографом (при необходимости), а также для обработки, хранения и представления результатов хроматографического анализа.

4.3 Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м с внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом 10 % Карбовакс 20М на Инертоне AW - DMCS с размером частиц 0,20-0,25 мм или аналогичная.

4.4 Гелий газообразный марки А в баллоне по ТУ 51-940. Возможно применение газообразных азота по ГОСТ 9293-74 или аргона по ТУ 2114-006-05761815-99 в баллонах или аналогичных.

4.5 Водород газообразный по ГОСТ 3022 или аналогичный.

4.6 Воздух по ГОСТ 17433, класс загрязнения 1.

4.7 Весы аналитические марки ВЛР-200 М, 2 кл., ГОСТ 24104-88 или аналогичные.

4.8 Колба стеклянная мерная с притертой пробкой на 10, 25 и 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74.

4.9 Микрошприц МШ-10, производимый ОАО «Цвет» (г.Дзержинск) или аналогичный.

4.10 Стеклянный медицинский шприц емкостью 20 см<sup>3</sup> по ТУ 64-1-789-83 или аналогичный.

4.11 Стеклянный или пластмассовый медицинский шприц емкостью 2 см<sup>3</sup>.

4.12 Микропробирки емкостью 1 см<sup>3</sup> со штативом.

4.13 Воронка стеклянная В 56-80 или аналогичная

4.14 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652-2000 или аналогичный.

4.15 Ацетонитрил по ТУ 6-09-14-2167-84 или аналогичный.

4.16 Фурфурол по ГОСТ 10930-74 или аналогичный.

4.17 Ацетилфуран по ТУ 6-09-16-898-74 или аналогичный.

4.18 5-метилфурфурол по ТУ 6-09-16-1099-77 или аналогичный.

4.19 Фурфуриловый спирт по ТУ 6-09-16-4159-74 или аналогичный.

4.20 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

4.21 Редуктор кислородный БКО-50-КР1 по ТУ 3645-012-39463397-2003 или аналогичный.

4.22 Толуол по ГОСТ 5789-78.

#### **5 Метод измерения**

Измерения выполняются путем равновесного извлечения (экстракции) фурановых производных из трансформаторного масла в смесь воды с ацетонитрилом и последующего газохроматографического анализа экстракта.

## 6 Условия измерений

При хроматографировании градуировочных смесей и анализируемых образцов соблюдаются следующие условия:

- Температура термостата испарителя 200 °С;
- Температура термостата колонок 110 °С;
- Температура термостата ДИП 200 °С;
- Расход газа-носителя (гелия) 20 см<sup>3</sup>/мин;
- Расходы вспомогательных газов:
  - водорода 20 см<sup>3</sup>/мин;
  - воздуха 200 см<sup>3</sup>/мин;
- Объем вводимой пробы экстракта 2,0 мкл;
- Объем масла в экстракторе при установлении равновесия 20,0 см<sup>3</sup>;
- Объем экстрагента в экстракторе при установлении равновесия 1,0 см<sup>3</sup>;
- Время интенсивного встряхивания смеси масла с экстрагентом 2 мин;
- Время установления равновесия, не менее 5 ч.

## 7 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- Сборку установки для проведения измерения содержания фурановых производных в трансформаторном масле;
- Определение нижнего предела обнаружения фурановых производных;
- Градуировку хроматографа или оперативный контроль точности выполняемых измерений;
- Отбор, транспортировку и хранение проб трансформаторного масла из электрооборудования;
- Извлечение фурановых производных из трансформаторного масла.

### 7.1 Сборка установки для измерения содержания фурановых производных в масле

Сборку установки производят в соответствии со схемой, приведенной на рис.1. Согласно схеме, в газовый хроматограф помещают предварительно откондиционированную при 230 °С хроматографическую колонку с 10 % Карбовакса 20М на Инертоне AW-DMCS, подсоединяя ее к испарителю и входу ДИП.

Для проведения анализа рекомендуется использовать паспортизованные колонки, выпускаемые рядом фирм (например, ООО «НПФ «Электра», ООО «Витохром М» и т.д.).

Допускается самостоятельное изготовление колонок из стальных трубок длиной 3 м с внутренним диаметром 2-3 мм, заполненных указанным выше сорбентом с применением приемов, описанных в литературе по газовой хроматографии ([1,2]).

К месту установки хроматографа подводятся линия газа-носителя, водорода и воздуха, электрическое питание и линия внешнего заземления.

Подключение хроматографа к электрической сети, линиям газа-носителя, водорода и воздуха, а также к компьютеру осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

После подключения хроматографа в него из баллона подают газ-носитель (гелий), водород и воздух и в соответствии с п. 6 устанавливают их требуемые расходы. После этого задают необходимые температуры термостатов испарителя, колонок и ДИП.

Через два часа после включения хроматограф готов к началу работы.

## 7.2 Определение нижнего предела обнаружения фурановых производных

Перед проведением градуировки хроматографа определяют соответствие его нижнего предела обнаружения (ПО) для фурановых производных требованиям п. 2.2.

Определение ПО хроматографа в этом случае осуществляют с использованием градуировочного раствора фурановых производных в спирте, который готовят следующим образом.

Сначала готовят раствор всех фурановых производных в толуоле. Для этого точную навеску каждого фуранового производного (примерно 0,025 г), взвешенную в мерной колбе на 25 см<sup>3</sup> с точностью до 0,0002г на аналитических весах, растворяют в толуоле, доводя объем толуольного раствора до метки.

