

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils

Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2010 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland
Email: inmail@iec.ch
Web: www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

- Catalogue of IEC publications: www.iec.ch/searchpub

The IEC on-line Catalogue enables you to search by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.

- IEC Just Published: www.iec.ch/online_news/justpub

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details twice a month all new publications released. Available on-line and also by email.

- Electropedia: www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary online.

- Customer Service Centre: www.iec.ch/webstore/custserv

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please visit the Customer Service Centre FAQ or contact us:

Email: csc@iec.ch
Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00

A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

- Catalogue des publications de la CEI: www.iec.ch/searchpub/cur_fut-f.htm

Le Catalogue en-ligne de la CEI vous permet d'effectuer des recherches en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Il donne aussi des informations sur les projets et les publications retirées ou remplacées.

- Just Published CEI: www.iec.ch/online_news/justpub

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille deux fois par mois les nouvelles publications parues. Disponible en-ligne et aussi par email.

- Electropedia: www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International en ligne.

- Service Clients: www.iec.ch/webstore/custserv/custserv_entry-f.htm

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions, visitez le FAQ du Service clients ou contactez-nous:

Email: csc@iec.ch
Tél.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00



IEC 60666

Edition 2.0 2010-04

INTERNATIONAL STANDARD

NORME INTERNATIONALE



Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils

Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX



ICS 17.220.99, 29.040.10

ISBN 978-2-88910-244-0

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Normative references	7
3 Methods for the determination of anti-oxidant additives	7
3.1 Determination of phenolic and amine-based antioxidants by infrared (IR) spectrophotometry – Method A.....	7
3.1.1 Introductory remark	7
3.1.2 Equipment, materials and solvents	8
3.1.3 Sample preparation	8
3.1.4 Calibration.....	8
3.1.5 Analysis.....	9
3.1.6 Calculation	9
3.1.7 Precision	10
3.1.8 Repeatability	10
3.1.9 Reproducibility.....	10
3.1.10 Report	10
3.2 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol by IR spectrophotometry – Method B.....	10
3.2.1 Calibration.....	11
3.2.2 Sample test – New or used oil	11
3.2.3 Precision	11
3.2.4 Repeatability	11
3.2.5 Reproducibility.....	11
3.2.6 Report	12
3.3 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) by high performance liquid chromatography (HPLC).....	12
3.3.1 Introductory remark	12
3.3.2 Materials and equipment	12
3.3.3 Reagents and solvents	12
3.3.4 Solid-liquid extraction	12
3.3.5 Analysis of the extract	12
3.3.6 Calculation	13
3.3.7 Precision	13
3.3.8 Repeatability	13
3.3.9 Reproducibility.....	13
3.3.10 Report	13
3.4 Determination of phenolic inhibitors by gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS).....	14
3.4.1 Summary of method	14
3.4.2 Example of instrument parameters	14
3.4.3 GC accessories	14
3.4.4 Calibration standard solutions	14
3.4.5 Internal standard solutions	14
3.4.6 Preparation of samples and calibration standards.....	15
3.4.7 Analytical procedure	15
3.4.8 Calculation of results	15
3.4.9 Precision	16

3.4.10 Report	16
Annex A (informative) Detection of anti-oxidant additives by thin layer chromatography (TLC)	17
Annex B (informative) Analysis method for determination of passivators in mineral oils by high performance liquid chromatography (HPLC)	22
Annex C (informative) Determination of pour point depressants by gel permeation chromatography	30
Bibliography.....	32
Figure A.1 – Typical infrared spectrum to determine DBPC content	19
Figure A.2 – Typical infrared spectrum with 0,3 % DBPC	20
Figure A.3 – Typical HPLC chromatogram to determine DBPC content	21
Figure B.1 – UV spectra of TTAA (in blue) and BTA (in red).....	26
Table B.1 – Examples of separation conditions	26
Table B.2 – Repeatability.....	29
Table B.3 – Reproducibility	29

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED
ADDITIVES IN MINERAL INSULATING OILS**
FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 60666 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

This second edition cancels and replaces the first edition, published in 1979, and constitutes a technical revision.

The main changes with respect to the previous edition are listed below:

- a change in the title from "Detection and determination of specified anti-oxidant additives in insulating oils" to "Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils". The previous edition only addressed the detection and determination of anti-oxidant additives, with particular regard to the DBPC, phenolic inhibitors and anthranilic acid;
- more advanced methods for the determination of such anti-oxidant additives;
- new Annexes B and C which provide methods for the determination of two additives different from the anti-oxidants. In particular, Annex B contains a method for the determination of the concentration in used and unused insulating mineral oils of passivators of the family of derivatives of benzotriazole. Annex C contains a method

for the qualitative identification of pour point depressants used in some commercially available paraffinic oils to improve their low temperature properties.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/803/FDIS	10/807/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

General caution, health, safety and environmental protection

This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The mineral oils which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with eyes may cause slight irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought.

Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

This standard involves mineral oils, chemicals and used sample containers. The disposal of these items should be carried out in accordance with current national legislation with regard to the impact on the environment. Every precaution should be taken to prevent the release into the environment of mineral oil.

DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED ADDITIVES IN MINERAL INSULATING OILS

1 Scope

The methods described in this International Standard concern the detection and determination of specified additives in unused and used mineral insulating oils.

The detection methods may be applied to assess whether or not a mineral insulating oil contains an additive as specified by the supplier.

The determination methods are used for the quantitative determination of additives known to be present or previously detected by the appropriate detection method.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60296, *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear*

IEC 60475, *Method of sampling liquid dielectrics*

ISO 5725 (all parts), *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

3 Methods for the determination of anti-oxidant additives

3.1 Determination of phenolic and amine-based antioxidants by infrared (IR) spectrophotometry – Method A

3.1.1 Introductory remark

This method determines the amount of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) in unused and used mineral oils by measurement of the infrared absorption at the (O–H) stretching frequency of hindered phenols. It can also be used to determine the amount of 2,6-di-tert-butyl-phenol (DBP), but does not discriminate between them.

The previous test method in the first edition of IEC 60666 described a procedure for the determination of specific antioxidants using IR techniques. This test method was satisfactory with new oils, where no oxidation by-products interfere with the antioxidant. However, this method was less satisfactory for used oils because oxidation by-products may modify the IR baseline, making the detection and quantification of the antioxidants difficult. To overcome this problem, a procedure for preparing a reference oil to be used as a baseline was described. Unfortunately, this procedure was difficult to perform, was time-consuming and did not ensure that the new baseline matched adequately that of the oil to be analysed, because the content of some components of the baseline oil and the analysed oil could be quite different.

This new method describes a procedure for preparing reference, antioxidant-free oils by solid phase extraction (SPE) using silica gel.

3.1.2 Equipment, materials and solvents

The following materials and reagents are used:

- FT-IR or double-beam IR spectrometer having matched 1 mm sodium chloride cells (other materials are accepted provided they do not absorb IR radiation in the range 3 000 cm⁻¹ to 3 800 cm⁻¹);
- 5 ml or 10 ml round-bottom flasks;
- 5 ml or 10 ml beakers;
- rotary evaporator;
- silica gel cartridges (1 g or 2 g size is satisfactory);
- n-pentane, analytical grade.

3.1.3 Sample preparation

Into a beaker pour 1 g of the oil to be analysed for antioxidants, add 2 ml of analytical grade n-pentane and mix thoroughly.

Filter the solution through a silica gel cartridge and recover the eluate in a round-bottom flask. Evaporate the n-pentane in the rotary evaporator.

Take a portion large enough to completely fill one IR cell of the oil that remains in the flask, fill one IR cell and put it on the reference beam of the spectrometer.

Fill a second IR cell with the oil to be analysed, which has not been submitted to the filtration process, and insert it on the analytical beam of the spectrometer.

Record the IR spectrum as described in 3.1.5.

3.1.4 Calibration

Prepare standard calibration solutions by dissolving weighed amounts of DBP or DBPC inhibitor in weighed amounts of antioxidant-free oil, prepared if necessary from the oil sample under test using the procedure in 3.1.3 (larger cartridges and amounts of oil will be necessary).

The maximum life of the standard solution shall be six months.

NOTE The calibration solutions may be prepared using an unused, inhibitor-free oil, provided the base oil is known to be the same as that under test. The oil should be tested by this procedure to ensure that no inhibitor is detectable. This alternative should not be used where the oil under test is heavily aged.

Prepare at least five calibration solutions, covering the range 0,02 % to 0,50 % inhibitor by mass.

Intermediate standards may be prepared if necessary when the approximate concentration of inhibitor in the sample is known.

The absorbance (at 3 650 cm⁻¹ for DBPC) of the calibration solutions is recorded as described in 3.1.5 and a calibration curve of absorbance against per cent inhibitor content produced. The calibration should be a straight line passing through the origin, according to the Beer-Lambert law of absorption:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = KCD$$

where

A is the absorbance;

I_0 is the intensity of incident radiation;

I is the intensity of transmitted radiation;

K is the extinction coefficient (constant for (O-H) of DBPC);

C is the concentration of DBPC in percentage by mass;

D is the cell path-length.

Since K and D are constant for this determination, A is directly proportional to C .

3.1.5 Analysis

1. FT-IR instrument

Check the equipment. The quality tests should be performed according to the manufacturer's recommendations.

2. Double-beam IR spectrophotometer

Prepare two matched liquid cells with path-lengths of 1 mm and sodium chloride windows. Fill both cells with the base oil and, with one cell in the sample beam and the other in the reference beam of the spectrometer and check that the IR spectrum between $3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ and $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ is a straight line. Record the percentage transmittance (95 % – 100 %).

Exchange the cells, i.e. transfer the cell in the sample beam to the reference beam and the cell in the reference beam to the sample beam. Repeat the spectrum acquisition and again ensure a straight line of approximately 95 % to 100 % transmittance is obtained.

If the above conditions are not obtained, clean and polish or reject windows that have an absorbance in this region, and repeat the process until a matched pair of cells is obtained. These are then used for all the determinations.

Test solutions

1. FT-IR instrument

Fill the cell with the oil to be analysed and record the IR spectrum (A) at the appropriate wavelength. Repeat using the inhibitor-free reference oil and subtract this result from spectrum A to produce a spectrum with a linear baseline.

2. Double-beam IR spectrophotometer.

Take a portion of the inhibitor-free reference oil in the flask, completely fill an IR cell and place it in the path of the reference beam of the spectrometer. Completely fill a second IR cell with the oil to be analysed and place it in the analytical beam of the spectrometer. Record the IR spectrum at the appropriate wavelength (in the range $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ to $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ for DBPC).

3.1.6 Calculation

Measurement of absorbance

1. FT-IR instrument

Record the absorbance at the position of maximum peak height for the sample and for the inhibitor-free reference oil.

Subtract the reference oil spectrum from the sample oil spectrum and quantify the result by reference to calibration curves.

2. Double-beam IR spectrophotometer (see Figure A.1)

Draw a base line as nearly as possible between 3 610 cm⁻¹ and 3 680 cm⁻¹ and record the percentage transmittance (I_0) at which the base line crosses the 3 650 cm⁻¹ line.

Record the percentage transmittance at the tip of the peak at 3 650 cm⁻¹ (I), then:

$$A_{3\,650} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

The percentage DBPC equivalent to $A_{3\,650}$ is read from the calibration graph.

Alternatively, automatic determination by the spectrometer may be used.

3.1.7 Precision

The repeatability and reproducibility limits were established in accordance with the ISO 5725 series.

3.1.8 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused and used oils – 15 %, which can be calculated as $(x_1+x_2)/2 \times 0,15$, where x_1 and x_2 are the results of the two replicates.

NOTE The repeatability values for oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.1.9 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused oils: for DBPC concentrations $\leq 0,1$ %, the reproducibility is 0,02 % – absolute value;
- unused oils: for DBPC concentrations $> 0,1$ %, the reproducibility is 45 %, which can be calculated as $(x_1+x_2)/2 \times 0,45$, where x_1 and x_2 are the results of the two replicates;
- used oils – 45 %, which can be calculated as $(x_1+x_2)/2 \times 0,45$, where x_1 and x_2 are the results of the two replicates.

NOTE The reproducibility values for used oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.1.10 Report

Report the concentration of phenolic and amine-based antioxidants in % to the nearest 0,01 %.

3.2 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol by IR spectrophotometry – Method B

For routine analysis of oils in service, a procedure, modifying 3.1 by the following changes, may be used.

3.2.1 Calibration

Prepare one liquid cell with a path length of 0,2 mm and equipped with sodium chloride windows.

Fill the cell with a mineral transformer oil without inhibitor (0 % inhibitor calibration solution) and measure the IR spectrum.

Prepare at least 3 calibration solutions by adding DBPC inhibitor to achieve concentrations between 0,1 % and 0,4 %.

Measure the IR spectrum of each calibration solution.

Measure the heights of the inhibitor characteristic peaks at approximately $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ (see Figure A.2).

Construct the calibration line: height of the peak as a percentage of transmission ~ concentration of DBPC as mass per cent in oil.

3.2.2 Sample test – New or used oil

Fill and drain the calibrated cell with the test oil 3 times.

Fill the cell and measure the IR spectrum.

Measure the height of the inhibitor characteristic peak as a percentage of transmission by visual examination, in the same way as during the calibration procedure (see Figure A.2).

From the peak height, read the mass per cent of inhibitor in the oil sample under test using the calibration line.

3.2.3 Precision

The repeatability and reproducibility limits for method B have been established to be the same as for Method A.

3.2.4 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, under normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused and used oils – 15 %.

NOTE The repeatability values for oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.2.5 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused oils: for DBPC concentrations $\leq 0,1\ \%$, the reproducibility is 0,02 % – absolute value;
- unused oils: for DBPC concentrations $> 0,1\ \%$, the reproducibility is 45 %;
- used oils – 45 %.

NOTE The reproducibility values for used oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.2.6 Report

Report the concentration of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) in % to the nearest 0,01 %.

3.3 Determination of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) by high performance liquid chromatography (HPLC)

3.3.1 Introductory remark

This method determines the amount of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) in unused and used mineral oils by using high-performance liquid chromatography after sample preparation using solid phase extraction technique.

3.3.2 Materials and equipment

The following materials and equipment are used:

- HPLC with a UV or a diode array UV detector;
- column – an example of column found satisfactory is C₁₈, 3,9 mm × 300 mm with 5 µm coating thickness;
- pre-column – C₁₈, 5 µm;
- cartridges – 0,6 g to 1 g of silica;
- syringe filter – PTFE, maximum pore-size 0,5 µm (optional).

3.3.3 Reagents and solvents

Reagents shall comprise:

- methanol, HPLC grade;
- water, HPLC grade;
- n-pentane, HPLC grade.

3.3.4 Solid-liquid extraction

Weigh between 0,25 g and 0,5 g of oil sample to an accuracy of 0,01 g and dissolve it in 2,5 ml of n-pentane.

Rinse a new silica cartridge with 3 ml of n-pentane and discard the eluate. While the silica is still wet, immediately pass the sample solution through the cartridge under a slight vacuum at a maximum flow of 3 ml/min. Discard eluate.

Dry the cartridge by suction maintaining the vacuum for at least 10 min.

Stop the vacuum and elute the absorbed material with the same eluent to be used in the chromatographic analysis.

Collect the first 5 ml in a 5 ml volumetric flask.

