

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

61198

Première édition
First edition
1993-09

**Huiles minérales isolantes –
Méthodes pour la détermination du 2-furfural
et ses dérivés**

**Mineral insulating oils –
Methods for the determination of 2-furfural and
related compounds**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 61198: 1993

Numéros des publications

Depuis le 1^{er} janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement
(Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International (VEI)*.

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates
(On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary (IEV)*.

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

61198

Première édition
First edition
1993-09

**Huiles minérales isolantes –
Méthodes pour la détermination du 2-furfural
et ses dérivés**

**Mineral insulating oils –
Methods for the determination of 2-furfural and
related compounds**

© IEC 1993 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

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 l'éditeur.

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 the publisher.

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
e-mail: inmail@iec.ch IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

N

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	6
Articles	
1 Domaine d'application	8
2 Références normatives	8
3 Echantillonnage	8
4 Etiquetage des échantillons	8
5 Appareillage	8
5.1 Equipement général	8
5.2 Equipement pour l'extraction par la méthode A	10
5.3 Equipement pour l'extraction par la méthode B	10
5.4 Chromatographe liquide haute performance (HPLC)	10
6 Réactifs	10
7 Symboles et unités	10
8 Analytes	12
9 Mode opératoire	12
9.1 Extraction des analytes	12
9.2 Analyse de l'extrait	14
10 Etalonnage	14
10.1 Etalons en solution dans l'huile	16
10.2 Solution étalon dans l'éluant chromatographique	16
10.3 Mode opératoire	16
11 Calculs	18
12 Rapport	18
13 Niveau minimal de détection	18
14 Fidélité	20
14.1 Répétabilité	20
14.2 Reproductibilité	20
Annexe A – Vérification de l'extraction et de la récupération	22
Figures	25

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
INTRODUCTION	7
Clause	
1 Scope	9
2 Normative references	9
3 Sampling	9
4 Labelling of samples	9
5 Apparatus	9
5.1 General equipment	9
5.2 Equipment for extraction by Method A	11
5.3 Equipment for extraction by Method B	11
5.4 High-performance liquid chromatograph (HPLC)	11
6 Reagents	11
7 Symbols and units	11
8 Analytes	13
9 Operating procedure	13
9.1 Extraction of the analytes	13
9.2 Analysis of the extract	15
10 Calibration	15
10.1 Standard solutions in oil	17
10.2 Standard solution in the chromatographic eluent	17
10.3 Procedure	17
11 Calculations	19
12 Report	19
13 Minimum level of detection	19
14 Precision	21
14.1 Repeatability	21
14.2 Reproducibility	21
Annex A – Checking extraction and recovery	23
Figures	25

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

HUILES MINÉRALES ISOLANTES – MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU 2-FURFURAL ET SES DÉRIVÉS

AVANT-PROPOS

- 1) La CEI (Commission Electrotechnique Internationale) 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. 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 en ce qui concerne les questions techniques, préparés par les comités d'études où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 3) Ces décisions constituent des recommandations internationales publiées sous forme de normes, de rapports techniques ou de guides et agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les Normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La Norme internationale CEI 1198 a été établie par comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

DIS	Rapport de vote
10(BC)270	10(BC)278

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

L'annexe A fait partie intégrante de cette norme.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**MINERAL INSULATING OILS – METHODS FOR
THE DETERMINATION OF 2-FURFURAL AND RELATED COMPOUNDS**

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the IEC is to promote international cooperation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, the IEC publishes International Standards. 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. The 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 the IEC on technical matters, prepared by technical committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 3) They have the form of recommendations for international use published in the form of standards, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.

International Standard IEC 1198 has been prepared by IEC by technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

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

DIS	Report on voting
10(CO)270	10(CO)278

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

Annex A forms an integral part of this standard.

INTRODUCTION

La dégradation des matériaux celluloseux constituant l'isolation solide des matériels électriques remplis d'huile conduit à la formation de plusieurs composés spécifiques de la dégradation de la cellulose, comme les sucres et les dérivés furaniques.

Les dérivés furaniques, dont une grande partie reste adsorbée dans le papier, sont néanmoins légèrement solubles dans l'huile. Leur présence peut être utilisée comme outil de diagnostic pour les matériels en service et apporter un complément d'information à l'analyse des gaz dissous.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61198:1993

INTRODUCTION

The degradation of cellulosic materials constituting the solid insulation of oil-filled electrical equipment leads to the formation of several compounds specific to cellulose decomposition, such as sugars and furan derivatives.

