

Martina Pavliščáková, Katarína Paulovičová, Michal Rajňák, Juraj Kurimský

Analytické stanovenie koncentrácie nanočastíc v modifikovanom transformátorovom oleji

Príspevok sa zaoberá analytickým stanovením koncentrácie nanočastíc fullerénu C₆₀ v modifikovanom transformátorovom oleji Shell Diala S4 ZX-I pomocou UV-Vis spektroskopie. Presné určenie koncentrácie nanočastíc je zásadné pre hodnotenie stability nanokvapaliny počas skladovania aj urýchleného tepelného starnutia. Transformátorové oleje počas prevádzky podliehajú degradačným procesom, ktoré menia ich fyzikálno-chemické a dielektrické vlastnosti. Metodika stanovenia koncentrácie je založená na aplikácii Lambertovho-Beerovho zákona a zostavení kalibračnej krivky. Experiment zahŕňal prípravu vzoriek s definovaným hmotnostným podielom nanočastíc, meranie absorpčných spektier a regresnú analýzu závislosti absorpcie od koncentrácie. Výsledky potvrdzujú lineárnu závislosť v sledovanom rozsahu koncentrácií a poukazujú na vhodnosť UV-Vis spektroskopie ako analytickej metódy pre kontrolu nano-modifikovaných izolračných kvapalín.

Kľúčové slová: nanokvapaliny, fullerén C₆₀, UV-Vis spektroskopie, transformátorový olej, koncentrácia roztoku

The paper deals with the analytical determination of the concentration of C₆₀ fullerene nanoparticles in modified transformer oil Shell Diala S4 ZX-I using UV-Vis spectroscopy. Accurate determination of the concentration of nanoparticles is essential for assessing the stability of the nanofluid during storage and accelerated thermal aging. Transformer oils undergo degradation processes during operation, which change their physicochemical and dielectric properties. The methodology for determining the concentration is based on the application of the Lambert-Beer law and the construction of a calibration curve. The experiment included the preparation of samples with a defined mass fraction of nanoparticles, measurement of absorption spectra and regression analysis of the dependence of absorbance on concentration. The results confirm the linear dependence in the monitored concentration range and indicate the suitability of UV-Vis spectroscopy as an analytical method for controlling nano-modified insulating liquids.

Keywords: nanofluids, fullerene C₆₀, UV-Vis spectroscopy, transformer oil, solution concentration

I. ÚVOD

Transformátorové oleje zabezpečujú elektrickú izoláciu, chladenie a zhášanie elektrického oblúka vo výkonových transformátoroch. [1]–[2]. Počas prevádzky dochádza k ich tepelnému, oxidačnému a vlhkosťnému namáhaniu, čo vedie k zhoršovaniu fyzikálno-chemických vlastností a poklesu dielektrickej pevnosti. Až 32% zlyhaní má za následok tepelné namáhanie a prehrievanie [2], [3].

V snahe zlepšiť vlastnosti izolračných kvapalín sa do olejov pridávajú nanočastice, čím vznikajú tzv. nanokvapaliny [4]. Podľa prehľadových štúdií môže vhodne zvolená nanočastica zlepšiť tepelné aj elektrické parametre oleja [1], [4]. Stabilita a účinnosť systému však výrazne závisí od koncentrácie a disperzie častíc [5].

Fullerén C₆₀ patrí medzi polovodičové nanočastice so špecifickou π -elektrónovou štruktúrou a výraznou absorpciou vo viditeľnej oblasti spektra [6]. Experimentálne bolo preukázané, že fullerény môžu priaznivo ovplyvňovať oxidačnú stabilitu izolračných kvapalín [7], [8]. Pre spoľahlivé hodnotenie ich účinku je však nevyhnutné presné analytické stanovenie koncentrácie.

II. TEORETICKÉ ZÁKLADY

A. Starnutie transformátorových olejov

Starnutie transformátorového oleja je komplexný proces zahŕňajúci oxidáciu, tepelný rozklad a interakciu s pevnou izoláciou [3]. Tepelné starnutie spôsobuje pokles prierazného napätia, zvýšenie kyslosti a zmenu farby oleja [9].