It may be advantageous to filter this solution through a syringe filter when transferring it to a vial.

Transfer the eluate to a suitable vial for analysis by HPLC.

3.3.5 Analysis of the extract

The following conditions have been used:

Mobile phase:	Isocratic conditions
Eluent:	Levels between 100 % methanol and methanol containing up to 40 % of water (volume/volume) have been used.
Injection volume:	10 µl to 20 µl
Flow rate:	1 ml/min
Temperature:	Isothermal at a temperature between 30 °C and 40 °C
Peak detection:	About 276 nm to 278 nm with a retention time from about 3 min to 10 min depending on elution conditions.

See Figure A.3 for an example of the chromatogram.

3.3.6 Calculation

Peak areas or peak heights of the sample are compared with calibration standards prepared as in 3.1.4.

Plot a calibration curve of peak heights or peak areas against per cent inhibitor content. Read on the calibration curve the percentage of DBPC in the sample.

3.3.7 Precision

The repeatability and reproducibility limits were established in accordance with the ISO 5725 series.

3.3.8 Repeatability

The difference between successive test results obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the long run, under normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused and used oils – 15 %.

NOTE The repeatability values for oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.3.9 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material would, in the long run, under normal and correct operation of the test method, exceed the values shown below by only 1 case in 20:

- unused oils: for DBPC concentrations $\leq 0,1$ %, the reproducibility is 0,02 % – absolute value;
- unused oils: for DBPC concentrations $> 0,1$ %, the reproducibility is 45 %;
- used oils – 45 %.

NOTE The reproducibility values for used oils only apply where the result is above 0,05 % DBPC in oil.

3.3.10 Report

Report the concentration of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) in % to the nearest 0,01 %.

3.4 Determination of phenolic inhibitors by gas chromatography – Mass spectrometry (GC-MS)

3.4.1 Summary of method

Solvent containing an internal standard (the dimethyl ester of phthalic acid) is added to the oil and to suitable calibration standards containing known amounts of 2,6-di-tert-butyl-phenol (DBP) and of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC). Samples and standards are injected on the GC (split injection) using mass spectrometric detection. Ion chromatograms of $m/z = 191$, 205 and 163 are used for the quantitation of DBP, DBPC and the internal standard, respectively.

This method is applicable to all mineral oils, including such used oils where the IR spectrophotometric methods may suffer from interferences. Because of the high sensitivity of this method it can also be used to ascertain the absence of inhibitor in uninhibited oils.

3.4.2 Example of instrument parameters

Split injection:	1 μl injected, with a split ratio of 200:1, at 275 °C
Carrier gas:	Helium
Column head pressure:	Constant flow mode, 1,2 ml/min
Column:	5 % phenyl- 95 % dimethyl-polysiloxane, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μm or equivalent
GC temperature program:	Start at 120 °C, hold for 1 min, increase 10 °C/min until DBPC has eluted, then increase at 50 °C/min to 300 °C. Hold at 300 °C until the baseline is restored.
MS settings:	EI+, 70 eV, trap temperature 150 °C, manifold temperature 80 °C, scan from $m/z = 50$ to 500, 3 scans per second to establish retention times and identities (3.4.7). Start scanning at 3 min, stop scanning at 7 min or later.

3.4.3 GC accessories

Liner:	Split injection liner
Syringe:	5 μl or 10 μl
Washing solvent:	Toluene

3.4.4 Calibration standard solutions

Weigh about 0,28 g of DBPC and/or DBP into a 10 ml vial and record the weight to $\pm 0,001$ g. Add about 8 g mineral oil complying with IEC 60296 containing no inhibitor and record the weight to $\pm 0,01$ g. Mix and stir with magnet until DBPC and DBP are dissolved, heating slightly if required. Prepare a series of calibration standard solutions containing 0,02 %, 0,04 %, 0,1 %, 0,2 % and 0,4 % by weight of the calibration standard solution above, using the same oil and mixing the solutions thoroughly.

The standards may be stored in darkness and cool conditions for maximum of 6 months.

3.4.5 Internal standard solutions

Solution 1: Weigh about 1,0 g dimethylphthalate into a 100 ml volumetric flask and record the weight to $\pm 0,001$ g.

Fill with toluene to 100 ml, record the weight and mix thoroughly.

Solution 2: Transfer 1 000 µl of internal standard solution 1 into a 100 ml volumetric flask, fill up with toluene to 100 ml and mix thoroughly.

Do not store solution 2; it must be prepared for each set of analyses.

3.4.6 Preparation of samples and calibration standards

Add 100 µl of the sample(s) and of each of the series of calibration standard solutions into separate vials, then add 1 000 µl of internal standard solution 2 and mix well. Analyse the sample(s) and the calibration standard solutions.

3.4.7 Analytical procedure

Set up and tune the MS according to the manufacturer's instructions.

Carry out a full scan for determination of the retention time and identification according to target ions of DBPC, DBP and dimethylphthalate and a SIM method (selective ion monitoring) for calibration and analysis.

NOTE For many mass spectrometers used as detectors, the ion chromatograms for quantitation can be extracted from chromatographic runs with full MS scans and with sufficient signal-to-noise ratio. In such cases, it is not necessary to run the MS in SIM mode. However, SIM might still be preferable in order to save on data storage capacity.

3.4.8 Calculation of results

Integrate and note the area for the target ions on DBPC, DBP and dimethylphthalate and calculate the RFX for each level of calibration standard:

$$\text{RFX} = [A_{\text{IS}}/M_{\text{IS}}] / [A_{\text{C}}/M_{\text{C}}]$$

where

A_{IS} is the area of the internal standard;

M_{IS} is the mass of the internal standard;

A_{C} is the area of the compound;

M_{C} is the mass of the compound.

The RFX from calibration, internal standard areas and sample areas are used for calculation of the inhibitor content. Use of a spreadsheet program is recommended.

$$C_{\text{S}} = [A_{\text{S}}/\text{RFX}] / [M_{\text{IS}}/A_{\text{IS}}] \times M_{\text{S}}$$

where

C_{S} is the content of the sample;

A_{S} is the area of the sample;

RFX is the reference factor from calibration;

M_{IS} is the mass of the internal standard;

A_{IS} is the area of the internal standard;

M_{S} is the mass of the sample.

NOTE The method could be modified to include other sufficiently volatile phenolic inhibitors and also amine inhibitors. Some diphenylamines have been used in the past in transformer oils and may possibly still be used by some producers. However, BTA may decompose at the temperatures used in this method.

3.4.9 Precision

This method is capable of detecting anti-oxidants at trace levels or confirmation of absence of these compounds and, while only a limited number of laboratories were involved in evaluation, the precision is dependent principally on the dilution stage which can be easily evaluated by each laboratory.

3.4.10 Report

Report the concentration of 2,6-di-tert-butyl-para-cresol (DBPC) in % to the nearest 0,01 %.

Annex A (informative)

Detection of anti-oxidant additives by thin layer chromatography (TLC)

NOTE This method may be used for screening or semi-quantitative purposes.

A.1 Summary of the method

The method described can be used to obtain a semi-quantitative estimation of DBPC when an IR spectrophotometer, an HPLC or a GC-MS are not available. It gives a semi-quantitative determination of the DBPC content, of new or used mineral oils in the range 0,01 % to 0,10 % by mass, with differentiation between increments of 0,02 % by mass. It can also be used for the range 0,10 % to 0,50 % by mass after suitable dilution of the oil.

A known amount of a mixture of oil and chloroform (1:1 volume) is applied into a silica gel coated TLC aluminium sheet (sheet A). After the solvent has evaporated, sheet A is covered with an identical sheet B, silica gel against silica gel.

Sheet A is then heated while sheet B, on which the inhibitor condenses, is simultaneously cooled. Sheet B is then treated with phosphomolybdic acid and ammonia. The area of the blue spot produced is proportional to the quantity of DBPC.

A.2 Reagents and solvents

The following reagents and solvents are used:

- phosphomolybdic acid 3,5 % in isopropanol, spray reagent for chromatography;
- chloroform, analytical grade;
- ammonia solution (25 % NH₃, density at 20 °C: 0,91 g/cm³);
- white oil or insulating oil, free of DBPC and other phenolic impurities according to the method of detection.

A.3 Equipment

The following equipment shall be used:

- TLC aluminium sheets, silica gel coated, layer thickness 0,25 mm;
- 10 µl syringe;
- heating plate able to maintain a temperature of 125 °C ± 5 °C;
- device for measuring the temperature of the heating plate;
- metal box, water-tight and with a flat bottom, approximate dimensions 6 cm × 6 cm, height 7 cm to 10 cm;
- glass container with a tight cover, as used in TLC, approximate size 20 cm × 7 cm, height 20 cm (a conventional desiccator may also be used).

A.4 Procedure

A.4.1 For DBPC concentrations of 0,01 % to 0,10 % by mass

Prepare standard solutions in white oil or in a DBPC-free insulating base oil, containing 0,01 %, 0,02 %, 0,05 % and 0,10 % by mass of DBPC.

Dilute the oil to be tested and the standard solutions with chloroform (one volume oil to one volume chloroform).

Cut two TLC sheets (A and B) of size 6 cm × 6 cm. Divide these into areas of 1 cm² by pencil marks. Areas within 1 cm of the edge shall not be used.

Using the syringe, apply 10 µl of the oil-chloroform solution into the middle of one of the 1 cm² areas on sheet A.

Proceed similarly with the standard solutions applying 10 µl in the middle of neighbouring areas on sheet A.

Evaporate the chloroform by exposing the sheet in air at ambient temperature (approximately 2 min).

NOTE 1 It is important to remove completely the solvent as ascertained by elimination of the smell of chloroform.

Place on sheet A the second sheet B, silica gel against silica gel.

NOTE 2 With oils of higher aromatic content and particularly when using TLC plates of poor consistency, it has been found that better differentiation at the 0,01 % by mass DBPC level is obtained if a small gap (0,8 mm) is left between plates.

Cool sheet B by putting on its upper surface the metal container filled with ice.

Place the system (sheets A and B and the cold box) on the heating device maintained at 125 °C ± 5 °C. The aluminium face of plate A should be in direct contact with the heating surface.

After 5 min, separate sheets A and B.

Spray sheet B with the phosphomolybdic reagent. Dry at ambient temperature, (the colour will appear more quickly if the plate is heated to approximately 90 °C for a few minutes) and expose the chromatographic plate to ammonia vapours. The DBPC spot is blue on a white background.

A.4.2 For DBPC concentrations of 0,10 % to 0,50 % by mass

Dilute the sample with white oil or with an insulating base oil in the ratio one volume of sample to three volumes of diluent.

NOTE The oil used as diluent must not contain DBPC.

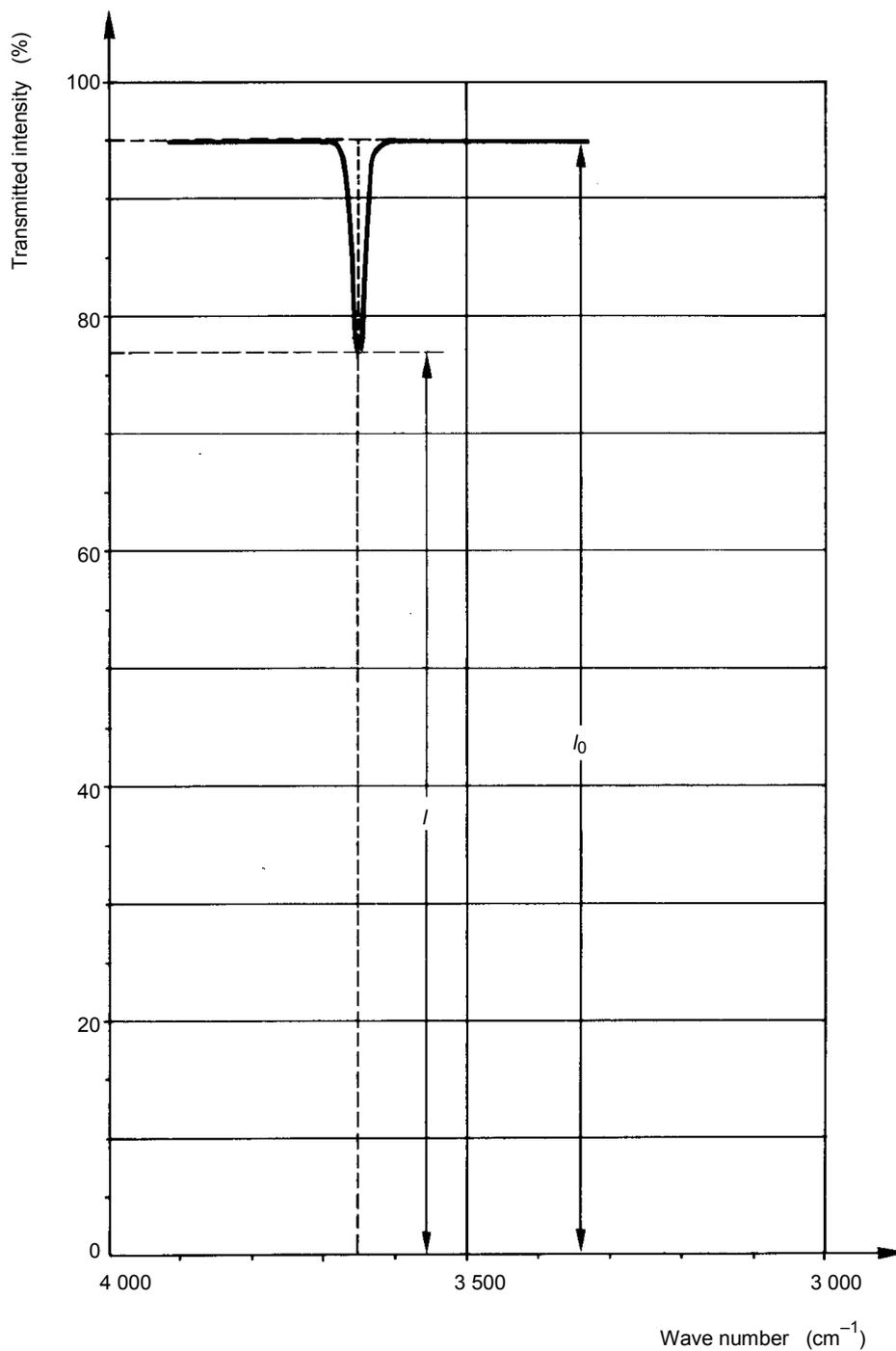
Proceed with the diluted sample as described in A.4.1.

A.5 Results

Compare the colours developed with those obtained from the standard solutions. In the case of A.4.2, take account of the factor of dilution.