The furan derivatives, of which a large proportion remains adsorbed on the paper, are nevertheless slightly soluble in oil. Their presence can be used as a diagnostic tool to equipments in service and to supplement information from dissolved gas analysis.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61198:1993

HUILES MINÉRALES ISOLANTES – MÉTHODES POUR LA DÉTERMINATION DU 2-FURFURAL ET SES DÉRIVÉS

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale précise les méthodes d'essais pour l'analyse du 2-furfural et des dérivés furaniques apparentés résultant de la dégradation de l'isolation cellulosique et trouvés dans les échantillons d'huile minérale isolante prélevés sur des matériels électriques.

Le 2-furfural et les dérivés furaniques dissous dans l'huile minérale sont analysés par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Avant l'analyse par HPLC, les dérivés furaniques sont extraits de l'huile en utilisant une méthode d'extraction appropriée telle que l'extraction liquide-liquide (méthode A) ou une séparation en phase solide sur cartouche en silice (méthode B).

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Tout document normatif est sujet à révision et les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

CEI 475: 1974, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

CEI 567: 1992, *Guide d'échantillonnage de gaz et d'huile dans les matériels électriques immergés, pour l'analyse des gaz libres et dissous*

3 Echantillonnage

Les échantillons d'huile sont collectés conformément aux CEI 475 et CEI 567. Il convient de protéger les échantillons de la lumière directe.

4 Etiquetage des échantillons

Les échantillons doivent être étiquetés conformément à la CEI 567.

5 Appareillage

5.1 Équipement général:

- verrerie de laboratoire;
- bechers et erlenmeyers;
- fioles jaugées;
- pipettes;
- balance de précision (0,1 mg).

MINERAL INSULATING OILS – METHODS FOR THE DETERMINATION OF 2-FURFURAL AND RELATED COMPOUNDS

1 Scope

This International Standard specifies test methods for the analysis of 2-furfural and related furan compounds resulting from the degradation of cellulosic insulation and found in mineral insulating oil samples taken from electrical equipment.

2-furfural and related furan compounds dissolved in mineral oil are analysed by high performance liquid chromatography (HPLC). Prior to HPLC analysis, furan derivatives are extracted from the oil by use of a suitable extraction method such as liquid-liquid extraction (method A) or solid-phase separation on a silica cartridge (method B).

2 Normative references

The following normative documents contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication of this standard, the editions indicated were valid. All normative documents are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative documents indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

IEC 475: 1974, *Method of sampling liquid dielectrics*

IEC 567: 1992, *Guide for the sampling of gases and of oil from oil-filled electrical equipment and for the analysis of free and dissolved gases*

3 Sampling

Oil samples are collected in accordance with IEC 475 and IEC 567. Samples should be protected from direct light.

4 Labelling of samples

Samples shall be labelled in accordance with IEC 567.

5 Apparatus

5.1 General equipment:

- laboratory glassware;
- beakers or Erlenmeyer flasks;
- volumetric flasks;
- pipettes;
- analytical balance (0,1 mg).

5.2 Equipement pour l'extraction par la méthode A

- éprouvette graduée à bouchon, de 25 ml;
- pipette 5 ml;
- agitateur mécanique.

5.3 Equipement pour l'extraction par la méthode B

- cartouche de silice contenant environ 1 g de silice, avec une taille de particules de 15 μm à 100 μm . Les cartouches disponibles dans le commerce conviennent;
- un dispositif de vide capable de produire un vide léger (pompe filtrante ou collecteur à vide), voir figure 1;
- seringue luer lock de 10 ml;
- fioles jaugées de 2 ml.

5.4 Chromatographe liquide haute performance (HPLC)

Un chromatographe pour chromatographie liquide haute performance équipé de:

- un système de pompage pour au moins deux solvants;
- un dispositif d'injection pouvant injecter de 10 μl à 20 μl et une seringue de précision (50 μl à 250 μl);
- une colonne pour phase inverse remplie avec de la silice greffée avec des groupes octyle ou octadécyle;
- une pré-colonne remplie avec le même matériau que la colonne d'analyse (optionnel);
- un détecteur UV permettant l'enregistrement du spectre UV; un détecteur à barrette de diodes est recommandé;
- un système d'acquisition des données (enregistreur ou intégrateur).

