ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р МЭК 60666 — 2013

МАСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫЕ НЕФТЯНЫЕ

Обнаружение и определение установленных присадок

IEC 60666:2010
Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 марта 2013 г. № 6-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту МЭК 60666:2010 «Обнаружение и определение установленных присадок в нефтяных изоляционных маслах» (IEC 60666:2010 «Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2013

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Методы определения противоокислительных присадок . . . 1
3.1 Определение противоокислительных присадок на основе фенолов и аминов методом инфракрасной (ИК) спектрофотометрии. Метод А . . . 1
3.1.1 Предисловие . . . 1
3.1.2 Оборудование, материалы и растворители . . . 2
3.1.3 Подготовка пробы . . . 2
3.1.4 Калибровка . . . 2
3.1.5 Проведение испытаний . . . 3
3.1.6 Вычисления . . . 3
3.1.7 Прецизионность . . . 3
3.1.8 Повторяемость (сходимость) . . . 3
3.1.9 Воспроизводимость . . . 4
3.1.10 Отчет . . . 4
3.2 Определение 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола методом инфракрасной спектрофотометрии. Метод В . . . 4
3.2.1 Калибровка . . . 4
3.2.2 Примеры испытаний новых или использованных масел . . . 4
3.2.3 Прецизионность . . . 4
3.2.4 Повторяемость (сходимость) . . . 4
3.2.5 Воспроизводимость . . . 4
3.2.6 Отчет . . . 5
3.3 Определение 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) . . . 5
3.3.1 Введение . . . 5
3.3.2 Материалы и оборудование . . . 5
3.3.3 Реактивы и растворители . . . 5
3.3.4 Твердо-жидкостная экстракция . . . 5
3.3.5 Анализ экстракта . . . 5
3.3.6 Вычисления . . . 5
3.3.7 Прецизионность . . . 6
3.3.8 Повторяемость (сходимость) . . . 6
3.3.9 Воспроизводимость . . . 6
3.3.10 Отчет . . . 6
3.4 Определение фенолсодержащих ингибиторов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS) . . . 6
3.4.1 Сущность метода . . . 6
3.4.2 Пример параметров прибора . . . 6
3.4.3 GC принадлежности . . . 6
3.4.4 Калибровочные стандартные растворы . . . 7
3.4.5 Растворы внутренних стандартов . . . 7
3.4.6 Подготовка образцов и калибровочных стандартов . . . 7
3.4.7 Аналитические процедуры . . . 7
3.4.8 Вычисления . . . 7
3.4.9 Прецизионность . . . 8
Приложение А (справочное) Обнаружение противоокислительных присадок методом тонкослойной хроматографии (TLC) . . . 9
Приложение В (справочное) Определения пассиваторов в нефтяных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) . . . 14
Приложение С (справочное) Определение депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, с помощью гель-проникающей хроматографии . . . 20
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 21
Библиография . . . 22

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫЕ НЕФТЯНЫЕ

Обнаружение и определение установленных присадок

Mineral insulating oils. Detection and determination of specified additives

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы обнаружения и определения установленных присадок, применяемых при производстве масла, в неиспользованных и рабочих нефтяных изоляционных маслах.

Методы обнаружения могут применяться для оценки содержания в нефтяном изоляционном масле установленных присадок, указанных поставщиком.

Методы определения используют для количественного определения установленных присадок, присутствующих или предварительно обнаруженных соответствующим методом.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты*:

МЭК 60296 Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей (IEC 60296, Fluids for electrotechnical applications — Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear)

МЭК 60475 Метод отбора проб жидких диэлектриков (IEC 60475, Method of sampling liquid dielectrics)

ИСО 5725 (все части) Точность (правильность и прецизионность) методов измерений и результатов [ISO 5725 (all parts), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]

3 Методы определения противоокислительных присадок

3.1 Определение противоокислительных присадок на основе фенолов и аминов методом инфракрасной (ИК) спектрофотометрии. Метод А

3.1.1 Предисловие

Настоящий метод устанавливает определение содержания 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) в неиспользованных и рабочих нефтяных маслах путем измерения инфракрасного поглощения на частоте валентных колебаний связи О-Н пространственно затрудненных фенолов. Метод также можно использовать для определения содержания 2,6-ди-*трет*-бутил-фенола (DBP), но не позволяет различить DBPC и DBP.

В первом издании МЭК 60666 был описан метод определение конкретных антиоксидантов с использованием методов ИК-спектрофотометрии. Метод был эффективен для новых масел при отсутствии продуктов окисления, мешающих определению антиоксидантов. Для рабочих масел этот ме-

* Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. В случае недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

Издание официальное

тод приводил к неудовлетворительным результатам, поскольку продукты окисления могли изменить базовые ИК-спектры, что затрудняло обнаружение и количественное определение антиоксидантов.

Для решения этой проблемы в настоящем стандарте описана процедура подготовки эталонных масел, которые используют в качестве базовых масел.

Для выполнения этой процедуры требовалось много времени, чтобы убедиться, что новая серия базовых масел адекватно соответствует анализируемым маслам, поскольку содержание некоторых компонентов базовых и анализируемых масел могло значительно отличаться.

Новый метод настоящего стандарта устанавливает процедуру получения эталонных масел, не содержащих противоокислительные присадки, твердофазной экстракцией (SPE) с использованием силикагеля.

3.1.2 Оборудование, материалы и растворители

Используют следующие оборудование, материалы и растворители:

- ИК-Фурье спектрометр или двухлучевой ИК-спектрофотометр, снабженный согласованными кюветами из хлорида натрия с длиной оптического пути 1 мм (можно использовать другие материалы, если они не поглощают ИК излучение в диапазоне от 3000 до 3800 $см^{-1}$),
- круглодонные колбы вместимостью 5 или 10 $см^3$;
- стаканы вместимостью 5 или 10 $см^3$;
- роторный испаритель;
- силикагелевые картриджи (подходят картриджи размером 1 или 2 г)
- *н*-пентан, ч. д. а.

3.1.3 Подготовка пробы

В стакан помещают 1 г масла, анализируемого на наличие противоокислительных присадок, добавляют 2 $см^3$ *н*-пентана и тщательно перемешивают.

Пропускают полученный раствор через силикагелевый картридж и собирают элюат в круглодонную колбу. Выпаривают *н*-пентан в роторном испарителе.

Заполняют одну ИК кювету маслом, оставшимся в колбе испарителя, и помещают на пути опорного луча спектрофотометра.

Заполняют вторую ИК кювету анализируемым маслом, которое не было профильтровано, и помещают ее на пути аналитического луча спектрофотометра.

Записывают ИК-спектр по 3.1.5.

3.1.4 Калибровка

Готовят стандартные калибровочные растворы DBP и DBPC во взвешенном количестве масла, не содержащего противоокислительные присадки. При необходимости их готовят из пробы масла для испытания с использованием процедуры по 3.1.3 (требуется большее количество картриджей и больший объем масла).

Срок годности стандартного калибровочного раствора (далее — калибровочного раствора) — не более шести месяцев.

Примечание — Калибровочные растворы могут быть приготовлены с применением неиспользованного масла, не содержащего ингибитор, при условии, что базовое масло то же самое, что и испытуемое. Масло должно быть проверено по этой процедуре, чтобы убедиться в отсутствии ингибитора. Этот вариант не следует использовать, если испытуемые масла очень старые.

Готовят не менее пяти калибровочных растворов с содержанием ингибитора от 0,02 % масс. до 0,50 % масс.

При необходимости могут быть приготовлены промежуточные калибровочные растворы, если известна приблизительная концентрация ингибитора в образце.