Концентрацию каждого фуранового производного в толуольном растворе рассчитывают по формуле:

$$A_i^T = \frac{P_i}{V_T} \quad (1)$$

где  $A_i^T$  - концентрация i-ого фуранового производного, г/мл.

$P_i$  - навеска i-ого фуранового производного, г.

$V_T$  - объем толуола при приготовлении раствора фурановых производных, см<sup>3</sup> (25 см<sup>3</sup>).

Далее с помощью пипетки отбирают 1 см<sup>3</sup> приготовленного толуольного раствора и переносят его в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, доводя объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

Концентрацию фурановых производных в приготовленном таким образом исходном градуировочном растворе определяют по формулам:

$$A_{i0}^Г = \frac{P_i}{V_{сп}} \quad (2)$$

или

$$A_{i0}^{Гр} = \frac{P_i}{V_{сп} \times d_{сп}} \times 100 \quad (3)$$

где  $A_{i0}^Г$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в исходном градуировочном растворе, г/см<sup>3</sup>;

$A_{i0}^{ГР}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в исходном градуировочном растворе, % масс.;

$P_i$  - навеска  $i$ -ого фуранового производного, г;

$V_{сп}$  - объем спирта, см<sup>3</sup>;

$d_{сп}$  – плотность спирта, г/см<sup>3</sup> (при 20 °С  $d_{сп}=0,789$ ) [3].

Приготовленный таким образом градуировочный раствор фурановых производных в этиловом спирте, перенесенный в герметичный сосуд (например, в стеклянный флакон с закатанной резиновой пробкой) может храниться в темном месте до 2 недель.

Далее 2,0 мкл приготовленного градуировочного раствора с помощью микрошприца объемом 10,0 мкл вводят в испаритель хроматографа. Полученные на хроматограммах пики фурановых производных обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([4,5]). При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков фурановых производных, а также определение соответствующих им высот пиков. При проведении процедуры определения **ПО** необходимо получить при четырехкратном вводе пробы градуировочного раствора не менее 3 пиков каждого фуранового производного, отличающихся по высоте не более, чем на 10 % относительно среднего значения.

Кроме того, при проведении определения **ПО** необходимо измерить шум хроматографа. Для этого в течение 10 мин. прописывают нулевую линию хроматографа на мониторе компьютера или на самописце и далее обрабатывают ее либо с помощью имеющихся программ (при применении для обработки хроматограмм средств вычислительной техники), либо с помощью измерительной линейки (при ручной обработке хроматограмм). При ручном измерении на хроматограмме, полученной на максимально возможном масштабе делителя усилителя ДИП, измеряют наиболее часто встречающиеся отклонения сигнала на самописце от нулевой линии, усредняют их и далее используют в расчетах **ПО**.

Расчет нижнего предела обнаружения для фурановых производных в масле проводят по формуле:

$$ПО = \frac{2 \times h_{шум} \times A_i^M}{h_i}, \quad (4)$$

где  $h_{шум}$  - величина шума хроматографа;



$h_i$  - высота пика  $i$ -ого фуранового производного на хроматограмме градуировочной смеси;

$A_i^M$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в трансформаторном масле, % масс., рассчитанная по формуле:

$$A_i^M = V_i \times A_i^{ГР}, \quad (5)$$

где  $A_i^{ГР}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.;

$V_i$  - коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного из трансформаторного масла в экстрагент в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 (табл.1).

Таблица 1

Фурановое соединение	Фурфурол	Ацетилфуран	5-метил-фурфурол	Фурфуриловый спирт
$V_i$	0,107	0,138	0,109	0,060

При ручном определении величины шума хроматографа и высот пиков на хроматограммах должны быть измерены в одних единицах, например, в мм. Кроме того, эти величины должны быть приведены к одному масштабу делителя усилителя ДИП.

Определяют средние арифметические значения величин **ПО** фурановых производных для всех измерений и устанавливают их соответствие нормируемым в п. 2.2 значениям. В случае несоответствия определенных **ПО** нормируемым значениям устраняют возможные причины этого несоответствия и снова проводят определение **ПО**.

При соответствии определенных значений **ПО** нормируемым значениям приступают к градуировке хроматографа.

### 7.3 Градуировка хроматографа и оперативный контроль точности выполняемых измерений

Градуировка хроматографа заключается в установлении зависимостей концентраций определяемых компонентов  $A_i$  от площадей соответствующих им пиков  $S_i$  на получаемых хроматограммах и, в данном случае, представляет собой процедуру установления градуировочных коэффициентов  $b_i$  анализируемых компонентов для зависимости вида  $A_i = b_i \times S_i$ .

Градуировку хроматографа проводят при вводе его в эксплуатацию, при установке новой методики или при выходе результатов оперативного контроля точности выполняемых измерений за пределы контрольных параметров.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений осуществляют каждый раз перед началом анализов. Для проведения оперативного контроля точности выполняемых измерений применяются те же смеси, что и при градуировке.

### 7.3.1 Градуировка хроматографа

Приготовленный в п. 7.2 спиртовой раствор фурановых производных используют в качестве градуировочного с высокими концентрациями компонентов, а также для приготовления градуировочных растворов с их меньшими концентрациями. Для приготовления второго градуировочного раствора пипеткой берут 3 см<sup>3</sup> первого градуировочного раствора и помещают его в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, доводя объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

Для приготовления третьего градуировочного раствора пипеткой берут 1 см<sup>3</sup> первого градуировочного раствора и помещают его в мерную колбу на 10 см<sup>3</sup>, доводя объем раствора в колбе до метки этиловым спиртом.