6 Réactifs

- | | | |
|------------------|--------------------|-------------------------------|
| – acétonitrile | qualité HPLC | |
| – méthanol | " | " |
| – eau | " | " |
| – acide acétique | " | " |
| – n-pentane | qualité analytique | |
| – analytes | " | " (voir liste à l'article 8). |

7 Symboles et unités

F_i Facteur de réponse du détecteur pour chacun des analytes.

R_s^i Réponse du détecteur pour chaque analyte dans la solution étalon (la réponse peut s'exprimer en surface de pic ou en hauteur de pic).

R_i Réponse du détecteur pour chaque analyte détecté.

C_s^i ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Concentration de chaque analyte dans la solution étalon.

C_i ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Concentration de chaque analyte dans l'échantillon d'huile minérale isolante.

5.2 *Equipment for extraction by method A*

- 25 ml glass stoppered graduated cylinder;
- 5 ml pipette;
- mechanical shaker.

5.3 *Equipment for extraction by method B*

- silica cartridges, containing about 1 g of silica with a particle size ranging from 15 μm to 100 μm . Commercially available cartridges are suitable;
- a vacuum device suitable to produce a slight vacuum (i.e. filter pump or vacuum manifold), see figure 1;
- a 10 ml luer lock syringe;
- volumetric flasks, 2 ml.

5.4 *High-performance liquid chromatograph (HPLC)*

A high-performance liquid chromatograph equipped with:

- pumping system suitable for at least two solvents;
- injection device capable of injecting 10 μl to 20 μl and suitable precision syringe (50 μl to 250 μl);
- reversed phase column packed with octyl or octadecyl bonded silica;
- pre-column packed with the same material as the analytical column (optional);
- UV detector capable of recording UV spectra; a diode array UV detector is recommended;
- data acquisition system (recorder or integrator).

6 Reagents

- HPLC grade acetonitrile;
- HPLC grade methanol;
- HPLC grade water;
- HPLC grade acetic acid;
- Analytical grade n-pentane;
- Analytical grade analytes as listed in clause 8.

7 Symbols and units

F_i Detector response factor for each of the analytes.

R_s^i Detector response for each analyte in the calibration standards (the response may be expressed by peak area or peak height).

R_i Detector response for each of the detected analytes.

C_s^i ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Concentration of each analyte in the calibration standards.

C_i ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) Concentration of each of the analytes in the mineral insulating oil sample.

8 Analytes

Les conditions d'analyse doivent être adaptées à la détermination des dérivés furaniques suivants:

- 5-hydroxyméthyl-2-furfural (5HMF)
- 2-furfurylalcool (2FOL)
- 2-furfural (2FAL)
- 2-acétylfurane (2ACF)
- 5-méthyl-2-furfural (5MEF)

Dans cette norme, la détermination des acides furoïques est optionnelle car il est souvent difficile de les différencier des autres acides organiques qui peuvent être présents dans les échantillons d'huile minérale isolante vieillie.

9 Mode opératoire

9.1 Extraction des analytes

9.1.1 Méthode A: extraction liquide-liquide

Extraire approximativement 20 ml de l'échantillon d'huile, pesé à 0,1 g près, à l'aide de 5 ml d'acétonitrile, mesurés à l'aide d'une pipette, dans une éprouvette graduée bouchée de 25 ml. Agiter les échantillons à l'agitateur mécanique pendant au moins 2 min.

Laisser reposer jusqu'à complète séparation du solvant et de l'huile. L'extrait peut alors être analysé comme décrit en 9.2.

NOTE - Le temps nécessaire pour la séparation des phases a tendance à augmenter avec les indices d'acidité élevés.

9.1.2 Méthode B: extraction solide-liquide

Peser 10 g $\pm$ 0,1 g exactement de l'échantillon d'huile et diluer dans 10 ml de n-pentane pur pour analyse.

Rincer une cartouche de silice neuve avec 2 ml de n-pentane, écarter l'éluat. La cartouche étant encore humide, passer immédiatement la solution échantillon à travers la cartouche, sous un vide léger, avec un débit de 3 ml/min maximum, puis rincer la cartouche avec 20 ml de n-pentane. Ecarter tous les éluats.

Sécher la cartouche par aspiration en maintenant le vide au minimum 5 min.

Casser le vide et récupérer les composés retenus dans la cartouche à l'aide de l'éluant utilisé dans les premières minutes du chromatogramme (voir 9.2), en employant une seringue de 10 ml comme distributeur.

Recueillir les deux premiers millilitres dans une fiole jaugée de 2 ml.

NOTE - L'annexe A décrit une méthode pour estimer l'efficacité des cartouches de silice.