Измеряют оптическую плотность калибровочных растворов (при волновом числе 3650 $см^{-1}$ для DBPC) по 3.1.5 и строят калибровочную кривую зависимости поглощения от содержания ингибитора в процентах по массе. Калибровочная кривая должна представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат, согласно закону поглощения Бэра — Ламберта

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad KCD, = \qquad (1)$$

где A — поглощение;

I_0 — интенсивность входящего излучения;

I — интенсивность пропущенного излучения;

K — коэффициент поглощения [константа для связи (O-H) в DBPC];

C — содержание DBPC, % масс.;

D — оптический путь кюветы, мм.

Поскольку K и D являются постоянными для данного определения, A прямо пропорционально C.

3.1.5 Проведение испытаний

3.1.5.1 ИК-Фурье спектрометр

Проверяют оборудование. Настраивают в соответствии с рекомендациями производителя.

3.1.5.2 Двухлучевой ИК-спектрофотометр

Готовят две подходящие кюветы с окошками из хлорида натрия и длиной оптического пути 1 мм. Заполняют обе кюветы базовым маслом, одну кювету помещают на пути аналитического луча, другую — на пути опорного луча спектрофотометра и убеждаются, что ИК-спектр от 3800 до 3400 $см^{-1}$ представляет собой прямую линию. Фиксируют процент пропускания (95 % — 100 %).

Меняют кюветы местами. Повторяют запись спектра. Снова получают прямую линию с пропусканием примерно 95 % — 100 %.

Если указанные выше условия не выполняются, промывают и полируют или бракуют кюветы, которые поглощают в данной области, и повторяют процедуру, пока не будет найдена подходящая пара кювет. Эти кюветы используют для всех определений.

3.1.5.3 Испытание растворов

3.1.5.3.1 ИК-Фурье спектрометр

Заполняют кювету испытуемым маслом и записывают ИК-спектр (А) в соответствующем диапазоне волновых чисел. Повторяют испытание, используя эталонное масло без ингибитора, и вычитают этот результат из спектра А для получения спектра с линейной базовой линией.

3.1.5.3.2 Двухлучевой ИК-спектрофотометр

Порцией эталонного масла, не содержащего ингибитор, полностью заполняют ИК кювету и помещают ее на пути опорного луча спектрофотометра. Полностью заполняют следующую ИК кювету испытуемым маслом и помещают на пути аналитического луча спектрофотометра. Записывают ИК-спектр в соответствующем диапазоне волновых чисел (от 3500 до 3700 $см^{-1}$ для DBPC).

3.1.6 Вычисления

3.1.6.1 Измерение оптической плотности

3.1.6.1.1 ИК-Фурье спектрометр

Измеряют поглощение на максимальной высоте пиков для образца и эталонного масла без ингибитора.

Вычитают спектр эталонного масла из спектра испытуемого образца и получают количественный результат по калибровочной кривой.

3.1.6.1.2 Двухлучевой ИК-спектрофотометр (рисунок А.1, приложение А)

Проводят базовую линию по возможности близко между 3610 и 3680 $см^{-1}$ и отмечают процент пропускания I_0, при котором базовая линия пересекает линию 3650 $см^{-1}$.

Записывают процент пропускания на вершине пика при 3650 $см^{-1}$ I и вычисляют оптическую плотность по формуле

$$A_{3650} = \log_{10} \frac{I_0}{I}. \qquad (2)$$

Содержание DBPC (% мас.), соответствующее A_{3650}, определяют по калибровочной кривой.

Можно использовать автоматическое определение спектрометром.

3.1.7 Прецизионность

Повторяемость и воспроизводимость метода были установлены в соответствии со стандартами серии ИСО 5725.

3.1.8 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные и рабочие масла: 15 % или $(x_1 + x_2)/2 \cdot 0{,}15$, где x_1 и x_2 — результаты двух последовательных определений.

Примечание — Повторяемость определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % масс.

3.1.9 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами определений, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже только в одном случае из 20:

- неиспользованные масла: для содержания DBPC ≤ 0,1 % масс. воспроизводимость составляет 0,02 % абсолютного значения;
- неиспользованные масла: для содержания DBPC > 0,1 % мас. воспроизводимость составляет 45 % или $(x_1 + x_2)/2 \cdot 0{,}45$, где x_1 и x_2 — результаты двух определений;
- рабочие масла: 45 % или $(x_1 + x_2)/2 \cdot 0{,}45$, где x_1 и x_2 — результаты двух определений.

Примечание — Воспроизводимость для рабочих масел определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % масс.

3.1.10 Отчет

Записывают содержание противоокислительных присадок на основе фенола и аминов в процентах по массе с точностью до 0,01.

3.2 Определение 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола методом инфракрасной спектрофотометрии. Метод В

Для обычного анализа масел, находящихся в эксплуатации, могут быть использованы следующие изменения процедуры по 3.1.

3.2.1 Калибровка

Готовят одну жидкостную кювету с длиной оптического пути 0,2 мм с окошками из хлорида натрия.

Заполняют кювету нефтяным трансформаторным маслом без ингибитора (калибровочный раствор с 0%-ным содержанием ингибитора) и регистрируют ИК-спектр.

Готовят не менее трех калибровочных растворов добавлением ингибитора DBPC с содержанием от 0,1 % масс. до 0,4 % масс.

Регистрируют ИК-спектр каждого калибровочного раствора.

Измеряют высоту характерных пиков ингибитора примерно на 3650 $см^{-1}$ (см. рисунок А.2, приложение А).

Строят калибровочную кривую зависимости высоты пика в процентах пропускания от содержания DBPC в масле в процентах по массе.

3.2.2 Примеры испытаний новых или использованных масел

Три раза заполняют калиброванную кювету испытуемым маслом и сливают масло.

Снова заполняют кювету и регистрируют ИК-спектр.

Измеряют высоту характерного пика ингибитора в процентах пропускания визуальной оценкой так же, как во время процедуры калибровки (см. рисунок А.2, приложение А).

По высоте пика определяют содержание ингибитора в образце масла в процентах по массе, используя калибровочную кривую.

3.2.3 Прецизионность

Повторяемость и воспроизводимость для метода В установлены такие же, как для метода А.

3.2.4 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные и рабочие масла: 15 %.

Примечание — Повторяемость определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % мас.

3.2.5 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами определений, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные масла: для содержания DBPC ≤ 0,1 % мас. воспроизводимость составляет 0,02 % абсолютного значения;

- неиспользованные масла: для содержания DBPC > 0,1 % мас. воспроизводимость составляет 45 %;
- рабочие масла: 45 %.

Примечание — Воспроизводимость для рабочих масел определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % мас.

3.2.6 Отчет

Содержание 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) в процентах по массе указывают с точностью до 0,01 %.

3.3 Определение 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

3.3.1 Введение

Настоящий метод позволяет определить содержание 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) в неиспользованных и рабочих нефтяных маслах с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии после подготовки пробы с использованием техники твердофазной экстракции.

3.3.2 Материалы и оборудование

Используют следующие материалы и оборудование:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым (УФ) детектором или УФ детектором на диодной матрице;
- колонки с фазой С18, размером 3,9 × 300 мм, толщиной покрытия 5 мкм;
- предколонка с фазой С18, толщиной покрытия 5 мкм;
- картриджи размером 0,6 г — 1 г силикагеля;
- шприц-фильтр из политетрафторэтилена с размером пор не более 0,5 мкм (необязательно).

3.3.3 Реактивы и растворители

Реактивы должны включать:

- метанол для ВЭЖХ;
- воду для ВЭЖХ;
- *н*-пентан для ВЭЖХ.

3.3.4 Твердо-жидкостная экстракция

Взвешивают от 0,25 до 0,50 г образца масла с точностью до 0,01 г и растворяют в 2,5 $см^3$ *н*-пентана.

