РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЭНЕРГЕТИКИ
И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ "ЕЭС РОССИИ"
ДЕПАРТАМЕНТ НАУКИ И ТЕХНИКИ

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РД 34.43.206-94

ОРГРЭС Москва 1995

РАЗРАБОТАНО фирмой по наладке, совершенствованию технологии и эксплуатации электростанций и сетей "ОРГРЭС" по поручению Департамента науки и техники и является собственностью РАО "ЕЭС России"

ИСПОЛНИТЕЛИ Р.Л. МЕДВЕДЕВА, С.Ю. КОСТИКОВ (ВХЦ), С.А. СПОРЫХИН, Л.В. СОЛОВЬЕВА (ЦИТМ)

УТВЕРЖДЕНО Департаментом науки и техники РАО "ЕЭС России" 25.03.94

Первый заместитель начальника А.П. БЕРСЕНЕВ

© СПО ОРГРЭС, 1995

УДК 621.315.615.2:543

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

РД 34.43.206-94

Срок действия установлен
с 01.01.95 г.
до 01.01.2000 г.

Методика регламентирует порядок проведения количественного анализа проб электроизоляционных масел методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для определения в них содержания производных фурана, устанавливает требования к используемым средствам измерений и оборудованию, алгоритму проведения анализа и обработке результатов.

Методика обеспечивает получение достоверных характеристик погрешности определения содержания производных фурана при принятой доверительной вероятности и способы их выражения.

1. СВЕДЕНИЯ ОБ ОБЪЕКТЕ КОНТРОЛЯ

1.1 Основой твердой изоляции маслонаполненного оборудования (силовых и измерительных трансформаторов, реакторов, высоковольтных вводов и др.) является целлюлоза. В процессе эксплуатации оборудования твердая изоляция подвержена процессам ста рения. Эти процессы сопровождаются химическими превращениями, в результате

gost.e-ecolog.ru

которых образуются вещества, характерные для процесса разрушения целлюлозы, в частности производные пятиатомного гетероциклического соединения фурана.

1.2 Производные фурана, образующиеся вследствие старения целлюлозы, частично растворяются в масле, откуда они могут быть экстрагированы и проанализированы методом ВЭЖХ.

1.3 Результаты анализа используются для диагностики состояния твердой изоляции оборудования, перечисленного в п. 1.1, без вывода его в ремонт и вскрытия.

2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, ПОСУДА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. При определении содержания производных фурана следует применять средства измерений, вспомогательные устройства (ВУ), посуду, реактивы и растворы, перечень которых приведен в табл. 1-3.

Таблица 1

Средства измерений

Наименование	Тип	Диапазон измерений	Класс точности или предел допустимой погрешности	Примечание
1. Весы аналитические		0,1 мг-100 г		
2. Жидкостный хроматограф высокого разрешения			Не ниже 0,8	
2.1. Насосная система постоянного расхода		Расход элюента 0,4-2,0 мл/мин		Позволяет использовать элюенты, содержащие воду, метанол или ацетонитрил. При изменяющемся давлении обеспечивается постоянный расход
2.2. Устройство ввода пробы		10-20 мкл 1 0-40 мкл 50-250 мкл		
2.3. Хроматографические колонки (обращенно-фазные)		Размер частиц 5-7 мкм		Колонки заполнены силикагелем с привитой октил- или октадецильной фазой
2.4. Ультрафиолетовый детектор		Длина волны 254-289 нм		Обеспечивает работу с системой
2.5. Система обработки сигнала				Система включает самописец (желательно с интегратором или ПЭВМ)

Таблица 2

Посуда

Наименование	Тип	НТД
1. Колбы мерные	2-1000-2 2-100-2 2-50-2	ГОСТ 1770-84 ГОСТ 1770-84 ГОСТ 1770-84
2. Стакан мерным вместимостью 50 $см^3$	Н-1-50 ТХС	ГОСТ 25336-82
3. Пипетки	6-2-10 6-2-5	ГОСТ 20292-84 ГОСТ 20292-84
4. Градуированный стеклянный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 25 $см^3$		

Приведенные в табл. 1 и 2 средства измерений и посуда могут быть заменены аналогичными с характеристиками не хуже указанных.