Urýchlené starnutie pri zvýšenej teplote umožňuje simulovať dlhodobú prevádzku transformátora [10]. Podľa pravidla polčasovej rozpadu vedie zvýšenie teploty približne o 7 °C k zdvojnásobeniu

rýchlosti degradácie [11]–[13]. Vplyv vlhkosti na degradáciu izolácie olej–papier bol potvrdený v práci [14].

Optické vlastnosti oleja sa počas starnutia menia, čo sa prejavuje nárastom absorpcie v oblasti viditeľného spektra [10], [11].

B. Stabilita nanokvapalín

Stabilita nanokvapaliny je definovaná ako schopnosť nanočastíc zostať homogénne dispergované bez sedimentácie a aglomerácie [5]. Mechanizmy stability sú detailne analyzované v prehľadovej práci [13].

Stabilita nanokvapaliny závisí od energetickej rovnováhy medzi príťažlivými van der Waalovými silami, odpudivými elektrostatickými alebo sterickými silami. V nepolárnom minerálnom oleji je elektrostatická stabilizácia minimálna. Stabilita fullerénu je preto daná molekulovou rozpustnosťou a kinetickou bariérou agregácie. Ak by dochádzalo k aglomerácii, prejavilo by sa to: znížením absorpcie, zmenou tvaru spektra, zvýšeným rozptylom svetla. Absencia týchto javov indikuje dobrú stabilitu systému v sledovanom časovom horizonte.

V prípade fullerénu C₆₀ bolo preukázané, že pri vhodnej koncentrácii nevykazujú negatívny vplyv na dielektrické vlastnosti oleja a môžu dokonca zlepšiť oxidačnú stabilitu [7], [8].

C. UV-Vis spektroskopie – určenie koncentrácie roztoku

UV-Vis spektroskopie je analytická metóda založená na meraní absorpcie elektromagnetického žiarenia molekulami pri prechodoch medzi energetickými hladinami v oblasti 200 – 800 nm [14], [15]. Absorbancia A je definovaná vzťahom:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajúceho žiarenia a I je intenzita prepusteného žiarenia.

Pre homogénne roztoky je vzťah medzi absorpciou a koncentráciou roztoku vyjadrený Lambertovým-Beerovým zákonom, porov. napr. [16], [17]:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

kde ε —molárny absorpčný koeficient ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), c —molárna koncentrácia (mol), l —dĺžka optickej dráhy (cm).

Táto závislosť je lineárna, ak je koncentrácia roztoku nízka, ak absentuje rozptyl a ak je konštantný molárny absorpčný koeficient. Pri vyšších koncentráciách môže dôjsť k odchýlkam, a to v dôsledku interakcií medzi molekulami, agregácie molekúl a rozptylu svetla. V tejto práci bola zvolená koncentrácia do 0,03 % (w/V), aby sa zabezpečila lineárna oblasť detekcie. Linearitu deja predpokladáme aj v našom experimente.

III. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

A. Použitý materiál

Ako základová kvapalina bol použitý transformátorový olej Shell Diala S4 ZX-I vyrábaný technológiou Gas-To-Liquid [18]. Tento olej sa vyznačuje vysokou oxidačnou stabilitou a priaznivými dielektrickými parametrami [19], [21]. Nanočastice tvoril fullerén C_{60} s čistotou deklarovanou výrobcom.

B. Príprava nanokvapalín

Vzorky boli pripravené dvojstupňovou metódou dispergováním nanočastíc pomocou ultrazvuku, prehľad napr. v [13]. Koncentrácie sa pohybovali v rozsahu 0,005 – 0,030 % hmotnostného podielu.

Proces prípravy prebiehal bez prístupu svetla, aby sa minimalizovali možné fotochemické procesy, ktoré môžu ovplyvniť stabilitu fullerénov [8].

C. Kalibrácia a meranie

Absorpčné spektrá boli merané pomocou Ossa USB Spectrometer [19] pri teplote okolia 23°C. Metodika merania vychádzala zo zásad UV-Vis spektroskopie uvedených v [14]–[17]. Z každej vzorky bolo zaznamenané práve jedno spektrum.

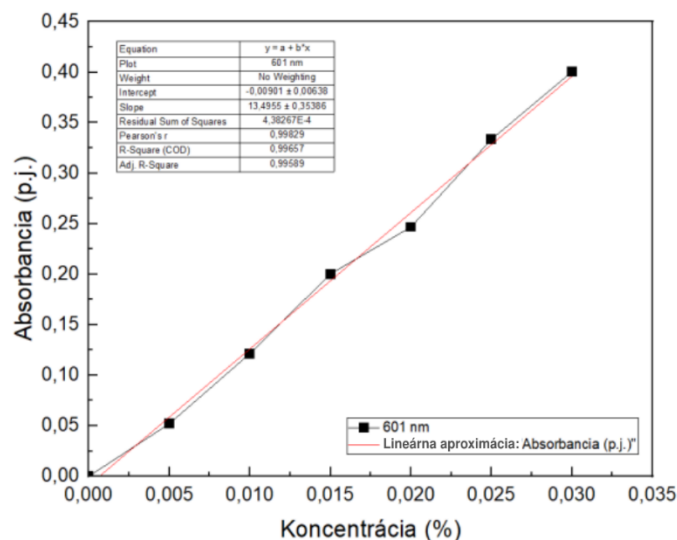
Pre kvantitatívne stanovenie bola vybraná vlnová dĺžka 601 nm, kde bola pozorovaná výrazná závislosť absorpcie od koncentrácie.

IV. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z experimentálnych údajov vyplýva lineárna závislosť medzi koncentráciou fullerénu a absorpciou, čo potvrdzuje aplikovateľnosť Lambertovho-Beerovho zákona.

Na preukázanie lineárnej závislosti absorpcie od koncentrácie fullerénu v nanokvapaline bola zvolená konkrétna vlnová dĺžka – v tomto prípade 601 nm. Výber vhodnej vlnovej dĺžky na odčítanie absorpcie je kľúčový pre získanie spoľahlivej kalibračnej závislosti. Po zaznamenaní absorpčných spektier boli stanovené stredné hodnoty absorpcie, ktoré následne slúžili ako vstupné údaje pre zostrojenie grafickej závislosti. Vhodná vlnová dĺžka bola vybraná na základe profilu, pri ktorom bolo možné pozorovať jednoznačný a lineárny nárast absorpcie so zvyšujúcou sa koncentráciou.

Táto metóda je vhodná pre overenie koncentrácie pri príprave nanokvapalín, t.j. či všetky nanočastice boli dôkladne suspendované alebo rozpustené



Obrázok 1 Závislosť absorpcie pri vlnovej dĺžke 601 nm od koncentrácie fullerénu v transformátorovom oleji.

V. ZÁVER

UV-Vis spektroskopia sa ukázala ako vhodná metóda na analytické stanovenie koncentrácie nanočastíc fullerénu C_{60} v transformátorovom oleji. Metóda umožňuje:

1. presné spätné stanovenie koncentrácie,
2. monitorovanie zmien počas urýchleného starnutia,
3. hodnotenie stability nanokvapaliny.

Navrhnutý postup predstavuje spoľahlivý nástroj pre výskum aj kontrolu kvality nano-modifikovaných izoláčnych kvapalín.

POĎAKOVANIE

Túto prácu financovalo Ministerstvo školstva, výskumu, vývoja a mládeže v rámci projektov VEGA 2-0029-24, 1-0380-24 a Slovenská agentúra pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. APVV-22-0115.

LITERATÚRA

- [1] D. Amin et al., "Recent Progress and Challenges in Transformer Oil Nanofluid Development: A Review on Thermal and Electrical Properties," IEEE Access, vol. 7, pp. 151422–151438, 2019. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8865040>
- [2] N. Thanua and G. Balu Kumbhar, "Aging Performance of Transformer Oil Insulation – State of Art Review," in Proc. IEEE 5th Int. Conf. Condition Assessment Techniques in Electrical Systems (CATCON), 2021, pp. 97–102. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9670470>
- [3] S. Abdi et al., "Influence of thermal ageing on transformer oil properties," in Proc. IEEE Int. Conf. Dielectric Liquids, 2008, pp. 1–4. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/4622466>
- [4] M. Karatas and Y. Bicen, "Nanoparticles for next-generation transformer insulating fluids: A review," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 167, p. 112645, 2022. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403212200538X>
- [5] S. O. Oparanti et al., "A state-of-the-art review on green nanofluids for transformer insulation," Journal of Molecular Liquids, vol. 396, p. 124023, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732224000783>