Промывают новый силикагелевый картридж 3 $см^3$ *н*-пентана, элюат удаляют. Пока силикагель влажный, пропускают раствор образца через картридж под небольшим вакуумом при потоке не более 3 $см^3$/мин. Элюат удаляют.

Сушат картридж под вакуумом в течение 10 мин. Сбрасывают вакуум и вымывают поглощенный материал элюентом, который будет использован в хроматографическом анализе.

Собирают первые 5 $см^3$ элюата в мерную колбу вместимостью 5 $см^3$.

Можно профильтровать этот раствор через шприц-фильтр перед тем, как переместить его во флакон.

Помещают элюат в подходящий флакон для анализа методом ВЭЖХ.

3.3.5 Анализ экстракта

Используют следующие условия:

Подвижная фаза: изократические условия.

Элюент: 100%-ный метанол или смесь метанола с водой до 40 % воды по объему.

Вводимый объем: 10 — 20 мкл.

Скорость потока: 1 $см^3$/мин.

Температура: изотермически при температуре от 30 °С и 40 °С.

Пик обнаружения: от 276 до 278 нм с временем удерживания от 3 до 10 мин в зависимости от условий элюирования.

Пример хроматограммы приведен на рисунке А.3 (приложение А).

3.3.6 Вычисления

Площадь пика или высоту пика образца сравнивают с калибровочными стандартами, подготовленными по 3.1.4.

Строят калибровочную кривую зависимости высоты или площади пика от содержания ингибитора в процентах по массе. По калибровочной кривой определяют содержание DBPC в образце в процентах по массе.

3.3.7 Прецизионность

Повторяемость и воспроизводимость были установлены в соответствии со стандартами серии ИСО 5725.

3.3.8 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные и рабочие масла: 15 %.

Примечание — Повторяемость определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % масс.

3.3.9 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами определений, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные ниже, только в одном случае из 20:

- неиспользованные масла: для содержания DBPC ≤ 0,1 % масс. воспроизводимость составляет 0,02 % абсолютного значения;
- неиспользованные масла: для содержания DBPC > 0,1 % масс., воспроизводимость составляет 45 %;
- рабочие масла: 45 %.

Примечание — Воспроизводимость для использованных масел определена только для содержания DBPC в масле более 0,05 % масс.

3.3.10 Отчет

Записывают содержание 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) в процентах по массе с точностью до 0,01.

3.4 Определение фенолсодержащих ингибиторов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS)

3.4.1 Сущность метода

Растворитель, содержащий внутренний стандарт (диметиловый эфир фталевой кислоты), добавляют к маслу и соответствующим калибровочным стандартам, содержащим известное количество 2,6-ди-*трет*-бутил-фенола (DBP) и 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC). Образцы и стандарты вводят в газовый хроматограф (GC) с делителем потока, использующий масс-спектрометрическое детектирование. Ион хроматограммы с отношением массы молекулы к заряду ее иона (m/z) = 191, 205 и 163 предназначены для количественного определения DBP, DBPC и внутреннего стандарта соответственно.

Настоящий метод применим для всех нефтяных масел, в том числе для рабочих масел, где использование методов ИК-спектрофотометрии может быть затруднено из-за помех. Высокую чувствительность настоящего метода можно использовать для установления отсутствия ингибитора в неингибированных маслах.

3.4.2 Пример параметров прибора

Делитель потока: 1 мкл вводят с делением в соотношении 200:1 при 275 °С.

Газ-носитель: гелий.

Давление в колонке: постоянный режим потока 1,2 $см^3$/мин.

Колонка: 5 % фенил-, 95 % диметилполисилоксана, 30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм или эквивалентная.

GC программатор температуры: пуск при 120 °С, удерживается в течение 1 мин, затем температура повышается на 10 °С/мин до элюирования DBPC, далее температура повышается на 50 °С/мин до 300 °С. Выдерживают при температуре 300 °С до восстановления базовой линии.

MS настройки: энергия ионизации (EI+) 70 эВ, температура ловушки — 150 °С, начальная температура — 80 °С, сканирование в диапазоне отношения массы молекулы к заряду ее иона (m/z) от 50 до 500, 3 сканирования в секунду для установления времени удерживания по 3.4.7.

Начинать сканирование на 3 мин, останавливать сканирование не ранее чем через 7 мин.

3.4.3 GC принадлежности

Линия: линия делителя потока.

Шприц: вместимостью 5 или 10 мкл.

Моющий растворитель: толуол.

3.4.4 Калибровочные стандартные растворы

Взвешивают около 0,280 г DBPC и/или DBP с точностью до ± 0,001 г во флаконе вместимостью10 $см^3$. Добавляют примерно 8,00 г нефтяного масла по МЭК 60296, не содержащего ингибиторы, взвешенного с точностью ± 0,01 г. Перемешивают магнитной мешалкой до растворения DBPC и DBP, при необходимости слегка нагревают. Готовят ряд калибровочных стандартных растворов, содержащих 0,02 % масс., 0,04 % масс., 0,10 % масс., 0,20 % масс. и 0,40 % масс., используя приведенный выше калибровочный стандартный раствор, то же самое масло и тщательно перемешивая растворы.

Стандарты хранят в темном и прохладном месте не более 6 мес.

3.4.5 Растворы внутренних стандартов

Раствор внутреннего стандарта 1. Взвешивают около 1,000 г диметилфталата с точностью до ± 0,001 г в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$.

Доводят толуолом до метки, записывают массу и тщательно перемешивают.

Раствор внутреннего стандарта 2. Помещают 1000 мкл раствора внутреннего стандарта 1 в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят толуолом до метки и тщательно перемешивают.

Раствор внутреннего стандарта 2 не хранят, его готовят для каждой серии анализов.

3.4.6 Подготовка образцов и калибровочных стандартов

Помещают по 100 мкл образца(ов) и каждого калибровочного стандартного раствора в отдельные флаконы, затем добавляют по 1000 мкл раствора внутреннего стандарта 2 и хорошо перемешивают. Анализируют образец(цы) и калибровочные стандартные растворы.

3.4.7 Аналитические процедуры

Устанавливают и настраивают масс-спектрометр (MS) в соответствии с инструкциями производителя.

Проводят полную проверку (сканирование) для определения времени удерживания и идентификации соответствующих целевых ионов DBPC, DBP, диметилфталата и режима селективного детектирования целевых ионов [SIM (селективный мониторинг ионов)] для калибровки и анализа.

Примечание — Для многих типов масс-спектрометров, используемых в качестве детекторов, ион хроматограммы для количественного определения могут быть получены из хроматографических серий с полным MS сканированием и с достаточным отношением сигнал — шум. В таких случаях нет необходимости запускать MS в SIM режиме. Тем не менее, SIM еще может быть предпочтительным, чтобы сэкономить объем сохраняемых данных.

3.4.8 Вычисления

Интегрируют и записывают площади целевых ионов в DBPC, DBP и диметилфталата и рассчитывают калибровочный коэффициент RFx для каждого раствора из серии калибровочных стандартов

$$RFx = [A_{is} / M_{is}] / [A_c / M_c], \quad (3)$$

где A_{is} — площадь внутреннего стандарта;

M_{is} — масса внутреннего стандарта;

A_c — площадь соединения;

M_c — масса соединения.

RFX калибровочных стандартов, площадь внутреннего стандарта и площади образца используют для вычисления содержания ингибитора. Рекомендуется использовать электронные таблицы.

$$C_s = [A_s / RFx] / [M_{is} / A_{is}] \cdot M_s, \quad (4)$$

где C_s — содержание образца;

A_s — площадь образца;

RFx — калибровочный коэффициент;

M_{is} — масса внутреннего стандарта;

A_{is} — площадь внутреннего стандарта;

M_s — масса образца.