8 Analytes

Analytical conditions shall be suitable for the determination of the following furan derivatives:

- 5-hydroxymethyl-2-furfural (5HMF)
- 2-furfuryl alcohol (2FOL)
- 2-furfural (2FAL)
- 2-acetylfuran (2ACF)
- 5-methyl-2-furfural (5MEF)

For the purpose of this standard the determination of furoic acids is optional as it is often difficult to resolve them from other organic acids that may be present in aged mineral insulating oil samples.

9 Operating procedure

9.1 Extraction of the analytes

9.1.1 Method A: liquid-liquid extraction

Extract approximately 20 ml of oil sample, weighed to the nearest 0,1 g, with 5 ml of acetonitrile, measured by a pipette, in a 25 ml stoppered cylinder, shaking the samples on a mechanical shaker for at least 2 min.

Allow the samples to stand until the solvent and oil layers separate completely. The extract can then be analysed as described in 9.2.

NOTE - The time period necessary for phase separation tends to increase for oils with higher acid values.

9.1.2 Method B: solid-liquid extraction

Weigh exactly 10 g $\pm$ 0,1 g of oil sample and dissolve it in 10 ml analytical grade n-pentane.

Rinse a new silica cartridge with 2 ml 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 followed by 20 ml n-pentane. Discard all eluates.

Dry the cartridge by suction by maintaining the vacuum for at least 5 min.

Release the vacuum and elute the retained material with the same eluent used in the first minutes of the chromatogram (see 9.2), using a 10 ml syringe as the dispenser.

Collect the first two millilitres in a 2 ml volumetric flask.

NOTE - Annex A describes a method to assess the efficiency of the silica cartridge.

9.2 Analyse de l'extrait

9.2.1 Régler le chromatographe selon les instructions du constructeur et se mettre dans les conditions opératoires appropriées.

9.2.2 Les conditions suivantes ont donné satisfaction mais des ajustements peuvent être nécessaires en fonction de caractères spécifiques à chaque instrumentation ou de conditions locales:

- conditions isocratiques;
- éluant: eau 60 % à 80 % en volume;
méthanol ou acétonitrile 20 % à 40 % en volume;
- débit: 0,5 à 2,0 ml/min.

NOTE - Dans certains cas, un gradient d'élution peut être utile pour améliorer la séparation. De plus l'addition d'une petite quantité d'acide acétique (0,01 %) peut améliorer la séparation des composés les plus polaires.

9.2.3 Le détecteur UV doit travailler aux longueurs d'ondes suivantes:

220 nm pour le 2-furfurylalcool.

275 à 280 nm pour les autres composés énumérés à l'article 8.

NOTE - Les maxima d'absorption se trouvent aux environs des longueurs d'ondes suivantes:

- | | |
|------------------------------|--------|
| - 5-hydroxyméthyl-2-furfural | 280 nm |
| - 2-furfurylalcool | 215 nm |
| - 2-furfural | 274 nm |
| - 2-acétylfurane | 272 nm |
| - 5-méthyl-2-furfural | 288 nm |

L'utilisation de ces longueurs d'onde accroît la sensibilité de l'analyse, pour chacun des composés.

9.2.4 Quand le chromatographe et le détecteur sont équilibrés, injecter une partie aliquote de l'extrait et enregistrer la réponse du détecteur. Des exemples de chromatogrammes types sont montrés sur la figure 2.

9.2.5 Après l'élution du dernier pic qui nous intéresse (5-méthyl-2-furfural avec les colonnes prescrites), commuter la phase mobile à 100 % de méthanol ou d'acétonitrile et augmenter le débit jusqu'à ce que tous les résidus d'huile soient chassés de la colonne.

10 Etalonnage

Pour étalonner l'analyse des extraits obtenus par la méthode A, il est nécessaire d'utiliser des étalons en solution dans l'huile.

Pour analyser des extraits préparés conformément à la méthode B, on peut utiliser des étalons en solution soit dans l'huile soit dans l'éluant de chromatographie.

9.2 Analysis of the extract

9.2.1 Adjust the liquid chromatograph in accordance with the manufacturer's instructions and establish suitable operating conditions.

9.2.2 The following set of conditions has been found satisfactory but some adjustments may be appropriate depending upon specific features of the instrumentation and local conditions.

- isocratic conditions;
- eluent: water 60 % to 80 % in volume;
methanol or acetonitrile 20 % to 40 % in volume;
- flow rate: 0,5 to 2,0 ml/min.