- [6] Ossila, "How Does a Spectrometer Work? Principles Explained," [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/spectrometer-working-principles>
- [7] L. Wu et al., "Thermal stability of fullerene nano-modified vegetable insulating oil," in Proc. IEEE Int. Conf. High Voltage Engineering and Application (ICHVE), 2016, pp. 1–4. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7800816>
- [8] D. Szczeniński and P. Przybyłek, "Oxidation Stability of Natural Ester Modified by Means of Fullerene Nanoparticles," *Energies*, vol. 14, no. 2, p. 490, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/2/490>
- [9] A. K. Rashed et al., "Effect of Oxidation of Aged Power Transformer Insulating Oil on UV-Vis Spectra," in Proc. IEEE 21st Int. Conf. Dielectric Liquids (ICDL), 2022, pp. 1–4. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9830922>
- [10] A. M. Alshehawry et al., "Impact of thermal aging of transformer oil on UV-Vis optical spectrum and dielectric properties," in Proc. IEEE Middle East Power Systems Conf (MEPCON), 2016, pp. 860–865. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7836996>
- [11] M. M. Emara et al., "Dielectric properties of aged mineral oil filled with TiO₂ nanoparticles," in Proc. 4th Int. Conf. Electric Power and Energy Conversion Systems (EPECS), 2015, pp. 1–5. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7368538>
- [12] G. Xia and G. Wu, "Study on the impact of initial moisture contents on ageing characteristics of transformer oil-paper insulation," in Proc. IEEE Int. Conf. High Voltage Engineering and Application (ICHVE), 2016, pp. 1–4. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7800632>
- [13] W. Yu and H. Xie, "A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Art. no. 435873, 2012. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2012/435873>
- [14] METTLER-TOLEDO, "UV-Vis spectroscopy: Basic knowledge," [Online]. Available: <https://www.mt.com>
- [15] Ossila, "Optical Spectroscopy: Basic Introduction," [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/optical-spectroscopy>
- [16] Ossila, "Absorbance Spectroscopy | Absorbance Explained," [Online]. Available: <https://www.ossila.com/pages/absorbance-spectroscopy>
- [17] Edinburgh Instruments, "Beer Lambert Law," [Online]. Available: <https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>
- [18] P. Jaška, "Využitie výnimočných vlastností olejov vyrábaných zo zemného plynu (GTL) na zvýšenie spoľahlivosti a znižovanie nákladov v energetickom priemysle," [Online]. Available: <https://dusan.medved.website.tuke.sk/Porac/2016/Jaska.pdf>
- [19] I. Fořna, "50 years in the development of insulating liquids," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 29, no. 5, pp. 13–25, 2013. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/6585853>
- [20] Shell, "Shell Diala S4 ZX-I Technical Data Sheet," [Online]. Available: <https://www.shell.com>
- [21] M. Kohtoh et al., "Transformer insulating oil characteristic changes observed using accelerated degradation in consideration of field transformer conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 17, no. 3, pp. 808–818, 2010. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5492254>

ADRESY AUTOROV

Martina Pavliščáková, Technická Univerzita v Košiciach, Katedra elektroenergetiky, Mäsiarska 74, Košice, SK 04210, Slovenská Republika, martina.pavliscaкова@student.tuke.sk

Katarína Paulovičová, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i. Slovenská akadémia vied, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika, paulovic@saske.sk

Michal Rajňák, Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i. Slovenská akadémia vied, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovenská republika, rajnak@saske.sk

Juraj Kurimský, Technická Univerzita v Košiciach, Katedra elektroenergetiky, Mäsiarska 74, Košice, SK 04210, Slovenská Republika, juraj.kurimsky@tuke.sk