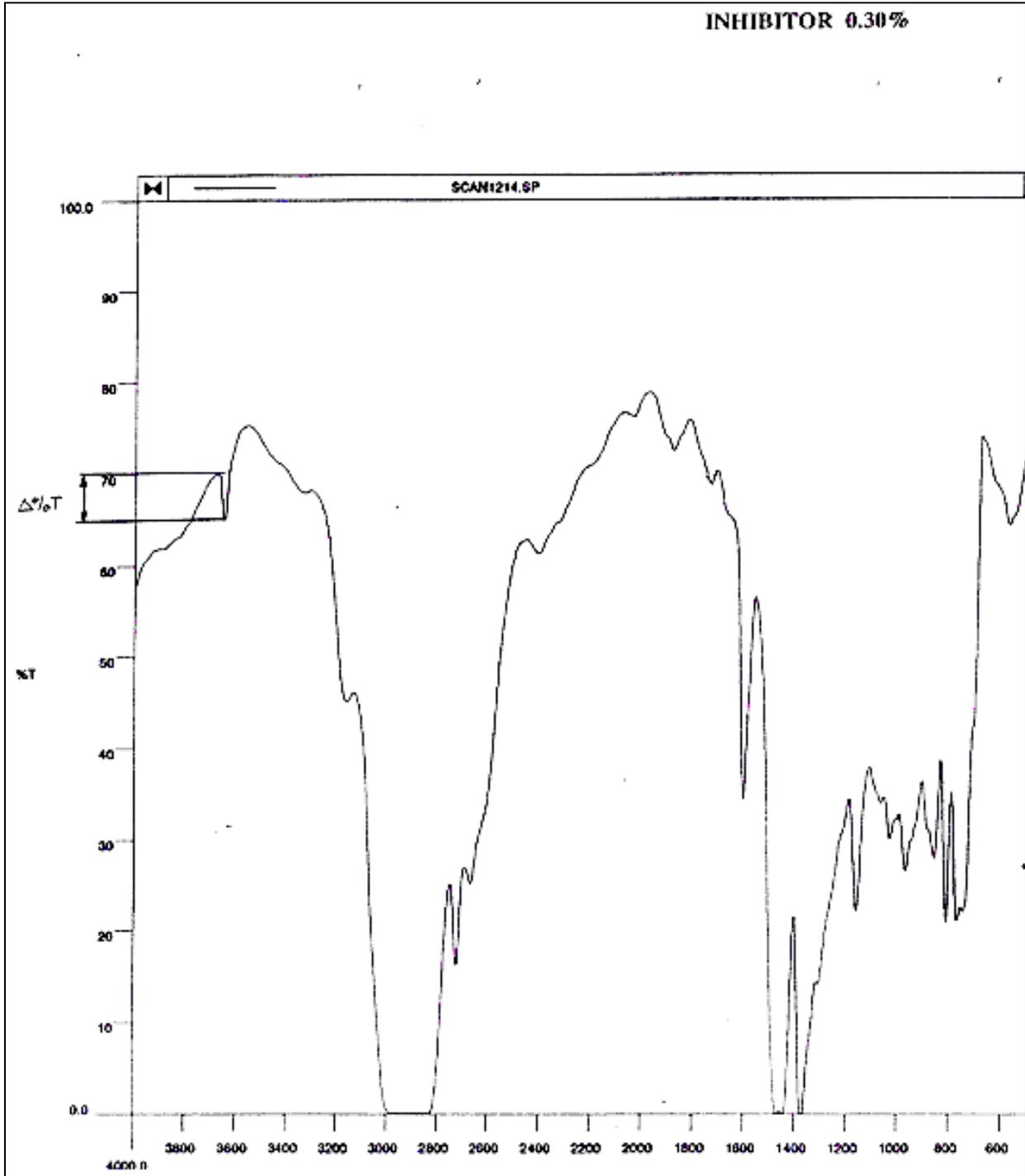
A.6 Precision

Not evaluated.



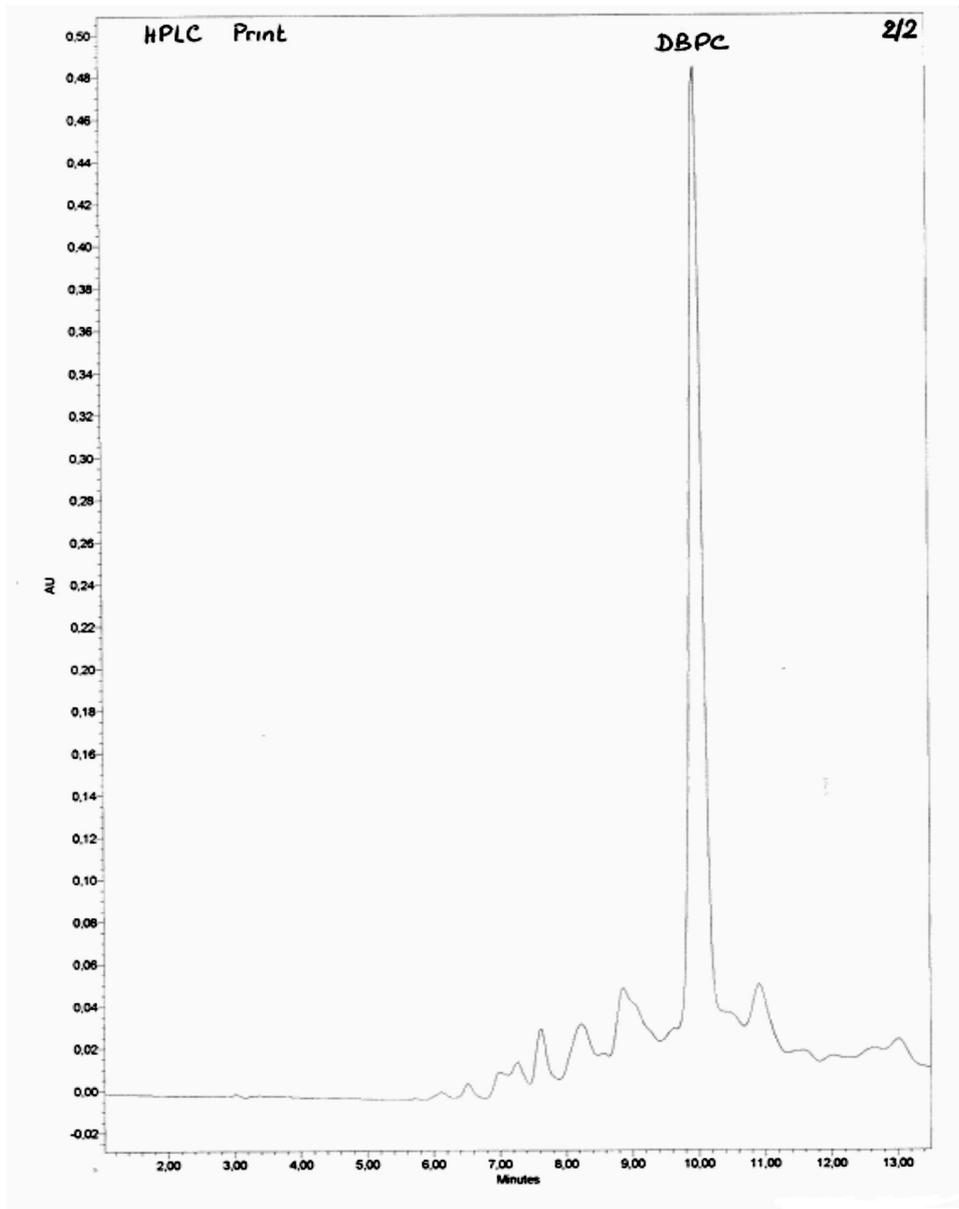
IEC 582/10

Figure A.1 – Typical infrared spectrum to determine DBPC content



LICENSED TO MECON LIMITED - RANCHI/BANGALORE.
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

Figure A.2 – Typical infrared spectrum with 0,3 % DBPC



IEC 584/10

Figure A.3 – Typical HPLC chromatogram to determine DBPC content

Annex B (informative)

Analysis method for determination of passivators in mineral oils by high performance liquid chromatography (HPLC)

B.1 Field of application

This test method covers the determination of passivators of the family of derivatives of benzotriazole such as: N-bis(2-ethylhexyl)-aminomethyl-tolutriazol (referred to as TTAA in this standard), benzotriazole (referred to as BTA in this standard) and 5-methyl-1H-benzotriazole (referred to as TTA in this standard) ¹ in mineral oils by high performance liquid chromatography (HPLC) in used and unused insulating mineral oils.

NOTE This method is based on an existing method for determination of another passivator, BTA (Benzotriazole), which can be detected in the same chromatographic run of TTAA, as described.

This test method uses the commercial product of TTAA for calibration. Its inherent uncertainty is related to its degree of purity as supplied.

B.2 Principles

B.2.1 Summary

A weighed portion of the sample oil is diluted with pentane and passed under vacuum through a silica gel SPE cartridge, previously rinsed with methanol and pentane. The residue of non-polar oil constituents retained by the solid phase is then eluted with a further volume of pentane and discarded. The cartridge is then dried by flushing it with air under vacuum.

The analytes are eluted with a known volume of methanol and filtered through a 0,45 µm PTFE filter.

The solution is injected into a HPLC system equipped with a reverse-phase column, and TTAA detected with a UV detector at a wavelength of 260 – 270 nm.

B.2.2 Significance and use

This test method covers the determination of TTAA for routine analysis.

TTAA is an amine derivative of tolutriazole, liquid at room temperature, added in mineral insulating oils mainly as a metal passivator, for its capability to inhibit the corrosive reactions involving surfaces of copper (and other metals) and of metal-reactive compounds present in the oil. TTAA is usually added to mineral oils in concentrations 0,005 – 0,02 %.

Other triazole derivatives are used in insulating mineral oils such as BTA (benzotriazole) and TTA (tolutriazole) having a lower solubility in oil. BTA is more widely used than TTA, mainly to modify the electrical behaviour of copper surfaces.

TTAA is a mixture of 2 isomers: N,N-bis(2-ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazol-1-methylamine and N,N-bis(2-ethylhexyl)-5-methyl-1H-benzotriazol-1-methylamine. The two isomers are not usually separated in the conditions described in this method, but they may

¹ As examples, TTAA is commercially available as well in Ciba® Irgamet 39 (CAS Number 80584-90-3 + 80595-74-0 and as mixture in DSI® Sulfur Inhibitor). This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by IEC of these products.

give two partially overlapping peaks if a high efficiency column is used (C18, 250 mm); in this case the total area of two peaks shall be considered.

Heavily oxidized oils may partially affect the analysis, giving relevant interferences from UV-absorbing polar compounds. If in doubt, the standard addition method can be used for more accurate determinations.

This method can be used for monitoring TTAA content in passivated used and unused insulating mineral oils.

NOTE In order to obtain the optimal separation and detection condition with individual chromatographic systems, this method allows a large flexibility in choice of stationary phase and mobile phase separation.

B.2.3 Interferences

B.2.3.1 Co-eluting compounds

TTA was found to co-elute with TTAA in the conditions described in this method.

TTAA seems to decompose to TTA during some stage of the chromatographic run, the UV spectra of the two compounds (recorded from the chromatogram) being identical.

NOTE It is recommended that the effective co-elution of TTAA and TTA under the selected separation conditions is verified.

B.2.3.2 UV-adsorbing interfering compounds

Heavily oxidized oils may contain UV-adsorbing compounds showing retention times close to TTAA. For the same reason, background noise may be encountered.

In these cases, when the integration of the peak is difficult, or an overlapping peak appears, the standard addition method should be used for quantification.

B.3 Equipment

B.3.1 Apparatus

- Balance:
Top loading, with automatic tare, capable of weighing to 0,001 g, capacity of 100 g minimum.
- Vacuum manifold for SPE:
For vacuum elution of silica cartridges.
- Silica SPE cartridges:
Sorbent substrate: silica; sorbent weight: 500 mg to 1 000 mg; pH range: 2 – 8; particle size: 20 µm – 200 µm.

NOTE 1 The choice of the sorbent weight should be carefully correlated with the weight of sample analysed and to the load capacity of the cartridge. While optimizing the method a check for analyse recovery is recommended.

- PFTE filters:
0,45 µm, fitting Luer plug.
- HPLC system:
Equipped with
 - a pumping device suitable for at least two solvents;
 - an injection device suitable for injection of 10 – 100 µl (automatic injection is preferable);
 - RP column, C8 or C18, end-capped, suitable for mobile phase with pH 2 – 8.

NOTE 2 The choice of the length of the column and particle diameter may vary and it is the responsibility of the laboratory applying this method. Good analytical results were obtained with 150 mm to 250 mm columns, particles \varnothing 3,5 μm to 5 μm , column diameter 4,6 mm.

- RP pre-column, with the same stationary phase
- UV detector (a diode array detector is preferable, to record UV spectra)
- Data acquisition device

B.3.2 Reagents and materials

B.3.2.1 Purity of reagents

Reagent grade chemicals shall be used in all tests.

All solvents used for chromatographic elution shall be HPLC grade.

B.3.2.2 Required reagents

- Methanol, HPLC grade
- Water, HPLC grade
- n pentane, HPLC grade
- Toluene

B.3.2.3 Standard materials

- TTAA and BTA:

The commercially available product of BTA and equivalent to TTAA shall be used as standard for calibration.

NOTE 1 Commercially available products, obtained by dilution of TTAA in mineral oil or other suitable solvents, should not be used for calibration, even if the TTAA content is known.

- TTA:
TTA of analytical grade.
- BTA:
BTA of analytical grade.
- Blank oil:
A mineral insulating oil, free from BTA and TTAA, for dilution.

NOTE 2 For the reasons reported in B.2.3.1, the blank oil for dilution should also be TTA and BTA free.

B.3.2.4 Standard solutions

B.3.2.4.1 Stock solution

This is a concentrated solution of TTAA and BTA in toluene. It is recommended that a fresh stock solution is prepared each 3 months, and stored in dark bottles at room temperature.

NOTE 1 000 mg/kg stock solutions were found to be stable for at least 3 months. If a longer duration is desired, the stability should be checked by comparison with a fresh solution.

B.3.2.4.2 Standard solutions

From the stock solution, at least 5 diluted solutions should be prepared for calibration.

The solutions are prepared freshly for each calibration stage, by diluting the stock solution with blank oil.

The standard solutions should cover the range of 5 – 500 mg/kg.

B.4 Sampling

The objective of sampling is to obtain a representative test specimen. Thus, take laboratory samples in accordance with IEC 60475. The specific sampling technique can affect the accuracy of this test method.

B.5 Analytical procedure

B.5.1 Preparation of apparatus

B.5.1.1 Instrument

Design differences between instruments, columns and detectors make it impractical to detail the operating conditions. Consult the manufacturer's instructions for operating the instrument, according to the selected separation and detection conditions.

B.5.1.2 Separation conditions

Both C8 and C18 end-capped RP columns were found suitable for separation of TTAA. Good separation can be carried out either with isocratic or gradient elutions, with mobile phase water/methanol; the solvent ratio may be 50 % / 50 % (with C8 columns) to 20 % water / 80 % methanol (with C18 columns).

A flow rate of 0,5 ml/min to 1 ml/min is suitable.

Table B.1 reports some experimental conditions as a guide, but each laboratory should optimize its own separation parameters.

A good separation is obtained if a sharp, shoulder-less peak is obtained, with no overlapping with a BTA peak.