Примечание — Настоящий метод может быть модифицирован для распространения на другие достаточно низкокипящие ингибиторы на основе фенолов и аминов. Некоторые дифениламины ранее использовались в трансформаторных маслах и, возможно, до сих пор используются некоторыми производителями. Однако BTA (бензотриазол) может разлагаться при температуре, используемой в настоящем методе.

3.4.9 Прецизионность

Настоящий метод позволяет обнаружить следовые количества противоокислительных присадок или подтвердить отсутствие этих соединений. Однако только ограниченное число лабораторий смогло принять участие в оценке. Установлено, что прецизионность главным образом зависит от степени разбавления и может быть легко оценена каждой лабораторией.

3.4.10 Отчет

Записывают содержание 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезола (DBPC) в процентах по массе с точностью до 0,01.

Приложение А
(справочное)

Обнаружение противоокислительных присадок методом тонкослойной хроматографии (TLC)

Примечание — Метод используют для проверки наличия или полуколичественного определения.

А.1 Сущность метода

Настоящий метод может быть использован для полуколичественной оценки содержания DBPC, когда метод инфракрасной спектрофотометрии, ВЭЖХ и метод газовой хроматографии — масс-спектрометрии (GC-MS) недоступны. Метод дает полуколичественное определение содержания DBPC в новых или рабочих нефтяных маслах при концентрации в диапазоне от 0,01 % мас. до 0,10 % мас., с шагом 0,02 % мас. Он также может быть использован для концентраций в диапазоне от 0,10 % мас. до 0,50 % мас. после соответствующего разбавления масла.

Известное количество смеси масла и хлороформа (1:1 по объему) помещают на алюминиевую TLC пластину (пластина А) с силикагелевым покрытием. После испарения растворителя пластину покрывают аналогичной пластиной В, совмещая слои силикагеля.

Пластину А нагревают, в то время как пластину В, на которой конденсируется ингибитор, одновременно охлаждают. Пластину В далее обрабатывают фосфоромолибденовой кислотой и аммиаком. Площадь получившегося синего пятна пропорциональна количеству DBPC.

А.2 Реактивы и растворители

Используют следующие реактивы и растворители:

- 3,5%-ный раствор фосфомолибденовой кислоты в изопропаноле, спрей-реактив для хроматографии;
- хлороформ, ч. д. а;
- раствор аммиака (25 % NH_3 плотностью 0,91 г/см^3 при 20 °С);
- белое масло или изоляционное масло без DBPC и других фенольных примесей в соответствии с методом обнаружения.

А.3 Оборудование

Используют следующее оборудование:

- пластинки для FLC с силикагелевым покрытием толщиной слоя 0,25 мм;
- шприц вместимостью 10 мкл;
- нагревательный элемент, обеспечивающий поддержание температуры (125 ± 5) °С;
- устройство для измерения температуры нагревателя;
- металлический водонепроницаемый контейнер с плоским дном, приблизительными размерами 6 × 6 см, высотой 7 — 10 см;
- стеклянный контейнер с плотной крышкой, используемый в TLC, размером 20 × 7 см, высотой 20 см (можно использовать обычный эксикатор).

А.4 Проведение испытаний

А.4.1 Для содержания DBPC от 0,01 % масс. до 0,10 % масс.

Готовят стандартные растворы в белом масле или изоляционном базовом масле без DBPC, содержащие 0,01 масс.%, 0,02 % масс., 0,05 % масс. и 0,10 % масс. DBPC.

Разбавляют испытуемое масло и стандартные растворы хлороформом (один объем масла на один объем хлороформа).

Вырезают две пластинки для TLC (А и В) размером 6 × 6 см. Делят их карандашом на участки площадью 1 см^2. Участки, расположенные в пределах 1 см от краев пластинки, не используют.

С помощью шприца наносят 10 мкл раствора масла в хлороформе в середину одного из участков площадью 1 см^2 на пластинке А.

Аналогично наносят по 10 мкл стандартных растворов в середины соседних участков на пластинке А.

Удаляют хлороформ с пластинки на воздухе при температуре окружающей среды (приблизительно в течение 2 мин).

Примечание 1 — Важно полностью удалить растворитель. Это устанавливают по отсутствию запаха хлороформа.

Помещают на пластинку А вторую пластинку В, совмещая слои силикагеля.

Примечание 2 — Для масел с высоким содержанием ароматических углеводородов и особенно при использовании пластинок TLC с низкой плотностью силикагеля установлено, что лучшее разделение при содержании DBPC 0,01 % масс. достигается при небольшом зазоре между пластинками (0,8 мм).

Охлаждают пластинку В, поместив на ее поверхность металлический контейнер со льдом.

Помещают всю систему (пластинки А и В и контейнер-холодильник) на нагревательное устройство, поддерживающее температуру (125 ± 5) °С. Алюминиевая поверхность пластинки А контактирует с нагревательной поверхностью.

Через 5 мин пластинки А и В разделяют.

Опрыскивают пластинку В фосфомолибденовым реактивом. Сушат при температуре окружающей среды (окрашивание проявится быстрее, если пластинку нагревать в течение нескольких минут до 90 °С) и затем подвергают воздействию паров аммиака. Пятно DBPC будет синим на белом фоне.

А.4.2 Для содержания DBPC от 0,10 % масс. до 0,50 % масс.

Разбавляют пробу белым маслом или изоляционным базовым маслом в отношении один объем пробы к трем объемам разбавителя.

Примечание — Используемое в качестве разбавителя масло не должно содержать DBPC.

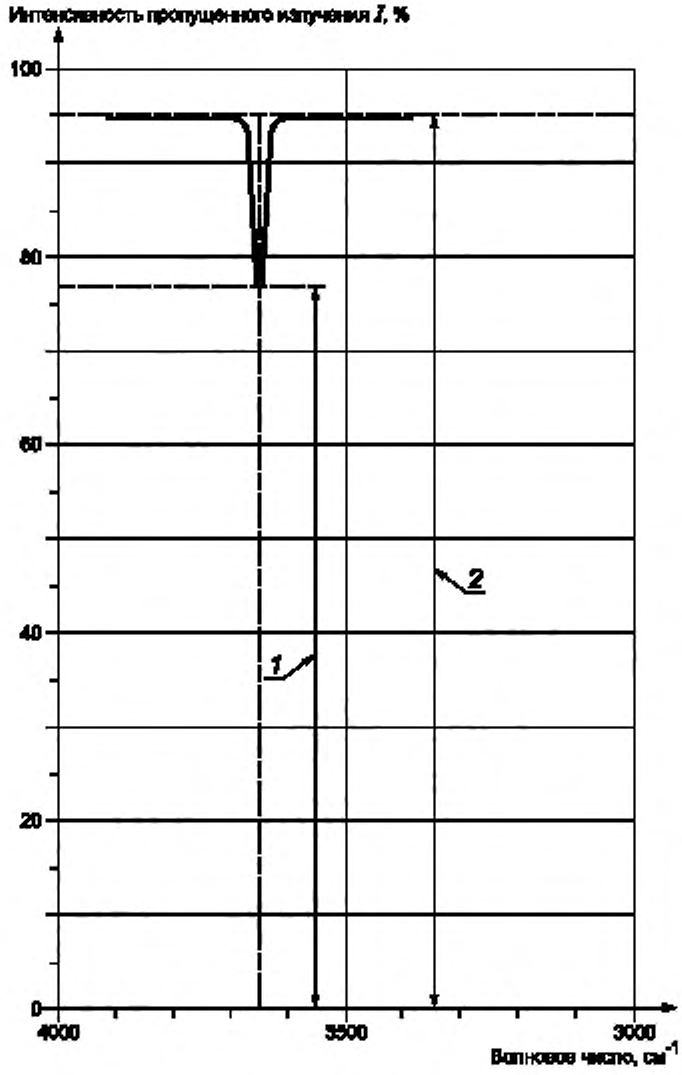
Испытание разбавленной пробы проводят по А.4.1.