Таблица 3

Растворы и реактивы

Наименование	Классификация	НТД	Примечание
1. Вода для хроматографии		ГОСТ 6709-72	Воду следует предохранять от попадания паров соляной кислоты из воздуха
2. Толуол (или бензол) дня хроматографии			
3. Ацетонитрил (или метанол) для хроматографии			
4. 5-гндроксиметилфурфурол	ч.д.а. (или выше)		
5. Фурфурол	ч.д.а.		
6. 2-ацетилфуран (2-фурилмет11кетон)	ч.д.а. (пли выше)		
7. 5-метилфурфурол	ч.д.а. (или выше)		

2.2. Вспомогательные устройства — механическая встряхивающая машина типа АВУ-6С ТУ 64-1-2451-78 (или подобная).

3. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

3.1. Метод ВЭЖХ основан на разнице коэффициентов распределения анализируемых веществ между подвижной жидкой фазой и неподвижной фазой — твердым сорбентом.

3.2. Через хроматографическую колонку, заполненную тонкодисперсным (5-7 мкм) сорбентом, под высоким (до $200 кгс/см^2$) давлением с постоянным заданным расходом прокачивается подвижная фаза (элюент) определенного состава. Ввод пробы осуществляется в колонку дозирующим микрошприцем или специально сконструированной петлей-дозатором.

Проходя через колонку, смесь веществ, в силу их различного удерживания сорбентом, разделяется на индивидуальные вещества. Вещества, сорбируемые слабее, покидают колонку раньше. На выходе из колонки установлен детектор. Прохождение веществ через детектор регистрируется самописцем в виде пика, высота и площадь которого пропорциональны концентрации и количеству вещества в пробе.

3.3. Настоящий метод позволяет определять содержание четырех производных фурана в сравнительно свежих маслах на уровне 0,1-0,2 мг/кг или ниже.

В значительно окисленных образцах масел из-за наложения пиков полярных продуктов разложения этот предел не может быть достигнут без проведения специальных подготовительных операций.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Работа с хроматографом должна проводиться в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.2. При работе с растворами и реактивами следует выполнять требования техники безопасности в соответствии с "Правилами техники безопасности при эксплуатации тепломеханического оборудования электростанций и тепловых сетей" (М.: Энергоатомиздат, 1985).

4.3. При приготовлении и использовании стандартных растворов следует выполнять требования техники безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 и ГОСТ 12.1.007-76.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению анализа допускаются лица, имеющие среднее образование и практический опыт работы в химической лаборатории не менее 3 мес, прошедшие специальное обучение или инструктаж.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

6.1. Пробы масла из маслонаполненного электротехнического оборудования отбираются и транспортируются в соответствии с IEC 475, IEC 567, ГОСТ 6433.5-84 и ГОСТ 2517-85. Образцы должны быть защищены от прямого света.

6.2. Пробы должны маркироваться в соответствии с IEC 567 и ГОСТ 2517-85.

6.3. Взвешенная с погрешностью ± 0,1 г проба масла массой около 15 г с добавленными 5 мл ацетонитрила или метанола переносится в чистый сухой мерный цилиндр на 25 мл с притертой пробкой и встряхивается на механической встряхивающей машине в течение не менее 5 мин.

После полного разделения слоев масла и растворителя экстракт отделяется от масляной основы и анализируется в соответствии с разд. 7.

6.4. Для калибровки применяются стандартные растворы индивидуальных веществ (см. табл. 3) в свежем минеральном изоляционном масле.

6.4.1. При приготовлении запасного раствора по 0,05 г каждого из четырех компонентов растворяется в 50 мл толуола или бензола. Концентрация запасного раствора 1000 мг/л. Запасные растворы должны храниться в бутылях темного стекла, в темноте, в прохладном месте. Устойчивы в течение 6 мес.

6.4.2. При приготовлении стандартных растворов аликвота запасного раствора растворяется во взвешенном с точностью до 0,1 г количестве свежего минерального масла с таким расчетом, чтобы получить раствор с заданной концентрацией (например, 1; 5 и 10 мг/кг).

Стандартные растворы хранятся в склянке темного стекла в прохладном месте и заменяются не реже 1 раза в 2 нед. Предпочтительно применяются свежеприготовленные растворы.

Для приготовления стандартных растворов используются сорта масла, которые не содержат присадок, дающих пики в той же области, что и анализируемые вещества, и близки по составу анализируемым маслам.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

7.1. Экстрагируются стандартные растворы по методике, описанной в п. 6.3 настоящей Методики.

7.2. Подготавливается к работе жидкостный хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя и наладочной организации и устанавливаются следующие условия анализа:

элюент — вода от 60 до 85% и ацетонитрил или метанол от 15 до 40%; скорость элюирования — от 0,4 до 1,6 мл/мин.

7.3. Подготавливаются к работе ультрафиолетовый детектор и самописец. Рабочая длина волны детектора 254-289 нм.

После выхода хроматографа и детектора на рабочий режим вводится аликвота экстракта и измеряется сигнал детектора.

7.4. После выхода последнего интересующего пика, если есть возможность, насос переключается на протекание чистого растворителя (ацетонитрила или метанола) и увеличивается скорость протекания для вымывания остатков масла.

7.5. Таким образом анализируется 4-5 стандартных растворов с концентрациями в пределах от 0,5 до 10 мг/кг. Сигналы детектора записываются, и по этим результатам строится калибровочный график в координатах сигнал детектора — концентрация, который при правильном проведении операций должен представлять собой прямую линию.

7.6. После калибровки в таком же установившемся режиме проводится анализ исследуемых экстрактов. Сигналы детектора измеряются, концентрации интересующих веществ находятся по калибровочному графику.

Примечания: 1. При наличии в комплекте жидкостного хроматографа электронного интегратора или персональной ЭВМ процесс обработки результатов может быть значительно ускорен и упрощен. В этом случае действия персонала обусловливаются инструкциями к используемым средствам и программным обеспечением.

2. В ряде случаев при ежедневных рутинных анализах, как показывает практика, достаточно одной калибровочной точки, например 5 мг/кг.

8. РАСЧЕТЫ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

8.1. После идентификации каждого пика полученной хроматограммы стандартной смеси по его времени удерживания и измерения его сигнала детектирования рассчитывается его характеристический фактор F_i

$$F_i = \frac{C_i^s}{R_i^s}$$

где F_i — фактор ответа детектора для каждого i-го определяемого вещества (характеристический фактор);

R_i^s — ответ детектора для каждого из стандартных растворов (в виде высоты или площади пика);

C_i^s — концентрация i-го компонента стандарта, мг/кг.

8.2. Индентифицируется каждый пик полученной хроматограммы исследуемой пробы, измеряется сигнал детектора для каждого пика (по его высоте или площади пика) и рассчитывается концентрация компонента в масле:

$$C_i = F_i \bullet R_i$$

где C_i — концентрация i-го анализируемого компонента в пробе минерального масла;

R_i — ответ детектора для каждого из детектируемых компонентов;

F_i — фактор ответа детектора для каждого из определяемых веществ (характеристический фактор).

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

9.1. Экспериментальные исследования проводятся для диагностики состояния твердой изоляции в маслонаполненном оборудовании по результатам анализа проб масел на содержание четырех производных фурана.

9.2. Исследования и расчет погрешности определения содержания производных фурана проводятся в заданном диапазоне концентраций 0-10 мг/кг (см. приложение).

9.3 Доверительная вероятность при проведении экспериментальных исследований принимается равной 0,8 (P = 0,8), количество наблюдении равно 5 (n=5).

9.3. Оценка погрешности определения R

9.3.1. Определяется среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности по формуле

$$\sigma(\Delta) = \frac{\sum_{k=1}^{n} (R_{ik}^s - \overline{R}_i^s)^2}{n-1}$$

где R_{ik} - к-е значение результата наблюдений (ответ детектора — высота или площадь пика);

$\overline{R}_i$ - среднее значение результатов наблюдений, определяемое по формуле

$$\overline{R}_i^s = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{N} R_{ik}^s$$

9.3.2. Определяются границы, в которых с вероятностью P=0,8 находится погрешность определения R по формуле

$$\Delta_{ih(l)} = \pm t_p \bullet \overset{\circ}{\sigma}(\Delta)$$

где $\Delta_{ih(l)}$ — верхняя (нижняя) граница погрешности;

t_p - коэффициент, зависящий от заданной вероятности и числа наблюдений;

при P=0,8 и n=5 t_{pn}=1,476.

9.3.3. Определяются границы, в которых с вероятностью P=0,8 находится результат определения R по формулам:

$$\left.\begin{aligned} R^s_{il} &= \overline{R}^s_i + \Delta_{il} \\ R^s_{ih} &= \overline{R}^s_i + \Delta_{ih} \end{aligned}\right\}$$

где R_{il} — нижняя граница;

R_{ih} — верхняя граница.

9.4. Строятся графики зависимости ответа детектора R (нижней и верхней границ) от концентрации стандартного раствора $R^s_{il} = f(C)$, $R^s_{ih} = f(C)$. Полученные функции аппроксимируются прямыми вида $y = a + bx$. Затем находятся обратные функции $C^s_i = f^{-1}(R^s_{il})$; $C^s_i = f^{-1}(R^s_{ih})$. Полученные уравнения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения содержания производных фурана

Диапазон измерений, мг/кг	Концентрация стандартного раствора, анализируемой пробы C	
	Нижняя граница (наименьшее значение)	Верхняя граница (наибольшее значение)
0-10	$C^s_{il} = 0,11 + 57,58 \bullet 10^{-7} R^s_i$	$C^s_{ih} = 0,815 + 4,85 \bullet 10^{-6} R^s_i$
0-10	$C_{il} = 0,11 + 57,58 \bullet 10^{-7} R_i$	$C_{ih} = 0,815 + 4,85 \bullet 10^{-6} R_i$

10. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

10.1. В нормативно-технической документации не установлены нормы погрешности определения содержания производных фурана в электроизоляционных маслах.

10.2. Результаты, согласно МИ 1317-86, представляются в следующей форме:

$$C_{il}, C_{ih}, P$$

10.3. Результат определения содержания производных фурана находится по алгоритму, приведенному в приложении.

Приложение Справочное

АЛГОРИТМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГРЕШНОСТИ И ГРАНИЦ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

1. Приготавливаются растворы стандартных концентраций (для данного случая 5 и 10 мг/кг) и проводится их анализ согласно разд. 6 и 7 настоящей Методики.

2. Полученные результаты наблюдений (R^s_i) (ответы детектора в виде высоты или площади пика) обрабатываются в соответствии с разд. 9. Результаты наблюдений представлены в табл. П1, а результаты обработки — в табл. 4 настоящей Методики.

3. Подготовка и анализ пробы производятся также в соответствии разд. 6 и 7 настоящей Методики.

4. Верхняя (C_{ih}) и нижняя (C_{il}) границы концентрации компонента в анализируемой пробе определяются по формуле (2) настоящей Методики.

Таблица 111

Результаты экспериментальных исследований
(ответы детектора R_i^s для стандартных растворов C_i^s)

Концентрации раствора, мг/кг	R_i^s				
	1	2	3	4	5
5	848256	859645	854997	858134	858280
10	1797078	1789336	1894857	1816050	1729449

gost.e-ecolog.ru