

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.067:62–97/-98

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-23-40>



Сертифицированный стандартный образец состава энергетического масла

К. Д. Черкашина , П. А. Годунов , П. Д. Богданова , Д. А. Вирки , А. В. Булатов

ООО «Петроаналитика», г. Санкт-Петербург, Россия

a.bulatov@petroanalytica.ru

Аннотация: Электрические трансформаторы – ключевой элемент в процессе распределения электроэнергии от производителя к конечному потребителю. Надежность работы электрических трансформаторов обеспечивается посредством систематического мониторинга состояния конструкции с использованием в этих целях химического анализа энергетического (трансформаторного) масла, применяемого для электрической изоляции и охлаждения трансформаторов.

Оценить рабочий ресурс энергетического масла и, что также немаловажно, – бумажной изоляции позволяет оценка содержания антиокислительной присадки (ионола) и фурановых производных (фурфуролового спирта, фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола).

В статье проведен критический анализ методик измерений ионола и фурановых производных в маслах. В частности, установлено, что наибольшее распространение для определения ионола и фурановых производных имеют методы жидкостной и газовой хроматографии с предварительным выделением аналитов на принципах жидкостной/твердофазной экстракции.

Одновременно выявлена потребность в матричных стандартных образцах с установленной метрологической прослеживаемостью для метрологического обеспечения методик измерений содержания ионола и фурановых производных в маслах. Поэтому целью настоящего исследования стала разработка сертифицированного стандартного образца (ССО) состава энергетического масла.

Технология приготовления такого ССО, выполненная в ходе исследования, обеспечивает возможность приготовления материала с необходимыми концентрациями аналитов. В статье описана последовательность приготовления партии ССО, представлены выводы изучения стабильности и межэкземплярной однородности материала.

Заслуживает внимания приведенный расчет стандартной неопределенности для аттестованного значения ССО от способа характеристики, от неоднородности и от нестабильности материала в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015. Установлена метрологическая прослеживаемость аттестованных значений ССО к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии (ГЭТ 208–2019). Компетентность исследования подтверждает тот факт, что в итоге ССО утвержден как ГСО 12232–2023.

Ключевые слова: сертифицированный стандартный образец, энергетическое масло, трансформаторное масло, фурановые производные, ионол

Принятые сокращения: ССО – сертифицированный стандартный образец; ЖЭ – жидкостная экстракция; ТФЭ – твердофазная экстракция; ВЭЖХ-УФ – высокоэффективная жидкостная хроматография с фотометрическим детектированием в УФ-области; ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием; ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием.

Ссылка при цитировании: Сертифицированный стандартный образец состава энергетического масла / К. Д. Черкашина [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 3. С. 23–40. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-23-40>

Статья поступила в редакцию 27.02.2024; одобрена после рецензирования 25.03.2024; принята к публикации 25.06.2024.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Reference Material for the Composition of Fuel Oil

Ksenia D. Cherkashina , Pavel A. Godunov , Polina D. Bogdanova , Dmitry A. Virki ,
Andrey V. Bulatov  

LLC «Petroanalytica», St. Petersburg, Russia
 a.bulatov@petroanalytica.ru

Abstract: Electrical transformers are a key element in the process of distributing electricity from the producer to the final consumer. The reliability of electrical transformers is ensured through systematic monitoring of the structural condition using chemical analysis of fuel (transformer) oil used for electrical insulation and cooling of transformers.

The working life of energy oil and paper insulation can be assessed by evaluating the content of antioxidant additive (ionol) and furan derivatives (furfuryl alcohol, furfural, 2-acetylfuran and 5-methylfurfural).

The article provides a critical analysis of methods for measuring ionol and furan derivatives in oils. In particular, it has been established that the most widely used methods for the identification of ionol and furan derivatives are liquid and gas chromatography methods with preliminary isolation of analytes based on the principles of liquid/solid-phase extraction. At the same time, the need for matrix reference materials with established metrological traceability was identified for metrological support of methods for measuring the content of ionol and furan derivatives in oils. Therefore, the purpose of this study was the development of a certified reference material (CRM) for the composition of fuel oil.

The technology for producing such a CRM makes it possible to prepare the material with the required concentrations of analytes. The article describes the sequence of preparation of a CRM batch and presents the conclusions of studying the stability and between-bottle homogeneity of the material.

The given calculation of the standard uncertainty for the certified value of the CRM from the characterization method, heterogeneity, and instability of the material in accordance with GOST ISO Guide 35–2015 deserves attention. The metrological traceability of certified values of the CRM to the unit of value «mass fraction of a component» reproduced by the State Primary Standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotope dilution and gravimetry (GET 208–2019).

The competence of the study is confirmed by the fact that the CRM was recognized as GSO 12232–2023.

Keywords: certified reference material, fuel oil, transformer oil, furan derivatives, ionol

Abbreviations used: CRM – certified reference material; LE – liquid extraction; SPE – solid phase extraction; HPLC-UV – high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection; GC-MS – gas chromatography-mass spectrometry; GC-FID – gas chromatography with flame ionization detection.

For citation: Cherkashina K. D., Godunov P. A., Bogdanova P. D., Virki D. A., Bulatov A. V. Reference material for the composition of fuel oil. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(3):23–40. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-23-40>

The article was submitted 27.02.2024; approved after reviewing 25.03.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Номенклатура оборудования

Регулярный мониторинг состояния электрических трансформаторов как ключевых аппаратов для распределения электроэнергии необходим для обеспечения их надежной работы. Оставшийся ресурс работы трансформаторов обычно оценивают путем контроля состояния их изоляционной системы, которая состоит из двух основных компонентов: изоляционной бумаги и энергетического (трансформаторного) масла [1]. Бумага в трансформаторе используется для разделения проводников, предотвращения короткого замыкания и обеспечения механической прочности обмотки. Энергетическое масло применяется для создания электрической изоляции и охлаждения системы трансформатора [2].

В процессе эксплуатации под воздействием высоких температур и возникающего коронного разряда энергетические масла деградируют с образованием продуктов окисления исходной матрицы, что вызывает повышение кислотности масла и способствует появлению осадка, затрудняющего отвод тепла от активных частей трансформатора [3]. Для предотвращения таких процессов в состав энергетического масла вводят антиокислительные присадки, среди которых наиболее часто применяют ионол (агидол-1; 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезол, рис. 1) [4].

В качестве изоляционной бумаги широко используется крафт-бумага, которая состоит

из целлюлозы (78–80 %), гемицеллюлозы (10–20 %) и лигнина (2–6 %) [5]. В процессе долгосрочной эксплуатации изоляционная бумага в трансформаторе разрушается из-за различных воздействий (теплового, электрического, механического и химического), что негативно сказывается на ее механической прочности и способности выдерживать короткие замыкания и дуговые процессы в системе трансформатора [6]. Химическое разложение изоляционной бумаги заключается в распаде молекул целлюлозы, катализируемом ионами водорода, с образованием 5-гидроксиметил-фурфурола и фурфурола. Из 5-гидроксиметил-фурфурола и фурфурола в результате побочных химических реакций образуются фурфуроловый спирт, 2-ацетилфуран и 5-метил-фурфурол (рис. 1). Со временем фурановые производные посредством диффузии переходят в трансформаторное масло. По содержанию фурановых производных в масле оценивают оставшийся ресурс бумажной изоляции. В табл. 1 показана корреляция между содержанием 2-фурфурола в трансформаторном масле и состоянием бумажной изоляции.

Нормативная база

Для определения содержания ионола в энергетическом масле выполняют испытания в соответствии со следующими документами: ГОСТ Р МЭК 60666–2013, ГОСТ ИЕС60666–2014, СТО 56947007-29.180.010.008-2008, РД 34.43.105-89, РД 34.43.208-95, РД 34.43.209-97,

Таблица 1. Состояние бумажной изоляции в зависимости от содержания 2-фурфурола в трансформаторном масле [7]

Table 1. Condition of paper insulation depending on the content of 2-furfural in transformer oil [7]

Содержание 2-фурфурола в масле, мг/кг	Степень полимеризации изоляционной бумаги	Состояние изоляции трансформатора
< 0,1	1 200–800	новое
0,1–0,5	800–550	допустимое
1,0–2,0	500–450	требует внимания
> 10,0	< 200	недопустимое

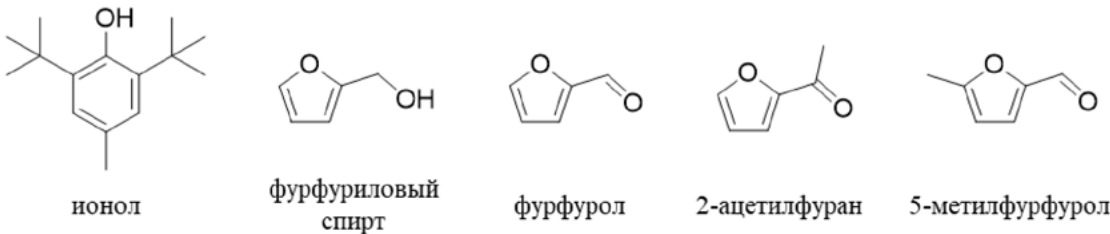


Рис. 1. Структурные формулы ионола и фурановых производных
Fig. 1. Structural formulas of ionol and furan derivatives

МКХА 01-99, МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310), СТО 70238424.27.100.053-2013, ASTM D2668-07(2021), ASTM D4768-11(2019)¹.

Для определения содержания фурановых производных руководствуются следующими документами: ГОСТ Р МЭК 61198–2013, ГОСТ IEC 61198–2014, IEC 61198:1993, РД 34.51.304-94, СТО 56947007-29.180.010.009-2008, МКХА 01-99, СТО 70238424.27.100.053-2013, МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310), ASTM D5837-15².

¹ ГОСТ Р МЭК 60666–2013 Национальный стандарт Российской Федерации. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок.

ГОСТ IEC 60666–2014 Межгосударственный стандарт. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок.

СТО 56947007-29.180.010.008-2008 Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии.

РД 34.43.105-89 Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел.

РД 34.43.208-95 Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

РД 34.43.209-97 Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих и эксплуатационных турбинных маслах.

МКХА 01-99 Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания ионола и фурановых производных в трансформаторных маслах методом газожидкостной хроматографии.

МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310) Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и антиокислительной присадки ионола в энергетических маслах методом газожидкостной хроматографии.

СТО 70238424.27.100.053-2013 Стандарт организации. Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей организация эксплуатации и технического обслуживания нормы и требования.

ASTM D2668-07(2021) Standard test method for 2,6-di-tert-butyl-p-cresol and 2,6-di-tert-butyl phenol in electrical insulating oil by infrared absorption.

ASTM D4768-11(2019) Standard test method for analysis of 2,6-ditertiary-butyl para-cresol and 2,6-ditertiary-butyl phenol in insulating liquids by gas chromatography.

² ГОСТ Р МЭК 61198–2013 Национальный стандарт Российской Федерации. Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфуrolа и родственных соединений.

ГОСТ IEC 61198–2014 Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфуrolа и родственных соединений. IEC 61198:1993 Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds.

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

Методология измерений

Основные характеристики методик измерений представлены в табл. 2. Для определения ионола и фурановых производных наибольшее распространение нашли методы жидкостной и газовой хроматографии. Стадия пробоподготовки включает процедуры выделения аналитов из масла методом жидкостной или твердофазной экстракции, т. к. матричные компоненты пробы оказывают мешающее влияние на их хроматографическое определение. Процедура пробоподготовки подразумевает применение органических растворителей (ацетонитрил, метанол, этанол), воды и сорбентов (силикагель, сверхсшитый полистирол). При этом время пробоподготовки составляет от 6 мин до 5 ч. Следует отметить, что 5-гидроксиметил-фурфурол является нестабильным веществом при нагревании, поэтому его не определяют методом газовой хроматографии [8].

Целеполагание

Актуальность исследования и настоящей статьи предопределена очевидным фактом: для метрологического обеспечения методик измерений, включающих многостадийные процедуры пробоподготовки, требуется применение матричных стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью.

Цель настоящего исследования – разработка сертифицированного стандартного образца (ССО) состава энергетического масла.

Задачи, которые требуется выполнить для реализации поставленной цели:

- 1) разработать технологию приготовления ССО, обеспечивающую возможность приготовления материала с необходимыми концентрациями аналитов;
- 2) выбрать способ аттестации ССО;
- 3) исследовать стабильность и однородность материала;
- 4) оценить метрологические характеристики ССО;
- 5) установить метрологическую прослеживаемость аттестованных значений.

Материалы и методы

Реактивы и материалы

В качестве матрицы ССО применяли трансформаторное масло ГК по ТУ 38.1011025–85 производства

СТО 56947007-29.180.010.009-2008 Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии.

ASTM D5837-15 Standard test method for furanic compounds in electrical insulating liquids by high-performance liquid chromatography (HPLC).

Таблица 2. Характеристики методик измерений ионола и фурановых производных в энергетических маслах

Table 2. Characteristics of methods for measuring ionol and furan derivatives in fuel oils

Метод определения	Метод пробоподготовки	Аналиты	Время пробоподготовки	Диапазон определяемых концентраций	Повторяемость	Воспроизводимость	Нормативный документ
ВЭЖХ-УФ	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-метанол, 1 см ³)	5-гидроксиметил-фурфурол, фурфуроловый спирт, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	6 мин	(0,01–10,00) мг/дм ³	12 % (от 0,01 до 1,00 мг/дм ³) 5 % (от 1 до 10 мг/дм ³)	17 % (от 0,01 до 1,00 мг/дм ³) 10 % (от 1 до 10 мг/дм ³)	ASTM D5837-15
	ТФЭ (силикагель)		10 мин				
ВЭЖХ-УФ	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-метанол, 5 см ³)	5-гидроксиметил-фурфурол, фурфуроловый спирт, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	10 мин	(0,5–10,0) мг/кг	10 % (до 1 мг/кг) 5 % (от 1 мг/кг)	15 % (до 1 мг/кг) 10 % (от 1 мг/кг)	ГОСТ IEC61198–2014
	ТФЭ (силикагель)		12 мин				
ВЭЖХ-УФ	ТФЭ (сверхсшитый полистирол)	5-гидроксиметил-фурфурол, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	10 мин	(0,1–10,0) мг/кг	-	-	СТО 70238424.27.100.053-2013
ВЭЖХ-УФ	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-вода, 1 см ³)	5-гидроксиметил-фурфурол, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	20 мин	(0,5–10,0) мг/кг	-	-	ФР.1.31.2008.04635
ГХ-ПИД	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-вода, 1 см ³)	фурфуроловый спирт, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	5 ч	(0,5–20,0) мг/кг	7 %	15 %	СТО 56947007-29.180.010.009-2008
ГХ-ПИД	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-вода, 1 см ³)	фурфуроловый спирт, фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол	30 мин	(0,5–20,0) мг/кг	15 % (фурфурол), 10 % (фурфуроловый спирт, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол)	-	МКХА 01-99, МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310)
ВЭЖХ-УФ	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-метанол, 5 см ³)	ионол	15 мин	(0,01–0,10) %	-	-	СТО 70238424.27.100.053-2013, РД 34.43.208-95

Окончание табл. 2
End of Table 2

Метод определения	Метод пробоподготовки	Аналиты	Время пробоподготовки	Диапазон определяемых концентраций	Повторяемость	Воспроизводимость	Нормативный документ	
ВЭЖХ-УФ	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-вода, 1 см³)	ионол	20 мин	(0,05–0,40)%	-	-	ФР.1.31.2008.04635	
ГХ-ПИД	ЖЭ (экстрагент – этанол, 2 см³)	ионол	5 ч	(0,05–1,00)%	5 %	-	СТО 56947007-29.180.010.008-2008	
ГХ-ПИД	-	ионол	-	(0,04–0,50)%	-	-	ASTM D4768–11(2019)	
ГХ-ПИД	ЖЭ (экстрагент – ацетонитрил-вода, 1 см³)	ионол	30 мин	(0,01–0,50)%	10 %	-	МКХА 01-99, МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310)	
ИК-спектрометрия	-	ионол	-	(0,1–0,5)%	0,04 масс. %	0,04 масс. %	ASTM D2668-07(2021)	
ИК-спектрометрия	ТФЭ (силикагель)	ионол	15 мин	(0,02–0,50)%	15 %	45 %	ГОСТ IEC60666–2014	
	-			(0,1–0,4)%				
ВЭЖХ-УФ	ТФЭ (силикагель)			-	(0,02–0,40)%	-		
ГХ–МС	-							

ПАО «НК «Роснефть» (Россия). Для приготовления ССО использовали ионол (99,9 %), фурфуролювый спирт (93,0 %), фурфурол (97,8 %), 2-ацетилфуран (99,4 %) и 5-метилфурфурол (99,2 %) производства Sigma Aldrich (Германия). Для проведения твердофазной экстракции использовали картриджи (силикагель) производства Sigma Aldrich (Германия), а также н-пентан производства «Ленреактив» (Россия). Для проведения хроматографического анализа применяли метанол и ацетонитрил производства «Криохром» (Россия).

Технология приготовления материала ССО

На первом этапе были приготовлены индивидуальные растворы фурановых производных (1,0 г/кг) в трансформаторном масле с учетом чистоты применяемых реагентов. Определение фурановых производных и ионола в исходном масле выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с фотометрическим детектированием в УФ-области (ВЭЖХ-УФ) по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014 соответственно.

Материал ССО готовили путем смешения растворов фурановых производных, ионола и трансформаторного

масла в полимерной емкости на электронных лабораторных весах (NVL 20000 Ohaus Corporation (США)). Массы исходных растворов, ионола и трансформаторного масла выбирали так, чтобы приготовить ССО со следующими характеристиками:

- массовая доля ионола – 1,5 %;
- массовая доля фурфуролювого спирта – 10,0 мг/кг;
- массовая доля фурфурола – 10,0 мг/кг;
- массовая доля 2-ацетилфурана – 10,0 мг/кг;
- массовая доля 5-метилфурфурола – 10,0 мг/кг.

Приготовленный материал разливали в темные полимерные флаконы (номинальный объем – 100 см³), ССО хранили в холодильнике при температуре не выше +6 °С.

Определение однородности материала ССО

Межэкземплярную однородность ССО определяли в лаборатории ООО «Петроаналитика» в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO Guide 35–2015³. Для этого случайным образом отбирали 10 экземпляров

³ ГОСТ ISO Guide 35–2015 Межгосударственный стандарт. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

и проводили измерения массовой доли ионола по ГОСТ IEC 60666–2014 и массовых долей фурановых производных по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 в условиях повторяемости.

Определение стабильности материала ССО

Стабильность (кратковременная и долговременная) экземпляров ССО определяли в лаборатории ООО «Петроаналитика» в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO Guide 35–2015 путем оценки изменения массовых долей фурановых производных (фурфуролового спирта, фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола) по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ионола по ГОСТ IEC 60666–2014.

Исследование долговременной стабильности выполняли путем измерения массовых долей фурановых производных и ионола в ССО через каждые 1,5 месяца, при этом хранение материала осуществлялось в следующих климатических условиях:

температура окружающего воздуха – +6 °С;

атмосферное давление – (100 ± 7) кПа;

влажность воздуха – не более 95 %.

Для исследования кратковременной стабильности экземпляры ССО хранили при температуре (20 ± 2) °С в течение 28 дней, при этом каждые 7 дней отбирали по 2 экземпляра ССО для проведения измерений массовых долей фурановых производных и ионола.

Установление аттестованных значений ССО и метрологической прослеживаемости

Установление значений метрологических характеристик ССО проводили с помощью способа межлабораторной аттестации в соответствии с ГОСТ 8.532-2002⁴. Для этого в 9 независимых лабораторий, в том числе – аккредитованных на соответствие ГОСТ ISO/IEC 17025–2019⁵ – рассылали экземпляры ССО. Кроме того, проводили испытания в лаборатории ООО «Петроаналитика».

Содержание ионола определяли в соответствии со следующими документами: СТО 70238424.27.100.053-2013, СТО 56947007-29.180.010.008-2008, ГОСТ IEC 60666–2014, МКХА 01-99, ФР.1.31.2015.21310 (МКХА КН-01-12).

Содержание фурановых производных определяли, руководствуясь следующими документами: ФР.1.31.2015.21310 (МКХА КН-01-12), ГОСТ Р МЭК 61198-2013, IEC 61198(1993), МКХА 01-99.

Для обеспечения метрологической прослеживаемости аттестованных значений применяли чистые вещества для хроматографии (ионол, фурфуроловый спирт, фурфурол, 2-ацетилфуран и 5-метилфурфурол). Чистые вещества для хроматографии применялись для построения градуировочных зависимостей при определении ионола и фурановых производных в процессе характеристики ССО. Массовые доли основных веществ были установлены посредством измерений на ГЭТ 208.

Определение содержания фурановых производных и ионола в материале ССО

Определение фурановых производных в лаборатории ООО «Петроаналитика» проводили в соответствии с ГОСТ Р МЭК 61198–2013. Далее последовательно опишем ход проведения анализа проб.

В мерный цилиндр с пробкой вместимостью 25 см³ помещали 20 см³ пробы масла, взвешенной с точностью до 0,1 мг. Пипеткой добавляли 5 см³ ацетонитрила. Полученную смесь встряхивали в течение 2 мин. После проведения экстракции смесь оставляли до полного разделения фаз. Экстракт отбирали и анализировали методом ВЭЖХ-УФ. Разделение проводили на хроматографической колонке Gemini C18 (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм; 110 Å). Подвижная фаза состояла из воды (фаза А) и ацетонитрила (фаза Б). Элюирование осуществляли в градиентном режиме: до 14 мин объемная доля растворителя Б составляла 20 %, с 14 по 15 мин объемная доля растворителя Б линейно увеличивалась до 99 % и поддерживалась постоянной во время промывки до 23 мин, затем с 23 по 24 мин объемная доля растворителя Б линейно снижалась до 20 % и поддерживалась постоянной до 30 мин. Скорость потока мобильной фазы – 0,75 см³/мин. Объем вводимого экстракта – 20 мкл. Колонку термостатировали при 40 °С. Детектирование выполняли при длинах волн 220 нм – для фурфуролового спирта, 280 нм – для фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола.

Типичные хроматограммы экстрактов приведены на рис. 2.

Определение ионола в лаборатории ООО «Петроаналитика» проводили в соответствии с ГОСТ IEC 60666–2014. Далее последовательно опишем ход проведения анализа проб.

Аликвоту трансформаторного масла (0,5 см³), взвешенную с точностью до 0,1 мг, растворяли

⁴ ГОСТ 8.532-2002 Межгосударственный стандарт. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

⁵ ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 Межгосударственный стандарт. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

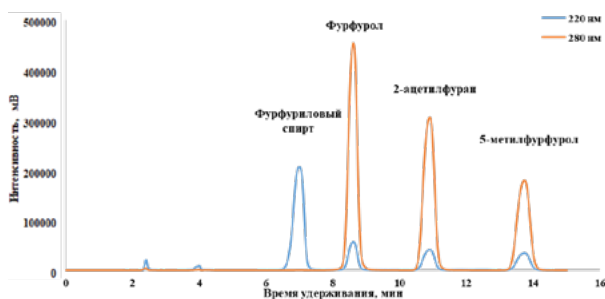


Рис. 2. Хроматограмма экстракта, полученного при определении фурановых производных

Fig. 2. Chromatogram of the extract obtained during the identification of furan derivatives

в 2,5 см³ н-пентана. Затем полученный раствор пропускали через картридж с силикагелем со скоростью не более 3 см³/мин. Для десорбции аналита через картридж пропускали 5 см³ метанола. Отбирали элюат и выполняли его анализ методом ВЭЖХ-УФ. Разделение проводили на хроматографической колонке Gemini C18 (250 мм × 4,6 мм × 5 мкм; 110 Å). Подвижная фаза состояла из воды (фаза А) и метанола (фаза Б). Элюирование осуществляли в градиентном режиме: до 5,2 мин объемная доля растворителя Б составляла 95 %, с 5,2 по 6,2 мин объемная доля растворителя Б линейно увеличивалась до 100 % и поддерживалась постоянной во время промывки до 11 мин, затем с 11 по 12 мин объемная доля растворителя Б линейно снижалась до 95 % и поддерживалась постоянной до 15 мин. Скорость потока мобильной фазы – 0,75 см³/мин. Колонку термостатировали при 40 °С. Детектирование выполняли при длине волны 272 нм.

Типичная хроматограмма экстракта приведена на рис. 3.

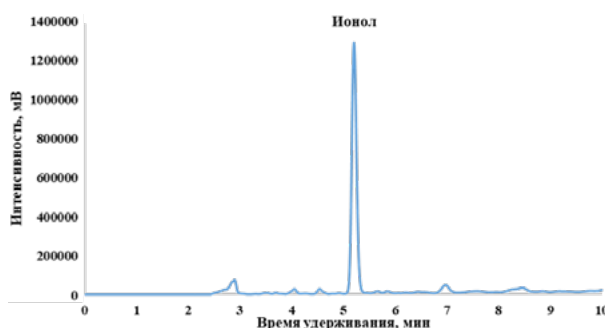


Рис. 3. Хроматограмма экстракта, полученного при определении ионола

Fig. 3. Chromatogram of the extract obtained during the identification of ionol

Результаты и обсуждение

Однородность материала ССО

Оценка однородности является одним из важнейших этапов разработки ССО. Для оценки межэкземплярной однородности проводили измерение массовой доли ионола и фурановых производных в 10 экземплярах ССО. Из каждого флакона отбирали две навески материала и выполняли два параллельных измерения. Полученные результаты представлены на рис. 2. Расхождения результатов измерения массовой доли фурановых производных и ионола не превышали пределов повторяемости по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014 (5 и 15 % от среднего значения соответственно).

Результаты оценки межэкземплярной однородности обрабатывали при помощи метода однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA), в ходе которого вычисляли следующие показатели (табл. 3):

- среднее арифметическое значение результатов $\bar{x}$;
- среднее значение по выборке $\bar{\bar{x}}$;
- квадрат разности среднего значения по выборке и среднего арифметического значения результатов $(\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2$;
- сумму квадратов, рассчитанную при разбросе между группами (выборками) $SS_0(S_{between}) = \sum_{i=1}^m N \cdot (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2$, (N – число испытаний (2));
- сумму квадратов, рассчитанную при разбросе внутри групп (выборки) $SS_e(S_{within}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^N (x_{ji} - \bar{x}_i)^2$;
- дисперсию, рассчитанную при разбросе между группами (выборками) $MS_0(M_{between}) = \frac{SS_0}{f_0}$, (f_0 – число степеней свободы при разбросе между группами (выборками) (10));
- дисперсию, рассчитанную при разбросе внутри групп (выборки) $MS_e(M_{within}) = \frac{SS_e}{f_e}$, (f_e – число степеней свободы при разбросе внутри групп (выборки) (10));
- дисперсию между выборками $S_A^2 = \frac{MS_0 - MS_e}{N}$, (N – число испытаний (2));
- стандартную неопределенность, связанную с межэкземплярной неоднородностью $u_{bb} = S_{bb} = \sqrt{S_A^2}$;
- относительную стандартную неопределенность, связанную с межэкземплярной неоднородностью $S_{bb(\% \text{ отн.})} = \frac{S_{bb}}{\bar{x}} \cdot 100\%$, где $\bar{\bar{x}}$ – среднее значение по выборке.

Таблица 3. Результаты исследования межэкземплярной однородности материала ССО
Table 3. Results of the study of between-bottle homogeneity of the CRM

Аттестуемая характеристика	$\bar{x}$	SS_0	SS_e	MS_0	MS_e	S_A^2	$u_{bb} (S_{bb})$	$u_{bb} (S_{bb})$ (% отн.)
Массовая доля ионола, %	1,49	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	0,258
Массовая доля фур-фурилового спирта, мг/кг	10,15	0,109	$9,66 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$9,71 \cdot 10^{-4}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-2}$	0,729
Массовая доля фур-фуурола, мг/кг	9,65	0,198	$9,58 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	0,103	1,06
Массовая доля 2-ацетилфурана, мг/кг	10,11	0,190	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$5,79 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,101	1,01
Массовая доля 5-метилфурфурола, мг/кг	9,59	0,107	$9,76 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$9,78 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$	0,753

Полученное значение $S_{bb}(\% \text{ отн.})$ учитывали при оценке относительной расширенной неопределенности аттестованного значения ССО.

Стабильность материала ССО

Исследование долгосрочной и краткосрочной стабильности материала ССО играет решающую роль для выбора условия хранения и транспортировки. Фурановые производные являются нестабильными соединениями, поэтому ССО хранили при температуре +6 °С (долгосрочная стабильность в течение 7 месяцев) и (20 ± 2) °С (краткосрочная стабильность в течение 28 дней). В данном исследовании также применяли метод ВЭЖХ-УФ. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4. Расхождения результатов измерения массовой доли фурановых производных и ионола не превышали пределов повторяемости (5 и 15 % от среднего значения соответственно) и пределов воспроизводимости (10 и 45 % от среднего значения соответственно) по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014.

Для анализа тренда была использована линейная аппроксимация:

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot X_i,$$

где Y_i – результат измерений массовой доли ионола или фуранового производного, соответствующий определенному сроку хранения ССО при температуре хранения ССО;

X_i – срок хранения ССО при температуре хранения, месяцы (дни);

b_0 и b_1 – коэффициенты регрессии.

Для оценки наклона использовали следующее выражение:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2},$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое всех значений X_i , месяцев (дней);

$\bar{Y}$ – среднее арифметическое всех значений Y_i .

Оценку отрезка, отсекаемого на координатной оси, проводили по формуле

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \cdot \bar{X}.$$

Из анализа погрешности рассчитывали стандартное отклонение b_1 по формуле

$$s(b_1) = \frac{S}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}},$$

$$\text{где } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}}.$$

Для проверки гипотезы об отсутствии тренда вычисляли отношение $\hat{t}$ по формуле

$$\hat{t} = \frac{b_1}{s(b_1)}.$$

Полученные значения (табл. 4) не превышают квантиль распределения Стьюдента $t_{0,95;3}$ (3,182), что говорит

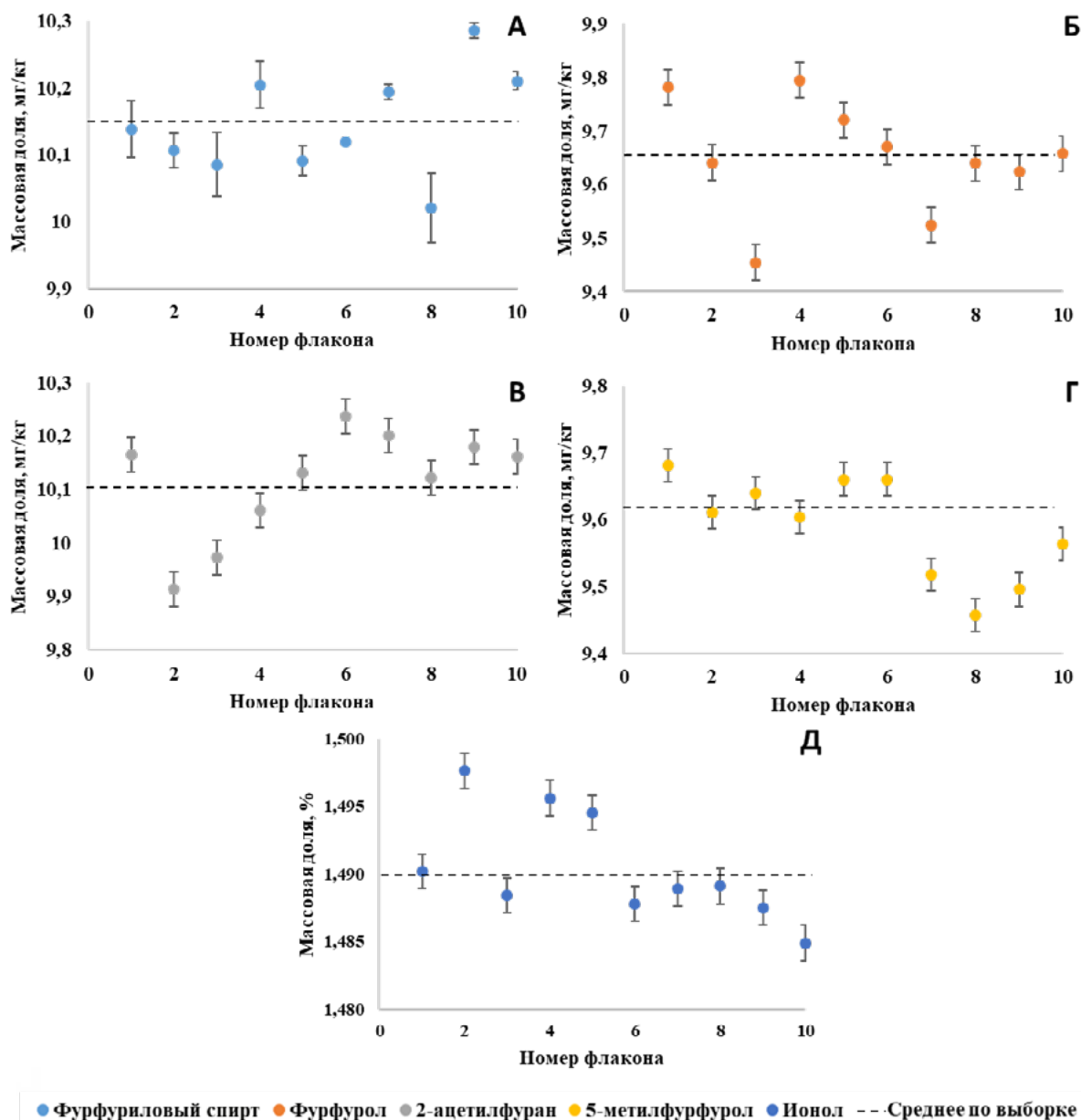


Рис. 4. Результаты измерений содержания фурановых производных (А-Г) и ионола (Д) в материале ССО для оценки межэмплярной однородности методом ВЭЖХ-УФ по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014 ($n=2$)

Fig. 4. Measurement results of the content of furan derivatives (A–Г) and ionol (Д) in the CRM to assess between-bottle homogeneity using the HPLC-UV method according to GOST R IEC61198–2013 and GOST IEC 60666–2014 ($n=2$)

об отсутствии тренда в данных. При этом кинетический механизм не был установлен.

Таким образом, полученные результаты подтвердили, что ССО может быть стабильным при температуре +6 °С в течение не менее одного года и при кратковременных условиях транспортировки ниже +22 °С без каких-либо особых мер предосторожности в течение 28 дней.

Стандартную неопределенность от долговременной (кратковременной) нестабильности $u_{l(s)ts}$ (табл. 4) вычисляли по формуле

$$u_{l(s)ts} = S_{l(s)ts} = s(b_1) \cdot t,$$

где $S_{l(s)ts}$ – абсолютное стандартное отклонение от долговременной (кратковременной) стабильности;

t – время длительности проведенного исследования, месяцев (дней).

Таблица 4. Результаты исследования долговременной и кратковременной стабильности материала ССО
Table 4. Results of the study of long-term and short-term stability of the CRM

Аттестуемая характеристика	b_1	b_0	$s(b_1)$	$\hat{t}$	$u_{t(s)ts}$
Исследование долговременной стабильности					
Массовая доля ионола, %	$4,12 \cdot 10^{-4}$	1,49	$4,86 \cdot 10^{-4}$	0,847	$5,83 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля фурфуроливого спирта, мг/кг	$-5,28 \cdot 10^{-3}$	10,18	$8,11 \cdot 10^{-3}$	-0,651	$9,74 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля фурфурола, мг/кг	$5,42 \cdot 10^{-3}$	9,65	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,527	0,123
Массовая доля 2-ацетилфурана, мг/кг	$9,40 \cdot 10^{-3}$	10,12	$8,42 \cdot 10^{-3}$	1,12	0,101
Массовая доля 5-метилфурфурола, мг/кг	$6,48 \cdot 10^{-4}$	9,61	$7,88 \cdot 10^{-3}$	0,082	$9,45 \cdot 10^{-2}$
Исследование кратковременной стабильности					
Массовая доля ионола, %	$1,14 \cdot 10^{-4}$	1,49	$1,66 \cdot 10^{-4}$	0,688	$4,65 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля фурфуроливого спирта, мг/кг	$1,06 \cdot 10^{-3}$	10,16	$2,91 \cdot 10^{-3}$	0,364	$8,14 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля фурфурола, мг/кг	$-8,66 \cdot 10^{-3}$	9,68	$3,23 \cdot 10^{-3}$	-2,67	$9,04 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля 2-ацетилфурана, мг/кг	$-1,60 \cdot 10^{-3}$	10,14	$1,46 \cdot 10^{-3}$	-1,09	$4,10 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля 5-метилфурфурола, мг/кг	$9,42 \cdot 10^{-4}$	9,58	$1,91 \cdot 10^{-3}$	0,494	$5,34 \cdot 10^{-2}$

Аттестация (характеризация) ССО

В испытаниях ССО приняли участие 9 независимых лабораторий и лаборатория ООО «Петроаналитика». Для определения ионола применяли метод ВЭЖХ-УФ. Для определения фурановых производных – методы ВЭЖХ-УФ и капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Для построения градуировочных зависимостей применяли чистые вещества для хроматографии, чистота которых была подтверждена испытаниями на ГЭТ 208. Полученные результаты испытаний ССО представлены на рис. 7.

Расчет аттестованных значений ССО проводили в соответствии с ГОСТ 8.532-2002. Стандартную неопределенность от характеристики рассчитывали согласно п. А.2.5.3 ГОСТ ISO Guide 35-2015 по формуле

$$u_{char} = \frac{s_{(y)}}{\sqrt{p}} = \frac{1}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{char})^2}{p-1}},$$

где y_{char} – аттестованное значение;

y_i – результат измерений аттестуемой характеристики;

p – набор данных ($p = 10$);

$s_{(y)}$ – стандартное отклонение средних значений набора данных p .

Расчет характеристик неопределенности аттестованных значений ССО

Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения ССО была рассчитана по формуле

$$U_{CRM \text{ отн.}} = k \cdot u_{CRM} = \frac{2 \cdot \sqrt{u_{char}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2 + u_{bb}^2}}{\bar{A}} \cdot 100\%$$

где u_{char} – вклад от характеристики ССО, мг/кг или % (для массовых долей фурановых производных и ионола соответственно);

u_{lts} – вклад от долговременной нестабильности ССО, мг/кг или % (для массовых долей фурановых производных и ионола соответственно);

u_{sts} – вклад от кратковременной нестабильности ССО, мг/кг или % (для массовых долей фурановых производных и ионола соответственно);

u_{bb} – вклад от межэкземплярной неоднородности ССО, мг/кг или % (для массовых долей фурановых производных и ионола соответственно);

k – коэффициент охвата ($k = 2$, $P = 0,95$);

u_{CRM} – стандартная неопределенность, связанная со значением свойства в ССО.

Результаты расчетов представлены в табл. 5.

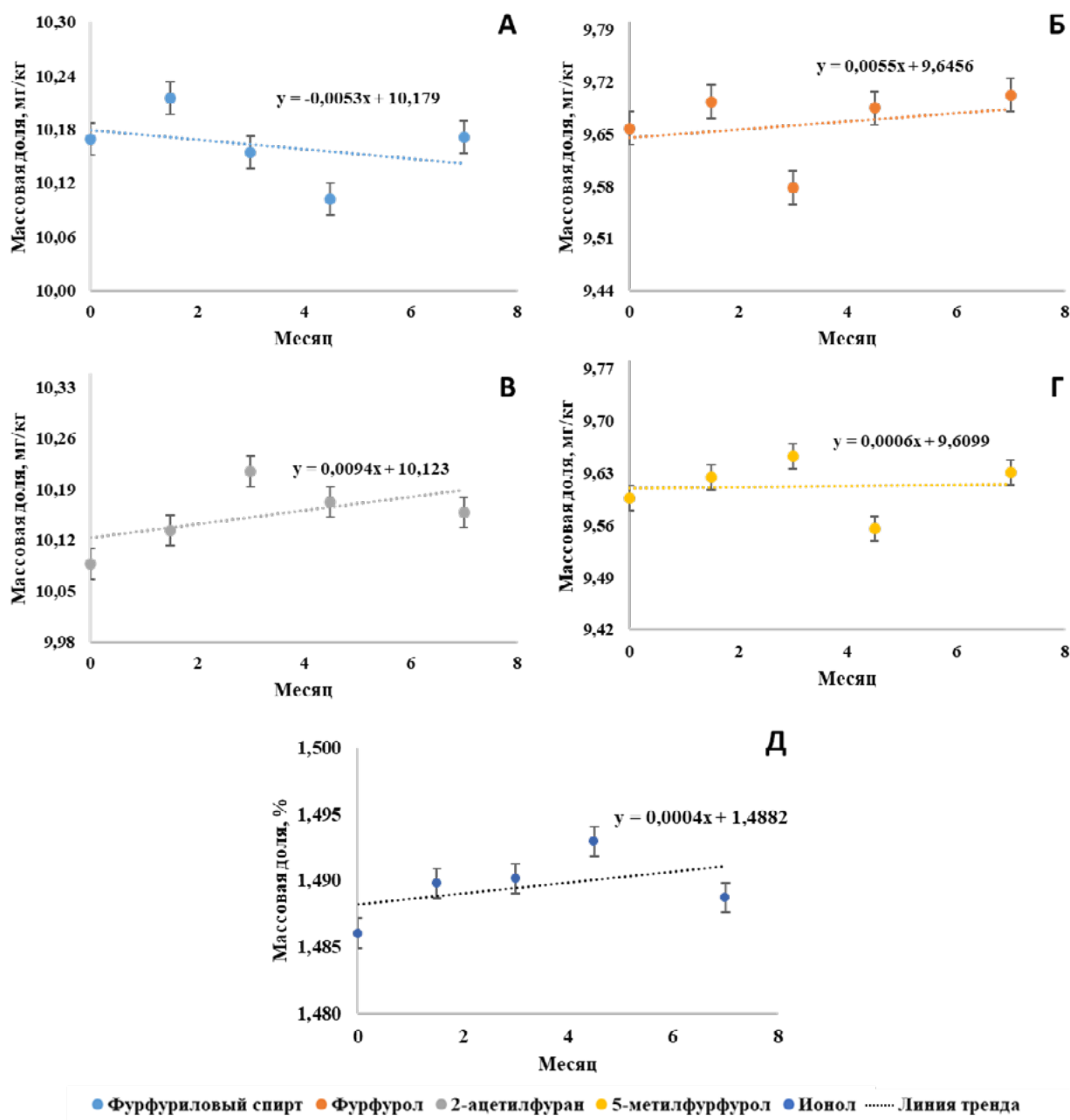


Рис. 5. Результаты измерений массовой доли фурановых производных (А-Г) и ионола (Д) в материале ССО для оценки долговременной стабильности методом ВЭЖХ-УФ по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014 ($n = 2$)

Fig.5. Measurement results of the mass fraction of furan derivatives (А-Г) and ionol (Д) in the CRM to assess long-term stability by HPLC-UV method according to GOST R IEC61198–2013 and GOST IEC 60666–2014 ($n = 2$)

Закключение

Итоги описанного в статье исследования имеют четкое практическое применение в энергетике – одной из основополагающих областей хозяйственно-экономической деятельности государства. Разработка ССО состава энергетического масла, предназначенного для

метрологического обеспечения средств и методик измерений массовой доли ионола и фурановых производных (фурфурилового спирта, фурфурола, 2-ацетилфурана и 5-метилфурфурола) в энергетических маслах, – значительный шаг в деле повышения надежности эксплуатации электрических трансформаторов.

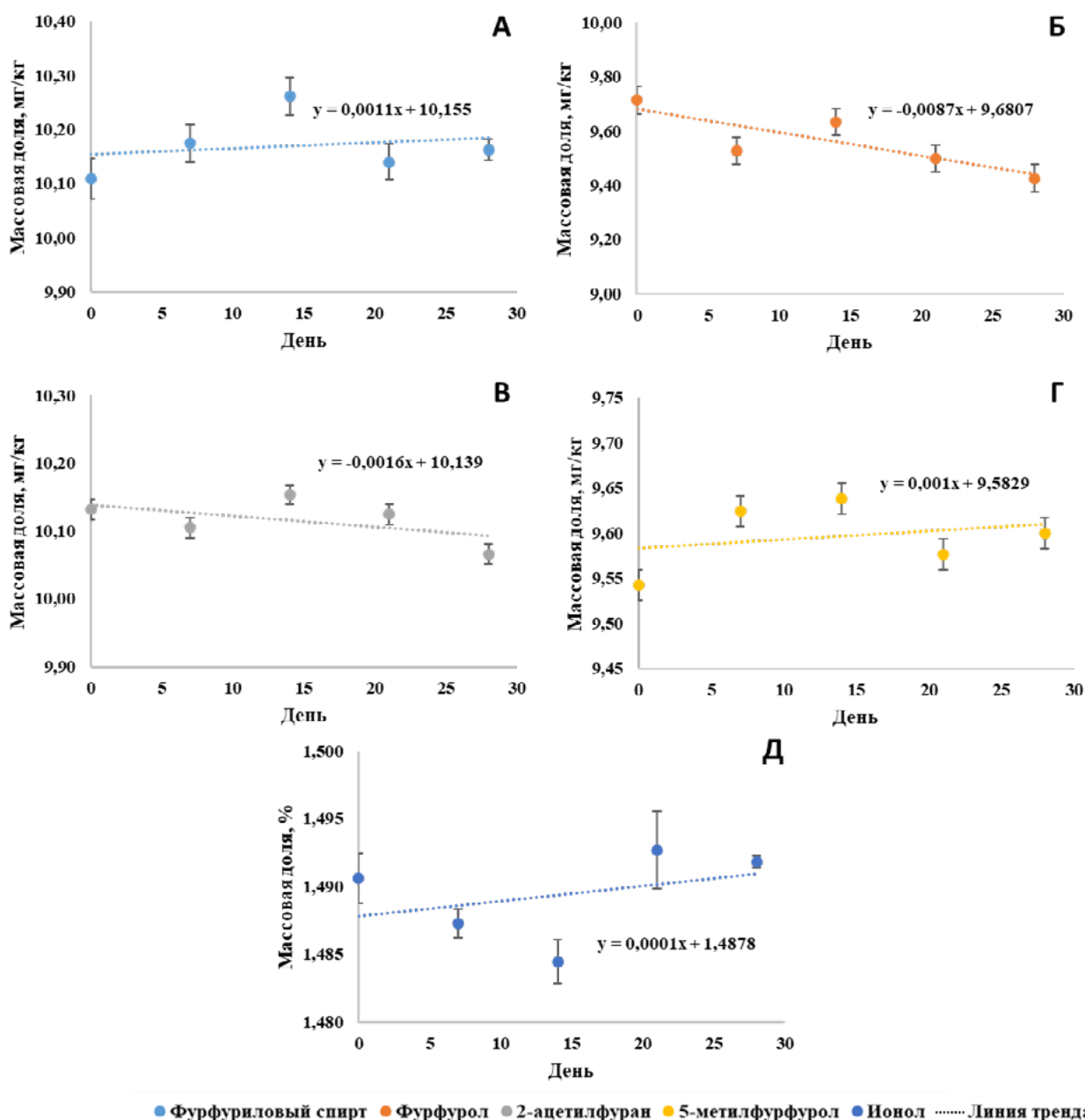


Рис. 6. Результаты измерений массовой доли фурановых производных (А-Г) и ионола (Д) в материале ССО для оценки кратковременной стабильности методом ВЭЖХ-УФ по ГОСТ Р МЭК 61198–2013 и ГОСТ IEC 60666–2014 ($n = 2$)

Fig. 6. Measurement results of the mass fraction of furan derivatives (A–Г) and ionol (Д) in the CRM to assess short-term stability by HPLC-UV method according to GOST R IEC61198–2013 and GOST IEC 60666–2014 ($n = 2$)

Результаты работы станут необходимым подспорьем для метрологов – практиков в их повседневной деятельности. Метрологические характеристики ССО установлены с учетом требований ГОСТ ISO Guide 35–2015, характеристика проводилась в соответствии с ГОСТ 8.532-2002. Аттестованные

значения ССО обеспечены метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 208.

Значимость сформулированных выводов, кроме вышеуказанных, заключается в разработке методических подходов, которые обеспечили возможность изготовления матричного стандартного образца с установленной

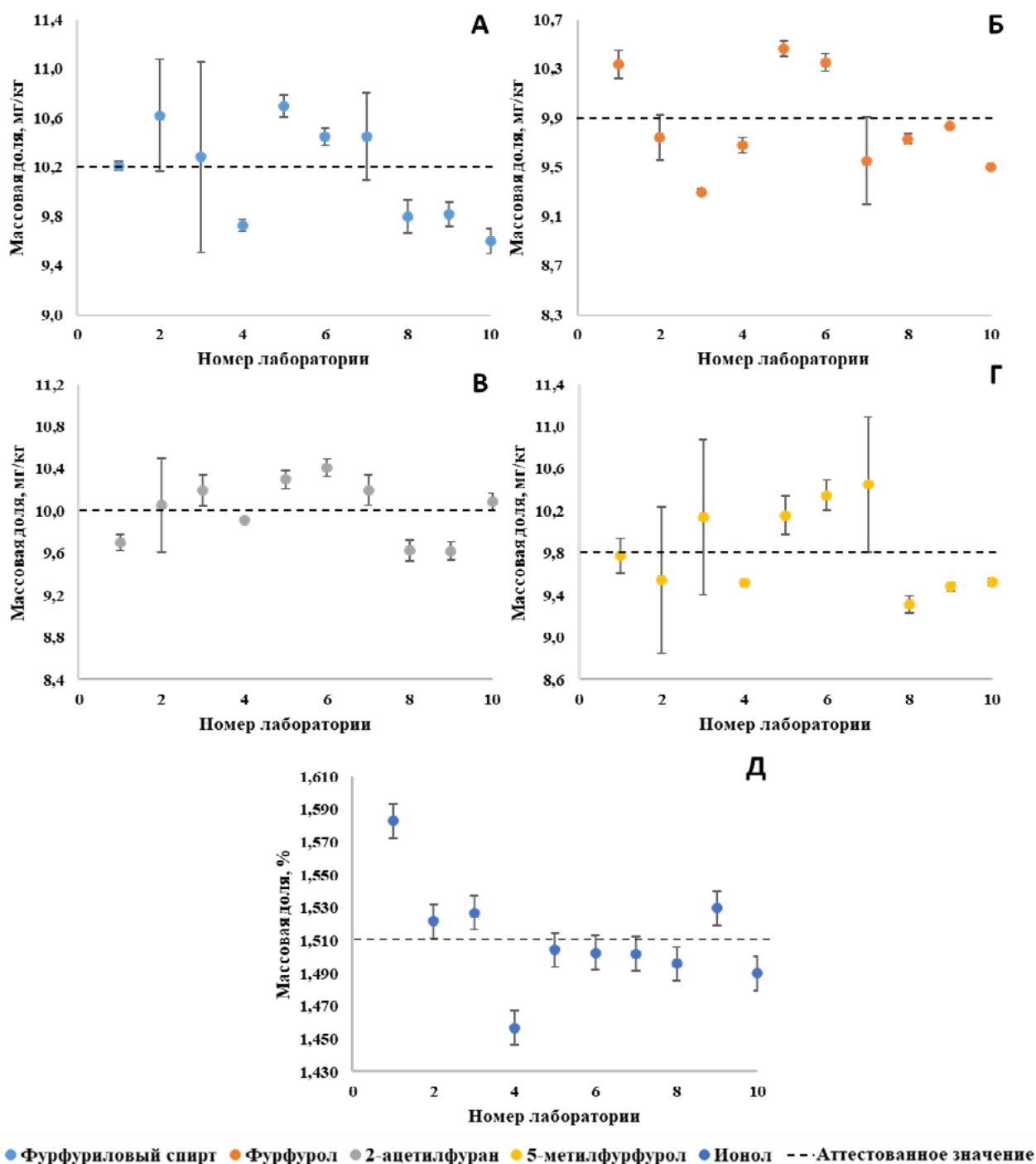


Рис. 7. Результаты измерений массовой доли фурановых производных (А-Г) и ионола (Д) в материале ССО ($n = 2$)

Fig. 7. Measurement results of the mass fraction of furan derivatives (A-G) and ionol (Д) in the CRM ($n = 2$)

метрологической прослеживаемостью. Предложенная методология может дать материал для продолжения совершенствования методов и средств мониторинга состояния трансформаторов, необходимого для обеспечения их надежной работы.

Вклад соавторов: Все авторы внесли свой вклад в концепцию и дизайн исследования. Черкашина К. Д. – проведение исследовательских работ; Годунов П. А. – осуществление формального анализа, написание статьи, подготовка и создание визуальных материалов;

Таблица 5. Значения характеристик неопределенности для материала ССО
Table 5. CRM uncertainty characteristics

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение	u_{char}	u_{ts}	u_{sts}	u_{bb}	$U_{CRM \text{ отн.}} \%$
Массовая доля ионола, %	1,51	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	$4,65 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	1,7
Массовая доля фурфуролового спирта, мг/кг	10,2	0,126	$9,74 \cdot 10^{-2}$	$8,14 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^{-2}$	4
Массовая доля фурфурола, мг/кг	9,9	0,174	0,123	$9,04 \cdot 10^{-2}$	0,103	5
Массовая доля 2-ацетилфурана, мг/кг	10,0	$8,98 \cdot 10^{-2}$	0,101	$4,10 \cdot 10^{-2}$	0,101	4
Массовая доля 5-метилфурфурола, мг/кг	9,8	0,130	$9,45 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$	4

Богданова П. Д. – осуществление анализа результатов исследований; Вирки Д. А. – руководство научно-исследовательской работой; Булатов А. В. – разработка концепции исследования, проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: All the authors contributed to the concept and design of the research. Cherkashina K. D. – research work; Godunov P. A. – formal analysis, writing a draft of the article, research work, preparing and creating visual materials; Bogdanova P. D. – analysis of research results; Virki D. A. – management of research work; Bulatov A. V. – development of the research concept, revision of the text.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The authors declare no conflict of interest.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Funding: This research did not receive financial support in the form of a grant from any governmental, for-profit, or non-profit organizations.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects / V. A. Thiviyathan [et al.] // Alexandria Engineering Journal. 2022. Vol. 61. P. 7697–7713. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.01.026>.
2. Fofana I. 50 years in the development of insulating liquids // IEEE Electrical Insulation Magazine. 2013. Vol. 29, № 5. P. 13–25. <https://doi.org/10.1109/MEI.2013.6585853>
3. Иванов К. И., Жаховская В. П. Окисление трансформаторных масел в присутствии электрического поля. Химия и технология топлив и масел. 1962. № 7. 58 с.
4. Андреев Л. Н., Павлова П. П., Пинигин С. А. Изучение расхождение ионола в трансформаторном масле // Современная техника и технологии. 2017. № 3 [Электронный ресурс]. URL: <https://technology.snauka.ru/2017/03/12793> (дата обращения: 12.07.2023).
5. Thermal degradation assessment of Kraft paper in power transformers insulated with natural esters / I. Fernández [et al.] // Applied Thermal Engineering. 2016. Vol. 104. P. 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.020>
6. Aging of oil-impregnated paper in power transformers / L. E. Lundgaard [et al.] // IEEE Transactions on Power Delivery. 2004. Vol. 19, № 1. P. 230–239. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2003.820175>
7. Kanumuri D., Sharma V., Rahi O. P. Analysis using various approaches for residual life estimation of power transformers // International Journal on Electrical Engineering and Informatics. 2019. Vol. 25, № 2. P. 389–407. <https://doi.org/10.15676/ijeei.2019.11.2.11>
8. Unsworth J., Mitchell F. Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1990. Vol. 25. Iss. 4. P. 737–746. <https://doi.org/10.1109/ICPADM.1988.38403>

REFERENCE:

1. Thiviyathan V. A., Ker P. J., Leong Y. S., Abdullah F., Ismail A., Jamaludin M. Z. Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects. *Alexandria Engineering Journal*. 2022;61:7697–7713. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.01.026>.
2. Fofana I. 50 years in the development of insulating liquids. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2013;29(5):13–25. <https://doi.org/10.1109/MEI.2013.6585853>
3. Ivanov K. I., Zhakhovskaya V. P. Oxidation of transformer oils in the presence of an electric field. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1962;7:58. (In Russ.).
4. Andreev L. N., Pavlova P. P., Pinigin S. A. The study of ionol consumption in transformer oil. *Sovremennaya tekhnika i tekhnologii*. Available at: <https://technology.snauka.ru/2017/03/12793> [Accessed 12.07.2023]. (In Russ.).
5. Fernández I., Delgado F., Ortiz F., Ortiz A., Fernández C., Renedo C. J. et al. Thermal degradation assessment of Kraft paper in power transformers insulated with natural esters. 2016;104:129–138. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.05.020>
6. Lundgaard L. E., Hansen W., Linhjell D., Painter T. J. Aging of oil-impregnated paper in power transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2004;19(1):230–239. <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2003.820175>
7. Kanumuri D., Sharma V., Rahi O. P. Analysis using various approaches for residual life estimation of power transformers. *International Journal on Electrical Engineering and Informatics*. 2019;25(2):389–407. <https://doi.org/10.15676/ijeei.2019.11.2.11>
8. Unsworth J., Mitchell F. Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*. 1990;25(4):737–746. <https://doi.org/10.1109/ICPADM.1988.38403>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM D2668–07(2021) Standard test method for 2,6-di-tert-butyl-p-cresol and 2,6-di-tert-butyl phenol in electrical insulating oil by infrared absorption // ASTM International [website]. URL: <https://www.astm.org/d2668–07.html> (Accessed 12.07.2023).

ASTM D4768–11(2019) Standard test method for analysis of 2,6-ditertiary-butyl para-cresol and 2,6-ditertiary-butyl phenol in insulating liquids by gas chromatography // ASTM International [website]. URL: <https://www.astm.org/d4768–11r19.html> (Accessed 12.07.2023).

ASTM D5837–15 Standard test method for furanic compounds in electrical insulating liquids by high-performance liquid chromatography (HPLC) // ASTM International [website]. URL: <https://www.astm.org/d5837–15.html> (Accessed 12.07.2023).

IEC61198:1993 Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds // International standard [website]. URL: <https://webstore.iec.ch/publication/4889#additionalinfo>

ГОСТ IEC60666–2014 Межгосударственный стандарт. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок = Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils, IDT. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.

ГОСТ ISO Guide 35–2015 Межгосударственный стандарт. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials. general and statistical principles for certification. М.: Стандартинформ, 2017. 58 с.

ГОСТ ISO/IEC17025–2019 Межгосударственный стандарт. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий = General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. М.: Стандартинформ, 2021. 25 с.

ГОСТ 8.532-2002 Межгосударственный стандарт. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 9 с.

ГОСТ Р МЭК 60666–2013 Национальный стандарт Российской Федерации. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок = Mineral insulating oils. detection and determination of specified additives. М.: Стандартинформ, 2014. 23 с.

ГОСТ Р МЭК 61198–2013 Национальный стандарт Российской Федерации. Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфуrolа и родственных соединений = Mineral insulating oils. Methods for the determination of 2-furfural and related compounds. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.

ГЭТ 208 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии / Институт-хранитель ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Текст: электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2024. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12> (дата обращения: 12.07.2023).

МКХА КН-01–12 (ФР.1.31.2015.21310) Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и антиокислительной присадки ионол в энергетических маслах методом газожидкостной хроматографии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2012. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/282867> (дата обращения: 12.07.2023).

РД 34.43.105–89 Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: Союзтехэнерго, 1989. 55 с.

РД 34.43.208–95 Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / ГОСТ Ассистент [сайт]. URL: <https://gostassistant.ru/doc/96ec71bc-6ea0-48c4-9aea-532180a8b8fb?ysclid=lv0s64qyju892166770> (дата обращения: 12.07.2023).

РД 34.43.209–97 Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих и эксплуатационных турбинных маслах / ГОСТ Ассистент [сайт]. URL: <https://gostassistant.ru/doc/d6ba1319-0189-4f49-8fac-bee713604da9> (дата обращения: 12.07.2023).

РД 34.51.304–94 Методические рекомендации по применению в энергосистемах тонкослойной хроматографии для оценки остаточного ресурса твердой изоляции по наличию фурановых соединений в трансформаторном масле / ГОСТ Ассистент [сайт]. URL: <https://gostassistant.ru/doc/51059de2-5b4b-4e27-aa2a-972eda14b190> (дата обращения: 12.07.2023).

СТО 56947007–29.180.010.008-2008 Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии / Межрегиональная группа компаний «Информпроект» [сайт]. URL: <https://mgk-ip.ru/docs/1200088700/0/0> (дата обращения: 12.07.2023).

СТО 56947007–29.180.010.009-2008 Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии / Электронный фонд актуальных правовых и нормативно-технических документов [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200088699> (дата обращения: 12.07.2023).

СТО 70238424.27.100.053-2013 Стандарт организации. Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей организация эксплуатации и технического обслуживания нормы и требования. М.: Инвэл, 2013. 159 с.

ФР.1.31.2008.04635 Методика выполнения измерения массовой доли производных фурана: 5-гидроксиметилфурфурола, фурфурола, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфурола и ингибитора окисления «Агидол-1» («Ионол») в энергетических электроизоляционных маслах методом ВЭЖХ // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/291179> (дата обращения: 12.07.2023).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Черкашина Ксения Дмитриевна – канд. хим. наук, инженер ООО «Петроаналитика»

Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А

e-mail: k.cherkashina@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9833-986X>

Годунов Павел Анатольевич – инженер ООО «Петроаналитика»

Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А

e-mail: p.godunov@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6276-9200>

Богданова Полина Дмитриевна – инженер по метрологии ООО «Петроаналитика»

Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А

e-mail: p.bogdanova@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0009-0005-0684-0750>

Вирки Дмитрий Анатольевич – генеральный директор ООО «Петроаналитика»

Россия, 190020, г. Санкт-Петербург, Бумажная ул., д. 17, литер А

e-mail: d.virki@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0009-0005-2405-8500>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ksenia D. Cherkashina – Cand. Sci. (Chem.), Engineer, LLC «Petroanalytica»

17 Bumazhnaya str., liter A, St. Petersburg, 190020, Russia

e-mail: k.cherkashina@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9833-986X>

Pavel A. Godunov – Engineer, LLC «Petroanalytica»

17 Bumazhnaya str., liter A, St. Petersburg, 190020, Russia

e-mail: p.godunov@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6276-9200>

Polina D. Bogdanova – Metrology Engineer, LLC «Petroanalytica»

17 Bumazhnaya str., liter A, St. Petersburg, 190020, Russia

e-mail: p.bogdanova@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0009-0005-0684-0750>

Dmitry A. Virki – General Director, LLC «Petroanalytica»

17 Bumazhnaya str., liter A, St. Petersburg, 190020, Russia

e-mail: d.virki@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0009-0005-2405-8500>

Булатов Андрей Васильевич – д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, профессор РАН, заместитель директора по научной работе ООО «Петроаналитика»

Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский проспект, д. 26

e-mail: a.bulatov@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0526-1424>

Researcher ID: M-9171-2013

Andrey V. Bulatov – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Analytical Chemistry, Saint Petersburg State University Institute of Chemistry, Professor of the Russian Academy of Sciences; Deputy Director for Research, LLC «Petroanalytica»

26 Universitetskiy ave., St. Petersburg, 198504, Russia

e-mail: a.bulatov@petroanalytica.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0526-1424>

Researcher ID: M-9171-2013