



Anđela Hadži-Skerlev, dipl. ing.  
Ljubica Solenički, kem. teh.  
KONČAR – Institut za elektrotehniku, Zagreb

D1 – 05

## SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE FURFURALDEHIDA (2FAL) U TRANSFORMATORSKOM ULJU

### SAŽETAK

Termičkom degradacijom celuloze nastaju spojevi furana koji su topivi u ulju. Određivanje furana iz ulja važna je dijagnostička metoda za ocjenu stupnja ostarjelosti papirne izolacije transformatora. Metoda tekućinske kromatografije visokog učinka (HPLC) normizirana je za analizu pet spojeva furana iz ulja. Koncentracija furfuraldehida (2FAL) značajno je viša od drugih furana, pa se istražuju i uvode metode za njegovo brzo određivanje. Jedna od takvih metoda je spektrofotometrijsko određivanje.

Prikazani su rezultati dobiveni na uzorcima iz pogona i iz modela koji se podudaraju s rezultatima dobivenim standardnom HPLC metodom.

**Ključne riječi:** mineralno izolacijsko ulje, celuloza, furfuraldehid, termička degradacija  
spektrofotometrijsko određivanje

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FURFURALDEHYDE IN TRANSFORMER OIL

### SUMMARY

A thermal degradation of cellulose is leading to the formation of furanic compounds soluble in oil. The analysis of furanic compounds is a very important diagnostic method of condition evaluation of transformer paper insulation. Five characteristic furan derivatives dissolved in mineral oil were analysed by high performance liquid chromatography standardised method. Significantly higher concentration of furfuraldehyde (2FAL) enables introduction of fast screening spectrophotometric method of determination. The results obtained from model samples and samples taken of operational transformers analysed by HPLC method were in good agreement with proposed screening method.

**Key words:** mineral insulating oil, cellulose, furfuraldehyde, thermal degradation,  
spectrophotometric determination

### 1. UVOD

Izolacijski sustav transformatora uljem impregnirani papir potopljen u ulju podložan je procesu starenja, koji je posljedica interakcija između materijala i utjecajnih faktora pogona (temperatura, vlage, sadržaja kisika, kiselina). Starenje papirne izolacije rezultira slabljenjem mehaničkih svojstava papira, a time i transformatora.

Najpouzdanija metoda određivanja stanja celuloze je direktno mjerenje stupnja polimerizacije (DP) što zahtjeva barem djelomično otvaranje transformatora na terenu ili prilikom revizije. Zbog toga su razvijane različite indirektno metode praćenja stanja krute izolacije.

Termičkom degradacijom celuloze nastaju kao međuprodukti specifični spojevi furana, a konačni produkti su ugljikov (IV) oksid i voda. Ispitivanjem plinova otopljenih u ulju plinskom kromatografskom analizom tijekom rada transformatora dobiva se uvid u stanje izolacijskog sustava ulje-papir. Indikacija ubrzane degradacije papira su povećane koncentracije ugljikovog (IV) oksida i ugljikovog (II) oksida. Zaključak o intenzitetu degradacije papira nije jednoznačan, jer ovi plinovi mogu nastati i kao produkt degradacije ulja i otapanjem zraka u ulju.

Novija instrumentalna tehnika tekućinske kromatografije visokog učinka (HPLC), omogućila je određivanje specifičnih furanskih spojeva otopljenih u ulju u vrlo niskim koncentracijama (ppb). Radna grupa CIGRE/IEC razradila je metodu određivanja derivata furana iz transformatorskog ulja, koja publicirana kao norma IEC 61198/93, [L.1] odnosno EN 61198/94.

HPLC metodom određuje se pet karakterističnih derivata furana: 2-furfural; 2-furfurilalkohol; 5-hidroksimetil-2-furfural; 2-acetilfuran i 5 metil-2-furfural. U praksi se HPLC metoda pokazala kao vrlo točna, ali komplicirana i zahtjevna laboratorijska metoda.

Određivanje furanskih spojeva otopljenih u ulju u praksi se pokazalo višestruko korisno za redovito praćenje stanja krute izolacije tijekom pogona, procjenu utrošenog vijeka trajanja papira, otkrivanje vrućih točaka u papiru tijekom rada transformatora, ocjenu završnih testova zagrijavanja i analizu preopterećenja transformatora.

Na temelju obrade rezultata velikog broja ispitivanja uočeno je da je koncentracija 2FAL u ulju značajno viša u odnosu na druge derivate furana [L.2], pa su kriteriji za ocjenu stanja papirne izolacije postavljeni na osnovi njegove koncentracije. Koncentracija 2FAL < 2 mg/L uz porast 0,2 mg/L/dan ukazuje na normalno starenje papira, dok koncentracija 2FAL 2 mg/L i viša ukazuje na ubrzano starenje papirne izolacije.

Intenzivno se istražuju, razvijaju i uvode nove brze metode određivanja. 2FAL s anilinacetatom stvara karakteristični obojeni molekulski kompleks. Ta poznata kemijska reakcija temelj je spektrofotometrijske metode i metode tankoslojne kromatografije.

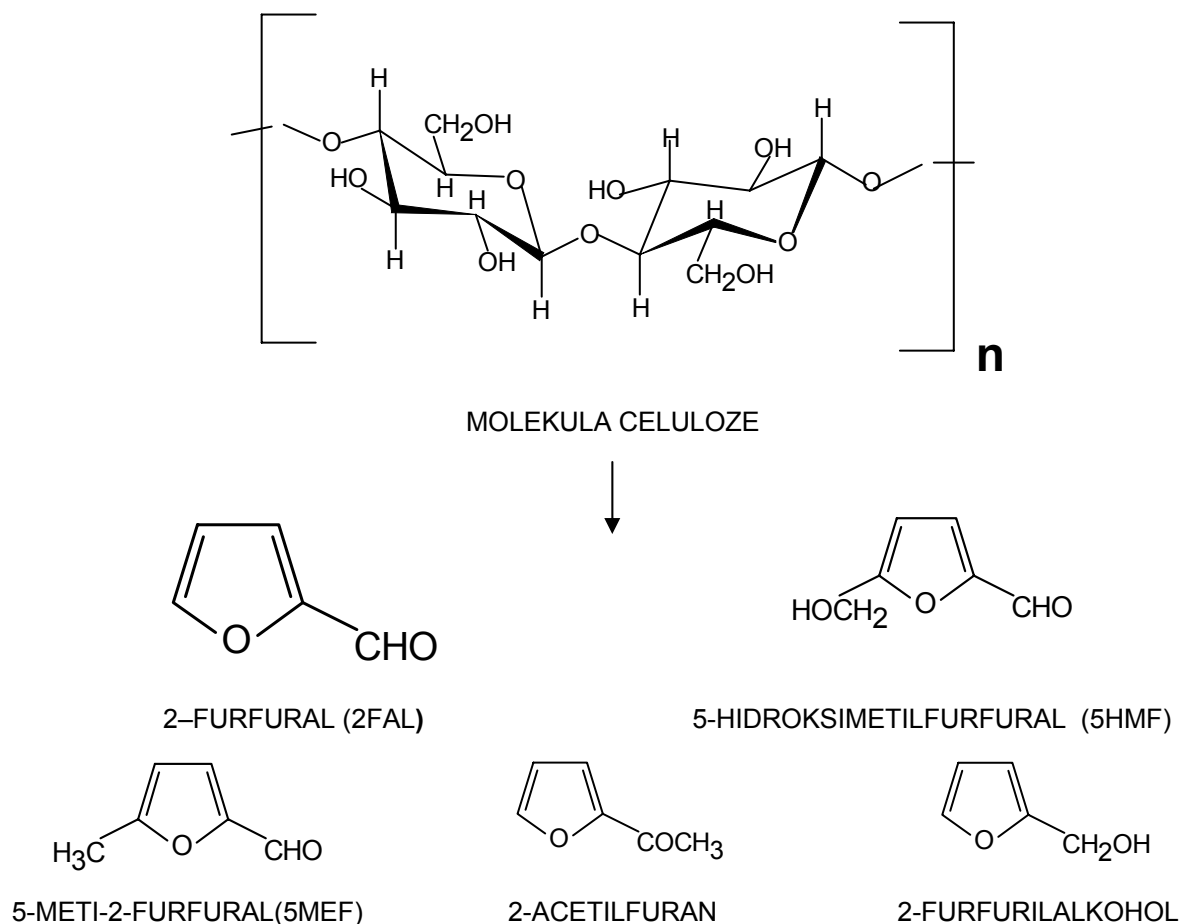
U ovom članku razrađena je brza spektrofotometrijska metoda određivanja 2FAL [L.3], prikazani dobiveni rezultati na uzorcima iz transformatora u pogonu i na laboratorijskih uzorcima iz modela.

## 2. TERMIČKA DEGRADACIJA CELULOZE

Kruta papirna izolacija u transformatoru načinjena je od elektroizolacijskih papira, natron papira, transformerboard-a i krep papira koji su svi proizvedeni od celuloze. Celuloza je prirodni materijal nastao linearnom polimerizacijom jedinične molekule glukoze koja je produkt fotosinteze. Broj jediničnih molekula glukoze u makro-molekuli celuloze odgovara stupnju polimerizacije. Kreće se u širokom rasponu do 3000. Molekule u obliku prstena spajaju se  $\beta$ -glikozidnim vezama uzdužno u spirale i poprečno vežu u vlakna. Čvrstoća vlakna ovisi o stupnju polimerizacije (DP). Za proizvodnju izolacijskog papira koristi se prirodna celuloza, koja nakon proizvodnje ima DP u rasponu od 900-2000, određen metodom IEC 60450/74./ L.4/

Skraćivanjem celuloznog lanca smanjuje se DP i čvrstoća papira. Ako se prati korelacija između prekidne čvrstoće i DP papira, na početku starenja pad prekidne čvrstoće papira je polaganiji (do DP 700) i ubrzava se oko DP 500. Ispod DP 200-150 papir je vrlo krk, karboniziran i neelastičan, pa je ugrožena pogonska sigurnost radi neotpornosti na sile kratkog spoja.

Termičkom degradacijom celuloze kidaju se glikozidne veze među molekulama, lanac se skraćuje, otvara se prstenasta struktura molekule i kao međuprodukt nastaju spojevi furana, a konačni produkt su ugljikov (IV) oksid i voda. Radna temperatura, sadržaj vode i kisika u transformatoru ubrzavaju kompleksan proces termičke degradacije celuloze.



Slika.1. Kemijska struktura celuloze i furanskih spojeva

Furanski spojevi nastali kao međuprodukt termičke degradacije djelomično se otapaju u ulju, a djelomično adsorbiraju na papiru. Koncentracija furana u pojedinoj fazi direktno ovisi o njihovoj polarosti. Oko 80 % 2FAL otapa se u ulju, dok hidrosimetil-2-furfural gotovo sav ostaje adsorbiran na papiru [L5]. Furani su termički nestabilni i s vremenom se razgrađuju. [L.6] i [L.7].

Koncentracija 2 FAL u ulju značajno je viša u odnosu na druge furane i Chedong je postavio empirijsku jednadžbu ovisnosti sadržaja 2FAL i DP celuloze:

$$\text{Log [Fur]} = 1,51 - 0,0035 \text{ DP} \quad (1)$$

Gdje je [Fur] = koncentracija 2FAL u mg/kg

Iz koncentracije 2FAL može se izračunati DP, a preko njega preostali životni vijek trajanja izolacije.

### 3. PRINCIP SPEKTROFOTOMETRIJE

Svaka spektrometrijska metoda mjeri određene energetske promjene do kojih dolazi kada se uzorak podvrgne zračenju. Apsorpcijska spektrofotometrija bazira se na smanjenju intenziteta monokromatskog zračenja uslijed apsorpcije, a slijedi Lambert-Beerov zakon:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \xi \cdot c \cdot D \quad (2)$$

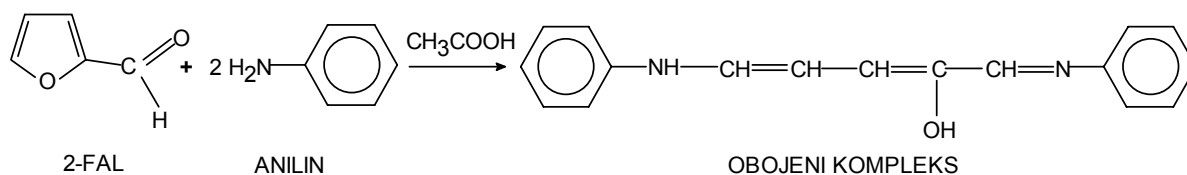
Gdje su: A je apsorbancija,  $I_0$  intenzitet upadnih zraka, I intenzitet prolaznih zraka, c koncentracija otopine u mol/L, d debljina sloja, tj .dužina svjetlosnog puta a  $\xi$  molarni apsorpcijski koeficijent.  $\xi$  je karakteristična konstanta za određenu molekulu i određuje se eksperimentalno pri određenoj valnoj dužini.

Mijenjanjem valne dužine možemo snimiti apsorpcijski spektar u određenom intervalu. Iz dobivenog spektra vidi se kod koje valne dužine sistem ima maksimalnu apsorpciju. Ultraljubičasti dio spektra nalazi se između valnih dužina od 15-400 nm, a od 400-750 nm nastavlja se spektar vidljive svjetlosti.

Prema Lambert-Beerovom zakonu dijagram ovisnosti apsorpcije o koncentraciji je pravac kroz ishodište.

#### 4. OBOJENI KOMPLEKS 2 FAL S ANILINACETATOM

Reakcijom 2FAL s dvije molekule anilina u octenom mediju nastaje crveno obojeni molekularni kompleks (π kompleks).



Slika 2. Kemijska reakcija nastajanja obojenog spoja

Obojeni kompleks je nestabilan. Maksimalno obojenje se postiže unutar tri minute. Spektrofotometrijsko određivanje 2FAL temperaturno je ovisno, pa je nužno sve kemikalije prije i za vrijeme provođenja analize održavati na sobnoj temperaturi. Otopina anilin acetata mora se pripremiti neposredno prije provođenja mjerenja.

#### 5. EKSPERIMENTALNI DIO

##### 5.1. Uzimanje i priprema uzoraka

Uzorci ulja uzimaju se u staklene šprice kao i za kromatografsku analizu plinova iz ulja. Važno je istaknuti nestabilnost furana što znači da se koncentracije smanjuju s vremenom stajanja i obradom ulja tako da se uzorci moraju uzimati dok je transformator u pogonu ili neposredno nakon isključenja. Uzorci moraju biti zaštićeni od svjetla i moraju se u određenom vremenu analizirati.

Postoje različite tehnike izdvajanja furana iz ulja. Ekstrakcija tekuće-tekuće s različitim otapalima i ekstrakcija kruto-tekuće na separacijskim kolonama punjenim silicijevim dioksidom. Efikasnost pojedinih tehnika još se razrađuje. U našem radu koristili smo ekstrakciju s acetonitrilom i metanolom (tekuće-tekuće).

##### 5.2. Instrumenti, pribor i kemikalije

Mjerenja su provedena na spektrofotometru s jednom zrakom kod valne dužine od 526 nm. Korišten je odmjerni laboratorijski pribor, a sve kemikalije su bile najviše kemijske čistoće (p.a.) Otopina anilinacetata svježe je pripremljena neposredno prije mjerenja i držana u tamnoj boci.

##### 5.3. Postupak ispitivanja

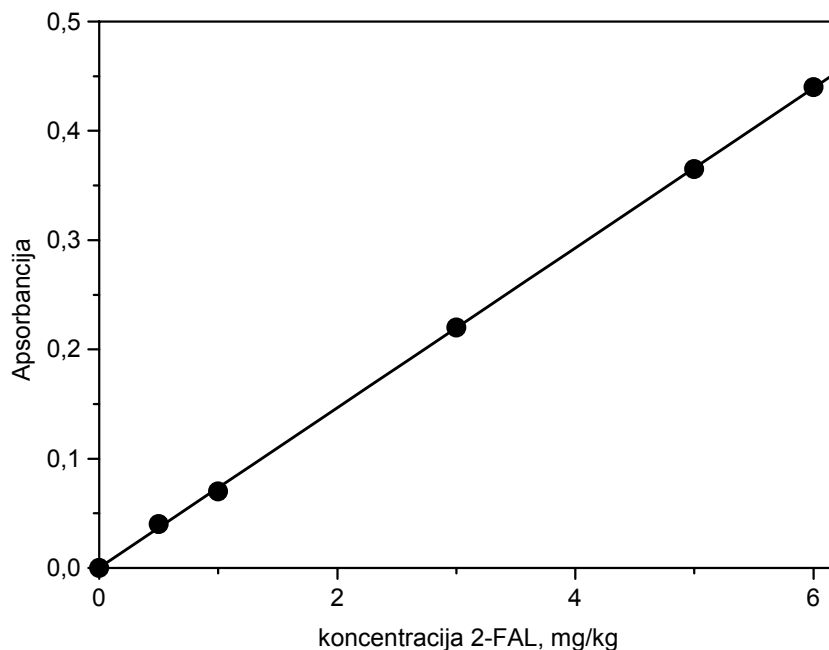
###### 5.3.1. Kalibracija

Temeljna standardna otopina 2FAL (1000 mg/kg) pripremljena je otapanjem 0,100 g 2FAL u 1000 mL toluena.

Radne otopine poznatih koncentracija 2FAL u ulju (0,5 mg/kg, 1,0 mg/kg; 3,0 mg/kg; 5,0 mg/kg i 7,0 mg/kg) pripremljene su otapanjem 2FAL u ulju. Korišteno je novo ulje koje zadovoljava IEC 60296 (boja <0,5).

U svaku od dvije odmjerne tikvice volumena 25 ml (tikvica A i B) uliti 5 ml radne otopine 2FAL u trafo ulju. U tikvicu A (slijepa proba) dodati 5 ml octene kiseline i nadopuniti toluenom do oznake. Dobro promiješati i podesiti nulu na instrumentu. U Tikvicu B dodati 7 ml toluena i 10 ml anilinacetata, dobro promiješati i nadopuniti toluenom do oznake. Unutar 3 minute očitati maksimalnu apsorpciju kod 526 nm.

Postupak ponoviti za svaku radnu otopinu ( 0,5 mg/kg, 1,0 mg/kg; 3,0 mg/kg; 5,0 mg/kg i 7,0 mg/kg). Iz poznatih koncentracija i očitanih apsorbancija napraviti baždarnu krivulju 2FAL u transformatorskom ulju.



Slika 3. Baždarni dijagram za određivanje 2FAL, valna dužina 526 nm, debljina kivete 10 mm

### 5.3.2. Analiza uzoraka

Za svjetla ulja ( boja <2,5) ispitivanje se provodi direktno bez prethodne ekstrakcije furana iz ulja. U svaku od dvije odmjerne tikvice volumena 25 ml (tikvica A i B) uliti 5 ml uzorka ulja i 7 ml toluena. U tikvicu A (tzv. slijepa proba) dodati 5 ml octene kiseline i razrijediti toluenom do oznake. Dobro promiješati i podesiti nulu na instrumentu. U tikvicu B dodati 10 ml svježe pripremljenog anilinacetata, dobro promiješati, nadopuniti toluenom do oznake.

Unutar 3 minute očitati maksimalnu apsorbanciju kod 526 nm. Iz kalibracijske krivulje izračunati nepoznatu koncentraciju. U slučaju kada je izračunata koncentracija niža od 0,5 mg/kg ispitivanje ponoviti metodom standardnog dodatka da se poveća koncentracija i poveća točnost mjerenja.

Kod tamnijih ulja (boja >2,5) ulje razrijediti s novim uljem (1:1), a zatim ekstrahirati furane s acetonitrilom ili metanolom. Postupak je dalje isti kao i kod svjetlijih ulja.

## 6. REZULTATI ISPITIVANJA I INTERPRETACIJA REZULTATA

### 6.1. Određivanje 2FAL na uzorcima iz pogona

Ispitivanja su provedena na različitim uzorcima ulja iz transformatora u pogonu direktnim spektrofotometrijskim određivanjem furana i nakon ekstrakcije acetonitrilom i metanolom.

Ispitivanja HPLC metodom provedena su u kemijskom laboratoriju Instituta Milan Vidmar u Ljubljani.

Tamna ulja (boja >1,5 -2,5) prije mjerenja su razrijeđena s novim uljem (boja <0,5) u omjeru (1:1), a furani ekstrahirani acetonitrilom i metanolom. Ekstrakcije s oba otapala su dale podjednake rezultate. Rezultati dobiveni na uzorcima iz transformatora u pogonu razlikuju se u odnosu na rezultate dobivene standardnom HPLC metodom unutar 0,5 mg/kg.

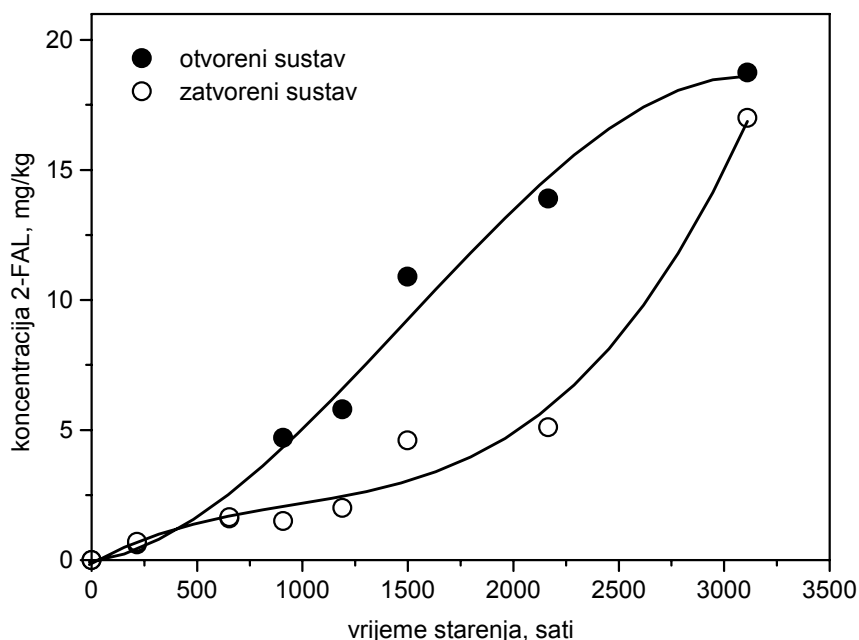
Usporedni rezultati spektrofotometrijske i HPLC metode određivanja 2FAL prikazani su u tablici I.

Tablica I. Rezultati određivanja 2FAL (mg/kg) na uzorcima ulja iz pogona

Uzorak	2FAL direktno određivanje	2FAL furani ekstrahirani s:		IMV Sadržaj 2-FAL HPLC	Boja ulja ASTM
		acetonitril	metanol		
1	<0,02	< 0,1	<0,1	0,02	0,5
2	0,3	0,2	0,2	0,30	1,5
3	1,0	-	-	1,24	1,5
4	0,4	0,3	0,3	0,27	2,5
5	0,4	0,2	0,2	0,15	2,5-4,5
6	0,7	0,3	0,3	0,20	4,5
7	3,6	2,5	2,5	2,02	6,5
8	4,7	3,1	3,0	2,63	6,5
9	3,7	3,2	3,0	2,92	4,5-6,5

## 6.2. Određivanje 2FAL na uzorcima iz laboratorijskih modela

Termičko starenje papira provedeno je na laboratorijskim modelima transformatora izvedenim s otvorenim i zatvorenim sustavom disanja. Pored ispitivanja svih relevantnih parametara ulja provedena su ispitivanja uzoraka papira, koji su povremeno vađeni iz modela za mjerenje mehaničke čvrstoće i stupnja polimerizacije. Spojevi furana u ulju određivani su metodom HPLC i spektrofotometrijskom metodom određivanja 2FAL. Na slici 3. je grafički prikaz dobivenih rezultata 2FAL za model s otvorenim i zatvorenim sustavom disanja. Slaganje rezultata između metoda HPLC i spektrofotometrijske bilo je unutar 0,5 mg/kg, kao i kod prethodnih mjerenja.



Slika 4. Porast koncentracija 2FAL kod termičkog starenja modela s otvorenim i zatvorenim sustavom disanja

## 7. ZAKLJUČAK

Za brzu detekciju pojava u izolacijskom sustavu transformatora sve se više koriste pogonske on-line i off-line metode, kao i laboratorijske screening metode.

Ispitivanja su pokazala da je metoda spektrofotometrijskog određivanja selektivna za određivanje glavnog produkta degradacije papira 2FAL, ima zadovoljavajuću ponovljivost i slaganje sa standardnom HPLC metodom unutar 0,5 mg/kg, što je prihvatljivo za brzu provjeru stanja izolacijskog papira. Može se koristiti i za redovno praćenje stanja transformatora uz kromatografsku analizu plinova.

Za potvrdu odstupanja i dokaz o stupnju ugroženosti celuloze provodi se ispitivanje standardnom metodom. Pravo stanje papira dobiva se na temelju ispitivanja uzoraka papira iz transformatora.

## LITERATURA

- [1] CEI IEC Publication 61198, Methods for the determination of 2 -furfural and related compounds
- [2] Emsley, A.M. Polym. Degrad.Stab.1994., 44, 343
- [3] Pahlavanpour, B. And Duffy, G., Rapid spectrophotometry analysis of furfuraldehyde in transformer oil
- [4] IEC Publication 450-Measurement of the average degree of polymerisation of new and aged electricalpapers, 1974.
- [5] Griffin, P.J. Lewand, L.R.and Pahlavanpour, B., Paper degradation byproducts generated under incipient fault conditions, minute of the 61st Annual Intl. Conf.of Doble Client, 1994, Sec. 10-5.1
- [6] Unsworth, J. And Michell, F., Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography, IEEE Trans. Electr. Insul., EI 25(4) (1990) 737
- [7] D.J.Hill, T.T.Le, M.Darveniza, & T.Saha, A study of the degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part III: Degradation products of cellulose insulation paper,1996 Elsevier Science Limited
- [8] Anđela Hadži-Skerlev, S.Čabrajac, Određivanje degradacije celuloze analizom furana, III savjetovanje HK Cigre, Primošten, 1995.