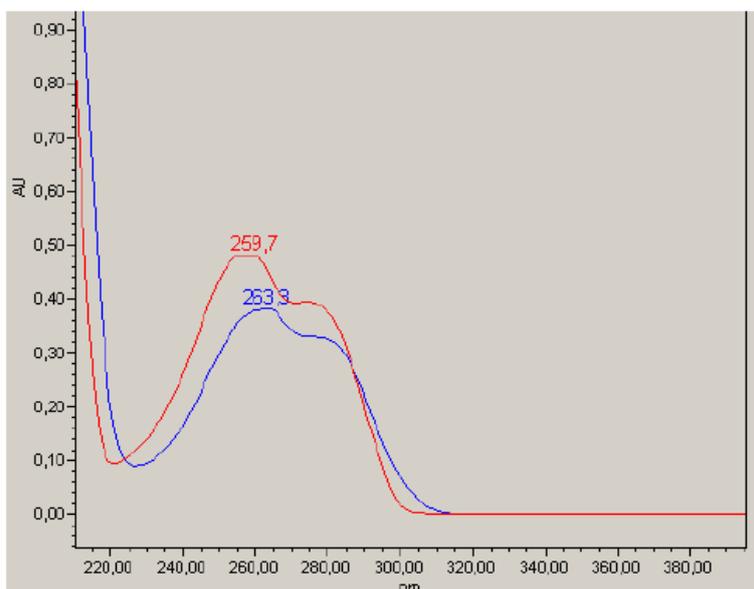
NOTE In some cases, to have a better separation and to avoid peak tailing, it is preferable to use a buffer instead of pure water in the mobile phase. Acetic buffers were used at pH 3 (concentration between 50 mM and 80 mM), increasing the quality of the separation. When using buffers, check for absorbance spectrum of TTAA since it may vary with pH.

Table B.1 – Examples of separation conditions

Column	Separation conditions	Timetable			TTAA RT min	(BTA RT) min	Notes
		Time min	% H ₂ O	% Met			
C18, 250 mm	Isocratic, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5	2,5 – 3	
		20:00	30	70			
C18, 250 mm	Gradient, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5	2,5 – 3	The step with 100 % methanol provides column clean up
		4:00	30	70			
		6:00	0	100			
		10:00	0	100			
		14:00	30	70			
C18, 150 mm	Gradient, 0,5 ml/min	0:00	50	50	8 – 9	5 – 6	
		15:00	50	50			
		20:00	0	100			
		45:00	0	100			
		50:00	0	100			
C18, 150 mm	Gradient, 1 ml/min	0:00	20	80	6 – 7	5 – 6	
		7:30	0	100			
		14:00	50	50			
		18:00	20	80			
C8, 150 mm	Isocratic, 0,5 ml/min	0:00	50	50	3,5 – 4,5	2,5 – 3	
		20:00	50	50			
C8, 250 mm	Isocratic, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5		
		10:00	30	70			

B.5.1.3 UV detection

UV detection of TTAA can be at a wavelengths of 264 nm, corresponding to the maximum absorbance (see Figure B.1).



IEC 581/10

Figure B.1 – UV spectra of TTAA (in blue) and BTA (in red)

B.5.2 Calibration

B.5.2.1 The linear range shall be established for the particular instrument being used and the selected separation procedure. The method should show a linear response in a concentration range 5 – 500 mg/kg.

B.5.2.2 Calibration procedure

Prepare at least 5 standard solutions by diluting the stock solution of B.3.2.4.1 with blank mineral oil. The standard solution shall be prepared fresh for each calibration.

Extract the blank oil and each standard solution following the procedure in B.5.3.1. Run in triplicate at least the two external points (the minimum and the maximum).

Plot the peak area against the concentration and calculate the best calibration curve to fit the experimental points using regression model ($y = bx + m$) as calibration curve. A correlation factor higher than 0,99 may be considered acceptable. The intercept, m , should be very close to the origin; verify that $|m/b| < 1$.

Recalibration each 6 months is recommended. The control sample of known concentration should be tested periodically to verify the method's stability.

B.5.3 Analysis

B.5.3.1 Sample pre-treatment by SPE

Using a vacuum manifold, slowly rinse a SPE Silica cartridge with ~5 ml of methanol, then condition it by passing ~10 ml of pentane.

Weigh to the nearest 0,01 g a sample portion of 0,5 – 2 g.

NOTE 1 The weight of the sample should be optimized in connection to the sorbent material mass in the cartridge. An excessive weight of sample may overload the sorbent and affect the linearity of the method, underestimating the highest concentrations.

Dilute it with 10 ml pentane and pass the solution through the pre-conditioned cartridge at a maximum rate of 3 ml/min. Discard the eluate.

Rinse the cartridge with 20 ml fresh pentane at a maximum rate of 3 ml/min, to remove the non-polar oil constituents adsorbed by the silica. Discard the eluate.

Dry the sorbent material by flushing it under vacuum for 5–10 min.

Slowly elute the cartridge (in the same vacuum manifold or manually, with a syringe) with methanol, collecting the first 5,00 ml into a volumetric flask.

NOTE 2 The sample may be eluted with a different solvent, e.g. with the chromatographic mobile phase. Check for the solubility of TTAA if an alternative solvent is used.

NOTE 3 A different volume of solvent can be used to satisfy the requirements of analytic recovery (see Clause B.6).

B.5.3.2 HPLC analysis

With a precision syringe inject into the HPLC a portion of the last eluate collected into the 5 ml flask. The injection volume depends on the sensitivity of the instrument and on the weight of oil analysed: usually 10 µl to 100 µl loops are suitable.

Run the chromatogram and record the area of the peak corresponding to TTAA retention time.

B.5.4 Calculations

Being $y = bx + m$ the model obtained during calibration, calculate the result as:

$$\text{mg/kg (TTAA)} = [(\text{peak area}) - m] / b$$

B.5.5 Report

Report the concentration of TTAA in mg/kg to three significant figures.

B.6 Analytic recovery yield

B.6.1 Adsorption yield

Verify the adsorption yield of the silica SPE cartridges as follows:

- put 2 cartridges in series in the vacuum manifold;
- pass a standard sample (200 mg/kg) through both cartridges as described in B.5.3.1, then separate the two cartridges and elute them separately with 5 ml methanol each one;
- analyse the two samples, and record the results as x_1 (concentration found in the upper cartridge) and x_2 (concentration found in the lower cartridge);
- check that $x_1/(x_1 + x_2) \geq 0,98$.

B.6.2 Elution yield

Verify the elution yield from the silica SPE cartridges as follows:

- pass a standard sample (200 mg/kg) through a cartridge as described in B.5.3.1;
- elute the cartridge firstly with 5 ml methanol, then elute it again with a second aliquot of 5 ml methanol;
- analyse the two samples separately, and record the results as x_1 (concentration found in the first elution) and x_2 (concentration found in the second elution);
- check that $x_1/(x_1 + x_2) \geq 0,98$.

B.7 Precision data

B.7.1 Detection limit

In the condition prescribed in this method, a detection limit of <5 mg/kg is expected. Each laboratory shall estimate its own detection limit.

B.7.2 Repeatability

Duplicate determinations carried out by one laboratory should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the value reported in Table B.2 (expressed in percentage of the average value).

Table B.2 – Repeatability

Concentration of TTAA mg/kg	Repeatability r %
≤ 50	10
> 50	5

B.7.3 Reproducibility

Duplicate determinations carried out by different laboratories should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than the value reported in Table B.3 (expressed in percentage of the average value).

Table B.3 – Reproducibility

Concentration of TTAA mg/kg	Reproducibility R %
≤ 50 mg/kg	15
> 50 mg/kg	8

Annex C (informative)

Determination of pour point depressants by gel permeation chromatography

C.1 Introductory remark

Several commercially available paraffinic oils contain pour point depressants to improve their low temperature properties. This method describes a procedure for the qualitative identification of these compounds.

C.2 Description of the procedure

Pour point depressants are relatively high molecular weight polymers. From a chemical point of view, they can be divided into two general groups: polymethacrylates and polynaphthalenes.

The technique chosen, gel permeation chromatography (GPC) is a high performance liquid chromatography (HPLC) technique in which the typical columns of HPLC, based on the absorption properties of the compounds to be analysed to a specific support, are replaced by other columns packed with spherical polymers which have very precisely defined pore sizes. When a mixture of compounds having different molecular sizes are filtered through such columns, smaller molecules can pass through a large number of channel-like pores, thus eluting after the largest molecules which, if their size is large enough, then they should only be able to pass through the spaces between the polymer spheres.

In the case of detection of pour point depressants in mineral insulating oils, the additives are the first ones to be eluted, well separated from the oil components.

C.3 Materials and reagents

The following materials and reagents are used:

- high performance liquid chromatograph;
- ultraviolet (UV) and refractive index (RI) detectors;
- gel permeation chromatography (GPC) column;
- laboratory glassware;
- tetrahydrofuran (THF).

C.4 Procedure

To a suitable amount of oil in a beaker, e.g. 100 mg, add 10 ml of dry tetrahydrofuran (THF) and mix thoroughly.

Stabilize the HPLC system according to manufacturer's recommendations, especially when working with the RI detector, which is highly influenced by small variations on room temperature.

With a suitable syringe, inject the THF solution into the HPLC, completely filling the injection loop (5 ml) and register the chromatogram.

Polymethacrylates shall be analysed using the RI detector, whereas the UV detector is better for the determination of polynaphthalenes.

C.5 Precision

Not evaluated.

Bibliography

- [1] LAMARRE, DUVAL and GAUTHIER, *Analysis of DBPC by HPLC in new and used transformer oils*, J. Chrom., 213, 481-490 (1981)
 - [2] DUVAL, LAMOTHE, LAMARRE and GIGUÈRE, *Determination of flow improver additives in new and aged insulating oils by gel permeation chromatography*, J.Chrom., 244 (1), 169-173 (1982)
 - [3] IEC 60422, *Mineral insulating oils in electrical equipment – Supervision and maintenance guidance*
 - [4] IEC 60590, *Determination of the aromatic hydrocarbon content of new mineral insulating oils*
 - [5] IEC 61198, *Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds*
-

LICENSED TO MECON LIMITED - RANCHI/BANGALORE.
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	36
INTRODUCTION.....	38
1 Domaine d'application	39
2 Références normatives.....	39
3 Méthodes de détection des additifs antioxydants	39
3.1 Détermination des antioxydants phénoliques et à base d'amine par spectrophotométrie infrarouge (IR) – Méthode A	39
3.1.1 Remarques introductives	39
3.1.2 Equipement, matériaux et solvants	40
3.1.3 Préparation de l'échantillon	40
3.1.4 Etalonnage	40
3.1.5 Analyse	41
3.1.6 Calcul.....	42
3.1.7 Précision	42
3.1.8 Répétabilité.....	42
3.1.9 Reproductibilité	42
3.1.10 Rapport	43
3.2 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol par spectrophotométrie IR – Méthode B ...	43
3.2.1 Etalonnage	43
3.2.2 Essai sur prélèvements – Huile neuve ou usagée	43
3.2.3 Précision	43
3.2.4 Répétabilité	44
3.2.5 Reproductibilité	44
3.2.6 Rapport	44
3.3 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	44
3.3.1 Remarques introductives	44
3.3.2 Matériaux et équipement	44
3.3.3 Réactifs et solvants	44
3.3.4 Extraction solide-liquide	45
3.3.5 Analyse de l'extrait	45
3.3.6 Calcul.....	45
3.3.7 Précision	45
3.3.8 Répétabilité.....	45
3.3.9 Reproductibilité	46
3.3.10 Rapport	46
3.4 Dosage des inhibiteurs phénoliques par chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS).....	46
3.4.1 Résumé de la méthode.....	46
3.4.2 Exemple de paramètres d'instruments de mesure.....	46
3.4.3 Accessoires GC.....	47
3.4.4 Solutions relatives à l'étalon.....	47
3.4.5 Solutions étalons internes	47
3.4.6 Préparation des échantillons et des étalons.....	47
3.4.7 Procédure analytique.....	47
3.4.8 Calcul des résultats	48
3.4.9 Précision	48

3.4.10 Rapport	48
Annexe A (informative) Détection d'additifs antioxydants par chromatographie en couche mince (CCM)	49
Annexe B (informative) Méthode d'analyse pour le dosage des passivants dans les huiles minérales par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	54
Annexe C (informative) Dosage des abaisseurs de point d'écoulement par chromatographie par perméation de gel	62
Bibliographie.....	64
Figure A.1 – Spectre infrarouge typique en vue de déterminer la teneur en DBPC	51
Figure A.2 – Spectre infrarouge typique avec 0,3 % DBPC	52
Figure A.3 – Chromatogramme CLHP typique en vue de déterminer la teneur en DBPC	53
Figure B.1 – Spectre UV du TTAA (en bleu) et de BTA (en rouge)	58
Tableau B.1 – Exemples de conditions de séparation	58
Tableau B.2 – Répétabilité.....	61
Tableau B.3 – Reproductibilité	61

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTECTION ET DOSAGE D'ADDITIFS SPÉCIFIQUES PRÉSENTS DANS LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES

AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 60666 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Cette seconde édition annule et remplace la première édition publiée en 1979 et constitue une révision technique.

Les modifications principales par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- un changement dans le titre de « Détection et dosage d'additifs antioxydants spécifiques présents dans les huiles isolantes » à « Détection et dosage d'additifs spécifiques présents dans les huiles minérales isolantes ». L'édition précédente ne traitait que de la détection et la détermination des additifs antioxydants, avec un accent sur le DBPC, les inhibiteurs phénoliques et l'acide anthranilique;
- des méthodes plus évoluées pour la détermination de tels additifs antioxydants;
- les nouvelles Annexes B et C, qui donnent des méthodes pour la détermination de deux additifs différents de l'anti-oxydant. En particulier, l'Annexe B contient une

méthode pour la détermination de la concentration, dans les huiles minérales isolantes neuves et usagées des passivants de la famille des dérivés de benzotriazole. L'Annexe C contient une méthode pour l'identification qualitative des améliorants de point d'écoulement utilisés dans certaines huiles paraffiniques disponibles sur le marché pour améliorer leurs propriétés à basse température.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/803/FDIS	10/807/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

Précautions générales, protection de la santé, de la sécurité et de l'environnement

La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la norme d'établir les pratiques sanitaires et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité des limites réglementaires avant utilisation.

Il est recommandé de manipuler les huiles minérales qui font l'objet de la présente norme dans le respect de l'hygiène des personnes. Un contact direct avec les yeux peut provoquer une légère irritation. Dans le cas d'un contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin.

Certains des essais spécifiés dans la présente norme impliquent des opérations pouvant conduire à une situation dangereuse. L'attention est attirée sur la norme applicable à des fins de guide.

La présente norme inclut les huiles minérales, les produits chimiques et les récipients d'échantillons usagés. Il convient d'éliminer ces éléments conformément à la législation nationale en vigueur pour ce qui concerne l'impact sur l'environnement. Il convient de prendre toutes les précautions pour éviter de rejeter ces huiles minérales dans l'environnement.

DÉTECTION ET DOSAGE D'ADDITIFS SPÉCIFIQUES PRÉSENTS DANS LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES

1 Domaine d'application

Les méthodes décrites dans la présente Norme internationale concernent la détection et le dosage d'additifs spécifiques dans les huiles minérales isolantes neuves et usagées.

Les méthodes de détection peuvent être appliquées pour vérifier si une huile isolante minérale contient ou non un additif comme le déclare le fournisseur.

Les méthodes de dosage sont utilisées pour le dosage quantitatif des additifs préalablement décelés par la méthode de détection appropriée.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60296, *Fluides pour applications électrotechniques – Huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillages de connexion*

CEI 60475, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

ISO 5725 (toutes les parties), *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*

3 Méthodes de détection des additifs antioxydants

3.1 Détermination des antioxydants phénoliques et à base d'amine par spectrophotométrie infrarouge (IR) – Méthode A

3.1.1 Remarques introductives

Cette méthode permet de déterminer la quantité de 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) dans les huiles minérales neuves et usagées en mesurant l'absorption infrarouge à la fréquence de vibration (O-H) des phénols encombrés. Cette méthode peut également être utilisée pour déterminer la quantité de 2,6-di-tert-butyl-phénol (DBP), mais ne fait pas de distinction entre eux.