А.5 Результаты

Сравнивают цвет пятна образца на проявленной пластинке с цветом пятен для стандартных растворов. В случае А.4.2 учитывают коэффициент разбавления.

А.6 Прецизионность

Прецизионность метода не определялась.



1 -- интенсивность пропущенного излучения *I*; *2* -- интенсивность входящего излучения I_0

Рисунок А.1 — Типичный ИК-спектр двухлучевого ИК-спектрофотометра при определении содержания DBPC

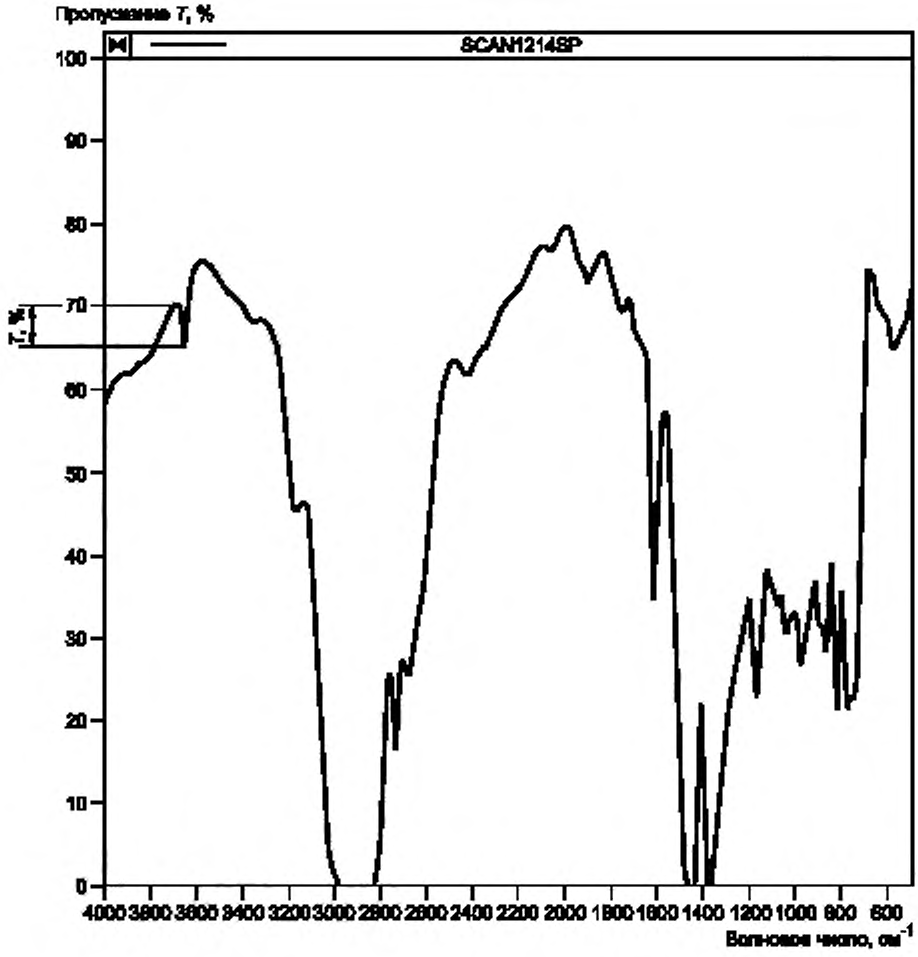


Рисунок А.2 — Типичный ИК-спектр при содержании DBPC 0,30 % масс.

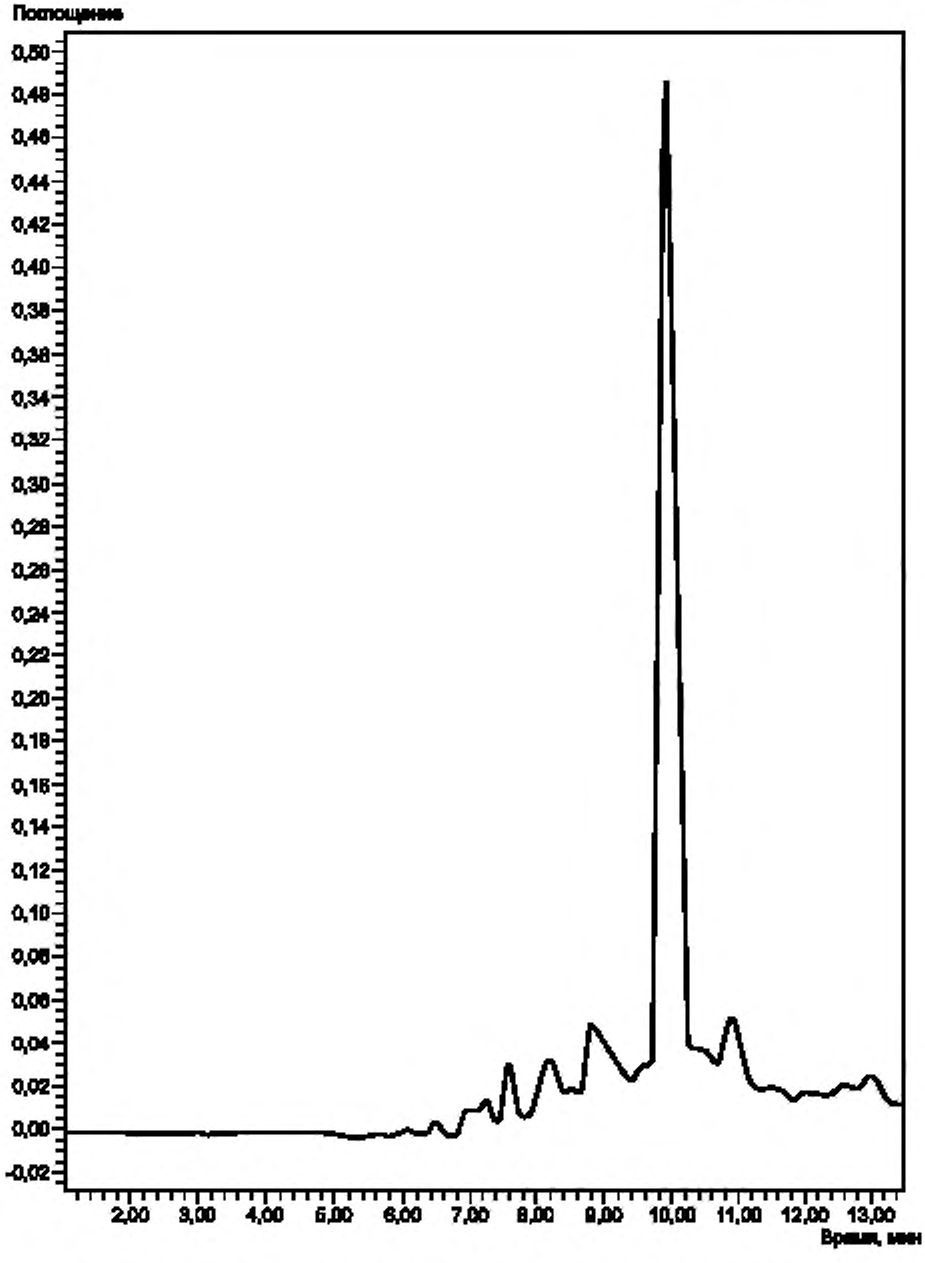


Рисунок А.3 — Типичная ВЭЖХ хроматограмма для определения содержания DBPC

Приложение В
(справочное)

Определения пассиваторов в нефтяных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

В.1 Область применения

Настоящий метод применяют для определения пассиваторов, производных бензотриазола, таких как: N-бис (2-этилгексил)-аминометил-толутриазол (ТТАА), бензотриазол (BTA) и 5-метил-1Н-бензотриазол (ТТА)[1)] в неиспользованных и рабочих нефтяных изоляционных маслах методом ВЭЖХ.