Концентрацию фурановых производных в градуировочных растворах рассчитывают по формуле:

$$A_i^{gp} = \frac{A_{i0}^{gp} \times V_{i0}^{gp}}{V_{сп} \times d_{сп}} \times 100 \quad (6)$$

где  $A_i^{gp}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.

$A_{i0}^{gp}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в исходном градуировочном растворе, приготовленном по п.9.2, г/см<sup>3</sup>.

$V_{i0}^{gp}$  - объем исходного градуировочного раствора, см<sup>3</sup> (3 и 1 см<sup>3</sup>, соответственно).

$V_{сп}$  - объем спирта при приготовлении второго и третьего градуировочного раствора (10 см<sup>3</sup>).

$d_{сп}$  - плотность спирта, г/см<sup>3</sup> (при 20°C  $d_{сп}=0,789$ ) [3]

Градуировку проводят аналогично процедуре определения **ПО** в соответствии с п. 7.2.

Отличие заключается в том, что в качестве определяемых на хроматограммах параметров берут площади пиков фурановых производных. Полученные на хроматограммах пики фурановых производных обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик ([4,5]).

Градуировочные коэффициенты  $b_i$  для определения фурановых производных рассчитывают по формуле:

$$b_i = V_i \times A_i^{ГР} / S_i^{ГР}, \quad (7)$$

где  $b_i$  - градуировочный коэффициент для определения  $i$ -ого фуранового производного;

$V_i$  - коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного из трансформаторного масла в экстрагент в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 (см.табл.1, с.10);

$A_i^{ГР}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.;

$S_i^{ГР}$  - площадь пика  $i$ -ого фуранового производного на хроматограмме градуировочного раствора.

Все значения  $b_i$ , полученные для каждого фуранового производного, усредняют. В результате получают средние арифметические значения  $b_i$  для каждого фуранового производного. Эти значения далее используют при обработке результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

### 7.3.2 Оперативный контроль точности выполняемых измерений

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят перед проведением анализа с целью подтверждения стабильности градуировочных коэффициентов  $b_i$  для фурановых производных.

Оперативный контроль точности выполняемых измерений проводят аналогично процедуре градуировки.

Полученные на хроматограммах пики фурановых производных обрабатывают с помощью средств вычислительной техники или вручную с применением известных методик [4,5]. При обработке хроматограмм проводят идентификацию на них пиков фурановых производных, а также расчет соответствующих им площадей пиков. Далее, используя значения полученных при градуировке градуировочных коэффициентов для определения фурановых производных, проводят расчет концентраций фурановых производных в градуировочном растворе по формуле:

$$A_i^K = b_i \times S_i^K \times 100 / V_i, \quad (8)$$

- где  $A_i^k$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе при оперативном контроле, % масс.;
- $b_i$  - градуировочный коэффициент для определения  $i$ -ого фуранового производного;
- $S_i^k$  - площадь пика  $i$ -ого фуранового производного при оперативном контроле;
- $B_i$  - коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного из трансформаторного масла в экстрагент в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 (см.табл.1, с.10).

Для дальнейших расчетов берут средние арифметические величины  $A_i^k$  для каждого фуранового производного, полученные из трех параллельных измерений.

Далее сравнивают полученные при оперативном контроле концентрации фурановых производных в спирте с концентрациями соответствующих фурановых производных в градуировочном растворе. Относительное отклонение этих величин друг от друга рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{i(\text{отн})} = (A_i^k - A_i^{\text{гр}}) \times 100 / A_i^{\text{гр}}, \quad (9)$$

- где  $\Delta_{i(\text{отн})}$  - относительное отклонение концентрации соответствующего фуранового производного при оперативном контроле от его концентрации в градуировочном растворе, % отн.;
- $A_i^k$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного, полученная при оперативном контроле, % масс.;
- $A_i^{\text{гр}}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.

При проведении оперативного контроля точности выполняемых измерений необходимо, чтобы получаемые значения концентраций соответствующих фурановых производных, полученные при оперативном контроле, отличались от значений их концентраций в градуировочном растворе не более чем на 10 % отн.

Если  $\Delta_{i(\text{отн})}$  превышает эту величину, то необходимо проверить режимные параметры, при необходимости скорректировать их и провести новую градуировку.

#### **7.4 Отбор, транспортировка и хранение проб трансформаторного масла**

#### **7.4.1 Отбор проб масла**

Отбор трансформаторного масла проводят в герметично закрывающуюся емкость объемом не менее 20 см<sup>3</sup>. В качестве таких емкостей можно использовать любые флаконы с плотно закручивающимися крышками, либо медицинские шприцы с заглушками, изготовленными, например, из иглы и резиновой пробки.

При отборе проб масла из электрооборудования маслоотборный штуцер очищают от загрязнений. Отбор масла в шприцы осуществляют с помощью маслоотборного устройства, которое может состоять, например, из резиновой трубки с внутренним диаметром 4-6 мм, металлического или стеклянного переходника и вакуумной или обычной резиновой трубки с внутренним диаметром 2-3 мм (рис.2). Основным требованием к маслоотборному устройству является обеспечение соединения штуцера электрооборудования и шприца-пробоотборника, поэтому один его конец должен плотно надеваться на штуцер электрооборудования, а другой на канюлю шприца.