La méthode d'essai précédente, dans la première édition de la CEI 60666, décrit une procédure pour le dosage d'antioxydants spécifiques utilisant les techniques infrarouges (IR). Cette méthode d'essai était satisfaisante avec les huiles neuves, où il n'y a pas de sous-produits d'oxydation qui interfèrent avec l'antioxydant. Toutefois, cette méthode était moins satisfaisante pour les huiles usagées, car les sous-produits d'oxydation peuvent modifier la ligne de base infrarouge (IR), ce qui rend difficile la détection et la quantification des antioxydants. Pour surmonter ce problème, une procédure pour la préparation d'une huile de référence à utiliser comme une ligne de base a été décrite. Malheureusement, cette procédure était difficile à réaliser, demandait beaucoup de temps et n'a pas assuré que la nouvelle ligne de base s'adapte correctement à celle de l'huile à analyser, car le contenu de

certaines composés de l'huile de référence et de l'huile analysée pouvait être tout à fait différent.

Cette nouvelle méthode décrit une procédure pour la préparation d'huiles exemptes d'antioxydant de référence par l'extraction sur phase solide (SPE)¹ à l'aide de gel de silice.

3.1.2 Equipement, matériaux et solvants

Les matériaux et réactifs employés sont les suivants:

- FT-IR ou spectromètre infrarouge à double faisceau comportant des cellules appariées de 1 mm de chlorure de sodium (d'autres matériaux sont acceptés à condition de ne pas absorber le rayonnement infrarouge dans la gamme 3 000 cm⁻¹ à 3 800 cm⁻¹);
- des flacons à fond rond de 5 ml ou 10 ml;
- des béchers de 5 ml ou 10 ml;
- un évaporateur rotatif;
- des cartouches de gel de silice (la taille 1 g ou 2 g est satisfaisante);
- un n-pentane, qualité analytique.

3.1.3 Préparation de l'échantillon

Dans un bécher, verser 1 g de l'huile à analyser pour antioxydants, ajouter 2 ml de qualité analytique de n-pentane et bien mélanger.

Filtrer la solution à travers une cartouche de gel de silice et récupérer l'éluat dans un flacon à fond rond. Évaporer le n-pentane dans l'évaporateur rotatif.

Prendre une portion suffisamment grande de l'huile qui reste dans le flacon pour remplir complètement une cellule infrarouge, remplir une cellule infrarouge et la mettre sur le faisceau de référence du spectromètre.

Remplir une deuxième cellule infrarouge avec l'huile à analyser, qui n'a pas été soumise au processus de filtration, et l'insérer sur le faisceau analytique du spectromètre.

Enregistrer le spectre IR tel que décrit en 3.1.5.

3.1.4 Etalonnage

Préparer des solutions d'étalonnage normalisées en dissolvant les quantités pesées d'inhibiteur DBP ou DBPC dans les quantités pesées de l'huile sans antioxydant, si nécessaire, préparées à partir de l'échantillon d'huile en essai en utilisant le mode opératoire de 3.1.3 (des cartouches et une quantité d'huile plus importantes seront nécessaires).

La durée de vie maximale de la solution étalon doit être de six mois.

NOTE Les solutions d'étalonnage peuvent être préparées en utilisant une huile neuve sans inhibiteur, à condition que l'huile de base soit connue pour être la même que celle en essai. Il convient que l'huile soit soumise à l'essai par cette procédure afin de vérifier qu'aucun inhibiteur n'est détectable. Il convient de ne pas utiliser cette alternative si l'huile en cours d'essai est fortement vieillie.

Préparer au moins cinq solutions d'étalons, couvrant la gamme allant de 0,02 % à 0,50 % d'inhibiteur en masse.

Des normes intermédiaires peuvent être établies si nécessaire lorsque la concentration approximative en inhibiteur dans l'échantillon est connue.

¹ SPE en anglais : Solid phase extraction.

L'absorbance des solutions étalons (à 3 650 cm⁻¹ pour le DBPC) est enregistrée comme décrit en 3.1.5 et une courbe d'étalonnage de l'absorbance est établie en fonction de la concentration en DBPC de la teneur en inhibiteur produite en pourcentage. Il convient que l'étalonnage soit une ligne droite passant par l'origine, conformément à la loi d'absorption de Beer-Lambert:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = KCD$$

où

A est l'absorbance;

*I*₀ est l'intensité du rayonnement incident;

I est l'intensité du rayonnement transmis;

K est le coefficient d'extinction (constante pour (O-H) de DBPC);

C est la concentration en DBPC en pourcentage en masse;

D est le trajet optique de la cellule.

Etant donné que *K* et *D* sont constants pour cette détermination, *A* est directement proportionnelle à *C*.

3.1.5 Analyse

1. Instrument FT-IR

Vérifier l'équipement. Il convient de réaliser les essais de qualité conformément aux recommandations du fabricant.

2. Spectrophotomètre infrarouge à double faisceau

Préparer deux cellules appariées remplies de liquide, dotées de trajets optiques de 1 mm et équipées de fenêtres en NaCl. Remplir les deux cellules avec l'huile de base et, placer une cellule dans le faisceau échantillon et l'autre dans le faisceau référence du spectromètre et vérifier que le spectre IR compris entre 3 800 cm⁻¹ et 3 400 cm⁻¹ est une ligne droite. Consigner le facteur de transmission en pourcentage (95 % – 100 %).

Permuter les cellules, c'est-à-dire transférer la cellule du faisceau échantillon au faisceau référence et la cellule du faisceau référence au faisceau échantillon. Répéter l'acquisition de spectre et, de nouveau, s'assurer d'obtenir une droite de facteur de transmission d'environ 95 % à 100 %.

Si les conditions ci-dessus ne sont pas atteintes, nettoyer et polir ou éliminer les fenêtres qui absorbent dans cette région et répéter la procédure jusqu'à ce qu'une paire de cellules soit obtenue. Ces cellules sont alors utilisées pour tous les dosages.

Solutions d'essai

1. Instrument FT-IR

Remplir la cellule avec l'huile à analyser et consigner le spectre IR (*A*) à la longueur d'onde appropriée. Répéter en utilisant l'huile référence sans inhibiteur et soustraire ce résultat du spectre *A* pour produire un spectre avec une ligne de base linéaire.

2. Spectrophotomètre infrarouge à double faisceau

Prélever une portion d'huile référence sans inhibiteur dans le flacon, remplir complètement une cellule IR et la placer dans le trajet du faisceau de référence du spectromètre. Remplir complètement une seconde cellule IR avec l'huile à analyser et la placer dans le faisceau analytique du spectromètre. Consigner le spectre IR à la longueur d'onde appropriée (dans la gamme comprise entre 3 500 cm⁻¹ et 3 700 cm⁻¹ pour le DBPC).

3.1.6 Calcul

Mesure de l'absorbance

1. Instrument FT-IR

Enregistrer l'absorbance à la position de hauteur du pic maximale pour l'échantillon et pour l'huile référence sans inhibiteur.

Soustraire le spectre de l'huile de référence du spectre de l'huile échantillon et quantifier le résultat par référence aux courbes d'étalonnage.

2. Spectrophotomètre infrarouge à double faisceau (voir la Figure A.1)

Tracer une ligne de base dans une plage comprise, autant que possible, entre 3 610 cm⁻¹ et 3 680 cm⁻¹ et relever le pourcentage de transmittance (I_0) à 3 650 cm⁻¹.

Relever le pourcentage de transmittance au maximum du pic à 3 650 cm⁻¹ (I), puis:

$$A_{3\,650} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Le pourcentage de DBPC correspondant à $A_{3\,650}$ est déduit de la courbe d'étalonnage.

En variante, le dosage automatique par le spectromètre peut être utilisé.

3.1.7 Précision

Les limites de répétabilité et de reproductibilité ont été établies conformément à la série ISO 5725.

3.1.8 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essai successifs obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions de fonctionnement constantes sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement 1 cas sur 20:

- huiles neuves et usagées - 15 %, qui peuvent être calculées comme $(x_1+x_2)/2 \times 0,15$, où x_1 et x_2 sont les résultats des deux répliques.

NOTE Les valeurs de répétabilité pour les huiles sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.1.9 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur vingt:

- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC $\leq 0,1$ %, la reproductibilité est de 0,02 %
- valeur absolue;

- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC > 0,1 %, la reproductibilité est de 45 %, qui peuvent être calculées comme $(x_1+x_2)/2 \times 0,45$, où x_1 et x_2 sont les résultats des deux répliques;
- huiles usagées - 45 %, qui peuvent être calculées comme $(x_1+x_2)/2 \times 0,45$, où x_1 et x_2 sont les résultats des deux répliques.

NOTE Les valeurs de reproductibilité pour les huiles usagées sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.1.10 Rapport

Indiquer dans un rapport la concentration des antioxydants phénoliques et à base d'amine en % au 0,01 % le plus proche.

3.2 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol par spectrophotométrie IR – Méthode B

S'agissant d'une analyse de routine des huiles en service, une procédure comportant les modifications suivantes par rapport à 3.1 peut être utilisée.

3.2.1 Etalonnage

Préparer une cellule remplie de liquide, dotée d'un trajet optique de 0,2 mm et équipée de fenêtres en NaCl.

Remplir la cellule avec une huile minérale pour transformateur sans inhibiteur (solution étalon d'inhibiteur 0 %) et mesurer le spectre IR.

Préparer au moins 3 solutions étalons en ajoutant l'inhibiteur DBPC pour atteindre des concentrations comprises entre 0,1 % et 0,4 %.

Mesurer le spectre IR de chaque solution étalon.

Mesurer les hauteurs des pics caractéristiques de l'inhibiteur à approximativement $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ (voir la Figure A.2).

Etablir la ligne d'étalonnage: hauteur du pic en pourcentage de transmission ~ concentration en DBPC en pourcentage de masse dans l'huile.

3.2.2 Essai sur prélèvements – Huile neuve ou usagée

Remplir et vider la cellule étalonnée avec l'huile d'essai, 3 fois.

Remplir la cellule et mesurer le spectre IR.

Mesurer la hauteur du pic caractéristique de l'inhibiteur en pourcentage de transmission par examen visuel, de la même façon que pendant la procédure d'étalonnage (voir la Figure A.2).

A partir de la hauteur du pic, en déduire le pourcentage de masse de l'inhibiteur dans l'échantillon d'huile en essai, au moyen de la ligne d'étalonnage.

3.2.3 Précision

Les limites de répétabilité et de reproductibilité pour la méthode B ont été établies pour être les mêmes que pour la Méthode A.

3.2.4 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essai successifs obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions de fonctionnement constantes sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement 1 cas sur 20:

- huiles neuves et usagées – 15 %.

NOTE Les valeurs de répétabilité pour les huiles sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.2.5 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement un cas sur vingt:

- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC $\leq 0,1$ %, la reproductibilité est de 0,02 % – valeur absolue;
- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC $> 0,1$ %, la reproductibilité est de 45 %;
- huiles usagées – 45 %.

NOTE Les valeurs de reproductibilité pour les huiles usagées sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.2.6 Rapport

Indiquer dans un rapport la concentration de 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) en % au 0,01 % le plus proche.

3.3 Dosage du 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

3.3.1 Remarques introductives

Cette méthode détermine la quantité de 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) dans les huiles minérales neuves et usagées en utilisant la chromatographie liquide à haute performance après la préparation des échantillons en utilisant la technique d'extraction en phase solide.

3.3.2 Matériaux et équipement

Les matériaux et équipement employés sont les suivants :

- CLHP comportant un détecteur UV à barrette de diodes ou UV;
- colonne – à titre d'exemple de colonne satisfaisante, on peut citer C₁₈, 3,9 mm × 300 mm dont l'épaisseur de revêtement est de 5 µm;
- précolonne – C₁₈, 5 µm;
- cartouches – 0,6 g à 1 g de silice;
- filtres pour seringue – PTFE, dimension maximale de pores 0,5 µm (facultatif).

3.3.3 Réactifs et solvants

Les réactifs utilisés sont les suivants:

- méthanol, classe CLHP;
- eau, classe CLHP;
- n-pentane, classe CLHP.

3.3.4 Extraction solide-liquide

Peser entre 0,25 g et 0,5 g d'échantillon d'huile selon une précision de 0,01 g et le dissoudre dans 2,5 ml de n-pentane.

Rincer une nouvelle cartouche de silice avec 3 ml de n-pentane et mettre l'éluat au rebut. Tandis que la silice est encore humide, passer immédiatement la solution échantillon au travers de la cartouche sous un léger vide à un débit maximal de 3 ml/min. Mettre au rebut les éluats.

Sécher la cartouche par aspiration en maintenant le vide pendant au moins 10 min.

Arrêter le vide et éluier le matériau absorbé avec le même éluant à utiliser dans l'analyse chromatographique.

Recueillir les premiers 5 ml dans un flacon jaugé de 5 ml.

Il peut être commode de filtrer cette solution au travers d'un filtre pour seringue lors de son transfert dans une fiole.

Transférer l'éluat dans une fiole adaptée en vue de l'analyse par la CLHP.

3.3.5 Analyse de l'extrait

Les conditions suivantes doivent être utilisées:

Phase mobile:	Conditions isocratiques
Eluant:	Des niveaux compris entre le méthanol 100 % et le méthanol contenant jusqu'à 40 % d'eau (volume/volume) ont été utilisés.
Volume d'injection:	de 10 µl à 20 µl
Débit:	1 ml/min
Température:	Isothermique à une température comprise entre 30 °C et 40 °C
Détection de pics:	Autour de 276 nm à 278 nm avec un temps de rétention d'environ 3 min à 10 min en fonction des conditions d'élution.

Voir la Figure A.3 pour un exemple de chromatogramme.

3.3.6 Calcul

Les surfaces de pics ou les hauteurs de pics de l'échantillon sont comparées aux normes d'étalonnage préparées comme indiqué en 3.1.4.

Tracer une courbe d'étalonnage des hauteurs de pics ou des surfaces de pics en fonction de la teneur en pourcentage de l'inhibiteur. Lire sur la courbe d'étalonnage le pourcentage de DBPC dans l'échantillon.

3.3.7 Précision

Les limites de répétabilité et de reproductibilité ont été établies conformément à la série ISO 5725.

3.3.8 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essai successifs obtenus par le même opérateur avec le même appareillage dans des conditions de fonctionnement constantes sur un matériau

d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement 1 cas sur 20:

- huiles neuves et usagées – 15 %.

NOTE Les valeurs de répétabilité pour les huiles sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.3.9 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un matériau d'essai identique dépasserait, à long terme, lors d'un fonctionnement normal et correct de la méthode d'essai, les valeurs présentées ci-dessous dans uniquement 1 cas sur 20:

- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC $\leq 0,1$ %, la reproductibilité est de 0,02 % – valeur absolue;
- huiles neuves: pour des concentrations en DBPC $> 0,1$ %, la reproductibilité est de 45 %;
- huiles usagées – 45 %.