Примечание — Этот метод основан на существующем методе определения другого пассиватора — BTA, который может быть обнаружен в том же хроматографическом интервале, что и ТТАА, как описано выше.

Для калибровки в настоящем методе используют товарный продукт ТТАА. Специфическая погрешность метода зависит от степени его чистоты.

В.2 Основные положения

В.2.1 Краткое содержание

Навеску образца масла растворяют в пентане и пропускают под вакуумом через силикагелевый картридж (SPE), предварительно промытый метанолом и пентаном. Остаток неполярных компонентов масла, удержанных твердой фазой, затем элюируют следующей порцией пентана и удаляют. Картридж выдерживают под вакуумом до полного высушивания.

Определяемые вещества элюируют заданным объемом метанола и фильтруют через PTFE фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Раствор вводят в систему ВЭЖХ, оборудованную обращенно-фазной колонкой, и обнаруживают ТТАА УФ детектором при длине волны 260 − 270 нм.

В.2.2 Значение и применение

Настоящий метод распространяется на определение ТТАА для обычного анализа.

ТТАА — аминосодержащее вещество, производное толутриазола, жидкое при комнатной температуре, добавляемое в нефтяные изоляционные масла в качестве пассиватора металлов благодаря его способности ингибировать коррозионные реакции на поверхности меди (и других металлов) и присутствующие в масле соединения, реагирующие с металлами. ТТАА обычно добавляют к нефтяным маслам в концентрации 0,005 % − 0,020 %.

Другие производные триазола, использующиеся в нефтяных изоляционных маслах, такие как BTA (бензотриазол) и ТТА (толутриазол), имеют более низкую растворимость в масле. BTA используют более широко, чем ТТА, главным образом для изменения электрических свойств поверхности меди.

ТТАА представляет собой смесь двух изомеров: N,N-бис(2-этилгексил)-4-метил-1Н-бензотриазол-1-метиламина и N,N-бис(2-этилгексил)-5-метил-1Н-бензотриазол-1-метиламина. Изомеры обычно не разделяются в условиях настоящего метода, но могут давать два частично перекрывающихся пика при использовании высокоэффективных колонок (С18, 250 мм), при этом учитывают общую площадь двух пиков.

Сильно окисленные масла могут частично влиять на результаты анализа, давая помехи от УФ поглощения полярных соединений, присутствующих в масле. При сомнении в результатах испытания для более точного определения можно использовать метод стандартных добавок.

Метод можно использовать для контроля содержания ТТАА в пассивированных рабочих и неиспользованных изоляционных нефтяных маслах.

Примечание — Для оптимального разделения и обнаружения индивидуальных хроматографических систем этот метод допускает большую гибкость в выборе неподвижной и подвижной разделяющих фаз.

В.2.3 Помехи

В.2.3.1 Соэлюирующие компоненты

Было установлено, что ТТА соэлюирует с ТТАА в условиях настоящего метода. ТТАА, как правило, разлагается до ТТА в результате некоторых стадий хроматографического процесса, и УФ-спектр обоих соединений (по зарегистрированной хроматограмме) одинаков.

Примечание — Рекомендуется проверять эффективность разделения соэлюирующих ТТАА и ТТА при выбранных условиях.

В.2.3.2 УФ-поглощение мешающих соединений

[1)] В качестве примера ТТАА, имеющегося в продаже, Ciba ® Irgamet 39 (CAS номер 80584-90-3 + 80595-74-0 и в смеси в DSI ® ингибитором серы). Эта информация приведена для пользователей настоящего стандарта и не означает какой-либо поддержки МЭК этих продуктов.

Спектры УФ-поглощения сильно окисленных масел могут содержать соединения, показывающие значения времени удерживания, близкие к ТТАА. По этой же причине могут возникнуть фоновые шумы.

Когда разделение пиков затруднено или происходит перекрывание пиков, для количественной оценки следует использовать метод стандартных добавок.

В.3 Оборудование

В.3.1 Аппаратура

Весы с верхней загрузкой, с автоматическим тарированием, с точностью взвешивания до 0,001 г, предназначенные для взвешивания не менее 100 г.

Вакуумная система для SPE.

Силикагелевые картриджи для элюирования в вакууме.

Силикагелевые картриджи SPE. Сорбент − силикагель массой от 500 до 1 000 м, pH 2 — 8, с размером частиц от 20 до 200 мкм.

Примечание 1 — Выбор массы сорбента зависит от массы анализируемого образца и емкости картриджа. При оптимизации метода рекомендуется проводить проверку для анализа выхода.

Фильтры из PFTE с размером ячеек 0,45 мкм, совместимые с переходником Луера.

Система ВЭЖХ, оборудованная:

- насосом, подходящим не менее чем для двух растворителей;
- устройством ввода пробы, подходящим для ввода от 10 до 100 мкл (предпочтителен автоматический ввод пробы);
- колонками с обращенной фазой (RP) C8 или C18 эндкеппированными (блокированными), подходящими для подвижной фазы с pH 2 — 8.

Примечание 2 — Длина колонки и диаметр частиц может меняться, ответственность за выбор этих параметров несет лаборатория, использующая настоящий метод. Хорошие результаты анализа были получены с колонками длиной от 150 до 250 мм, диаметром 4,6 мм и размером частиц от 3,5 до 5,0 мкм;

- RP предколонкой с такой же неподвижной фазой;
- УФ детектором (для записи УФ-спектра предпочтительно использовать детектор на диодной матрице);
- устройством сбора и накопления данных.

В.3.2 Реактивы и материалы

В.3.2.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях используют реактивы только класса ч. д. а.

Все растворители, используемые для хроматографического элюирования должны быть класса для ВЭЖХ.

В.3.2.2 Требуемые реактивы

Метанол для ВЭЖХ.

Вода для ВЭЖХ.

н-Пентан для ВЭЖХ.

Толуол.

В.3.2.3 Стандартные материалы

В качестве калибровочных стандартов используют доступные в продаже BTA и эквивалентный ТТАА.

Примечание 1 — Не следует использовать для калибровки доступные в продаже растворы ТТАА в нефтяном масле или других подходящих растворителях, даже если содержание ТТАА в них известно.

TTA класса ч. д. а.

BTA класса ч. д. а.

Базовое масло. Нефтяное изоляционное мало для разбавления, не содержащее BTA и ТТАА.

Примечание 2 — По причинам, указанным в В.2.3.1, базовое масло для разбавления также не должно содержать TTA и BTA.

В.3.2.4 Стандартные растворы

В.3.2.4.1 Исходный раствор

Исходный раствор представляет собой концентрированный раствор ТТАА и BTA в толуоле. Готовят свежий исходный раствор каждые три месяца и хранят его в темных бутылках при комнатной температуре.

Примечание — Было установлено, что исходный раствор концентрацией 1000 мг/кг стабилен в течение трех месяцев. Если требуется более длительный срок хранения, его стабильность должна быть проверена сравнением с новым раствором.

В.3.4.2.2 Стандартные растворы

Для калибровки из исходного раствора готовят не менее пяти разбавленных растворов.