Шприц предварительно промывают маслом не менее трех раз. Процедура промывки проводится следующим образом. Сначала промывают маслоотборное устройство, сливая не менее 0,5 л масла в любую емкость. Затем подключают к нему шприц и заполняют его маслом. Подачу масла в шприц прекращают и удаляют из него масло в любую емкость. Затем опять открывают вентиль на оборудовании, и шприц снова заполняют маслом. Процедуру промывки шприца повторяют не менее трех раз. После последней промывки шприц заполняют маслом и устанавливают на него заглушку.

Если пробу масла отбирают в любую другую емкость, то ее предварительно промывают маслом не менее чем двукратным объемом масла, а затем заполняют последним.

Из каждой точки отбирают не менее двух шприцев или флаконов емкостью не менее 20 см<sup>3</sup>. При заполнении маслом второго шприца или флакона не надо повторно сливать масло из оборудования.

Шприц или флакон снабжают сопроводительной документацией, в которой указывают место установки электрооборудования, его тип, мощность, завод-изготовитель, заводской номер, даты изготовления и ввода в эксплуатацию, причину отбора, дату отбора, фамилию лица, проводившего отбор.

#### **7.4.2 Транспортировка проб масла**

Пробы трансформаторного масла, отобранные из оборудования во пробоотборники или шприцы, транспортируют к месту анализа в любых контейнерах, обеспечивающих сохранность шприцев или иных пробоотборников и исключающих попадание на них света.

#### **7.4.3 Хранение проб масла**

Пробы трансформаторного масла хранят при комнатной температуре в защищенном от света месте в пробоотборниках или шприцах.

Время хранения пробы трансформаторного масла в пробоотборнике или в шприце от момента отбора пробы из электрооборудования до момента проведения анализа не должно превышать 30 дней.

### **7.5 Извлечение фурановых производных из масла**

Извлечение фурановых производных из трансформаторного масла проводят в герметично закрытых шприцах объемом  $20 \text{ см}^3$  (далее экстракторах) смесью воды и ацетонитрила в соотношении 1:1 (далее экстрагента).

Для проведения экстракции в экстрактор помещают  $20 \text{ см}^3$  трансформаторного масла и через его канюлю с помощью шприца объемом  $2 \text{ см}^3$  добавляют  $1 \text{ см}^3$  экстрагента. Экстрактор закрывают заглушкой, состоящей из иглы и резиновой пробки и его содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После встряхивания экстрактор устанавливают иглой вниз и оставляют в спокойном состоянии не менее, чем на 5 часов, после чего экстракт (экстрагент с извлеченными в него фурановыми производными) готов для анализа на хроматографе.

Приготовленные таким образом экстракты должны быть проанализированы в течение 5 суток. Необходимым условием является хранение экстрактов в темноте.

Для анализа полученный экстрагент, находящийся в нижней части расположенного заглушкой вниз экстрактора, переводят в микропробирку объемом  $1 \text{ см}^3$ . Микропробирку закрывают пробкой. При переводе экстрагента в микропробирку следят за тем, чтобы в нее не попало трансформаторное масло.

## **8 Выполнение измерений**

Измерения проводят следующим образом.

Хроматограф выводят на рабочий режим согласно 6.7. Микрошприцем на 10 мкл отбирают из микропробирки 2 мкл экстракта и вводят пробу в испаритель хроматографа.

Разделенные на колонке фурановые производные регистрируются ДИП. Типичная хроматограмма фурановых производных в экстракте из трансформаторного масла приведена на рис. 3.

При каждом анализе проводят не менее двух параллельных измерений фурановых производных из каждого экстракта.

Ежедневно после проведения анализов выполняют регенерацию хроматографической колонки, для чего поднимают температуру в термостате колонок до  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Время регенерации составляет 1 час.

## **9 Обработка результатов измерений**

Расчет результатов измерения фурановых производных в анализируемом образце трансформаторного масла проводят по формуле:

$$A_i^M = b_i \times S_i^{ан}, \quad (10)$$

где  $A_i^M$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в анализируемом образце трансформаторного масла, % масс.;

$b_i$  - градуировочный коэффициент для определения  $i$ -ого фуранового производного, полученный при градуировке хроматографа;

$S_i^{ан}$  - площадь пика  $i$ -ого фуранового производного на хроматограмме образца трансформаторного масла.

Все значения  $A_i^M$ , полученные для соответствующих фурановых производных, усредняют. В результате получают средние арифметические значения  $A_i^M$  для содержания соответствующих фурановых производных в трансформаторном масле. Эти значения далее используют при оформлении результатов анализов и расчете суммарной погрешности измерений.

### 10 Контроль точности результатов измерений. Оценка суммарной погрешности измерений содержания фурановых производных в масле

Контроль точности результатов измерения производится после проведения измерений сопоставлением полученной погрешности измерений с нормируемой суммарной погрешностью измерений (п. 2.3).

Суммарную погрешность измерения оценивают в соответствии с ГОСТ 8.207-76 с учетом случайной погрешности измерения и неисключенной систематической погрешности определения коэффициента экстракции  $V_i$  и погрешности установки объемов экстрагента  $V_{эк}$  и трансформаторного масла  $V_m$ .

Среднее квадратическое отклонение за счет случайной погрешности измерения  $A_i^M$  рассчитывают по формуле:

$$S_{A_i^M} = \frac{S_{i_0}}{b_i} \times \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{l \times m} + \frac{l \times m \times (A_i^{ан} - \bar{A}_i)^2}{(b_i)^2 \times [l \times m \sum S_i^2 - (\sum S_i)^2]}}, \quad (11)$$

где  $S_{A_i^M}$  - среднее квадратическое отклонение за счет случайной погрешности измерения концентрации  $i$ -ого фуранового производного в трансформаторном масле;

$S_{i_0}$  - величина среднего квадратического отклонения  $i$ -ого фуранового производного от своих градуировочных характеристик;

$b_i$  - градуировочный коэффициент для определения  $i$ -ого фуранового производного;

- L** - число параллельных анализов образцов трансформаторного масла (2 анализа);
- l** - число точек на градуировочной характеристике (3 точки);
- m** - число параллельных измерений в каждой точке градуировочной характеристики (3 измерения);
- A<sub>i</sub><sup>ан</sup>** - концентрация *i*-ого фуранового производного в трансформаторном масле при анализе, % масс.;
- $\bar{A}_i$**  - генеральное среднее значение концентрации *i*-ого фуранового производного при градуировке в пересчете на трансформаторное масло, % масс.;
- S<sub>i</sub>** - площадь пика *i*-ого фуранового производного на хроматограмме градуировочной смеси.

Величину среднего квадратического отклонения для *i*-ого фуранового производного при градуировке **S<sub>i0</sub>** вычисляют по формуле:

$$S_{i_0} = \sqrt{\frac{\sum (B_i \times A_i^{гр})^2 - b_i \sum (B_i \times A_i^{гр} \times S_i)}{n-1}}, \quad (12)$$

- где **B<sub>i</sub>** - коэффициент экстракции *i*-ого фуранового производного из трансформаторного масла в экстрагент в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 (см.табл.1);
- A<sub>i</sub><sup>гр</sup>** - концентрация *i*-ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.;
- b<sub>i</sub>** - градуировочный коэффициент для определения *i*-ого фуранового производного;
- S<sub>i</sub>** - площадь пика *i*-ого фуранового производного на хроматограмме градуировочного раствора;
- n = l × m** – число измерений при градуировке по фурановым производным (1×3).

Генеральное среднее значение концентрации *i*-ого фуранового производного  **$\bar{A}_i$**  в трансформаторном масле вычисляют по формуле:

$$\bar{A}_i = \frac{\sum B_i \times A_i^{гр}}{l} \quad (13)$$

- где **B<sub>i</sub>** - коэффициент экстракции *i*-ого фуранового производного из трансформаторного масла в экстрагент в диапазоне температур 20-25 °С при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 (см.табл.1);



$A_i^{гр}$  - концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.

$I$  - число точек на градуировочной характеристике (3 точки).

Относительную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(отн)} = 1,1 \times \sqrt{\frac{\Delta B_i^2}{B_i^2} + \frac{\Delta V_{эк}^2}{V_{эк}^2} + \frac{\Delta V_M^2}{V_M^2}} \quad (14)$$

где  $\Theta_{i(отн)}$  - относительная неисключенная систематическая погрешность;

$\Delta B_i$ ,  $\Delta V_{эк}$ ,  $\Delta V_M$  - погрешности измерения коэффициента экстракции  $i$ -ого фуранового производного, объемов экстрагента и трансформаторного масла в экстракторе;

$B_i$ ,  $V_{эк}$ ,  $V_M$  - коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного, объемы экстрагента и трансформаторного масла в экстракторе, соответственно.

В практических расчетах принимают следующие значения относительных погрешностей коэффициентов экстракции фурановых производных и объемов экстрагента и трансформаторного масла:

$$\frac{\Delta B_i}{B_i} = 0,07; \quad \frac{\Delta V_{эк}}{V_{эк}} = \frac{\Delta V_M}{V_M} = 0,03;$$

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(абс)} = A_i^M \times \Theta_{i(отн)}, \quad (15)$$

где  $\Theta_{i(абс)}$  - абсолютная неисключенная систематическая погрешность;

$A_i^M$  - измеренная концентрация  $i$ -ого фуранового производного в трансформаторном масле, % масс.

Суммарную погрешность измерения  $\Delta$  рассчитывают в зависимости от величины соотношения  $\Theta_{i(абс)} / S_{A_i^M}$ .

Если это отношение меньше 0,8, то суммарную погрешность измерения  $\Delta$  оценивают по формуле 8. Если это отношение больше 8, то суммарную погрешность измерения  $\Delta$  оценивают по формуле 11. Если это отношение попадает в интервал между 0,8 и 8, то суммарную погрешность оценивают по формуле:

$$\Delta = K \times S, \quad (16)$$

где  $\Delta$  - суммарная погрешность измерения;  
 $K$  - коэффициент;  
 $S$  - суммарное среднее квадратическое отклонение результата измерения.

$S$  рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{abc})}}{3} + S_{A_i^M}^2} \quad (17)$$

$K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{(t_{p,f} \times S_{A_i^M}) + \Theta_{i(\text{abc})}}{S_{A_i^M} + \sqrt{\sum \frac{\Theta_{i(\text{abc})}^2}{3}}} \quad (18)$$

Рассчитанную по формуле 16 величину суммарной погрешности используют при представлении результата анализа фурановых производных в трансформаторном масле (формула 20 и 21).

Сходимость результатов двух измерений одного и того же образца масла определяют по формуле:

$$\frac{A_{i(1)}^M - A_{i(2)}^M}{\bar{A}_i} \times 100 \quad (19)$$

где  $A_{i(1)}^M$  - результат 1-ого измерения  $i$ -ого фуранового производного, % масс.  
 $A_{i(2)}^M$  - результат 2-ого измерения  $i$ -ого фуранового производного, % масс.  
 $\bar{A}_i^M$  - среднее арифметическое значение двух измерений, % масс.

Рассчитанную величину сходимости результатов двух измерений сравнивают с величиной, приведенной в п. 2.4.

## 11 Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$A_i^M \pm \Delta \quad (20)$$

где  $A_i^M$  - измеренная концентрация  $i$ -ого фуранового производного в масле, % масс.

$\Delta$  - абсолютная суммарная погрешность измерения, % масс.

Результат измерения может быть представлен в виде:

$$A_i^M \pm \Delta_{\text{отн.}} \quad (21)$$

где  $\Delta_{\text{отн.}}$  - определяется по формуле:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{\Delta \times 100}{A_i^M} \quad (22)$$

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности  $\Delta$ .

Результаты измерений оформляют протоколом, форма которого приведена ниже.

**ПРОТОКОЛ № \_\_\_\_\_**  
результатов измерений содержания фурановых производных в образцах трансформаторного масла

Место расположения оборудования: \_\_\_\_\_

№ пп	Оборудование	Дата отбора масла	Дата проведения анализа	$A_i^M, \% \text{масс.} \pm \Delta(\Delta_{\text{отн.}}, \%)$			
				Фурфурол	Ацетилфуран	5-метил-фурфурол	Фурфуриловый спирт

Анализ провел: \_\_\_\_\_ (ФИО)

Подпись

### Список литературы

- [1] Руководство по газовой хроматографии: В 2-х ч. Ч. 1. Пер. с нем. / Под ред. Э.Лейбница, Х.Г.Штруппе.– М.: Мир, 1988, с.267-270;
- [2] Авдеева А.А. Хроматография в энергетике.– М.: Энергия, ,1980, с.60-62;
- [3] Химия: Справ. изд. / В.Шретер, К.-Х.Лаутеншлегер, Х.Бибрак и др.: Пер. с нем. 2-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2000, с.476.
- [4] Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии: Пер. с болг. – М.: Мир, 1987, с.111-123;
- [5] Столяров Б.В. и др. Руководство по практическим работам по газовой хроматографии: Учеб.пособие для вузов / Под ред. Б.В.Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1988, с.214-221.

### Определение коэффициентов экстракции фурановых производных из трансформаторного масла в экстрагент, состоящий из воды и ацетонитрила в соотношении 1:1

Определение коэффициентов экстракции фурановых производных из трансформаторного масла в экстрагент, состоящий из воды и ацетонитрила в соотношении 1:1, проводят следующим образом.

Сначала готовят раствор фурановых производных в масле, для которого хотят определить коэффициенты экстракции. Для этого в заранее взвешенный на аналитических весах бюкс на 50 см<sup>3</sup> помещают примерно 20 см<sup>3</sup> масла. Бюкс с маслом взвешивают и в него вносят 1 см<sup>3</sup> раствора фурановых производных в толуоле, приготовленного в соответствии с разделом 9.2. Бюкс снова взвешивают. Все взвешивания ведутся с точностью до 0,00002 г. Бюкс закрывают притертой крышкой, интенсивно встряхивают в течение 2 мин и оставляют в спокойном положении до полного растворения фурановых производных (не менее 2 ч).

Рассчитывают концентрацию каждого добавленного к маслу фуранового производного по формуле:

$$A_i^{\text{доб}} = 100 \times P_i^{\text{доб}} / (P_i^{\text{доб}} + P_m + P_t), \quad (\text{П 2.1})$$

где  $A_i^{\text{доб}}$  – концентрация добавленного к маслу  $i$ -ого фуранового производного, % масс.;

$P_i^{\text{доб}}$  – масса добавленного к маслу  $i$ -ого фуранового производного, г;

$P_m$  – масса масла, г;

$P_t$  – масса добавленного к маслу толуола, г.

Массу добавленного к маслу фуранового производного определяют по формуле:

$$P_i^{\text{доб}} = A_i^t \times V_t^{\text{доб}} \quad (\text{П 2.2})$$

где  $P_i^{\text{доб}}$  – масса добавленного к маслу  $i$ -ого фуранового производного, г;

$A_i^t$  – концентрация добавленного к маслу  $i$ -ого фуранового производного, г/см<sup>3</sup>;

$V_t^{\text{доб}}$  – объем добавленного к маслу толуольного раствора  $i$ -ого фуранового производного (в нашем случае  $V_t^{\text{доб}}=1$ )

Далее в стеклянные медицинские шприцы на 20 см<sup>3</sup> отбирают по 20 см<sup>3</sup> масла до и после добавления в него фурановых производных и вносят в эти шприцы через канюли по 1 см<sup>3</sup> экстрагента, содержащего воду и ацетонитрил в соотношении 1:1. Шприцы закрывают заглушками, состоящими из игл и резиновых пробок, интенсивно встряхивают в течение 2 мин и оставляют в спокойном состоянии в темном месте заглушками вниз на время не менее 5 ч.

Далее проводят градуировку хроматографа в соответствии с разделом 9.3. Для этого в испаритель хроматографа вводят 2 мкл градуировочного раствора фурановых производных в спирте, приготовленного в соответствии с разделом 7.3. Градуировочные коэффициенты определяют по формуле:

$$b_i = A_i^{ГР} / S_i, \quad (\text{П } 2.3)$$

где  $b_i$  – градуировочный коэффициент для  $i$ -ого фуранового производного;  
 $A_i^{ГР}$  – концентрация  $i$ -ого фуранового производного в градуировочном растворе, % масс.;  
 $S_i$  – площадь пика  $i$ -ого фуранового производного на хроматограмме градуировочного раствора.

После проведения градуировки хроматографа и расслоения смесей масла с добавленными и не добавленными в него фурановыми производными с экстрагентом в соответствии с разделом 10 проводят анализ экстрактов из масла.

Концентрации фурановых производных в экстрактах определяют по формуле:

$$A_i^{ЭК} = b_i \times S_i^{ЭК}, \quad (\text{П } 2.4)$$

где  $A_i^{ЭК}$  – концентрация  $i$ -ого фуранового производного в экстракте из масла, % масс.;  
 $b_i$  – градуировочный коэффициент для  $i$ -ого фуранового производного;  
 $S_i^{ЭК}$  – площадь пика  $i$ -ого фуранового производного на хроматограмме экстракта из масла.

Коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного из масла в экстрагент при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 в диапазоне температур 20-25 °С определяют по формуле:

$$B_i = A_i^{доб} / (A_i^{доб.ЭК} - A_i^{исх.ЭК}) \quad (\text{П } 2.5)$$

где  $B_i$  – коэффициент экстракции  $i$ -ого фуранового производного из масла в экстрагент при соотношении объемов масла и экстрагента 20:1 в диапазоне температур 20-25 °С;

$A_i^{\text{доб}}$  – концентрация добавленного к маслу  $i$ -ого фуранового производного, % масс.;

$A_i^{\text{доб.эк.}}$  – концентрация  $i$ -ого фуранового производного в экстракте из масла после добавки его в масло, % масс.;

$A_i^{\text{исх.эк}}$  – концентрация  $i$ -ого фуранового производного в экстракте из масла до добавки его в масло, % масс.

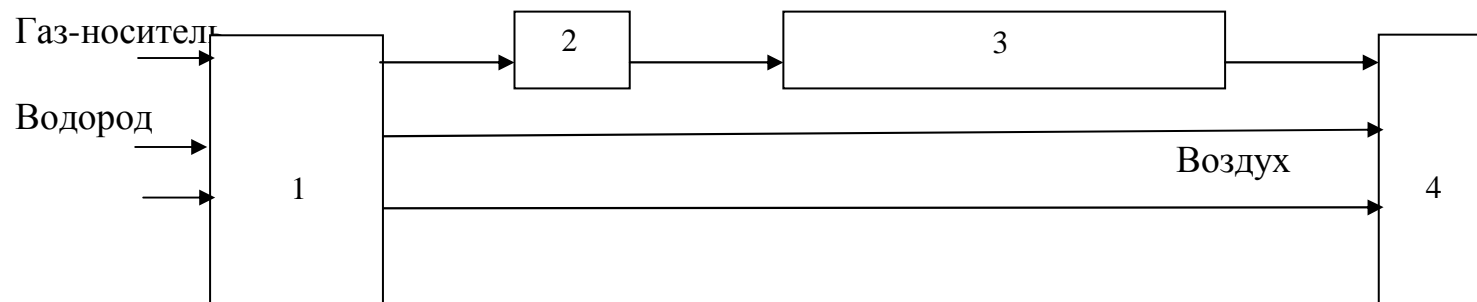


Рис.1. Схема установки для проведения анализа фурановых производных

1. Блок подготовки газов; 2. Испаритель; 3. Аналитическая колонка; 4. ДИП.



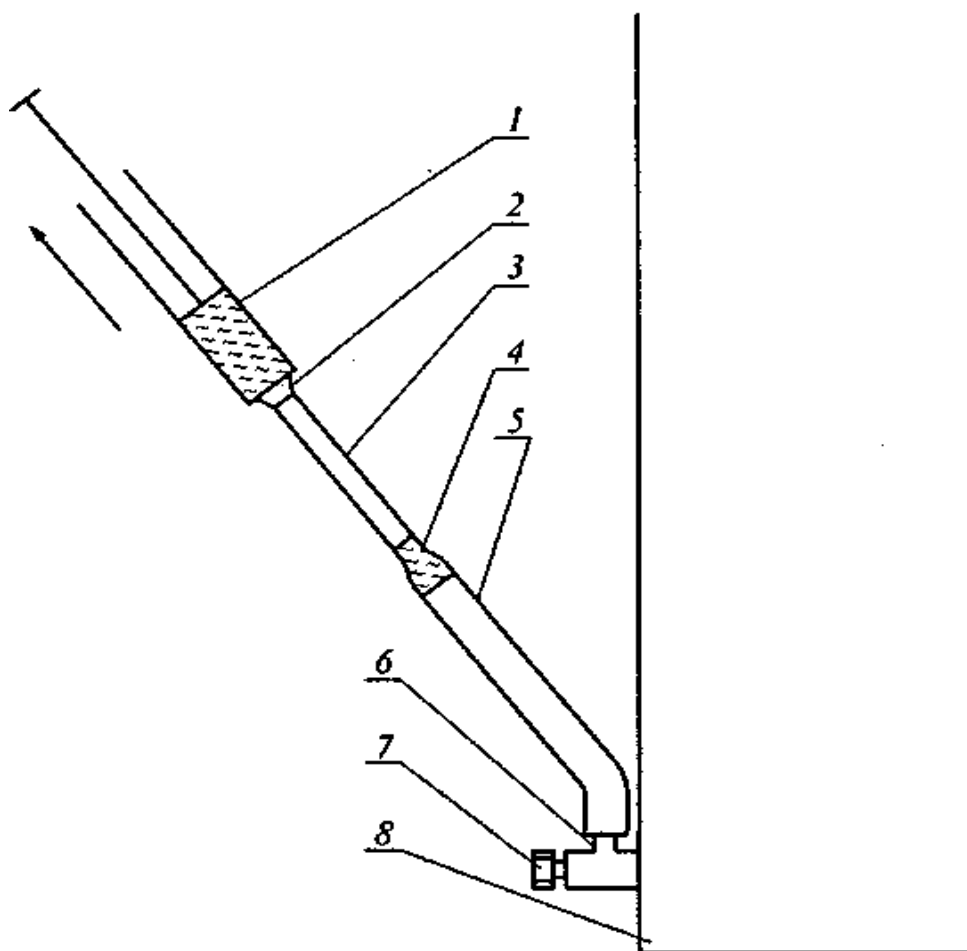


Рис.2. Отбор масла из электрооборудования в шприцы

1. Шприц медицинский; 2. Канюля шприца; 3. Резиновая трубка с внутренним диаметром 2-3 мм; 4. Металлический или стеклянный переходник; 5. Резиновая трубка с внутренним диаметром 4-6 мм; 6. Штуцер; 7. Вентиль; 8. Электрооборудование, из которого отбирается масло.

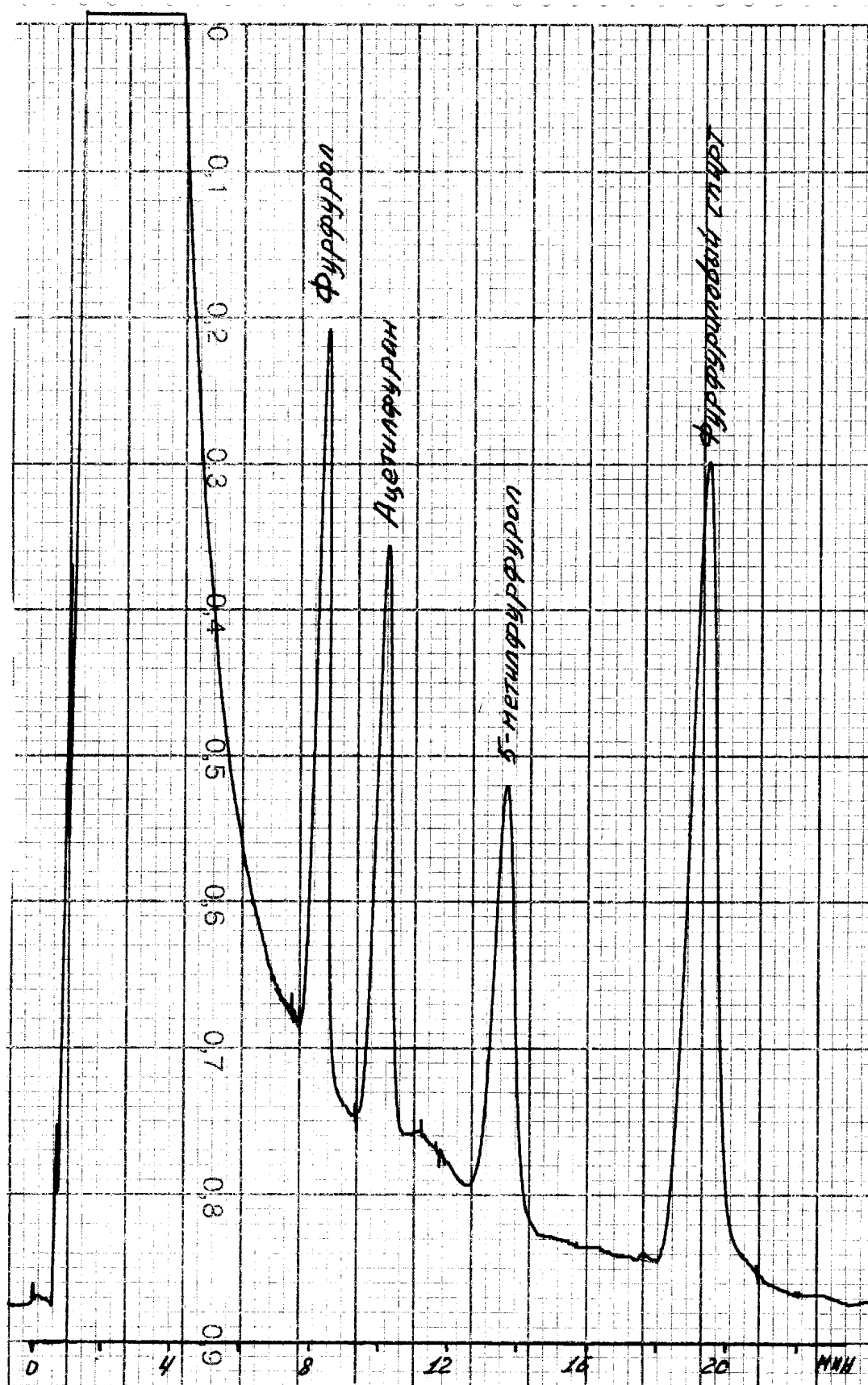


Рис.3. Типичная хроматограмма фурановых производных в экстракте из трансформаторного масла