NOTE Les valeurs de reproductibilité pour les huiles usagées sont uniquement applicables si le résultat est supérieur à 0,05 % de DBPC dans l'huile.

3.3.10 Rapport

Indiquer dans un rapport la concentration de 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) en % au 0,01 % le plus proche.

3.4 Dosage des inhibiteurs phénoliques par chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse (GC-MS)

3.4.1 Résumé de la méthode

Le solvant contenant un étalon interne (l'ester diméthylque de l'acide phthalique) est ajouté à l'huile et à des étalons adaptés contenant des quantités connues de 2,6-di-tert-butyle-phénol (DBP) et de 2,6-di-tert-butyle-para-crésol (DBPC). Des échantillons et des étalons sont injectés sur la GC (injection à débit divisé) muni d'une détection spectrométrique de masse. Les chromatogrammes ioniques de $m/z = 191$, 205 et 163 sont utilisés pour la quantification de DBP, de DBPC et de l'étalon interne, respectivement.

Cette méthode est applicable à toutes les huiles minérales, y compris les huiles usagées où les méthodes spectrophotométriques infrarouges peuvent subir des interférences. Du fait de la haute sensibilité de cette méthode, elle peut également être utilisée pour s'assurer de l'absence d'inhibiteur dans les huiles non inhibées.

3.4.2 Exemple de paramètres d'instruments de mesure

Injection à débit divisé:	1 μ l injecté, avec un rapport de division de 200:1, à 275 °C
Gaz vecteur:	Hélium
Pression de la tête de colonne:	Mode de débit constant, 1,2 ml/min
Colonne:	5 % phényl- 95 % diméthyle polysiloxane, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m ou équivalent
Programme de température GC:	Débuter à 120 °C, maintenir pendant 1 min, augmenter de 10 °C/min jusqu'à ce que le DBPC ait élué, puis passer à 50 °C/min pour atteindre 300 °C. Maintenir à 300 °C jusqu'à ce que la ligne de base soit restaurée.

Réglages MS: EI+, 70 eV, température de piégeage 150 °C, température d'admission 80 °C, Balayage de m/z = 50 à 500, 3 balayages par seconde pour établir les temps de rétention et les identités (3.4.7). Débuter le balayage à 3 min, arrêter le balayage à 7 min ou plus tard.

3.4.3 Accessoires GC

Tube en verre ou métallique²: Tube d'injection avec division

Seringue: 5 µl ou 10 µl

Solvant de lavage: Toluène

3.4.4 Solutions relatives à l'étalon

Peser environ 0,28 g de DBPC et/ou DBP dans une fiole de 10 ml et consigner le poids à ± 0,001 g près. Ajouter environ 8 g d'huile minérale conforme à la CEI 60296 ne contenant aucun inhibiteur et consigner le poids à ± 0,01 g près. Mélanger et agiter à l'aide d'un aimant jusqu'à ce que le DBPC et DBP soient dissous, en chauffant légèrement, si nécessaire. Préparer une série de solutions étalons contenant 0,02 %, 0,04 %, 0,1 %, 0,2 % et 0,4 % en masse de la solution étalon ci-dessus, en utilisant la même huile et en mélangeant soigneusement les solutions.

Les solutions étalons peuvent être entreposées dans l'obscurité et dans un endroit frais pendant une durée maximale de 6 mois.

3.4.5 Solutions étalons internes

Solution 1: Peser environ 1,0 g phthalate de diméthyle dans un flacon jaugé de 100 ml et consigner le poids à ± 0,001 g près.

Remplir avec du toluène jusqu'à 100 ml, consigner le poids et mélanger soigneusement.

Solution 2: Transférer 1 000 µl de solution étalon interne 1 dans un flacon jaugé de 100 ml, remplir de toluène pour atteindre les 100 ml et mélanger soigneusement.

Ne pas stocker la solution 2; elle doit être préparée pour chaque jeu d'analyses.

3.4.6 Préparation des échantillons et des étalons

Ajouter 100 µl de(s) l'échantillon(s) et de chacune des séries de solutions étalons dans des fioles séparées, puis ajouter 1 000 µl de solution étalon interne 2 et bien mélanger. Analyser l'échantillon ou les échantillons, ainsi que les solutions étalons.

3.4.7 Procédure analytique

Monter et régler la MS conformément aux instructions du fabricant.

Effectuer un balayage complet en vue de la détermination du temps de rétention et de l'identification selon les ions cibles du DBPC, DBP et du phthalate de diméthyle et une méthode SIM³ (détection sélective des ions) en vue de l'étalonnage et l'analyse.

² « Liner » en anglais.

³ SIM en anglais : *Selective ion monitoring*.

NOTE Pour de nombreux spectromètres de masse utilisés comme détecteurs, les chromatogrammes ioniques pour quantification peuvent être extraits de chromatographies avec des balayages complets MS, avec un rapport suffisant signal-bruit. Dans de tels cas, il n'est pas nécessaire d'exécuter la MS en mode SIM. Toutefois, le SIM pourrait être privilégié afin d'effectuer une sauvegarde sur une capacité de stockage de données.

3.4.8 Calcul des résultats

Intégrer et noter la surface pour les ions cibles sur le DBPC, le DBP et le phthalate de diméthyle et calculer le RFX pour chaque niveau d'étalon:

$$RFX = [A_{IS}/M_{IS}] / [A_C/M_C]$$

où

A_{IS} est la surface d'étalon interne;

M_{IS} est la masse d'étalon interne;

A_C est la surface du composé;

M_C est la masse du composé.

Le RFX de l'étalonnage, les surfaces d'étalons internes et les surfaces d'échantillons sont utilisés pour le calcul de la teneur en inhibiteur. L'utilisation d'un tableur est recommandée.

$$C_S = [A_S/RFX] / [M_{IS}/A_{IS}] \times M_S$$

où

C_S est la teneur d'échantillon;

A_S est la surface d'échantillon;

RFX est le facteur de référence de l'étalonnage;

M_{IS} est la masse d'étalon interne;

A_{IS} est la surface d'étalon interne;

M_S est la masse d'échantillon.

NOTE La méthode pourrait être modifiée pour inclure d'autres inhibiteurs phénoliques suffisamment volatils, ainsi que des inhibiteurs amines. Certaines diphénylaminés ont été utilisées dans le passé dans les huiles pour transformateur et elles peuvent éventuellement encore être utilisées par certains producteurs. Cependant, le BTA peut se décomposer aux températures utilisées dans cette méthode.

3.4.9 Précision

Cette méthode est capable de détecter des antioxydants aux niveaux de traces ou la confirmation d'absence de ces composés et, tandis que seul un nombre limité de laboratoires ont été impliqués dans l'évaluation, la précision dépend principalement de l'étape de dilution qui peut être aisément évaluée par chaque laboratoire.

3.4.10 Rapport

Indiquer dans un rapport la concentration de 2,6-di-tert-butyl-para-crésol (DBPC) en % au 0,01 % le plus proche.

Annexe A (informative)

Détection d'additifs antioxydants par chromatographie en couche mince (CCM)

NOTE Cette méthode peut être utilisée pour des besoins de sélection ou de dosage semi-quantitatif.

A.1 Résumé de la méthode

La méthode décrite peut être utilisée pour obtenir une estimation semi-quantitative du DBPC lorsqu'un spectrophotomètre infrarouge un CLHP ou un GC-MS ne sont pas disponibles. Elle fournit un dosage semi-quantitatif de la teneur en DBPC, d'huiles minérales neuves ou usagées dans la gamme 0,01 % à 0,10 % en masse, avec différenciation entre incréments de 0,02 % en masse. Elle peut également être utilisée dans la gamme 0,10 % à 0,50 % en masse après dilution adaptée de l'huile.

Une quantité connue d'un mélange d'huile-chloroforme (volume 1:1) est déposée sur une plaque (plaque A) pour CCM constituée d'un support aluminium recouvert de gel de silice. Après évaporation du solvant, cette plaque A est recouverte d'une plaque B identique, gel de silice contre gel de silice.

On chauffe alors la plaque A et simultanément, on refroidit la plaque B sur laquelle l'inhibiteur se condense. On développe ensuite la plaque B par l'acide phosphomolybdique et l'ammoniac. La surface de la tache bleue qui apparaît est proportionnelle à la quantité de DBPC.

A.2 Réactifs et solvants

Les réactifs et solvants suivants sont utilisés:

- acide phosphomolybdique à 3,5 % dans l'isopropanol, réactif à pulvériser pour chromatographie;
- chloroforme, qualité analytique;
- solution ammoniacale (25 % NH₃, densité à 20 °C: 0,91 g/cm³);
- huile blanche ou huile isolante, sans additif du type DBPC ni impuretés phénoliques décelées suivant la méthode de détection.

A.3 Matériel

Le matériel suivant doit être utilisé:

- plaques pour CCM constituées d'un support en aluminium recouvert d'une couche de gel de silice, épaisseur de la couche 0,25 mm;
- seringue de 10 µl;
- plaque chauffante permettant de maintenir une température de 125 °C ± 5 °C;
- dispositif de mesure de la température de la plaque chauffante;
- boîte métallique à fond plat, étanche à l'eau, dimensions approximatives 6 cm × 6 cm, hauteur 7 cm à 10 cm;
- récipient en verre avec couvercle étanche du type utilisé en CCM, dimensions approximatives 20 cm × 7 cm, hauteur 20 cm (un dessiccateur conventionnel peut également être utilisé).

A.4 Mode opératoire

A.4.1 Pour des concentrations en DBPC comprises entre 0,01 % et 0,10 % en masse

Préparer des solutions étalons d'huile vierge ou d'huile isolante de base exempte de DBPC, contenant 0,01 %, 0,02 %, 0,05 % et 0,10 % en masse de DBPC.

Diluer l'huile à examiner et les solutions étalons avec du chloroforme (un volume d'huile/un volume de chloroforme).

Couper deux plaques A et B pour CCM aux dimensions 6 cm × 6 cm. Diviser ces plaques en zones de 1 cm² délimitées par un trait de crayon. Les zones situées à moins de 1 cm des bords ne doivent pas être utilisées.

Prélever à la seringue 10 µl de la solution d'huile-chloroforme et déposer cette quantité sur une plaque A, au centre de la zone de 1 cm² précédemment délimitée.

Procéder de la même façon avec les solutions étalons en déposant 10 µl sur la même plaque A, dans les cases voisines.

Evaporer le chloroforme en exposant la plaque à l'air libre et à température ambiante (environ 2 min).

NOTE 1 Il est important d'éliminer complètement le solvant; il convient que l'odeur du chloroforme ne soit plus perceptible.

Poser sur la plaque A la seconde plaque B, gel de silice contre gel de silice.

NOTE 2 Dans le cas d'huile à haute teneur en carbone aromatique et particulièrement lorsqu'on utilise des plaques CCM de mauvaise qualité, on obtient une meilleure différenciation au niveau des concentrations de 0,01 % en masse de DBPC si un faible écart, de l'ordre de (0,8 mm), est maintenu entre les plaques.

Refroidir la plaque B en déposant la boîte métallique remplie de glace sur sa face supérieure.

Placer tout le système (plaques A et B et la boîte froide) sur la plaque chauffante réglée à 125 °C ± 5 °C. Il convient de placer la face d'aluminium de la plaque A en contact direct avec la surface chauffante.

Après 5 min, séparer les plaques A et B.

Pulvériser sur la plaque B le réactif phosphomolybdique. Sécher à la température ambiante, (la couleur apparaîtra plus rapidement si la plaque est chauffée pendant quelques minutes à environ 90 °C). Exposer la plaque chromatographique aux vapeurs ammoniacales. La tache de DBPC est bleue sur un fond blanc.

A.4.2 Pour des concentrations en DBPC comprises entre 0,10 % et 0,50 % en masse

Diluer l'échantillon avec de l'huile blanche ou de l'huile isolante de base dans le rapport un volume d'échantillon pour trois volumes de diluant.

NOTE Il ne faut pas que l'huile utilisée contienne de DBPC.

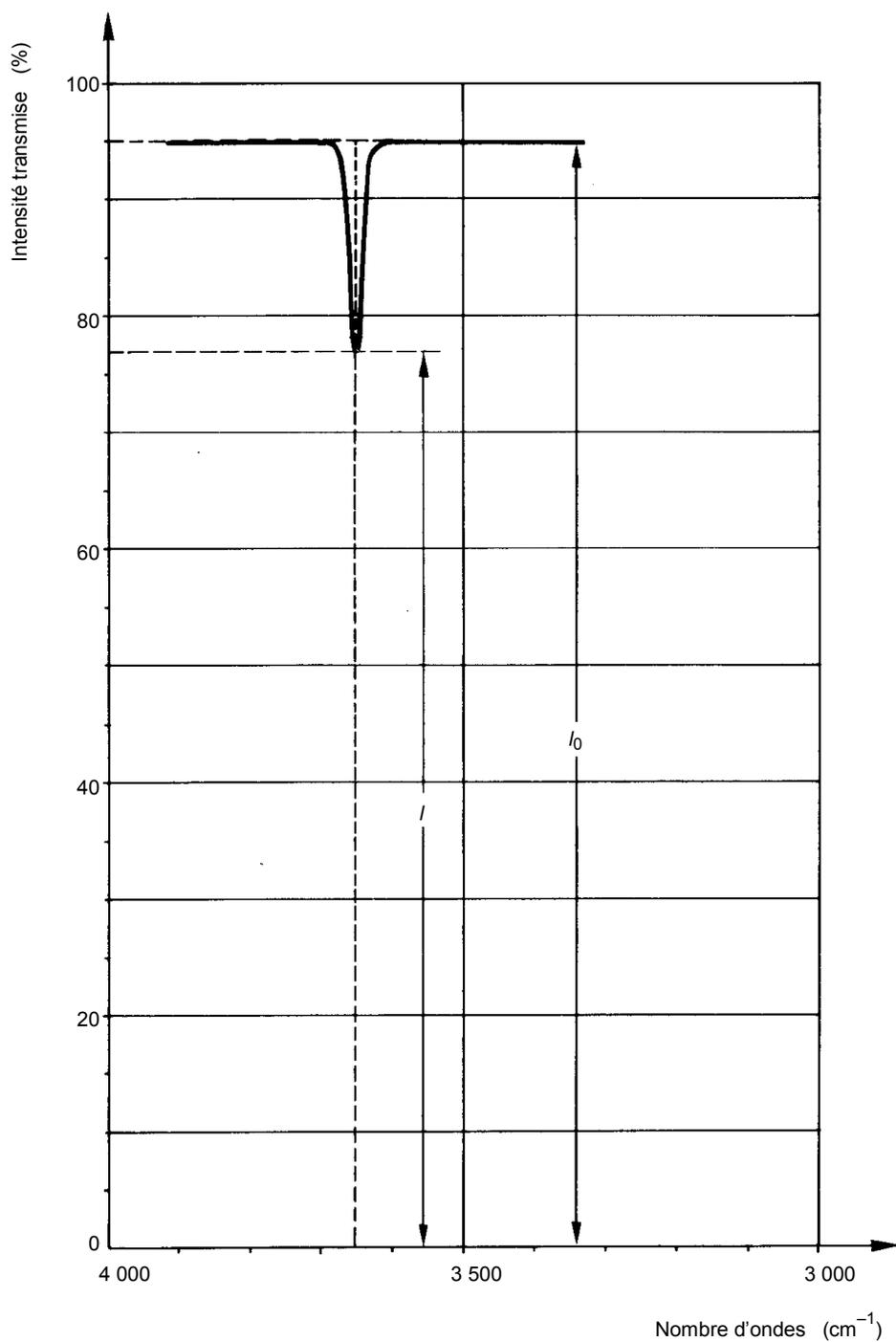
Procéder avec l'échantillon dilué comme décrit en A.4.1.