Для каждой стадии калибровки готовят свежие растворы разбавлением исходного раствора базовым маслом.

Стандартные растворы должны быть от 5 до 500 мг/кг.

В.4 Отбор проб

Целью отбора является получение представительной пробы для испытания. Лабораторные пробы отбирают по МЭК 60475. Конкретные методы отбора проб могут повлиять на точность настоящего метода испытаний.

В.5 Проведение испытаний

В.5.1 Подготовка аппаратуры

В.5.1.1 Приборы

Конкретные конструктивные особенности приборов, колонок и детекторов делают нецелесообразным подробное описание рабочих условий. Следует обращаться к инструкции производителя по эксплуатации прибора в зависимости от выбора условий разделения и обнаружения.

В.5.1.2 Условия разделения

Обе RP колонки с фазами С8 и С18 эндкепированными подходят для разделения ТТАА. Хорошее разделение может быть достигнуто с помощью изократического или градиентного элюирования с подвижной фазой вода/метанол; соотношение растворителей может быть от 50 % воды/50 % метанола (колонка с фазой С8) до 20 % воды/80 % метанола (колонка с фазой С18).

Скорость потока — от 0,5 до 1,0 $см^3$/мин.

В качестве руководства в таблице В.1 приведены некоторые экспериментальные условия, но каждая лаборатория должна определить собственные оптимальные параметры разделения.

Хорошее разделение достигается при получении острого симметричного пика без перекрывания с пиком БТА.

Примечание — В некоторых случаях для лучшего разделения и избежания размывания заднего фронта пика предпочтительно использовать в подвижной фазе буферный раствор вместо чистой воды. Использование уксуснокислого буферного раствора с pH 3 (концентрацией от 50 до 80 ммоль/$дм^3$) повышает качество разделения. При этом следует проверить спектр поглощения ТТАА, поскольку он может меняться в зависимости от pH раствора.

Таблица В.1 — Примеры условий разделения

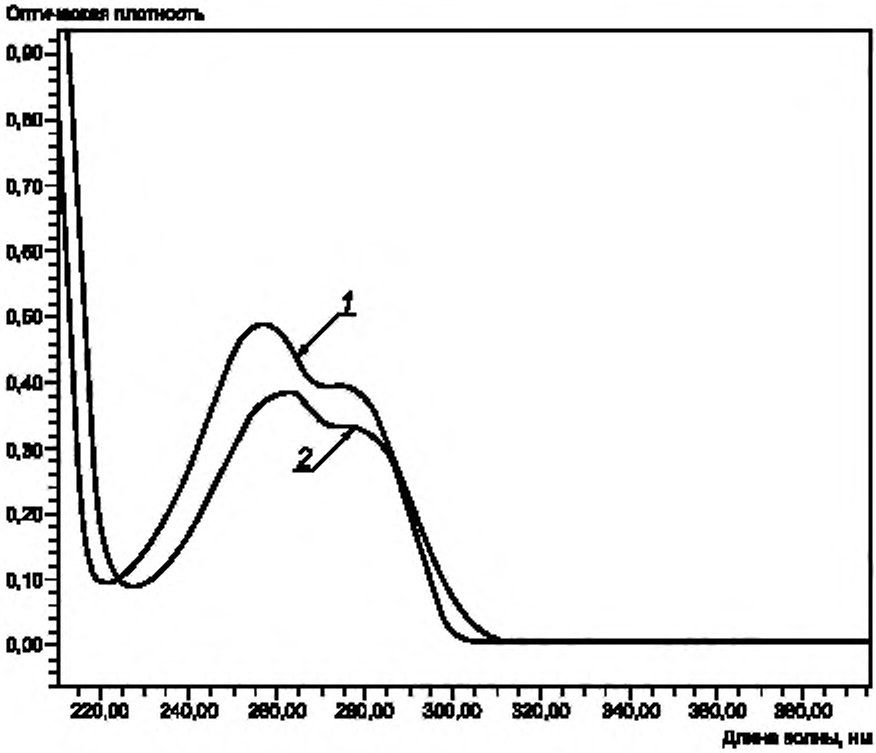
Колонка	Условия разделения	График			ТТАА RT*, мин	(BTA RT*), мин	Примечание
		Время, мин	Вода, %	Метанол,%			
С18, 250 мм	Изократическое, 1 $см^3$/мин	0:00	30	70	3,5—4,5	2,5—3,0	—
		20:00	30	70			
С18, 250 мм	Градиентное, 1 $см^3$/мин	0:00	30	70	3,5—4,5	2,5—3,0	Процедура со 100%-ным метанолом обеспечивает очистку колонки
		4:00	30	70			
		6:00	0	100			
		10:00	0	100			
		14:00	30	70			
С18,150 мм	Градиентное, 0,5 $см^3$/мин	0:00	50	50	8,0—9,0	5,0—6,0	—
		15:00	50	50			
		20:00	0	100			
		45:00	0	100			
		50:00	0	100			
С18,150 мм	Градиентное, 1 $см^3$/мин	0:00	20	80	6,0—7,0	5,0—6,0	—
		7:30	0	100			
		14:00	50	50			
		18:00	20	80			

Окончание таблицы В.1

Колонка	Условия разделения	График			ТТАА RT*, мин	(ВТА RT*), мин	Примечание
		Время, мин	Вода, %	Метанол,%			
С8,150 мм	Изократическое, 0,5 $см^3$/мин	0:00	50	50	3,5—4,5	2,5—3,0	—
		20:00	50	50			
С8,250 мм	Изократическое, 1 $см^3$/мин	0:00	30	70	3,5—4,5		—
		10:00	30	70			
* RT — время удерживания.							

В.5.1.3 УФ детектирование

УФ детектирование ТТАА проводят на длине волны 264 нм, соответствующей максимуму поглощения (рисунок В.1).



1 — УФ-спектр ВТА; 2 — УФ-спектр ТТАА

Рисунок В.1 — УФ-спектры ТТАА и ВТА

В.5.2 Калибровка

В.5.2.1 Устанавливают линейный диапазон для конкретного используемого прибора и выбранной процедуры разделения. Метод должен давать линейный отклик в диапазоне концентраций от 5 до 500 мг/кг.

В.5.2.2 Проведение калибровки

Готовят не менее пяти стандартных растворов разбавлением исходного раствора (В.3.2.4.1) базовым нефтяным маслом. Для каждой калибровки готовят свежие стандартные растворы.

Экстрагируют базовое масло и каждый стандартный раствор по процедуре, приведенной в В.5.3.1. Анализ проводят три раза, не менее чем двух крайних точек (минимума и максимума).

Строят график зависимости площади пика от концентрации и рассчитывают лучшую калибровочную кривую, соответствующую экспериментальным точкам, по регрессионной модели ($y = bx + m$). Коэффициент корреляции более 0,99 считают приемлемым. Для свободного члена m должно выполняться неравенство $\left|\frac{m}{b}\right| < 1$.

Калибровку проводят каждые 6 мес. Следует периодически испытывать контрольный образец с известной концентрацией для проверки стабильности метода.

В.5.3 Анализ

В.5.3.1 Предварительная подготовка образца с помощью SPE

С помощью вакуумной системы медленно промывают силикагелевый картридж SPE приблизительно 5 см^3 метанола, затем кондиционируют его пропусканием приблизительно 10 см^3 пентана.

Взвешивают порцию образца массой от 0,5 до 2,0 г с точностью до 0,01 г.

Примечание 1 — Масса образца зависит от массы сорбента картриджа. Избыточная масса образца перегружает сорбент и влияет на линейность метода, занижая верхний предел определяемых концентраций.

Разбавляют образец 10 см^3 пентана и пропускают раствор через предварительно подготовленный картридж со скоростью не более 3 см^3/мин. Утилизируют элюат.

Промывают картридж 20 см^3 свежего пентана со скоростью не более 3 см^3/мин для удаления неполярных соединений масла, адсорбированных силикагелем. Утилизируют элюат.

Сушат сорбент под вакуумом от 5 до 10 мин.

Медленно промывают картридж метанолом (с помощью вакуумной системы или вручную, с помощью шприца), собирая первые 5,00 см^3 элюата в мерную колбу.

Примечание 2 — Образец может быть элюирован различными растворителями, например хроматографической подвижной фазой. При использовании альтернативного растворителя проверяют растворимость в нем ТТАА.

Примечание 3 — Для удовлетворительного аналитического выделения могут быть использованы различные объемы растворителя (см. В.6).

В.5.3.2 ВЭЖХ анализ

Точным шприцем вводят в ВЭЖХ порцию элюата, собранного в колбу вместимостью 5 см^3. Объем вводимой пробы зависит от чувствительности прибора и массы испытуемого масла, обычно используют петлевой дозатор вместимостью от 10 до 100 мкл.

Проводят анализ и регистрируют площадь пика, соответствующего времени удерживания ТТАА.

В.5.4 Вычисления

Так как полученная калибровочная кривая характеризуется уравнением $y = bx + m$, содержание ТТАА, мг/кг, вычисляют по формуле

$$\text{ТТАА} = \frac{\text{площадь пика} - m}{b}. \qquad \text{(В.1)}$$

В.5.5 Отчет

Указывают содержание ТТАА в миллиграммах на килограмм с точностью до трех значащих цифр.

В.6 Вычисление выхода извлечения

В.6.1 Выход адсорбции

Проверяют выход адсорбции силикагелевых картриджей SPE следующим образом:

- подключают два картриджа последовательно к вакуумной системе;
- пропускают стандартный образец (200 мг/кг) через оба картриджа в соответствии с В.5.3.1, а затем картриджи разделяют и каждый отдельно элюируют 5 см^3 метанола;
- анализируют два образца и записывают результаты в виде x_1 (концентрация, определенная в элюате из верхнего картриджа) и x_2 (концентрация, определенная в элюате из нижнего картриджа);
- убеждаются, что $\frac{x_1}{x_1 + x_2} < 0{,}98$.

В.6.2 Выход элюирования

Проверяют выход элюирования силикагелевых картриджей SPE следующим образом:

- пропускают стандартный образец (200 мг/кг) через картридж в соответствии с В.5.3.1;
- элюируют картридж аликвотой метанола объемом 5 см^3, а затем второй аликвотой метанола также объемом 5 см^3;

- анализируют оба образца отдельно и записывают результаты в виде x_1 (концентрация, определенная в первом элюате) и x_2 (концентрация, определенная во втором элюате);

- убеждаются, что $\frac{x_1}{x_1 + x_2} < 0,98$.

В.7 Прецизионность

В.7.1 Предел обнаружения

В условиях настоящего стандарта ожидаемый предел обнаружения – не менее 5 мг/кг. Каждая лаборатория должна определить собственный предел обнаружения.

В.7.2 Повторяемость

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном проведении испытаний, может превышать значения, приведенные в таблице В.2 (выраженные в процентах от среднеарифметического значения), только в одном случае из 20.

Таблица В.2 — Повторяемость

Концентрация TTAA, мг/кг	Повторяемость r, %
До 50 включ.	10
Св. 50	5

В.7.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами определений, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном проведении испытаний, может превышать значения, приведенные в таблице В.3 (выраженные в процентах от среднеарифметического значения), только в одном случае из 20.

Таблица В.3 — Воспроизводимость

Концентрация TTAA, мг/кг	Воспроизводимость R, %
До 50 включ.	15
Св. 50	8

Приложение С
(справочное)

Определение депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, с помощью гель-проникающей хроматографии

С.1 Введение

В некоторые доступные в продаже парафиновые масла для улучшения их низкотемпературных свойств вводят депрессорные присадки, понижающие температуру застывания. В настоящем приложении изложен метод качественного определения этих соединений.

С.2 Описание метода

Депрессорные присадки, понижающие температуру застывания, являются полимерами с относительно высокой молекулярной массой. С химической точки зрения их можно разделить на две основные группы: полиметакрилаты и полинафталины.

Гель-проникающая хроматография (GPC) является разновидностью метода ВЭЖХ, в которой типичные колонки для ВЭЖХ, принцип работы которых основан на абсорбции анализируемых соединений на твердом носителе, заменены на колонки, наполненные сферическими полимерами с точно определенными размерами пор. Когда смесь соединений с молекулами разных размеров фильтруют через такие колонки, небольшие молекулы проходят через большое количество канальных пор сферических полимеров и поэтому элюируют после самых крупных молекул, которые, если их размеры достаточно велики, проходят через промежутки между сферами полимера.

При этом депрессорные присадки, понижающие температуру застывания в нефтяных изоляционных маслах, элюируют первыми, хорошо отделяясь от других компонентов масла.

С.3 Реактивы и материалы

Используют следующие реактивы и материалы:
- высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ);
- ультрафиолетовый (УФ) и рефрактометрический (RI) детекторы;
- колонку для гель-проникающей хроматографии (GPC);
- лабораторную посуду;
- тетрагидрофуран (THF).

С.4 Проведение испытания

Помещают соответствующее количество масла в стакан, например 100 мг, добавляют 10 $см^3$ сухого тетрагидрофурана и тщательно перемешивают.

Стабилизируют систему ВЭЖХ в соответствии с рекомендациями производителя, особенно при работе с RI-детектором, которая в значительной степени зависит от незначительных изменений комнатной температуры.

Соответствующим шприцем вводят раствор масла в THF в ВЭЖХ, полностью заполняя петлевой дозатор (5 $см^3$) и записывают хроматограмму.

Полиметакрилаты анализируют с помощью рефрактометрического детектора, в то время как для определения полинафталинов лучше подходит ультрафиолетовый детектор.

С.5 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода не определена.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
МЭК 60296	MOD	ГОСТ Р 54331—2011 (МЭК 60296:2003) «Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия»
МЭК 60475*	IDT	ГОСТ Р МЭК 60475—2013 «Изоляционные жидкости. Отбор проб»
ИСО 5725 (все части)	MOD	ГОСТ Р ИСО 5725 (все части)

*Действует МЭК 60475:2011 Метод отбора проб изоляционных жидкостей (IEC 60475:2011, Method of sampling insulating liquids)

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] Lamarre, Duval and Gauthier, Analysis of DBPC by HPLC in new and used transformer oils, J. Chrom., **213**. 481—490 (1981)

[2] Duval, Lamothe, Lamarre and Giguere, Determination of flow improver additives in new and aged insulating oils by gel permeation chromatography, J. Chrom., 244 (1), 169—173 (1982)

[3] IEC 60422, Mineral insulating oils in electrical equipment — Supervision and maintenance guidance

[4] IEC 60590, Determination of the aromatic hydrocarbon content of new mineral insulating oils

[5] IEC 61198, Mineral insulating oils — Methods for the determination of 2-furfural and related compounds

УДК 621.315.612:006.354	ОКС 17.220.99, 29.040.10	Б19	ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефтяные изоляционные масла, методы обнаружения и определения, противоокислительные присадки

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *А.И. Белов*
Корректор *Г.Н. Старкова*
Компьютерная верстка *А.С. Шаповаловой*

Сдано в набор 20.03.2014. Подписано в печать 08.04.2014. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,54 Тираж 78 экз. Зак. 1534.

Набрано в Издательском доме «Вебстер»
www.idvebster.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru