



Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле

Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Подолова Е.А.

*Электростальский политехнический институт
(Филиал Московского государственного института стали и сплавов), Электросталь*

Харитоновна Л.А.

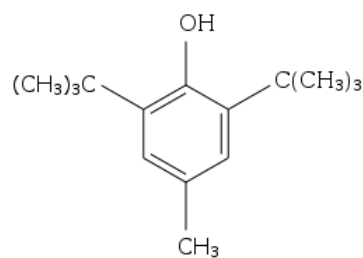
Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Аннотация

Разработана экстракционно-хроматографическая методика определения ионола в трансформаторном масле с использованием обращённо-фазовой микроколоночной ВЭЖХ. В качестве экстракционной системы использованы изопропиловый спирт, водный раствор аммиака и высаливатель сульфат аммония. Методика позволяет контролировать содержание ионола в масле в интервале 1000 – 5000 мг/кг

Введение

В трансформаторных маслах содержится большое количество нафтеновых углеводов и соединений ароматического ряда с боковыми цепями, например, толуола, которые достаточно легко взаимодействуют с кислородом воздуха под действием локальных высоких температур и могут вступать в реакции с проводниковыми и диэлектрическими материалами, причём способность к окислению растёт с увеличением числа и длины боковых цепей. В связи с этим, для повышения стойкости при хранении и эксплуатации, в эти масла обязательно вводят антиокислительную присадку. Обычно в качестве присадки используют антиоксидант фенольного типа – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол), и некоторые другие [1,2]. С течением времени работы силового оборудования содержание исходного антиоксиданта уменьшается, при этом образуются различные кислородосодержащие соединения.



Ионол

Для оценки содержания ионола в трансформаторных маслах, т.е. для контроля антиокислительной способности масла, применяют различные методики. Среди них необходимо отметить определение ионола кинетическим и ИК-спектроскопическим методами [3], а также хроматографический метод с применением обращенно-фазовой ВЭЖХ [4]. Использование кинетического метода позволяет определять только суммарное содержание антиоксидантов, но затрудняет определение индивидуальной доли ионола. Анализ методом ИК-спектроскопии по характеристической полосе поглощения в области 3631 см^{-1} валентного колебания гидроксильной группы могут мешать соединения с той же функциональной группой, которые образуются в процессе эксплуатации и термоокислительной деструкции масла. В аттестованной ВЭЖХ-методике в качестве одного из экстрагентов используется ацетонитрил, отличающийся высокой стоимостью и вредностью для здоровья (низким значением ПДК в воздухе рабочей зоне – 10 мг/м^3). Кроме того, ацетонитрил является хорошим растворителем не только для полярных, но и малополярных соединений, что приводит к тому, что ацетонитрил вовлекает в конечный экстракт большое количество веществ различной природы, затрудняющих определение ионола. Следует отметить, что в ВЭЖХ-методике, приведенной в [4] аналитическая длина волны, использованная для определения ионола, имеющего максимальное поглощение в области 274 нм (рис. 1), также не оптимизирована (применена длина 254 нм).

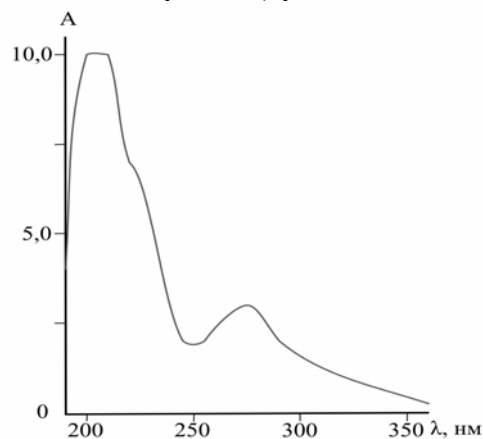


Рис 1. Поглощение ионола в УФ-области

Нами апробирована новая экстракционная система: водно-изопропанольные растворы аммиака (NH_3). Аналогичная система ранее была успешно использована при выделении ионола из подсолнечного масла [5]. В водно-изопропанольном растворе аммиак с водой образует гидроксид аммония NH_4OH , который при взаимодействии с фенольными соединениями переводит их в феноляты, не растворимые в неполярной органической фазе и поэтому мигрирующие в водно-изопропанольную фазу. Изопропанол хорошо растворяет феноляты и мало токсичен, его ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 980 мг/м^3 [6]. Таким образом, применение этой системы может быть использовано для извлечения фенолов из трансформаторного масла при pH 9–10. Однако щелочные растворы разрушают сорбенты на основе силикагеля, поэтому в пробоподготовке к анализу методом ВЭЖХ необходимо предусмотреть дополнительную стадию. Для этого изопропанольную фазу следует

растворить в воде и подкислить серной кислотой до $\text{pH}=2-3$. В этом случае фенолы, в частности, ионол, переходят в молекулярную форму, в которой они мало растворяются в воде, но лучше – в органических растворителях.

Оказалось, что некоторое количество масляной фазы все же остаётся в изопропанольном экстракте. Если применить эффект высаливания путем добавления в систему вода – изопропанол необходимого количества сульфата аммония, идет расслоение на две фазы – водно-солевую и изопропанольную, последняя содержит ~ 2 % об. воды. В этих условиях молекулярная форма фенольных соединений и остаточное количество масляной фазы остается в изопропанольном слое, который уже пригоден для анализа.

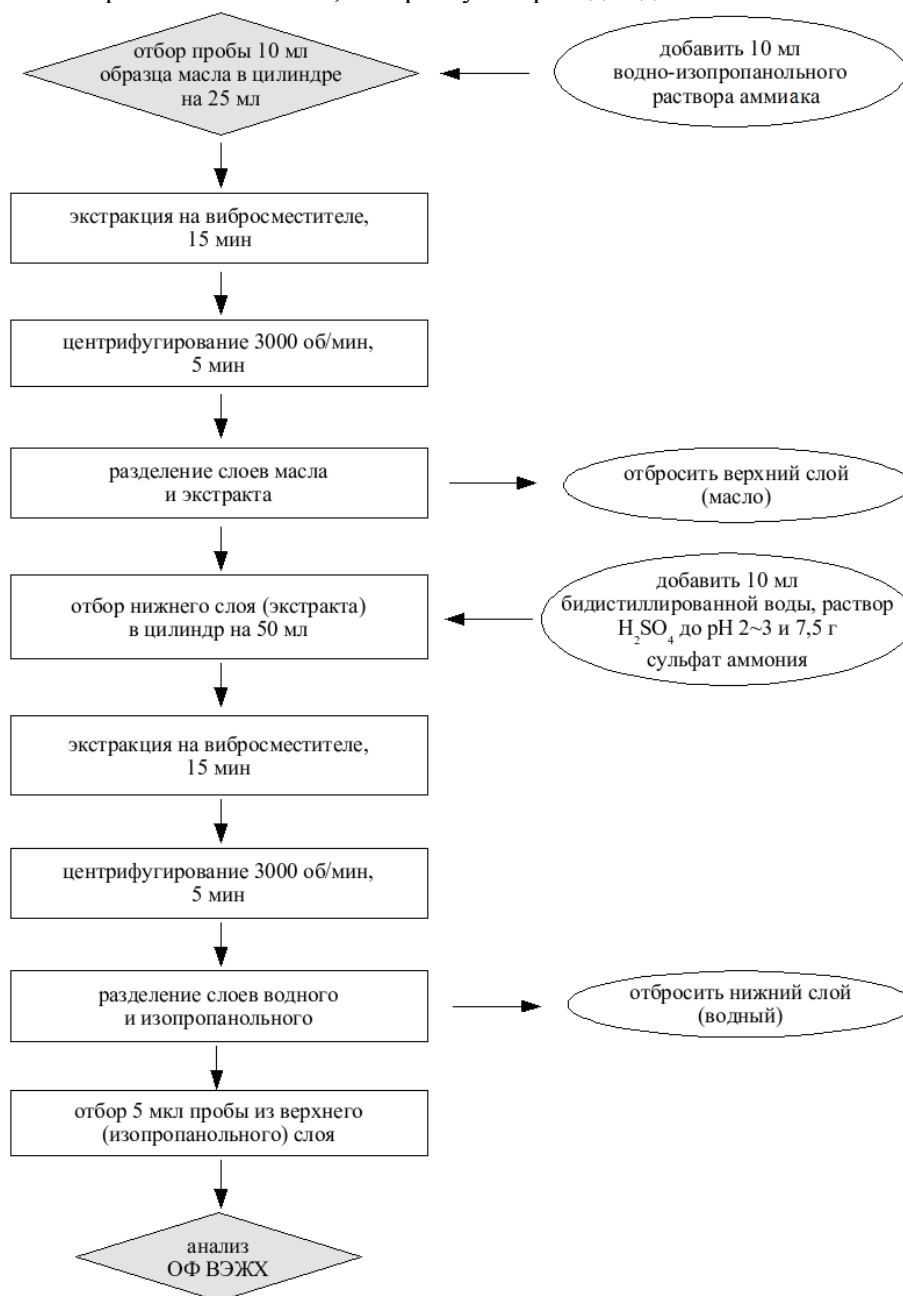


Рис 2. Блок-схема пробоподготовки для анализа ионола в трансформаторном масле методом ВЭЖХ

Блок-схема предлагаемой процедуры пробоподготовки представлена на рис. 2. Схемы и условия анализа ионола в трансформаторном и растительном маслах отличаются

из-за различных физических свойств и состава анализируемых проб. Ниже приведена пропись, адаптированная к свойствам трансформаторного масла.

Пробоподготовка. К 10 мл анализируемого трансформаторного масла добавляют 10 мл водно-изопропанольного раствора аммиака ~ 7 моль/л и экстрагируют на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем полученную композицию центрифугируют в течение 5 мин, нижнюю изопропанольную фазу отделяют и помещают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, приливают 10 мл бидистиллированной воды, подкисляют серной кислотой до pH ~ 2-3 и добавляют 7,5 г сульфата аммония. Полученную смесь выдерживают на вибросмесителе в течение 15 мин, и после завершения экстракции центрифугируют в течение 5 мин. Верхний слой центрифугата отбирают и хроматографируют на хроматографе «Миличром-5» с УФ-детектором методом обращённо-фазовой ВЭЖХ. Время анализа с пробоподготовкой ~ 1 час.

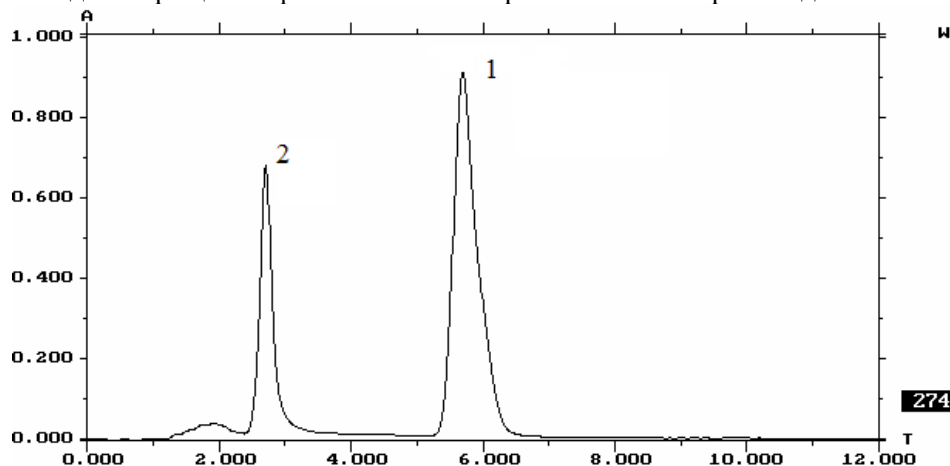


Рис 3. Хроматограмма экстракта из стандартного раствора ионола в базовом масле – смеси гексан – толуол (80:20) : 1 – пик ионола; 2 - пик толуола

Условия хроматографического анализа. В предлагаемой методике применили изократический режим: колонка Диасорб 130С16Т, размер частиц 7 мкм, размер колонки 80×2 мм, аналитическая длина волны 274 нм, подвижная фаза вода – ацетонитрил (1:4), расход подвижной фазы 120 мкл/мин, объем вводимой пробы 5 мкл; время удерживания ионола – 5,7 мин.

На рис. 3 и 4 приведены хроматограммы экстрактов из стандартного раствора ионола в базовом масле и из трансформаторного масла. На рис. 5 приведена хроматограмма экстракта в трехволновом режиме, из которой видно, что чувствительность детектора при 274 нм к ионолу выше, а к другим компонентам масла ниже. Вместе с тем следует констатировать, что изократический режим анализа на микроколонке не обеспечивает высокого разрешения пиков. Эту проблему позволяет решить применение компьютерного способа разделения пиков (аппроксимации), предусмотренного в опциях программного обеспечения хроматографа «Миличром-5». Надо сказать, что в аттестованной методике [4] уровень разрешения пиков на стандартных колонках ввиду сложного состава трансформаторного масла не выше, чем в предлагаемой нами методике.

Градуировочный график строили по стандартным растворам ионола в базовом масле, которые подвергались всему процессу пробоподготовки, включающего стадии экстракции и центрифугирования. В качестве базового масла использовали смесь гексан – толуол в объемном соотношении 80:20, имеющую такую же плотность, как трансформаторное масло марки АМТ-300. Выбор диапазона массовой концентрации ионола для градуировки (1000–5000 мг/кг масла) основывался на практическом содержании данной присадки в маслах (0,2–0,5%) [1,2].

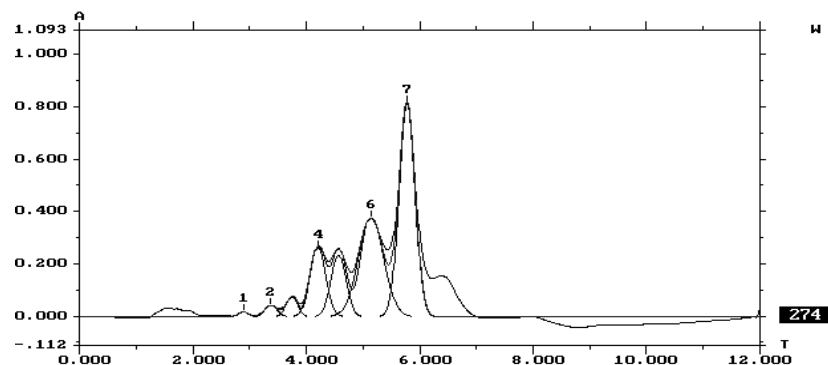


Рис 4. Хроматограмма экстракта из трансформаторного масла АМТ-300: 1-6 – пики компонентов масла, 7 – пик ионола

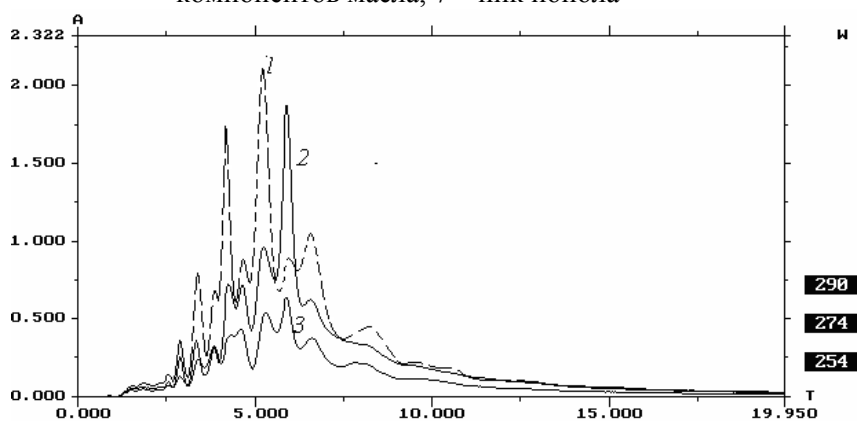


Рис. 5 Хроматограмма экстракта из трансформаторного масла АМТ-300, зарегистрированная трёхволновом режиме: 1 - 254 нм; 2 - 274 нм; 3 - 290 нм

Зависимость площади пика от содержания ионола в масле в диапазоне $C = 0-5000$ мг/кг масла имеет линейный характер, описываемый уравнением $S=0,0093C$. Коэффициент парной корреляции составляет $R=0,9993$ (рис. 6). Содержание ионола в исследованном образце трансформаторного масле АМТ-300 рассчитывали по градуировочному графику. Оно составило 3500 ± 150 мг/кг при $P=0,95$.

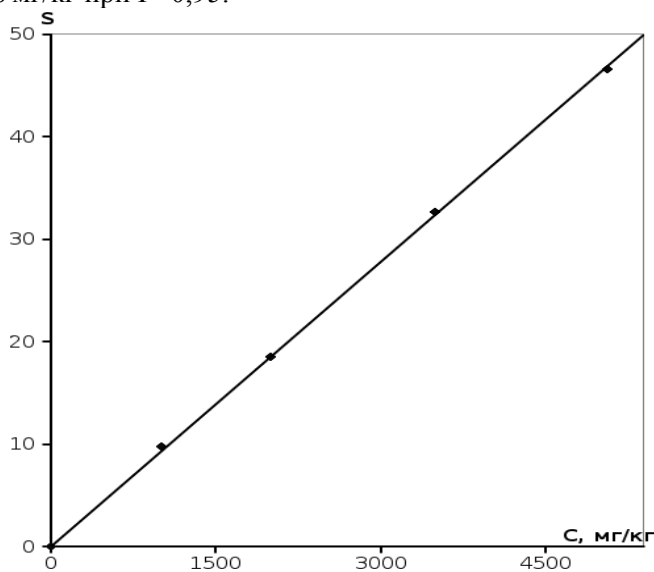


Рис 6. Зависимость площади пика от содержания ионола в трансформаторном масле

Заключение

Таким образом, новая экстракционная система, включающая изопропанол, аммиак, воду и сульфат аммония (в качестве высаливателя) пригодна для использования при пробоподготовке для анализа методом микроколоночной обращенно-фазовой ВЭЖХ. Найдены приемлемые условия выполнения изократической обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ-детектором для определения ионола в трансформаторном масле. Предлагаемую методику хроматографического анализа можно отнести к селективным и экспрессным, она обладает такими полезными технико-эксплуатационными характеристиками, как экономичность и повышенная безопасность.

Список литературы

1. Коробейников С.М. Диэлектрические материалы. Новосибирск.: НГТУ, 2007, 67 с.
2. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985, 312 с.
3. Писарева С.И., Пынченков В.И., Рябова Н.В., Русских И.В., Юдина Н.И. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10, С. 1106–1109.
4. <http://chromatography.ru/ru/?idp=hgr&id=12> / Методика выполнения измерения массовой доли производных фурана: 5-гидроксиметилфурфуrolа, фурфуrolа, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфуrolа, и ингибитора окисления “Агидол-1” (“Ионол”) в энергетических электроизоляционных маслах маслonaполненного и силового оборудования. ФГУП ВНИИМС. Свидетельство об аттестации N34-06 от 28.06.06.
5. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Фан Винь Тхинь. Выявление антиоксидантов в растительных маслах // Информационный бюллетень. Масла и жиры. 2007. № 12 (82). С. 17–19.
6. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филипов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж: Водолей. 2004. 528 с.