A.5 Résultats

Comparer les couleurs développées à celles obtenues avec les solutions étalons. Dans le cas de A.4.2, tenir compte du facteur de dilution.

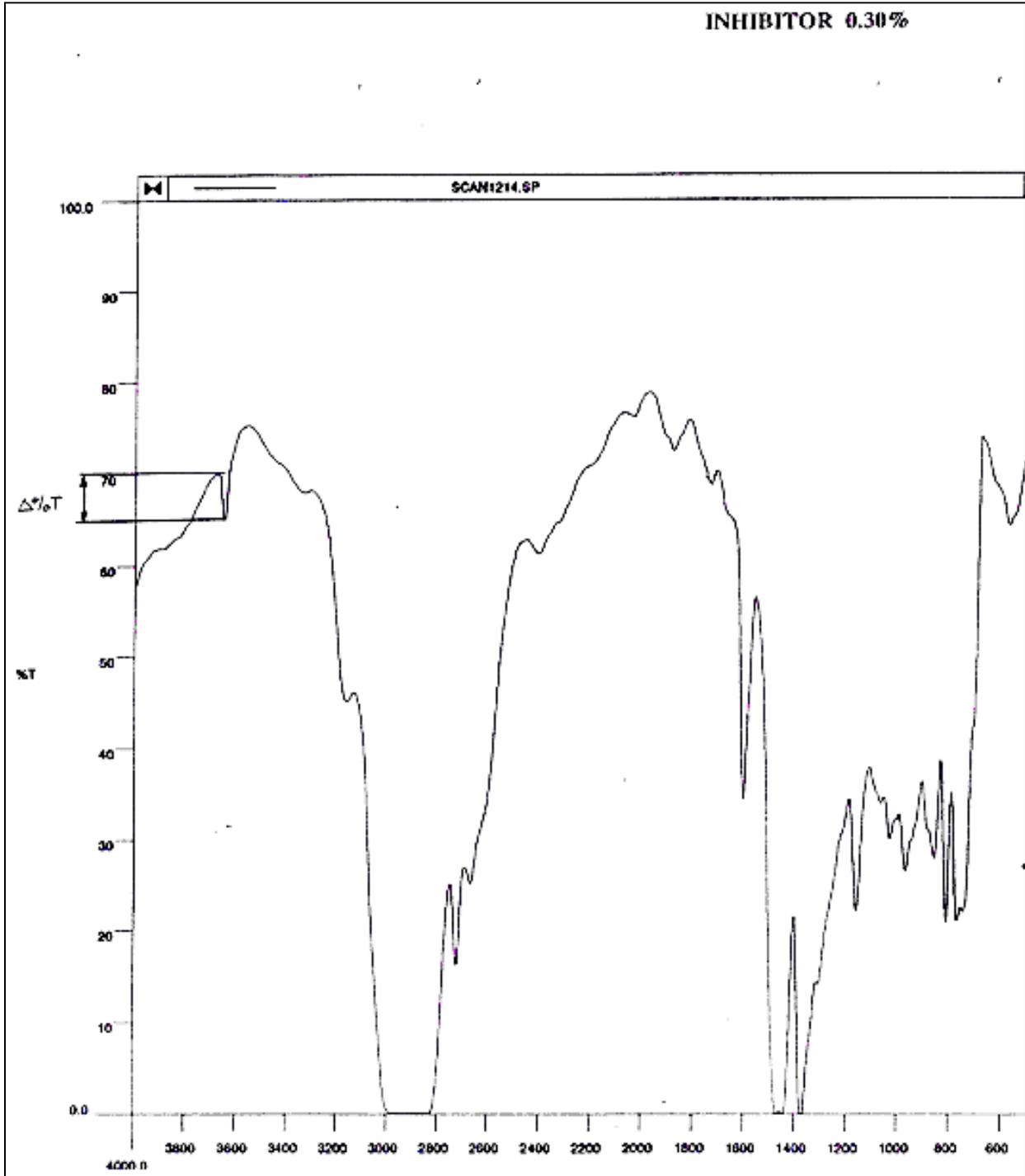
A.6 Précision

Non évaluée.



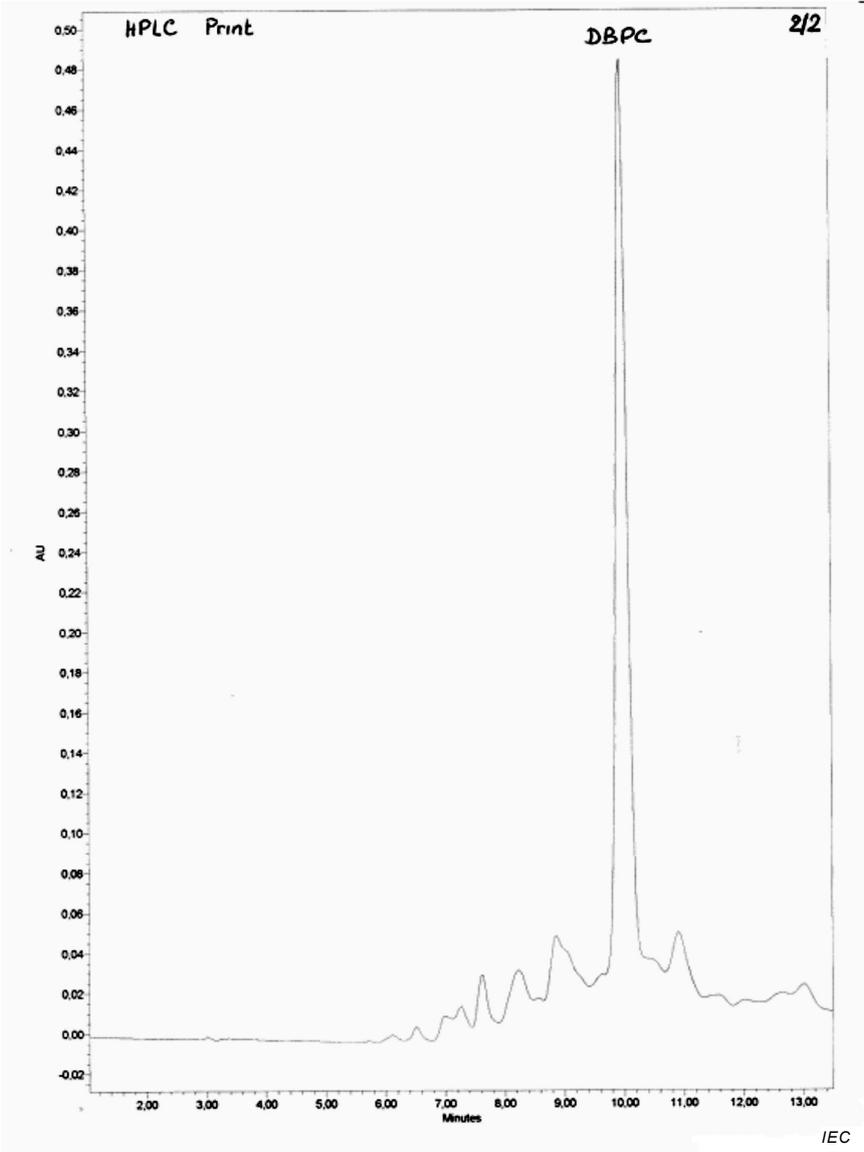
IEC 582/10

Figure A.1 – Spectre infrarouge typique en vue de déterminer la teneur en DBPC



IEC 583/10

Figure A.2 – Spectre infrarouge typique avec 0,3 % DBPC



IEC 584/10

Figure A.3 – Chromatogramme CLHP typique en vue de déterminer la teneur en DBPC

Annexe B (informative)

Méthode d'analyse pour le dosage des passivants dans les huiles minérales par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

B.1 Champ d'application

Cette méthode d'essai couvre la détermination des passivants de la famille des dérivées de benzotriazole comme: le N-bis(2-éthylhexyl)-aminométhyl-tolutriazol, (nommé dans le texte par le terme TTAA), le benzotriazole (nommé par la suite BTA) et le 5-méthyl-1H-benzotriazole (nommé TTA)⁴ dans les huiles minérales par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) dans les huiles minérales isolantes usagées et neuves.

NOTE Cette méthode est basée sur une méthode existante pour la détermination d'un autre passivant, le BTA (Benzotriazole), qui peut être détecté dans la même session chromatographique du TTAA selon la description.

Cette méthode d'essai utilise le produit commercial de TTAA pour l'étalonnage. Son incertitude inhérente est liée à son degré de pureté, état à la livraison.

B.2 Principes

B.2.1 Résumé

Une portion pesée de l'huile échantillon est diluée avec du pentane et passée sous vide au travers d'une cartouche SPE de gel de silice, préalablement rincée avec du méthanol et du pentane. Le résidu de constituants d'huile non polaire retenus par la phase solide est ensuite élué avec un volume supplémentaire de pentane et mis au rebut. La cartouche est ensuite séchée par soufflage avec de l'air sous vide.

Les substances à analyser sont ensuite éluées avec un volume connu de méthanol et filtrées au travers d'un filtre en PTFE de 0,45 µm.

La solution est injectée dans un système CLHP équipé d'une colonne à phase inverse, et le TTAA détecté avec un détecteur d'UV à une longueur d'onde 260 – 270 nm.

B.2.2 Signification et utilisation

Cette méthode d'essai couvre le dosage de TTAA en vue de l'analyse de routine.

Le TTAA est un dérivé aminé de tolutriazole, liquide à température ambiante, qui est ajouté dans les huiles isolantes minérales principalement comme passivant des métaux, pour sa capacité à inhiber les réactions corrosives impliquant des surfaces de cuivre (et autres métaux) et des composés réactifs au métal présents dans l'huile. Le TTAA est habituellement ajouté aux huiles minérales en concentrations 0,005 – 0,02 %.

D'autres dérivés de triazole sont utilisés dans les huiles minérales isolantes telles que le BTA (benzotriazole) et le TTA (tolutriazole) comportant une solubilité plus faible dans l'huile. Le BTA est plus largement utilisé que le TTA, principalement pour modifier le comportement électrique des surfaces en cuivre.

⁴ A titre d'exemples, le TTAA est disponible sur le marché ainsi que sous la dénomination Ciba® Irgamet 39 (numéro CAS 80584-90-3 + 80595-74-0 et comme mélange dans DSI ® inhibiteur de soufre. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifie nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

Le TTAA est un mélange de 2 isomères: N,N-bis(2-éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazol-1-méthylamine et N,N-bis(2-éthylhexyl)-5-méthyl-1H-benzotriazol-1-méthylamine. Les deux isomères ne sont habituellement pas séparés dans les conditions décrites dans cette méthode, mais ils peuvent donner lieu à un chevauchement partiel de deux pics si une colonne à haut rendement est utilisée (C18, 250 mm); dans ce cas la surface totale de deux pics doit être prise en considération.

Des huiles lourdement oxydées peuvent partiellement affecter l'analyse, donnant lieu à des interférences correspondantes provenant des composés polaires à absorption d'UV. En cas de doute, la méthode d'ajouts d'étalons peut être utilisée en vue de dosages plus précis.

Cette méthode peut être utilisée pour la surveillance de la teneur en TTAA dans des huiles minérales isolantes passivées usagées et neuves.

NOTE Afin d'obtenir les conditions optimales de séparation et de détection avec des systèmes chromatographiques individuels, cette méthode permet une grande souplesse de choix de séparation en phase fixe et en phase mobile.

B.2.3 Interférences

B.2.3.1 Composés de co-élution

Le TTA s'est avéré co-élué avec le TTAA dans les conditions décrites dans cette méthode.

Le TTAA semble se décomposer en TTA à une certaine étape de la chromatographie, les spectres UV des deux composés (enregistrés par le chromatogramme) étant identiques.

NOTE Il est recommandé de vérifier la co-élution efficace du TTAA et de TTA dans les conditions de séparation sélectionnées.

B.2.3.2 Composés perturbateurs à adsorption d'UV

Les huiles lourdement oxydées peuvent contenir des composés à adsorption d'UV présentant des temps de rétention proches de ceux du TTAA. Pour la même raison, on peut rencontrer un bruit de fond.

Dans ces cas, lorsque l'intégration du pic est difficile, ou lorsqu'un chevauchement de pic apparaît, il convient d'utiliser la méthode d'ajout d'étalon pour la quantification.

B.3 Matériel

B.3.1 Appareillage

- Balance:
Plateau supérieur, avec tare automatique, capable de peser à 0,001 g près, capacité de 100 g minimum.
- Collecteur pneumatique pour une SPE:
Pour une élution sous vide de cartouches de silice.
- Cartouches SPE de silice:
Substrat sorbant: silice; poids sorbant: 500 mg à 1 000 mg; gamme de pH: 2 – 8; taille de particules: 20 – 200 µm.

NOTE 1 Il convient que le choix du poids du sorbant soit soigneusement corrélé avec le poids d'échantillon analysé et selon la capacité de charge de la cartouche. Lors de l'optimisation de la méthode, une vérification de la récupération des substances analysées est recommandée.

- Filtres PFTE:
0,45 µm, prise Luer de raccordement.
- Système CLHP:
Equippé de

- dispositif de pompage adapté pour au moins deux solvants;
- dispositif d'injection adapté pour l'injection de 10 – 100 µl (une injection automatique est préférable);
- colonne RP, C8 ou C18, à bouchon d'extrémité, adaptée pour la phase mobile avec pH 2 – 8.

NOTE 2 Le choix de la longueur de la colonne et du diamètre des particules peut varier et il incombe au laboratoire d'appliquer cette méthode. De bons résultats analytiques ont été obtenus avec des colonnes de 150 mm à 250 mm, Ø de particules 3,5 µm à 5 µm, diamètre de colonne 4,6 mm.

- Précolonne RP, avec la même phase fixe
- Détecteur d'UV (un détecteur à barette de diodes est privilégié, pour enregistrer les spectres UV)
- Dispositif d'acquisition de données

B.3.2 Réactifs et matériaux

B.3.2.1 Pureté des réactifs

Des produits chimiques de qualité analytique doivent être utilisés dans tous les essais.

Tous les solvants utilisés pour l'élution chromatographique doivent être de classe CLHP.

B.3.2.2 Réactifs requis

- Méthanol pour CLHP
- eau de classe CLHP
- Pentane
- Toluène

B.3.2.3 Matériaux étalons

- TTAA et BTA :
Le produit disponible dans le commerce de BTA équivalent au TTAA doit être utilisé comme étalon en vue de l'étalonnage.

NOTE 1 Il convient que les produits disponibles sur le marché, obtenus par dilution du TTAA dans l'huile minérale ou d'autres solvants appropriés, ne soient pas utilisés pour l'étalonnage, même si la teneur en TTAA est connue.

- TTA:
TTA de qualité analytique.
- BTA:
BTA de qualité analytique.
- Huile vierge:
Huile minérale isolante, sans BTA et TTAA, en vue d'une dilution.

NOTE 2 Pour les raisons signalées en B.2.3.1, il convient que l'huile vierge pour la dilution soit également exempte de TTA et de BTA.

B.3.2.4 Solutions étalons

B.3.2.4.1 Solution mère

Il s'agit d'une solution concentrée de TTAA et de BTA dans le toluène. Il est recommandé de préparer une solution-mère neuve tous les 3 mois, et de la stocker dans des bouteilles sombres à température ambiante.

NOTE Des solutions mères à 1 000 mg/kg se sont avérées stables pendant au minimum 3 mois. Si l'on souhaite une durée plus importante, il convient que la stabilité soit vérifiée par comparaison avec une solution fraîche.

B.3.2.4.2 Solutions étalons

A partir de la solution-mère, il convient de préparer au moins 5 solutions diluées en vue de l'étalonnage.

Les solutions préparées sont fraîches pour chaque étape d'étalonnage, par dilution de la solution-mère avec l'huile blanche.

Il convient que la solution étalon couvre la gamme de 5 – 500 mg/kg.

B.4 Echantillonnage

L'objectif de l'échantillonnage est d'obtenir une éprouvette d'essai représentative. De ce fait, il y a lieu de prélever des échantillons en laboratoire conformément à la CEI 60475. La technique d'échantillonnage spécifique peut affecter la précision de cette méthode d'essai.

B.5 Procédure analytique

B.5.1 Préparation de l'appareil

B.5.1.1 Instrument de mesure

Des différences de conception entre les instruments, colonnes et détecteurs rendent peu commode le détail des conditions de fonctionnement. Consulter les instructions du fabricant pour faire fonctionner l'instrument, en fonction des conditions sélectionnées de séparation et de détection.

B.5.1.2 Conditions de séparation

Les colonnes RP à bouchon d'extrémité C8 comme C18 se sont avérées convenir pour la séparation du TTAA. Une bonne séparation peut être effectuée soit avec des éluions isocratiques soit avec des éluions par gradient, avec comme phase mobile un mélange eau/méthanol; le rapport de solvant peut être de 50 % / 50 % (avec les colonnes C8) à 20 % eau / 80 % méthanol (avec les colonnes C18).

Un débit de 0,5 ml/min à 1 ml/min convient.

Le Tableau B.1 donne certaines conditions expérimentales à titre indicatif, mais il convient que chaque laboratoire optimise ses propres paramètres de séparation.

Une bonne séparation est obtenue si un pic étroit, sans épaulement, est obtenu sans chevauchement avec un pic BTA.

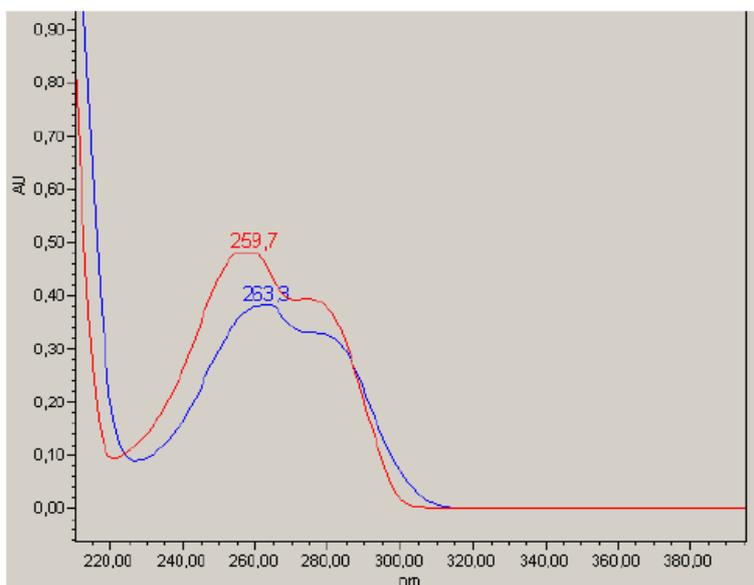
NOTE Dans certains cas, pour obtenir une meilleure séparation et éviter une traînée de pics, il est préférable d'utiliser une solution tampon à la place de l'eau pure dans la phase mobile. Les tampons acétiques ont été utilisés au pH 3 (concentration entre 50 mM et 80 mM), augmentant la qualité de la séparation. Dans le cas d'une utilisation de tampons, vérifier le spectre d'absorbance du TTAA, étant donné qu'il peut varier selon le pH.

Tableau B.1 – Exemples de conditions de séparation

Colonne	Conditions de séparation	Emploi du temps			TTAA RT min	(BTA RT) min	Notes
		Temps min	% H ₂ O	% Met			
C18, 250 mm	Isocratiques, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5	2,5 – 3	
		20:00	30	70			
C18, 250 mm	Par gradient, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5	2,5 – 3	L'étape à 100 % méthanol prévoit un nettoyage sur colonne
		4:00	30	70			
		6:00	0	100			
		10:00	0	100			
		14:00	30	70			
C18, 150 mm	Par gradient, 0,5 ml/min	0:00	50	50	8 – 9	5 – 6	
		15:00	50	50			
		20:00	0	100			
		45:00	0	100			
		50:00	0	100			
C18, 150 mm	Par gradient, 1 ml/min	0:00	20	80	6 – 7	5 – 6	
		7:30	0	100			
		14:00	50	50			
		18:00	20	80			
C8, 150 mm	Isocratiques, 0,5 ml/min	0:00	50	50	3,5 – 4,5	2,5 – 3	
		20:00	50	50			
C8, 250 mm	Isocratiques, 1 ml/min	0:00	30	70	3,5 – 4,5		
		10:00	30	70			

B.5.1.3 Détection UV

La détection UV du TTAA peut se situer à une longueur d'onde de 264 nm, correspondant à l'absorbance maximale (voir Figure B.1).



IEC 581/10

Figure B.1 – Spectre UV du TTAA (en bleu) et de BTA (en rouge)

B.5.2 Etalonnage

B.5.2.1 La gamme linéaire doit être établie pour l'instrument particulier utilisé et la procédure de séparation sélectionnée. Il convient que la méthode présente une réponse linéaire dans une gamme de concentration de 5 – 500 mg/kg.

B.5.2.2 Procédure d'étalonnage

Préparer au moins 5 solutions étalons en diluant la solution-mère de B.3.2.4.1 avec de l'huile minérale vierge. La solution-mère préparée doit être fraîche pour chaque étalonnage.

Extraire l'huile vierge et chaque solution étalon en suivant le mode opératoire de B.5.3.1. Exécuter en trois exemplaires au moins les deux points externes (le minimum et le maximum).

Tracer la surface de pic par rapport à la concentration et calculer la meilleure courbe d'étalonnage pour s'adapter aux points expérimentaux en utilisant le modèle de régression ($y = bx + m$) comme la courbe d'étalonnage. Un facteur de corrélation supérieur à 0,99 peut être considéré comme acceptable. Il convient que l'intersection, m , soit très proche de l'origine; vérifier que $|m/b| < 1$.

Un réétalonnage tous les 6 mois est recommandé. Il convient qu'un échantillon de contrôle de concentration connue soit soumis périodiquement à l'essai pour vérifier la stabilité de la méthode.

B.5.3 Analyse

B.5.3.1 Prétraitement d'échantillon par extraction sur phase solide (SPE)

Au moyen d'un collecteur pneumatique, rincer doucement une cartouche de silice SPE avec ~5 ml de méthanol, puis le conditionner en passant ~10 ml de pentane.

Peser au 0,01 g le plus proche une portion d'échantillon de 0,5 – 2 g.

NOTE 1 Il convient que le poids de l'échantillon soit optimisé en relation avec la masse du matériau sorbant dans la cartouche. Un poids excessif d'échantillon peut surcharger le sorbant et affecter la linéarité de la méthode, en sous-estimant les concentrations les plus élevées.

Le diluer avec 10 ml de pentane et passer la solution à travers la cartouche préconditionnée à une vitesse maximale de 3 ml/min. Eliminer l'éluat.

Rincer la cartouche à l'aide de 20 ml de pentane frais à une vitesse maximale de 3 ml/min, pour ôter les constituants de l'huile non polaire adsorbés par la silice. Eliminer l'éluat.

Sécher le matériau sorbant par soufflage sous vide pendant 5–10 min.

Eluer lentement la cartouche (dans le même collecteur pneumatique ou manuellement, à l'aide d'une seringue) avec du méthanol, en recueillant les premiers 5,00 ml dans un flacon jaugé.

NOTE 2 L'éluat peut être effectuée avec un solvant différent, par exemple avec la phase mobile chromatographique. Vérifier la solubilité du TTAA si un autre solvant est utilisé.

NOTE 3 Un volume différent de solvant peut être utilisé pour satisfaire aux exigences de récupération analytique (voir l'Article B.6).

B.5.3.2 Analyse CLHP

À l'aide d'une seringue de précision, injecter dans la CLHP une portion du dernier éluat recueilli dans le flacon de 5 ml. Le volume d'injection dépend de la sensibilité de l'instrument et du poids de l'huile analysée: habituellement, des boucles de 10 µl à 100 µl conviennent.

Exécuter le chromatogramme et enregistrer la surface du pic correspondant au temps de rétention du TTAA.

B.5.4 Calculs

Sachant que $y = bx + m$, le modèle obtenu pendant l'étalonnage, calculer le résultat comme suit:

$$\text{mg/kg (TTAA)} = [(\text{surface de pic}) - m] / b$$

B.5.5 Rapport

Indiquer dans un rapport la concentration en TTAA en mg/kg en trois chiffres significatifs.

B.6 Rendement de récupération analytique

B.6.1 Rendement d'adsorption

Vérifier le rendement d'adsorption des cartouches SPE de silice de la façon suivante:

- mettre 2 cartouches en série dans le collecteur pneumatique;
- passer un échantillon étalon (200 mg/kg) à travers les deux cartouches comme décrit en B.5.3.1, puis séparer les 2 cartouches et les éluer individuellement avec 5 ml de méthanol chacune;
- analyser les deux échantillons, et enregistrer les résultats comme x_1 (concentration trouvée dans la cartouche supérieure) et x_2 (concentration trouvée dans la cartouche inférieure);
- vérifier que $x_1/(x_1 + x_2) \geq 0,98$.

B.6.2 Rendement d'élution

Vérifier le rendement d'élution des cartouches SPE de silice de la façon suivante:

- passer un échantillon étalon (200 mg/kg) à travers une cartouche, comme décrit en B.5.3.1;
- éluer la cartouche d'abord avec 5 ml de méthanol, puis l'éluer de nouveau avec une seconde aliquote de 5 ml de méthanol;
- analyser les deux échantillons séparément, et enregistrer les résultats en tant que x_1 (concentration trouvée dans la première élution) et x_2 (concentration trouvée dans la seconde élution);
- vérifier que $x_1/(x_1 + x_2) \geq 0,98$.

B.7 Données de précision

B.7.1 Limite de détection

Dans la condition prescrite dans cette méthode, une limite de détection de < 5 mg/kg est prévue. Chaque laboratoire doit estimer sa propre limite de détection.

B.7.2 Répétabilité

Il convient de considérer comme suspectes des déterminations en dédoublee effectuées par un laboratoire, au niveau de confiance de 95 %, si elles diffèrent de plus de la valeur figurant au Tableau B.2 (exprimée en pourcentage de la valeur moyenne).

Tableau B.2 – Répétabilité

Concentration de TTAA mg/kg	Répétabilité r %
≤ 50	10
> 50	5

B.7.3 Reproductibilité

Il convient de considérer comme suspectes des déterminations en dédoublee effectuées par différents laboratoires, au niveau de confiance de 95 %, si elles diffèrent de plus de la valeur figurant au Tableau B.3 (exprimée en pourcentage de la valeur moyenne).

Tableau B.3 – Reproductibilité

Concentration de TTAA mg/kg	Reproductibilité R %
≤ 50	15
> 50	8

Annexe C (informative)

Dosage des abaisseurs de point d'écoulement par chromatographie par perméation de gel

C.1 Remarque introductive

Plusieurs huiles paraffiniques disponibles sur le marché contiennent des abaisseurs de point d'écoulement pour améliorer leurs propriétés à basse température. Cette méthode décrit une procédure en vue de l'identification qualitative de ces composés.

C.2 Description de la procédure

Les abaisseurs de point d'écoulement sont des polymères de poids moléculaire relativement élevé. D'un point de vue chimique, on peut les diviser en deux grands groupes généraux: les polyméthacrylates et les polynaphthalènes.

La technique choisie, la chromatographie par perméation de gel (CPG), est une technique de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) dans laquelle les colonnes typiques de CLHP, fondées sur les propriétés d'absorption des composés à analyser selon un support spécifique, sont remplacées par d'autres colonnes emballées avec des polymères sphériques dont les dimensions de pores sont très précisément définies. Lorsqu'un mélange de composés de différentes tailles moléculaires est filtré à travers ces colonnes, de plus petites molécules peuvent passer au travers d'un grand nombre de pores en forme de canaux, éluant ainsi après les molécules les plus grosses qui, si leur taille est assez grande, peuvent seulement passer à travers les espaces situés entre les sphères polymères.

Dans le cas de la détection des abaisseurs de point d'écoulement dans les huiles minérales isolantes, les additifs sont les premiers à être élués, en étant bien séparés des composants d'huile.

C.3 Matériaux et réactifs

Les matériaux et réactifs employés suivants sont utilisés:

- chromatographe liquide à haute performance;
- détecteurs ultraviolets (UV) et détecteurs d'indice de réfraction (IR);
- colonne de chromatographie par perméation de gel (CPG);
- verrerie de laboratoire;
- tétrahydrofurane (THF).

C.4 Mode opératoire

A une quantité convenable d'huile contenue dans un bécher, par exemple, 100 mg, ajouter 10 ml de tétrahydrofurane sec (THF) et bien mélanger.

Stabiliser le système CLHP conformément aux recommandations du fabricant, en particulier lorsqu'on travaille avec le détecteur d'indice de réfraction (IR), qui est considérablement influencé par de petites variations de la température ambiante.

À l'aide d'une seringue adaptée, injecter la solution de THF dans la CLHP, en remplissant complètement la boucle d'injection (5 ml) et enregistrer le chromatogramme.

Les polyméthacrylates doivent être analysés à l'aide du détecteur d'indice de réfraction (IR), tandis que le détecteur UV convient mieux pour le dosage des polynaphthalènes.

C.5 Précision

Non évaluée.

Bibliographie

- [1] LAMARRE, DUVAL and GAUTHIER, *Analysis of DBPC by HPLC in new and used transformer oils*, J. Chrom., 213, 481-490 (1981)
 - [2] DUVAL, LAMOTHE, LAMARRE and GIGUÈRE, *Determination of flow improver additives in new and aged insulating oils by gel permeation chromatography*, J.Chrom., 244 (1), 169-173 (1982)
 - [3] CEI 60422, *Huiles minérales isolantes dans les matériels électriques – Lignes directrices pour la maintenance et la surveillance*
 - [4] CEI 60590, *Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques des huiles isolantes minérales neuves*
 - [5] CEI 61198, *Huiles minérales isolantes – Méthodes pour la détermination du 2-furfural et ses dérivés*
-

LICENSED TO MECON LIMITED - RANCHI/BANGALORE.
FOR INTERNAL USE AT THIS LOCATION ONLY, SUPPLIED BY BOOK SUPPLY BUREAU.

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

3, rue de Varembé
PO Box 131
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11
Fax: + 41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch