

УДК 621.313

## МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ

С.М. Коробейников<sup>1</sup>, М.Н. Лютикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы, г. Ноябрьск, Россия

*Резюме:* Статья посвящена рассмотрению вопроса о влиянии воды на главную изоляцию высоковольтного оборудования и его технического состояния в целом. Рассмотрены современные методы определения влагосодержания изоляционных жидкостей, используемые в лабораториях энергетических предприятий. Приведены их возможности и ограничения. Внимание акцентировано на проблемах метрологического обеспечения, технологии выполнения и стандартизации методик. Приведены перспективные методы определения влаги. Дана оценка значимости получения адекватных результатов анализов с целью своевременного проведения технического обслуживания высоковольтного оборудования и недопущения выхода его из строя.

*Ключевые слова:* твердая изоляция, жидкий диэлектрик, пробой, растворимость воды, мешающие компоненты.

## LIQUID INSULATING MATERIALS MOISTURE CONTENT CONTROL METHODS. CONDITION AND PROBLEMS

S.M. Korobeynikov<sup>1</sup>, M.N. Lyutikova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nobosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Federal Grid Company of Unified Energy System, Noyabrsk, Russia

*Abstract:* The article is dedicated to the issue of water influence on the main insulation of high voltage equipment and its technical condition in general. The article reviews modern methods of definition of moisture content of insulating liquids used in laboratories of public utilities. Their possibilities and limitations are provided. The attention is drawn to problems of metrological provision, performance technology and methods standardization. Prospective methods of moisture definition are provided. The article appraises the importance of relevant analysis results recovery in order to timely execute technical maintenance of high voltage equipment and its failure prevention.

*Keywords:* solid insulation, dielectric liquid, hole, water solubility, interferences.

### Введение

Согласно статистическим данным более 50% отказов силовых трансформаторов связано с нарушением электрической прочности изоляции. Основной причиной ухудшения состояния твердой изоляции является ее увлажнение, вследствие которого снижается механическая прочность, ускоряются термохимические процессы как в главной изоляции, так и в жидкой изолирующей среде. Твердая целлюлозная изоляция, в силу своего молекулярного строения и волокнистой структуры, способна удерживать до 98–99% воды от общего количества, содержащегося в системе «жидкий диэлектрик-целлюлоза». Источником

появления воды могут быть как нормальные процессы термохимического старения диэлектриков, так и поступление воды извне, например, в случае нарушения герметичной пленочной или азотной защиты оборудования.

В настоящее время в качестве жидких диэлектриков в высоковольтном электрооборудовании применяют разные марки трансформаторных масел: ГК, ВГ, ТКп, Т-750, *Nytro 11 GX*, *Nytro 10XN*, *Tehmol 2000*. За рубежом все чаще используют кремнийорганические (силиконовые) жидкости (Канада, США, Япония) и сложные эфиры *Midel 7131*, *Midel eN*, *Envirotemp FR3*, *Biotemp* (Европа) [1–4]. Технология производства диэлектриков различна, а значит, сильно отличается их структурно-групповой состав и спектр примесных соединений, что сказывается на их способности растворять воду. В силу гидрофобности молекул углеводородов минеральные масла характеризуются низкой растворимостью воды (порядка 30–60 ppm<sup>1</sup>) [5]. Силиконовые жидкости (150–300 ppm) и эфиры (300–2600 ppm) имеют более высокие пределы насыщения при температуре 20–23°C [6]. Предельная растворимость воды в диэлектриках является также функцией от температуры системы «вода-изоляционная жидкость-целлюлоза», т.е. растворимость увеличивается экспоненциально с повышением температуры. Надо заметить, что растворенная вода образует в органических диэлектрических жидкостях истинный раствор и практически не оказывает влияния на изменение изоляционных характеристик, а именно снижение электрической прочности жидкого диэлектрика. Но при понижении температуры в первую очередь образуется вода в виде конденсата, которая затем переходит в эмульсионную воду, повышающую диэлектрические потери жидкости [7]. В минеральных маслах, особенно находящихся в эксплуатации, наряду с растворённой и эмульсионной формами существует некоторое количество связанной воды. Такая форма образуется за счёт взаимодействия ее молекул с ионными и полярными продуктами окислительного процесса масла (серо- и азотсодержащими компонентами, металлоорганическими соединениями, солями нафтеновых кислот, смолистыми веществами и др.). Крайне нежелательная связанная вода по своей электрохимической природе является электролитом и заметно снижает электрофизические свойства жидкого диэлектрика, такие как электрическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь [8]. Все формы воды («связанная – растворенная – эмульсионная») в жидкости постоянно находятся в состоянии динамического равновесия, и одна форма воды может переходить в другую при изменении температурного фактора. Особенно опасна ситуация, когда происходит резкое охлаждение изоляционной среды, например, при снижении нагрузки или выводе оборудования из эксплуатации, которая приводит к появлению эмульсионной воды из растворенной формы. В этом случае молекулы эмульсионной воды диффундируют в сторону целлюлозы, находящейся в постоянном контакте с увлажненной изоляционной жидкостью. Адсорбированная на поверхности твердой изоляции вода представляет большую угрозу при вводе высоковольтного оборудования в работу, т.к. существует вероятность возникновения пробоя, особенно при низких температурах изоляции обмоток. Такие опасные ситуации, конечно, можно и нужно предотвращать путем проведения своевременных технических мероприятий, воздействующих на главную изоляцию через жидкий диэлектрик. К первоочередному мероприятию относится осуществление периодического контроля строго нормируемой концентрации воды в изоляционной жидкости<sup>2,3,4,5</sup>. При этом очень важно при контроле влагосодержания жидких диэлектриков получить достоверный результат, который зависит не только от корректного

<sup>1</sup> ppm – одна миллионная часть (1 ppm=10<sup>-6</sup>=0,0001%=1 г/т)

<sup>2</sup> РД 34.45-51.300-97 «Объем и нормы испытаний электрооборудования». Под общей редакцией Б.А. Алексеева, Ф.Л. Когана, Л.Г. Мамиконянца. 6-е изд. М.: НИЦ ЭНАС, 1998. 256 с.

<sup>3</sup> IEC 60422: Mineral insulating oils in electrical equipment – Supervision and maintenance guidance. Edition 4.0. Geneva, IEC Central Office. 2013. 45 с.

<sup>4</sup> IEC 60836: Specifications for unused silicone insulating liquids for electrotechnical purposes. Edition 3.0. IEC Central Office. 2015. 12 с.

<sup>5</sup> ASTM Standart D6871: Standard Specification for Natural (Vegetable Oil) Ester Fluids Used in Electrical Apparatus. ASTM International. 2008.

отбора пробы, но и от выбора метода физико-химического анализа в лабораторных условиях, позволяющего узнавать количество связанной, растворенной и/или эмульсионной форм воды.

### Обзор методов контроля концентрации воды в жидкой изоляции высоковольтного оборудования

К настоящему времени известны стандартизованные и нестандартизованные методики определения воды в изоляционных жидкостях (минеральных маслах, силиконовых жидкостях, синтетических и натуральных эфирах). Методики количественного измерения основаны на химических, электрохимических, хроматографических и спектральных методах анализа (табл. 1).

Таблица 1

Методы определения воды в изоляционных жидкостях

| Нормативный документ  | Принцип метода  | Анализируемые продукты  | Форма определяемой воды                       |
|---|---|---|---|
| <b>Качественные методы обнаружения</b>                        |   |   |   |
| ГОСТ 1547 <sup>6</sup>  | Визуализация  | Минеральные масла   | Растворенная, эмульсионная                    |
| <b>Химические методы</b>                                      |   |   |   |
| ГОСТ 7822-75 <sup>7</sup>                                     | Измерение объема газа, выделившегося при взаимодействии веществ             | Минеральные масла   | Растворенная                                  |
| <b>Электрохимические методы</b>                               |   |   |   |
| ГОСТ Р МЭК 60814-2013 <sup>8</sup>                            | Кулонометрическое титрование  | Минеральные масла   | Общая (связанная, растворенная, эмульсионная) |
| ASTM Standart D1533 <sup>9</sup>                              |   | Силиконовые жидкости<br>Натуральные эфиры<br>Синтетические эфиры                      |   |
| Не стандартизован   | Кулонометрия с электролизом на чувствительном элементе                      | Минеральные масла   | Растворенная                                  |
| <b>Хроматографические методы (газовая хроматография – ГХ)</b> |   |   |   |
| РД 34.43.107-95 <sup>10</sup>                                 | ГХ с прямым вводом пробы в испаритель                                       | Минеральные масла   | Общая (связанная, растворенная, эмульсионная) |
|   | ГХ без вакуумирования   |   | Растворенная                                  |
|   | Равновесное извлечение растворенной воды из масла                           |   | Растворенная                                  |
| Методика НПО «Электрум» [9]                                   | ГХ с вводом пробы экстракта в испаритель (ацетонитрил с извлеченной влагой) | Минеральные масла   | Растворенная, эмульсионная                    |
| <b>Спектральные методы</b>                                    |   |   |   |
| Не стандартизован   | ИК-спектроскопия  | Минеральные масла<br>Силиконовые жидкости<br>Натуральные эфиры<br>Синтетические эфиры | Растворенная, связанная, эмульсионная         |
| Не стандартизован   | Люминесцентная спектроскопия  |   |   |
| Не стандартизован   | ЯМР-спектроскопия   |   |   |
| Не стандартизован   | ЭПР-спектроскопия   |   |   |

<sup>6</sup> ГОСТ 1547-84. Масла и смазки. Методы определения наличия воды. М.: Изд-во стандартов, 1984. 3 с.

<sup>7</sup> ГОСТ 7822-75. Масла нефтяные. Метод определения растворенной воды. М.: Изд-во стандартов, 1986. 6 с.

<sup>8</sup> ГОСТ Р МЭК 60814-2013. Жидкости изоляционные. Бумага и прессованный картон, пропитанные маслом. Определение содержания воды автоматическим кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.

<sup>9</sup> ASTM Standart D1533: Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration. ASTM International. 2012.

<sup>10</sup> РД 34.43.107-95 Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле. М. АО ВНИИЭ, 1996. 42 с.

В табл. 2 приведены метрологические характеристики некоторых методик анализа воды.

Таблица 2

Сравнительная характеристика некоторых методик количественного определения воды в трансформаторных маслах

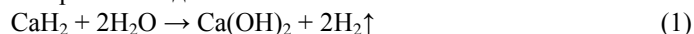
| Параметры  | Методики анализа          |                                    |   |                               |
|--|---------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------|
|  | ГОСТ 7822-75 <sup>7</sup> | ГОСТ Р МЭК 60814-2013 <sup>8</sup> | РД 34.43.107-95 <sup>10</sup><br>(прямой ввод пробы в испаритель) | Влагомер ВТМ-МК <sup>11</sup> |
| Объем вводимой пробы, мл                                       | 150–180                   | 0,2–10                             | 0,025–0,100   | 2                             |
| Диапазон определяемых концентраций, г/т                        | 10–100                    | 2-100                              | 2–200   | 2,5–50                        |
| Предел обнаружения, г/т  | 10                        | 2                                  | 2   | 2,5                           |
| Время анализа (без подготовки прибора), мин                    | 45–60                     | 2-5                                | 10  | 15                            |
| Допускаемая сходимос ть метода                                 | 1,5–20 мг/дм <sup>3</sup> | 10%                                | 10%   | 2,5 г/т                       |
| Допускаемая воспроизводимос ть метода                          | –                         | 15%                                | –   | –                             |
| Примечание: «-» – показатель в нормативном документе не указан |                           |                                    |   |                               |

Качественное определение воды по ГОСТ 1547–84<sup>6</sup> в минеральных маслах основано на быстром нагревании пробирки с пробой диэлектрика путем погружения ее в масляную баню, нагретую до 130°C. При резком нагреве над поверхностью масла происходит парообразование и стенки пробирки (выше уровня масла) мутнеют от конденсирующихся паров воды. О наличии влаги судят по вспениванию и треску пробы. Такое определение можно проводить при условии отсутствия требований предприятий-изготовителей по количественному содержанию влаги в продукте, что происходит крайне редко. Поскольку влага в масле представляет потенциальную угрозу возникновения пробоя, ее количество строго нормируется, поэтому качественный метод практически не используется при испытании трансформаторных масел.

К количественным методам анализа воды в жидких диэлектриках относятся гидрид-кальциевый метод (ГОСТ 7822–75<sup>7</sup>), метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру (IEC 60814<sup>8</sup>, ASTM D1533<sup>9</sup>), хроматографические методы с разными способами ввода пробы масла (РД 34.43.107-95<sup>10</sup>). На конечный результат определения влагосодержания влияют не только методы, но и формы связи воды с молекулами жидкого диэлектрика.

К химическим методам относится *гидрид-кальциевый метод определения растворенной воды*. Метод был стандартизован в 1975 году в ГОСТ 7822<sup>7</sup> и до недавнего времени широко использовался в лабораториях энергетических компаний. Следует отметить, что установленные нормативные значения по влагосодержанию минеральных масел в России основаны на результатах измерения гидрид-кальциевым методом. Метод позволяет определять массовую долю растворенной воды в свежих, регенерированных и эксплуатационных маслах, не содержащих эмульсионную воду.

В основе метода – реакция взаимодействия гидрида кальция с водой (1), в результате которой выделяется водород. По объему выделившегося водорода, используя ряд формул, рассчитывают массовую долю растворенной воды в масле:



<sup>11</sup> Руководство по эксплуатации влагомера трансформаторного масла ВТМ-МК 5К2.844.136 РЭ, 2007. 29 с.

Из всех возможных соединений (карбиды, азиды щелочных металлов или вещества с металлической связью) гидрид кальция выбран из соображения наиболее эффективного взаимодействия: при реагировании с 1 молекул воды образуется 1 моль водорода, тогда как с остальными специфическими веществами стехиометрия реакции – 2 моль к 1 моль газа.

Прибором для измерения влагосодержания электроизоляционных масел гидрид-кальциевым методом является достаточно хрупкий и громоздкий прибор типа ПВН. На рис. 1 показана схема прибора. Подробное описание конструкции прибора приведено в ГОСТ 7822–75<sup>7</sup>. В настоящее время прибор ПВН предлагается в собранном виде. Однако это не устраняет недостатки, к которым следует отнести продолжительное время подготовки прибора к измерению, включая проверку на герметичность, установку равновесия воздуха по объему, газонасыщение дегазированного масла. С учетом сказанного время испытания одной пробы масла (два последовательных измерения) составляет около 4 часов.

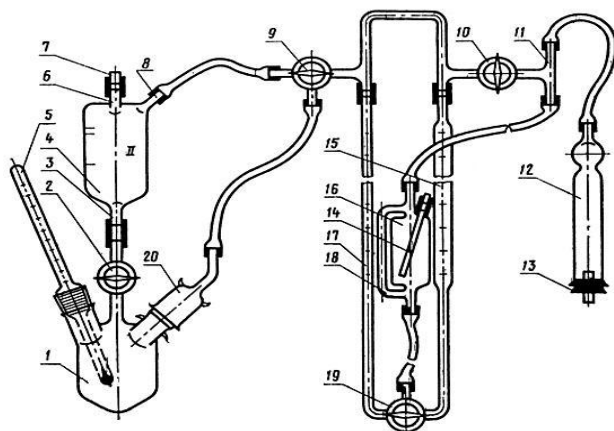


Рис. 1. Прибор для определения растворенной воды в минеральных маслах по гидрид-кальциевому методу

Требуемый объем пробы масла для проведения двух последовательных измерений составляет не менее 350 мл. Один опыт (без учета сборки устройства ПВН, проверки герметичности и т.д.) продолжается 45 мин. В процессе опыта каждые 5 минут фиксируются параметры (время отсчета  $t$ , мин; температура внутри реакционного сосуда прибора ПВН  $t$ , °C; атмосферное давление  $p$ , МПа или мм рт. ст.; количество выделившегося газа водорода  $Vt$ , см<sup>3</sup>; поправка на изменение объема газа в зависимости от температуры  $a$ , см<sup>3</sup>; объем выделившегося водорода с учетом поправки  $v$ , см<sup>3</sup>; отношение  $t/v$ , мин/см<sup>3</sup>). На основе полученных результатов, с учетом поправки на температуру испытания, строят график и проводят вычисления влагосодержания в масле.

Массовую долю растворенной влаги в масле рассчитывают по двум последовательным определениям, расхождение между которыми не должно превышать значений от 1,5 до 20 мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от диапазона определяемых концентраций. Так, например, для диапазона от 20 до 50 мг/дм<sup>3</sup> допустимое расхождение не более 6 мг/дм<sup>3</sup>.

На практике очень сложно добиться такой сходимости ввиду многих причин. Ярким примером является нестабильность работы прибора ПВН вследствие колебания давления и температуры при открывании или закрывании двери помещения во время анализа. Для дегазированных масел во время реакции бывают случаи, когда водород не выделяется, а поглощается маслом, причем общее давление водорода над маслом не только повышается, но и понижается. Недостатком метода также является активность гидрида кальция при реакции с кислотами, образующимися в масле при окислении в процессе длительной эксплуатации. Все это может приводить к недостоверности результатов анализа:

занижению или завышению концентрации воды в электроизоляционных жидкостях как свежих, так и находящихся в эксплуатации. Низкий предел чувствительности метода (10 г/т) делает его неприемлемым в условиях эксплуатации высоковольтного оборудования с герметичным исполнением.

Несмотря на небольшое количество применяемых реактивов, гидрид-кальциевый метод является чрезвычайно трудоемким определением влаги в минеральных маслах и в современной лабораторной практике почти не используется.

В настоящее время наиболее распространенным в мире и в нашей стране является метод определения содержания воды реактивом Карла Фишера. Метод осуществлен в приборах ряда фирм (“Metrohm” и “Mittler Toledo”, Switzerland; “Mitsubishi Chemical Analytech Co Ltd.”, Japan; ООО «КПФ «Промикс», Чешская республика; ООО «Экохим» и ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) в виде автоматического кулонометрического титратора и стандартизован в России в ГОСТ Р МЭК 60814–2013<sup>8</sup>, в Европейских странах – IEC 60814 и США – ASTM D1533<sup>9</sup>.

В основе анализа лежит реакция взаимодействия воды с йодом и двуокисью серы в присутствии пиридина в метаноле:



Генерация йода происходит электрохимически в процессе анодного окисления на генерирующем электроде:



До тех пор, пока в анолите присутствует вода, генерированный йод вступает в реакцию по уравнениям (2) и (3). Мерой содержания воды является расход тока. На генерирующий электрод подается электричество в таком количестве, которое необходимо для образования йода, вступающего в реакцию с определяемой водой. Расчет необходимого количества электричества основан на втором законе электролиза Фарадея, который гласит: «для данного количества электрического заряда масса химического элемента, осаждённого на электроде, прямо пропорциональна эквивалентной массе элемента». Математический вид закона выглядит следующим образом:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \cdot \left(\frac{M}{z}\right), \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса осажденного на электроде вещества, мг или мкг;  $Q$  – полный электрический заряд, прошедший через вещество, Кл или мКл;  $F$  – постоянная Фарадея (96 485,33(83) Кл/моль);  $M$  – молярная масса вещества, а в нашем случае йода, г/моль;  $z$  – валентное число ионов вещества (число электронов на один ион).

Допустим, в пробе диэлектрика масса воды составляет 1 мг, что соответствует количеству моль  $n(\text{H}_2\text{O}) = 1:18 = 0,055(55) \cdot 10^{-3}$ , где 18 г/моль – относительная молекулярная масса молекулы воды. В реакции  $\text{I}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  реагируют друг с другом в соотношении 1:1. Поэтому  $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{I}_2) = 0,055(55) \cdot 10^{-3}$  моль. Преобразуя формулу 1.1, получим:

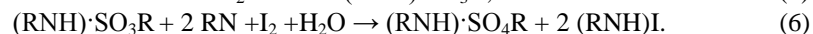
$$Q = \left(\frac{m}{M}\right) \cdot F \cdot z = n \cdot F \cdot z. \quad (1.2)$$

Из реакции (4) видно, что число электронов на один ион йода  $z = 2$ . Подставляя в формулу (1.2) все известные величины, получаем, что для генерации йода, участвующего в реакции (2) в эквивалентном количестве с 1 мл воды в анолите, требуется электрический заряд величиной 10,72 Кл.

После того, как вся вода прореагирует, в анодной области образуется небольшой избыток йода, который регистрируется поляризованным измерительным электродом, отключающим при этом ток, подаваемый на электроды электролизера. Процесс генерации йода останавливается.

Пиридин и метанол являются токсичными соединениями. В стандарте ГОСТ Р МЭК 60814-2013<sup>8</sup> отмечено, что при титровании некоторых изоляционных жидкостей

допускается использовать другие комбинации растворов «основание–спирт». Однако только с метанолом реакция является строго стехиометрической, кроме того метанол не только действует как растворитель, но и участвует непосредственно в самой реакции. При этом процентное содержание метанола в растворителе должно быть не менее 20%. Использование, например, этанола, 2-пропанола, метоксиэтанола, диэтиленгликоля, моноэтилового эфира вместо метанола приводит к медленному протеканию реакций. Пиридин не принимает непосредственное участие в реакции, т.е. действует только как буферный агент, поэтому его можно заменить на менее токсичный имидазол без потери скорости и точности титрования. В этом случае реакции с имидазолом ( $C_3H_4N_2 = RN$ ) протекают следующим образом:



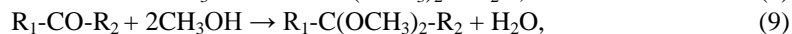
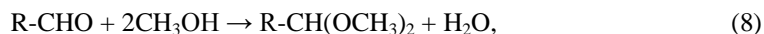
Общее химическое уравнение:



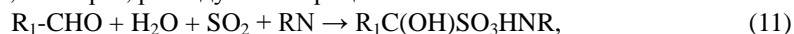
Но, несмотря на безвредность имидазола, реагенты Карла Фишера по-прежнему содержат пиридин, в силу наименьшей стоимости.

В процессе кулонометрического определения воды в жидких диэлектриках реактивом Фишера параллельно могут проходить побочные реакции, которые искажают результаты анализа [10].

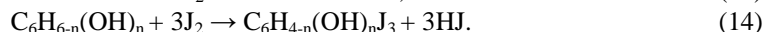
Метанол в составе реактива Фишера может вступать в реакции с альдегидами (8), кетонами (9), карбоновыми кислотами (10), которые присутствуют в окисленных изоляционных маслах. Данные реакции приводят к завышению результатов анализа воды в изоляционных жидкостях.



Другая побочная реакция – взаимодействие дисульфида с альдегидами и кетонами, в результате которых вода, наоборот, расходуется в процессе анализа:



К завышенным концентрациям влагосодержания могут приводить реакции реактива Фишера с меркаптанами (13), фенолами (14) в результате более высокого потребления йода при титровании изоляционных жидкостей, особенно окисленного минерального масла:



В общем случае мешающие соединения приходится либо делать инертными к реактиву Фишера (добавлением определенных реагентов), либо количественно определять их в отдельном опыте и в найденное содержание воды вносить соответствующую стехиометрическую поправку. Так, например, карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), в различной степени взаимодействующие с реактивом Фишера, должны быть переведены в циангидрины до определения воды титрованием. Меркаптаны, стехиометрически взаимодействующие с реактивом Фишера, следует перед определением воды перевести в сульфиды. Такие процедуры на практике, как добавление того или иного реактива, который предотвращает реакцию, мешающую проведению анализа, или определение мешающих компонентов в отдельном опыте затруднено ввиду сложного химического состава окисленного минерального масла. Кроме того, эти процессы очень трудоемкие и требуют большого количества разнообразных реактивов.

Из уравнений (2) и (3) следует, что максимальное количество воды, вступающее в реакцию с 1 молем  $J_2$  реактива Фишера, равно 1 молю. Такое теоретическое соотношение редко достигается вследствие побочных реакций. Эквивалентность свежеприготовленного реактива с учетом поправок на содержание воды в нем составляет около 80% от

теоретического. В течение месяца его активность снижается почти до 50%, а через 3 мес. она падает до 40% теоретического значения [10; 11].

Поскольку реактив Фишера способен разрушать химически связанную воду, его можно считать методом определения общего влагосодержания, позволяющим определять все формы воды (связанную, растворенную, эмульсионную), но при условии отсутствия частиц углерода. Последние, по данным авторов [5], легко связывают порядка 30–40% воды из масла, что ставит под сомнение получение достоверных концентраций воды в жидком диэлектрике.

В целом метод определения влаги реактивом Карла Фишера применим для изоляционных жидкостей с содержанием воды от 2 до 100 мг/кг (г/т или ppm), с вязкостью менее 100 мм<sup>2</sup>/с при температуре 40°C. Чувствительность метода – 2 г/т воды в диэлектрике (по массе), что превосходит чувствительность гидрид-кальциевого метода. Расхождение между параллельными определениями не более ± 10%. Аппаратурное оформление метода Фишера более сложное, чем гидрид-кальциевого. Как правило, автоматический анализатор состоит из микропроцессорного управляющего блока, благодаря которому титрование выполняется автоматически. Ввод требуемых параметров измерений происходит с помощью встроенной или выносной клавиатуры. Важным составным элементом любого автоматического анализатора является титровальная ячейка, в крышке которой встроены генерирующий и индикаторный электроды (рис. 2). Анодное отделение ячейки заливается анолитом или анодным раствором, содержащим диоксид серы, пиридин или имидазол, йодид, метанол или другие подходящие растворители. Катодное отделение содержит католит (катодный раствор) – реагент, который обеспечивает завершение электрохимической реакции окисления, протекающей в анодном отделении. Состав католита обычно аналогичен анодному раствору или могут использоваться другие модифицированные растворители. В настоящее время электролиты Фишера предлагаются в готовом виде.

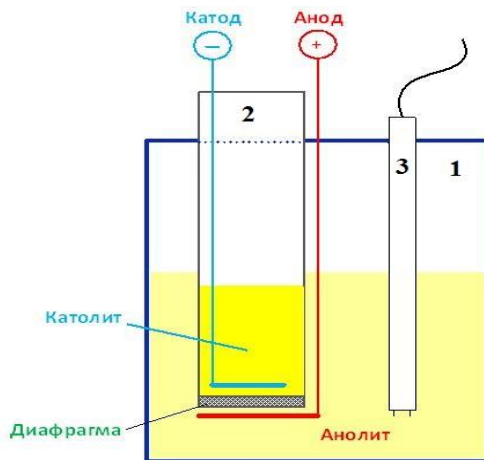


Рис. 2. Кулонометрическая ячейка автоматического титратора:

- 1 – титровальная (кулонометрическая) ячейка; 2 – генерирующий электрод с диафрагмой;  
3 – индикаторный электрод; анолит – анодный раствор; католит – катодный раствор

Учитывая чувствительность реактива Фишера к влаге, при его использовании тщательно следят за состоянием осушителя, титровальной ячейки и электродов. В процессе титрования образующаяся метилсульфовая кислота  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  может достигать катод в анодном отсеке, где восстанавливается до сульфидного соединения<sup>12</sup>. Чтобы избежать нежелательных реакций, катодный и анодный раствор необходимо менять один раз в две недели. Перед заменой растворов проводится целый комплекс по очистке ячейки и электродов, особенно

<sup>12</sup> Инструкция по эксплуатации автоматического титратора 831 KF Coulometer. 102 с.



генерирующего электрода с диафрагмой, поскольку последняя обводняется уже через несколько измерений. В противном случае полученные результаты нельзя считать достоверными. С момента использования свежего реактива проводят регулярный контроль по стандартным растворам воды в метаноле с концентрацией 0,1 и 1,0 мг/г. Такие растворы можно приобрести готовые (в ампулах) или приготовить в лаборатории самостоятельно. Проведение процедур, связанных с калибровкой анализатора, требует от персонала определенного опыта.

Метод Фишера при тщательной работе обладает высокой чувствительностью и точностью. Вместе с тем, он отличается большой трудоемкостью, требует специальной подготовки персонала химических лабораторий и соблюдения всех условий работы с вредными и ядовитыми веществами.

Таким образом, при выборе данного метода для количественного определения влагосодержания в изоляционных маслах нужно учитывать следующие недостатки:

- активность компонентов реактива Фишера, которые реагируют не только с водой, но и с продуктами окисления масла (карбонильные, карбоксильные и фенольные соединения), образующимися в процессе его старения, что может приводить к ошибкам при определении влагосодержания в эксплуатационных маслах;
- реактив Фишера является достаточно сложным соединением и, к тому же, с коротким сроком эффективности (требуется замена анолита и католита, залитых в кулонометрическую ячейку, каждые две недели);
- частая и продолжительная регенерация кулонометрической ячейки, осушителя, электродов;
- высокая стоимость анализатора;
- комплектующие и расходные материалы для реализации метода достаточно дорогие.

Многие недостатки, присущие автоматическому кулонометрическому титрованию воды реактивом Фишера, отсутствуют в *кулонометрическом методе определения влажности изоляционных жидкостей*. Данный метод заключается в непрерывном поглощении влаги из пробы жидкого диэлектрика сухим газом-носителем, проходящим через кулонометрический чувствительный элемент, и непрерывном электролизе всей поглощаемой влаги. Продукты электролитического разложения влаги – газообразный кислород и водород – выносятся из чувствительного элемента потоком обезвоженного газа-носителя [12].

Мерой влажности является сила тока (количество электричества), необходимая для электрического разложения всей влаги, поглощенной в единицу времени, при строго стабилизированном расходе газа-носителя с извлеченной влагой.

Кулонометрический чувствительный элемент (рис. 3) представляет собой стеклянную трубку 1, внутренняя поверхность которой покрыта тонким слоем влагопоглощающей пятиокиси фосфора 2. В канале стеклянной трубки по спирали вплавлены платиновые (родиевые) проволочки 3, представляющие собой электроды. Они питаются постоянным током и разлагают влагу, поглощенную пятиокисью фосфора.

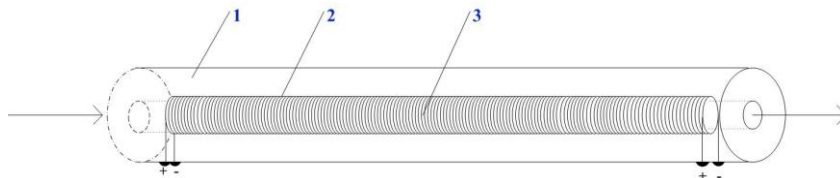


Рис. 3. Схема устройства кулонометрического чувствительного элемента

При работе чувствительного элемента в нем непрерывно протекают два параллельных процесса: поглощение влаги пятиокисью фосфора с образованием

фосфорного ангидрида (15) и электролитическое разложение влаги с восстановлением пятиоксида фосфора из образовавшегося фосфорного ангидрида (16):



Таким образом, прямое измерение содержания влаги в контролируемом газе-носителе с извлеченной из пробы жидкого диэлектрика влагой заменяется измерением силы тока, идущего на электролиз поглощенной влаги, и расхода газа, протекающего через датчик.

В настоящее время кулонометрический метод реализован в приборе ВТМ-МК, разработанном Ангарским ОКБА. На рис. 4 показана функциональная схема измерительного устройства. Проба анализируемого трансформаторного масла при помощи шприца-дозатора (объемом 2 мл) вводится в десорбционную колонку. Газ-носитель через стабилизатор давления газа проходит в кулонометрический осушитель 1 и поступает в десорбционную колонку 2. После барботирования пробы масла в десорбционной колонке газ-носитель с извлеченной влагой поступает в чувствительный элемент 3, где влага адсорбируется и проходит электролиз воды. Напряжение, пропорциональное току электролиза, снимается с делителя напряжения 5 и подается на один из аналоговых входов микроконтроллера 6. Напряжение  $U$  интегрируется микроконтроллером во времени, преобразуется в цифровой код, который поступает на индикаторное устройство 7. По окончании цикла измерения (цикл равен 15 мин.) проба масла через электромагнитный клапан сливается в дренаж<sup>11</sup>.

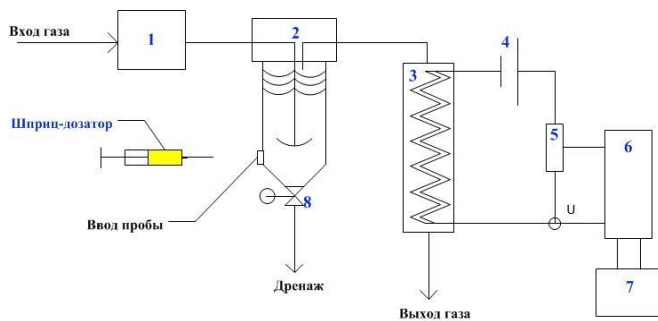


Рис. 4. Функциональная схема влагомера ВТМ-МК:

1 – кулонометрический осушитель; 2 – десорбционная колонка; 3 – кулонометрический чувствительный элемент; 4 – источник питания; 5 – делитель напряжения; 6 – микроконтроллер; 7 – индикаторное устройство; 8 – клапан

Кулонометрический метод обладает высокой чувствительностью и позволяет измерять микроконцентрацию влаги в образце, начиная с миллионных долей. Точность измерения влажности определяется точностями измерения силы тока и расхода газа. Этот метод может считаться абсолютным методом, не требующим эмпирической градуировки приборов. Основной недостаток этого метода связан с необходимостью использования газа для переноски влаги из масла к сорбенту. Полное извлечение влаги из масла при барботировании теоретически возможно только при бесконечном времени измерения. Использование барботирования в реальном приборе требует расчета количества влаги, оставшегося в масле после барботирования, в течение времени измерения. Точно выполнить эти расчеты для всех видов масел (новых и находящихся в эксплуатации длительное время) фактически невозможно. Барботированием легко извлекается вода до остаточной влажности 10–12 г/т, дальнейшее извлечение влаги требует длительного времени и для реальных измерений фактически невозможно. Количество влаги, оставшейся в масле после измерения, будет зависеть от химического состава и физических свойств масла.

К недостаткам приборов, реализующих данный метод, можно отнести:

- необходимость использования сухого воздуха или другого сухого газа-носителя; наличие в газе даже небольшого количества воды вызовет большую погрешность измерения;
- необходимость периодической регенерации кулонометрического осушителя и чувствительного элемента опасными химическими реагентами;
- высокую стоимость кулонометрического осушителя, а также кулонометрического чувствительного элемента (каждый порядка 1/6 стоимости самого прибора);
- высокую стоимость технического обслуживания и периодической поверки средства измерения;
- отсутствие стандартизированной или аттестованной методики, что затрудняет использование метода в аттестованных или аккредитованных лабораториях.

*Хроматографические методы* основаны на разделении воды и сопутствующих компонентов, в частности воздуха, в токе газа-носителя на колонке, заполненной адсорбентом, обычно модифицированным жидкой фазой или немодифицированным полимером, с последующим определением воды и сопутствующих компонентов с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). СО 34.43.107–95<sup>10</sup> «Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле» описывает три методики определения воды и воздуха, основанные на различных способах выделения этих веществ из масла. Пороговая чувствительность для влагосодержания (воды) всех предлагаемых методик в Методических указаниях не ниже 2 г/т.

Суть *первой методики* заключается в прямом вводе пробы масла (25–100 мкл) в испаритель, температура которого 250–300°C. При такой температуре вся вода (связанная, растворенная, эмульсионная), присутствующая в масле, переходит в газообразное состояние. Водяной пар газом-носителем (гелием) переносится сначала в предколону, а затем в главную хроматографическую колонку, где происходит разделение. Регистрация анолитов осуществляется с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). В СО 34.43.107–95<sup>10</sup> указана насадочная колонка длиной 2–3 м с внутренним диаметром 2–3 мм, заполненная 15% ПЭГА на Полисорбе-1. В этом случае на первой минуте выходит пик воздуха, а время выхода воды составляет около 2 мин. Калибровка хроматографа осуществляется по этиловому спирту с известным содержанием воды, которое определяется хроматографическим методом добавок воды к калибровочному спирту.

В настоящее время методика чаще всего осуществляется на хроматографах российских фирм ЗАО СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола), НПФ «Мета-хром» (г. Йошкар-Ола), ООО «Хромос» (г. Дзержинск), ООО «Люмэкс» (г. Москва). На рис. 5 показан пример функциональной схемы определения воды и общего газосодержания в трансформаторных маслах. Специалисты компании СКБ «Хроматэк» рекомендуют разделение искомых веществ (воздуха и воды) проводить на насадочной колонке *Haesep Q* длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм. Время выхода определяемых веществ несколько уменьшается, так для воздуха время выхода составляет 0,370, для воды – 1,02 мин. Такая замена хроматографических колонок не позволяет решить основной недостаток методики определения влагосодержания с прямым вводом масла в испаритель. Для защиты основной хроматографической колонки от масла устанавливается предколону, заполненная инертным материалом, например диатомитом, выдерживающим высокую (до 300°C) температуру. Колонку и предколону после проведения серии анализов требуется регенерировать методом обратной продувки при высоких температурах: 150–160°C для колонки и 300–350°C для испарителя. При проведении такой операции электрическое питание ДТП отключают во избежание перегорания спирали. Общий объем вводимого до регенерации масла не более 0,6 мл. Иными словами, через 20–30 анализов при времени одного анализа не превышающем 5 мин, как минимум, один раз в неделю приходится останавливать процесс анализа и запускать режим регенерации колонок. Процесс регенерации занимает

порядка 3–5 часов, что очень критично при интенсивном потоке проб масла, особенно в период ремонтных компаний (весна – осень).

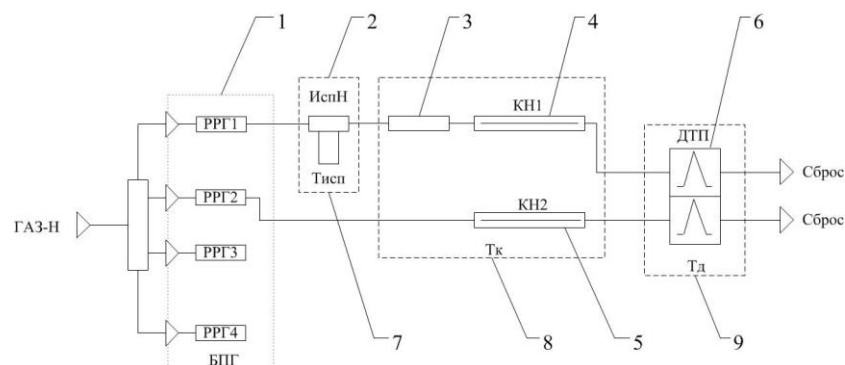


Рис. 5. Пример функциональной схемы хроматографа для определения общего газосодержания и воды в трансформаторном масле:

1 – блок подготовки газов; 2 – испаритель насадочный; 3 – предколонка; 4 – ГХ-колонка; 5 – сравнительная колонка; 6 – детектор; 7, 8, 9 – термостаты испарителя, колонок, ДТП

В методике ВТИ без вакуумирования приставки используют способ полного извлечения растворенной воды в масле.

Выделение и анализ воды основаны на нагревании пробы масла (1 мл) в реакционном сосуде при 100°C, перемещении паров воды потоком сухого гелия в колонку хроматографа, нагретую до комнатной температуры. После разделения пиков воздуха и воды происходит детектирование с помощью ДТП. Методика реализуется на любом газовом хроматографе с приставкой, которая подключается к хроматографу в линию газа-носителя перед колонками (рис. 6). Приставка состоит из реакционного сосуда 2 с термостатом 6, обеспечивающим нагрев масла, введенного для анализа, до 100°C; устройства для ввода пробы масла в реакционный сосуд и слива масла из него; металлических капиллярных трубок со штуцерами и накидными гайками, предназначенных для соединения всех частей приставки.

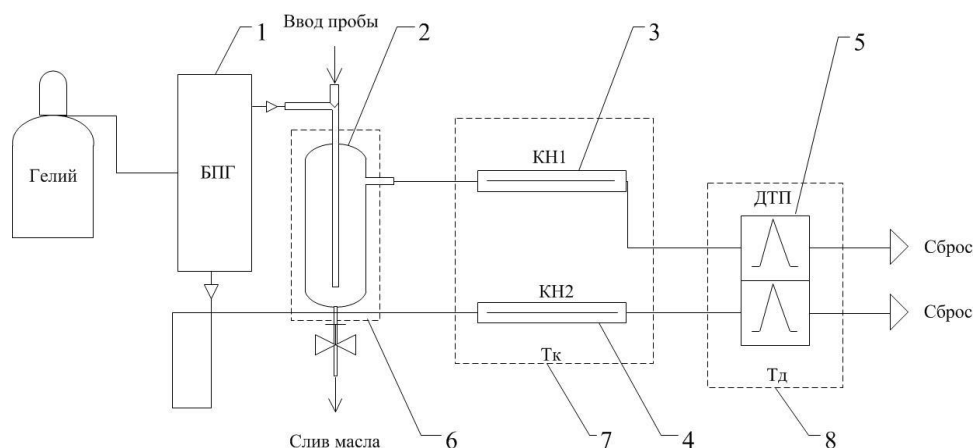


Рис. 6. Пример функциональной схемы определения общего газосодержания и воды в масле без вакуумирования с приставкой к хроматографу:

1 – блок подготовки газов; 2 – реакционный сосуд; 3 – ГХ-колонка; 4 – сравнительная колонка; 5 – детектор; 6, 7, 8 – термостаты реакционного сосуда, колонок, ДТП

Одна из основных трудоемких операций при использовании данного метода заключается в валидации методики, а именно в приготовлении калибровочных растворов и построении градуировочной зависимости. В качестве калибровочных растворов «Методические указания» регламентируют свежее масло марки ГК, насыщенное парами воды и воздуха. Для этого определённый объём масла продувается атмосферным воздухом при комнатной температуре в течение 15 мин. После установления коэффициента Генри проводят целый комплекс вычислительных операций по расчету концентрации воды в масле, которая прямо пропорциональна упругости паров воды в воздухе.

В «Методических указаниях» табличные и графические данные приведены только для марок масел ГК и Т-1500, в то время как в эксплуатации находятся и другие марки трансформаторных масел (ВГ, ТКп, Т-750, *Nitro 11GX*, *Nitro 10XN*, *Technol-2000*). Пределы влагонасыщения минеральных масел, вследствие их различного структурно-группового состава, отличаются между собой. Следовательно, перед определением концентрации влаги в эксплуатационном масле определенной марки необходимо приготовить калибровочные масла на основе этого же сорта масла, установить коэффициенты и поправки, и лишь после этого произвести все вышеописанные расчеты. Кроме того, калибровочные растворы готовятся на свежем масле, что может также внести свою погрешность при определении содержания влаги эксплуатационных окисленных масел.

Таким образом, газохроматографическое определение влагосодержания по второму способу извлечения займёт у специалистов лаборатории довольно продолжительное время. А также существует большая вероятность возникновения ошибок на каждой стадии анализа.

Первые два способа извлечения воды из пробы жидкого диэлектрика, в частности трансформаторного масла, базируются на процессах термодинамики. Испаритель хроматографа следует рассматривать как герметичный сосуд с постоянным давлением и температурой. Проба масла, содержащая некое количество воды, вводится в камеру испарителя, нагретого до 250–300°C. При таких условиях происходит испарение молекул воды не только с поверхности, но и в объеме жидкости. Молекулам воды и тяжелым углеводородам сообщается тепловая энергия, которая переходит в кинетическую энергию молекул, необходимую для преодоления барьера притяжения и покидания жидкости. Кинетическая энергия молекул воды в смеси различных углеводородов оказывается больше, поэтому вода быстрее переходит в парообразное состояние, чем остальные компоненты масла. Переход воды в пар ускоряется еще и за счет выхода мельчайших пузырьков газа (воздух, легкие углеводороды), всегда присутствующих в жидкости. Образовавшийся водяной пар из испарителя переносится потоком гелия в колонку, температура которой также высокая (150–160°C), что не позволяет воде конденсироваться на частях хроматографа. Поскольку объем пробы составляет всего лишь несколько микрограммов, а температура испарения очень высокая, данный процесс перехода воды в газовую фазу занимает несколько секунд. Однако стоит заметить, что такой тепловой энергии не хватает перевести в газовую фазу химически связанную воду, содержащуюся в любом минеральном масле, особенно эксплуатационном.

Во втором случае, когда в реакционный сосуд, нагретый до 100°C, вводят пробу масла 1 мл, корректное определение растворенной воды вообще сомнительно. Дело в том, что в закрытом сосуде при постоянной температуре и давлении наряду с испарением всегда происходит процесс конденсации пара. В начале нагревания интенсивность испарения выше скорости возврата молекул воды в жидкость. Когда количество «оторвавшихся» за единицу времени молекул становится равным количеству «вернувшихся» в жидкость, в замкнутой системе наступает равновесие, а пар называют насыщенным. Учитывая то, что объем пробы, вводимой в реакционный сосуд (1 мл), больше, чем в испаритель, процесс парообразования будет несколько продолжительнее. К тому же перевод всей растворенной воды из масла в пар возможен при температуре не ниже 120–130°C [13; 14]. В своих работах [13] авторы показали, что истинная растворимость воды в минеральном масле достигается при температуре около

120°C. При такой температуре растворенная вода линейно связана с относительной влажностью воздуха и на градуировочной зависимости наблюдается постоянство калибровочного коэффициента, что является залогом обеспечения точности метода. В копилку недостатков метода определения растворенной влаги без вакуумирования следует добавить возможность образования конденсированной воды как в самой хроматографической колонке, так и на других конструкциях хроматографа. Дело в том, что температура сосуда, в котором происходит выделение газообразной фазы воды из масла, составляет 100°C, а температура колонки –  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Молекулы нагретого пара, перенесенные газом-носителем из замкнутой емкости, при столкновении с относительно холодным материалом колонки будут отдавать им свою тепловую энергию. И по мере прохождения по разделительной колонке, а в целом – по системам прибора, пар постепенно конденсируется и на стенках образуется пленка конденсата, удалить которую потребуются много сил и времени. Все это приводит к нецелесообразности применения второго способа, указанного в Методических указаниях<sup>10</sup>.

Третий способ – *методика анализа с использованием равновесного извлечения растворенной воды из масла в устройстве УИВВМ (методика ВНИИЭ)*. Данная методика, как и предыдущие способы газохроматографического определения, распространяется на эксплуатационные и свежие трансформаторные масла.

Метод заключается во введении пробы масла в предварительно вакуумированный испытательный сосуд, установлении равновесия между жидкой и газовой фазами, определении давления в системе  $h_1$  по масляному манометру, вакуумировании надмасляного пространства и определении нового давления  $h_2$  после перемешивания пробы масла и установления равновесия между жидкой и газовой фазой. Используя найденные величины, проводят вычисления по содержанию влаги в масле.

Описанный метод, также как и предыдущий, очень трудоёмкий и в плане непосредственного выполнения анализа, и в плане обработки результатов испытаний. Немаловажным недостатком такого способа извлечения влаги из масла и ее определения является и то, что коэффициент растворимости  $B_1$  меняется для разных марок масел, и поэтому его необходимо устанавливать в каждом конкретном случае. Особенно это сложно осуществить, когда на анализ поступают пробы масла не одного конкретного сорта трансформаторного масла, а, как минимум, смесь двух марок масел, что в последнее время часто происходит в результате доливок в маслонаполненное высоковольтное оборудование.

В настоящее время из всех предложенных газохроматографических методов определения влаги в масле наибольшей популярностью пользуется аттестованная методика, разработанная специалистами компании НПО «Электрум» [9]. Методика выполняется в хроматографах разных фирм. Градуировка в данной методике проводится по растворам воды в ацетонитриле, приготовленным методом добавок: анализируют изначально осушенный ацетонитрил (там все равно будет пик остаточной воды), добавляют некоторое количество воды и снова анализируют. По приращению пика определяется коэффициент чувствительности. С помощью ацетонитрила происходит извлечение влаги и из пробы масла. Дозу полученного экстракта с аналитом вводят микрошприцем в испаритель хроматографа. После чего потоком газа-носителя проба перемещается по хроматографической колонке *HayeSep N* длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм, где происходит деление искомого компонента. Пик воды идентифицируется с помощью ДГП. Такой способ извлечения влаги из пробы масла позволяет избежать частой и продолжительной регенерации колонок.

В целом к достоинствам методик определения влагосодержания жидких диэлектриков методом газовой хроматографии следует отнести:

- высокую чувствительность (2 г/т);
- широкий диапазон измерения (2–200 г/т);
- относительную погрешность измерения (10%);

– малый объем пробы масла для проведения одного анализа в случае первого способа извлечения (25–100 мкл);

– в случае прямого ввода пробы масла в испаритель время анализа составляет не более 10 мин.

Главными недостатками газохроматографических методов являются:

– высокая стоимость оборудования (хроматографа) и его комплектующих частей;  
– наличие высококвалифицированных специалистов, работающих на хроматографических комплексах;

– необходимость аттестации персонала, обслуживающего сосуды под давлением;  
– высокая стоимость обязательного периодического технического обслуживания комплекса;

– токсичность ацетонитрила, который используется в ГХ-методике НПО «Электрум»;  
– ведение строгого учета прихода и расходования ацетонитрила, поскольку он входит в перечень прекурсоров.

В последнее время для контроля состояния жидкой изоляции исследователи все больше обращаются к *спектральным методам* исследования жидких диэлектриков, таким как ИК-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия.

Спектроскопия представляет собой современный инструментальный метод количественного и качественного анализа различных объектов. Спектроскопические методы основаны на взаимодействии анализируемого образца с электромагнитным излучением. В результате поглощения части энергии составляющими вещество молекулами, свободными атомами или ионами записываются спектры поглощения с характеристическими полосами для данного компонента. Так в случае спектроскопии появление в ближней инфракрасной области спектра интенсивной комбинационной полосы около 1940 нм и менее интенсивной первой обертона около 1420 нм указывает на наличие воды в исследуемом образце. По интенсивности полосы поглощения воды около 1930–1940 нм основано количественное определение воды в анализируемом объекте [15]. Авторами работы [16] приведены результаты исследования спектральных характеристик разных марок изоляционных масел, содержащих растворенную воду. С помощью <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>-С ЯМР-спектроскопии предложен способ идентификации в трансформаторном масле доли дисперсной воды, которая методом титрования по Карлу Фишеру не определяется [17].

К основным факторам, сдерживающим внедрение спектроскопических методов исследования жидких диэлектриков в ежедневную лабораторную практику, можно отнести:

– необходимость высокого профессионализма специалистов лабораторий;  
– высокую стоимость спектральных приборов;  
– подбор кювет, материал которых должен быть инертен по отношению к воде;  
– трудоемкую операцию по созданию базы спектрограмм как свежих, так и эксплуатационных изоляционных жидкостей.

Несмотря на некоторые неудобные моменты, методы спектроскопии по сравнению с физико-химическими и химическими методами являются более перспективными. Измерения проводятся достаточно быстро. Не требуется предварительная подготовка образца и применение химических реактивов. Из измеренных спектров можно получить информацию не только о количественном содержании воды, но и о физических свойствах (размер частиц, вязкость, плотность), структурно-групповом составе жидких диэлектриков, степени старения по появлению окисленных форм соединений в изоляционных жидкостях [18–20].

### **Заключение**

Интерес многих исследователей к поиску и разработке рациональных методов определения влагосодержания в диэлектрических жидкостях не ограничивается рассмотренными методами и продолжается до сих пор. Тем не менее, остается признать, что на сегодняшний день не существует технологии, позволяющей идентифицировать общую

(суммарно) воду и воду в разных формах (связанную, растворенную, эмульсионную) при одновременном их присутствии в такой сложной системе как «вода–изоляционная жидкость». А между тем, знание и понимание поведения воды в жидких диэлектриках, образование одной формы воды из другой при определенных воздействиях (температура, ионные примеси) с последующей количественной оценкой каждой из них представляет практический интерес. Совершенно очевидно, что при разработке метода упор необходимо делать на стремление достичь более полное извлечение воды из материала, сохранив при этом высокую чувствительность и точность. Мечтой каждого специалиста при выполнении анализа также является отсутствие мешающих факторов, побочных процессов или реакций, непродолжительное время пробоподготовки и короткое время непосредственно самого испытания, а в целом – получение достоверной информации о концентрации воды в изоляционной среде высоковольтного оборудования. «Правильный» результат анализа чрезвычайно важен для регламентной диагностики состояния, особенно в условиях, когда в эксплуатации находится большое количество маслонаполненного электрооборудования с превышающим назначенный срок службы. Выявленные своевременно отклонения от норм способствуют быстрому принятию решения о проведении мероприятий по доведению изоляционных характеристик жидких диэлектриков до норм (вакуумная сушка, замена и др.), а значит, дают возможность продлить «жизнь» трансформатора и, как следствие, обеспечить надежное электроснабжение.

#### **Литература**

1. Russell M. Experiences in service with new insulating liquids. M. Russell, H. Athanassatou, J.C. Duart, Ch. Perrier, I. Sitar, J. Walker. Proc. of 43<sup>rd</sup> CIGRE Session, Paris, 2010. Paper A2–35.
2. MIDEL 7131 и MIDEL eN Synthetic Ester. Режим доступа: <http://www.midel.com> (Дата обращения: 20.03.2017).
3. Envirotemp FR3 fluid. Режим доступа: <http://www.envirotempfluids.com> (Дата обращения: 20.03.2017).
4. BIOTEMP. Biodegradable Dielectric Insulating Fluid. Режим доступа: <http://www.abb.com/transformers> (Дата обращения: 20.03.2017).
5. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
6. N'cho J. Review of Physicochemical-Based Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers. J. N'cho, I. Fofona, Y. Hadjadj, A. Beroual. J. Energies, 2016, No. 9 (367). pp. 2–29.
7. Аракелян В.Г. Диагностика состояния изоляции маслонаполненного оборудования по влагосодержанию масла // Электротехника. 2004. № 3. С. 34–39.
8. Коробейников С.М. Диэлектрические материалы: учебное пособие, Новосибирск: НГТУ, 2000. 67 с.
9. Хроматографический анализ трансформаторного масла // Материалы семинара СКБ «Хроматэк», 2009. Режим доступа: <http://chromatec.ru> (Дата обращения: 25.03.2017).
10. Митчел Дж., Смит Д. Акваметрия. М.: Издательство иностранной литературы, 1952. 424 с.
11. Margolis S.A. Sources of Systematic Bias Reflected in an ASTM Collaborative Study on Water in Oil Measured by the Karl Fischer Method. Electrical Insulating Materials: International Issues, ASTM STP 1376, M.M. Hirschler, Ed., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000. pp. 59–69.
12. Аналитические средства контроля параметров трансформаторного масла. Режим доступа: <http://www.okba.ru> (Дата обращения: 25.03.2017).
13. Колушев Д.Н., Широков А.В., Ротберт И.Л., Козлов В.К. Контроль влагосодержания изоляции силовых трансформаторов: доклад. Режим доступа: <http://www.sibdiag.ru> (Дата обращения: 13.05.2017).
14. Кричевский Е.С., Бензарь В.К., Венедиктов М.В. Теория и практика экспрессного контроля влажности твердых и жидких материалов. М.: Энергия, 1980. 240 с.
15. Крищенко В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М.: КРОНА-ПРЕСС, 1997. 638 с.



16. Захарич М.П., Зайцев И.И., Комар В.П., Никанович Ф.Н., Рыжков М.П., Скорняков И.В. Анализ трансформаторного масла с использованием ИК анализаторов // Журнал прикладной спектроскопии. 2001. V. 68. № 1. С. 47–50.

17. Суханов А.А., Гнездилов О.И., Туранова О.А., Валиуллина Д.М., Козлов В.К., Туранов А.Н. ЭПР- и ЯМР-спектроскопия трансформаторного масла // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 3. С. 47–52.

18. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш., Туранов А.Н. Люминесценция трансформаторного масла марки ГК // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 6. С. 54–56.

19. Тонгонов Б.П., Дорогочинская В.А., Багдасаров Л.Н., Можайская Е.В. Разработка экспресс-метода определения вязкости, индекса вязкости и температуры застывания базовых масел методом ИК-спектрометрии // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 1. С. 46–51.

20. Маркова Л.В., Мышкин Н.К., Макаренко В.М. Флуоресцентный метод оперативного контроля трансформаторного масла // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 2. С. 46–51.

#### Авторы публикации

**Коробейников Сергей Миронович** – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой «Безопасность труда» Новосибирского государственного технического университета, E-mail: korobeynikov@corp.nstu.ru.

**Лютикова Марина Николаевна** – канд. хим. наук, ведущий инженер-руководитель лаборатории «Служба диагностики» филиала ПАО «ФСК ЕЭС» – Ямало-Ненецкое ПМЭС. E-mail: m.lyutikova@mail.ru.

#### References

1. Russell M. Experiences in service with new insulating liquids. M. Russell, H. Athanassatou, J.C. Duarte, Ch. Perrier, I. Sitar, J. Walker. Proc. of 43<sup>rd</sup> CIGRE Session, Paris, 2010. Paper A2–35.

2. MIDEL 7131 and MIDEL eN Synthetic Ester. Available at: <http://www.midel.com> (Accessed date: 20.03.2017).

3. Envirotemp FR3 fluid. Available at: <http://www.envirotempfluids.com> (Accessed date: 20.03.2017).

4. BIOTEMP. Biodegradable Dielectric Insulating Fluid. Available at: <http://www.abb.com/transformers> (Accessed date: 20.03.2017).

5. Lipstein R.A., Shakhnovich M.I. Transformer oil - 3rd edition. M. Energoatomizdat. 1983. 296 p.

6. N'cho J. Review of Physicochemical-Based Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers. J. N'cho, I. Fofona, Y. Hadjadj, A. Beroual. J. Energies, 2016, No. 9 (367). P. 2–29.

7. Arakelyan V.G. Diagnostics of insulation status of oil-filled equipment on oil moisture content. Elektrotehnika. 2004. No. 3. P. 34–39.

8. Korobeynikov S.M. Insulating materials: Study guide, Novosibirsk, NSTU, 2000. 67 p.

9. Chromatographical analysis of dielectric oil."Chromatec" special design bureau seminar materials, 2009. Available at: <http://chromatec.ru> (Accessed date: 25.03.2017).

10. G. Mitchell, D. Smith. Aquametry. M.: Foreign literature publishing house, 1952. P. 424.

11. Margolis, S.A. Sources of Systematic Bias Reflected in an ASTM Collaborative Study on Water in Oil Measured by the Karl Fischer Method. Electrical Insulating Materials: International Issues, ASTM STP 1376, M.M. Hirschler, Ed., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000. P. 59–69.

12. Analytical tools of dielectric oil parameters control. Available at: <http://www.okba.ru> (Accessed date: 25.03.2017).

13. Kolushev D.N., Shirokov A.V., Rothbert I.L., Kozlov V.K. Control of power transformers insulation moisture content. Report. Available at: <http://www.sibdiag.ru> (Accessed date: 13.05.2017).

14. Krichevskiy E.S., Benzar V.K., Venediktov M.V. Theory and practice of express control of moisture content of solid and liquid materials. M.: Energiya, 1980. 240 p.

15. Krishchenko V.P. Near-infrared spectroscopy. M.: KRONA-PRESS, 1997. 638 p.

16. Zakharich M.P., Zaytsev I.I., Komar V.P., Nikanovich F.N., Ryzhkov M.P., Skornyakov I.V. Dielectric oil analysis with use of IR spectrometer. Magazine of applied spectrography. 2001. Vol. 68.No.1. P. 47–50.

17. Sukhanov A.A., Gnezdilov O.I., Turanova O.A., Valiullina D.M., Kozlov V.K., Turanov A.N. EPR- and NMR spectroscopy of dielectric oil. Chemistry and technology of fuels and oils. 2013. No. 3. P. 47–52.

18. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Turanov A.N. Luminiscence of GK type dielectric oil. Chemistry and technology of fuels and oils. 2012. No. 6. P. 54–56.

19. Tongonogov B.P., Dorogochinskaya V.A., Bagdasarov L.N., Mozhayskaya E.V. Development of express method of definition of thickness, thickness index and base oils chilling temperature using infrared spectrometry method. Chemistry and technology of fuels and oils. 2016. No. 1. P. 46–51.

20. Markova L.V., Myshkin N.K., Makarenko V.M. Fluorescence analysis of dielectric oil operation monitoring// Chemistry and technology of fuels and oils. 2016. No. 2. P. 46–51.

#### **Authors of the publication**

**Sergey M. Korobeynikov** – Dr. Sci. (Phys.-Math.), professor, head of “Labor safety” department, Novosibirsk State Technical University. E-mail: korobeynikov@corp.nstu.ru.

**Marina N. Lyutikova** – Cand. Sci. (Chemical), leading engineering – head of laboratory of Diagnostics Service of the branch of public joint-stock company “FGC UES” – Yamalo-Nenetsk enterprises of the main power networks. E-mail: m.lyutikova@mail.ru.

***Поступила в редакцию***

***18 мая 2017 г.***