NOTE - In some cases an elution gradient may be useful to improve the separation. Also the addition of a small amount of acetic acid (0,01 %) may improve the separation of the more polar compounds.

9.2.3 The UV detector shall monitor the following wavelengths:

220 nm for 2-furfuryl alcohol.

275 nm to 280 nm for all other compounds listed in clause 8.

NOTE - Maximum light absorption occurs at approximately the following wavelengths:

- | | |
|------------------------------|--------|
| - 5-hydroxymethyl-2-furfural | 280 nm |
| - 2-furfuryl alcohol | 215 nm |
| - 2-furfural | 274 nm |
| - 2-acetylfuran | 272 nm |
| - 5-methyl-2-furfural | 288 nm |

Selection of the above wavelengths will enhance the sensitivity of the analysis for specific compounds.

9.2.4 When the chromatograph and detector are equilibrated inject an aliquot of the extract and record the detector response. Examples of typical chromatograms are shown in figure 2.

9.2.5 After elution of the last peak of interest (5-methyl-2-furfural with specified columns) switch the mobile phase to 100 % methanol or acetonitrile and increase the flow rate until all oil residues have been flushed out of the column.

10 Calibration

Standard solutions in oil are required to calibrate analyses of extracts obtained from method A.

Standard solutions either in oil or in chromatographic eluent may be used with extracts prepared in accordance with method B.

10.1 *Étalons en solution dans l'huile*

10.1.1 *Préparation des solutions mères*

- dissoudre 0,025 g de chacun des cinq composés dans 25 ml de toluène (concentration 1 000 mg/l);
- ces solutions mères doivent être stockées en flacon de verre brun et conservées à l'obscurité. Elles doivent être remplacées à des intervalles ne dépassant pas 3 mois.

10.1.2 *Préparation des solutions étalons*

- diluer une partie aliquote de la solution mère préparée en 10.1.1 avec une quantité pesée d'huile minérale isolante, de façon à obtenir la concentration désirée (par exemple 0,5, 1,0, 5 et 10 mg/kg);
- stocker en flacons de verre brun et conserver à l'obscurité.

NOTES

- 1 Choisir une huile minérale isolante exempte d'espèces susceptibles d'interférer avec les analytes.
- 2 Les solutions étalons se détériorent rapidement si elles ne sont pas correctement stockées; il est préférable d'utiliser des solutions fraîchement préparées.

10.2 *Solutions étalons dans l'éluant chromatographique*

Si la méthode B est utilisée, une autre procédure d'étalonnage, plus facile et plus rapide, peut être employée:

- peser 0,015 g de chacun des 5 composés;
- les dissoudre dans 100 ml de l'éluant de chromatographie pour obtenir une solution mère à 150 mg/l;
- diluer cette solution mère pour obtenir des solutions étalons aux concentrations désirées (par exemple 2,5, 5, 25 et 50 mg/l).

NOTE - A cause du facteur de concentration introduit par cette méthode, une solution étalon ayant par exemple 5 mg/l dans l'éluant méthanol-eau, est équivalente à la concentration de 1 mg/kg dans l'huile.

10.3 *Mode opératoire*

Extraire et analyser les solutions étalons préparées dans l'huile (voir 10.1) suivant le mode opératoire décrit à l'article 9.

Ou encore, analyser les solutions étalons préparées dans l'éluant chromatographique (voir 10.2) suivant le mode opératoire décrit en 9.2.

Il est recommandé d'utiliser 4 solutions étalons dans la gamme 0,5 mg/kg à 10 mg/kg pour obtenir une courbe d'étalonnage qui normalement est une droite passant par l'origine. L'expérience a montré que pour les analyses de routine, l'utilisation d'un seul point d'étalonnage à 1 mg/kg donne satisfaction.

NOTE - Voir note 2, 10.1.2.

Chaque produit est identifié sur le chromatogramme par son temps de rétention et son spectre UV. Pour mémoire, un spectre UV type est montré figure 3 mais l'apparence peut légèrement varier en fonction de chaque instrumentation.

10.1 *Standard solutions in oil*

10.1.1 *Preparation of stock solution*

- dissolve 0,025 g of each of the five compounds in 25 ml toluene (concentration 1 000 mg/l);
- stock solutions shall be stored in a brown glass bottle and kept in the dark. They should be replaced at intervals of not more than three months.

10.1.2 *Preparation of standard solutions*

- dilute an aliquot of the toluene stock solution in a weighed amount of unused mineral insulating oil to prepare a standard solution of the desired concentration (i.e. 0,5, 1,0, 5 or 10 mg/kg);
- store in brown glass bottles and keep in the dark.

NOTES

- 1 Select an appropriate mineral insulating oil which is free from species likely to interfere with the analytes.
- 2 Standard solutions deteriorate rapidly if they are not properly stored. Freshly-prepared solutions are preferred.

10.2 *Standard solution in the chromatographic eluent*

If method B is used, an alternative easier and faster calibration procedure may be used:

- weigh 0,015 g of each of the five compounds;
- dissolve them in 100 ml of the chromatographic eluent to obtain a stock solution of about 150 mg/l;
- dilute the stock solution to obtain a standard solution of the desired concentration (i.e. 2,5, 5, 25 and 50 mg/l).

NOTE - Due to the concentration factor introduced by this method, a standard solution of, for example, 5 mg/l in methanol/water is equivalent to a concentration of 1 mg/kg in the oil.

10.3 *Procedure*

Extract and analyse the standard solutions prepared in oil (10.1) following the procedures described in clause 9.

Alternatively, analyse the standard solutions prepared in chromatographic eluent (10.2) following the procedure described in 9.2.

Four standard solutions in the concentration range 0,5 to 10 mg/kg are recommended to obtain a calibration line which should normally be a straight line through the origin. Experience has indicated that for everyday routine work a single point calibration at 1 mg/kg in oil is satisfactory.

NOTE - See note 2 of 10.1.2.

Identify each peak in the chromatogram by its retention time and UV spectrum. For guidance, typical UV spectra are shown in figure 3 but their appearance may change slightly depending on the particular instruments.

Calculer le facteur de réponse F_i de chaque analyte:

$$F_i = \frac{C_s^i}{R_s^i} \quad \text{pour les étalons en solution dans l'huile.}$$

$$F_i = \frac{C_s^i}{5R_s^i} \quad \text{pour les étalons en solution dans l'éluant de chromatographie.}$$

où

C_s^i est la concentration du produit i dans la solution étalon, en mg/kg (huile) ou en mg/l (éluant chromatographique).

R_s^i est la réponse du détecteur (surface de pic ou hauteur de pic) pour le produit i.

11 Calculs

Identifier chaque pic sur le chromatogramme de l'échantillon, par son temps de rétention et son spectre UV.

Mesurer la réponse du détecteur (surface du pic ou hauteur du pic) pour chaque pic identifié et calculer la concentration dans l'huile comme suit:

$$C_i = F_i \times R_i$$

où

C_i est la concentration du produit i dans l'huile (mg/kg d'huile)

F_i est le facteur de réponse du produit i

R_i est la réponse du détecteur pour le pic relatif à l'analyte i

12 Rapport

Le rapport doit comporter les précisions suivantes:

- le numéro de la présente norme;
- la méthode d'extraction et le type d'étalonnage utilisés;
- l'identification des échantillons;
- la concentration de chaque analyte exprimée en mg/kg avec une précision de 0,01 mg/kg.

13 Niveau minimal de détection

En suivant les méthodes décrites à l'article 9, les concentrations minimales, pour les cinq produits qui peuvent être déterminés dans l'huile minérale isolante, doivent être de 0,05 mg/kg ou moins.

Dans les échantillons considérablement oxydés, la présence de composés polaires ayant des temps de rétention comparables aux analytes occasionne des incertitudes dans l'établissement d'une ligne de base convenable et la limite de détection ci-dessus peut ne pas être obtenue.

Calculate the response factor F_i of each analyte as follows:

$$F_i = \frac{C_s^i}{R_s^i} \quad \text{for standard solutions in oil}$$

$$F_i = \frac{C_s^i}{5R_s^i} \quad \text{for standard solution in chromatographic eluent}$$

where

C_s^i is the concentration of analyte i in the standard solution mg/kg (oil) s or mg/l (chromatographic eluent).

R_s^i is the response of the detector (peak area or peak height) of analyte i.

11 Calculations

Identify each peak in the sample chromatogram from its retention time and UV spectrum.

Measure the detector response (peak area or peak height) of each identified peak and calculate the concentration in oil as follows:

$$C_i = F_i \times R_i$$

where

C_i is the concentration of analyte i in the oil (mg/kg oil)

F_i is the response factor of analyte i

R_i is the detector response of the peak relative to analyte i

12 Report

The report shall include the following items:

- number of this standard;
- method of extraction and type of calibration used;
- identification of the sample;
- concentration of each analyte expressed in mg/kg to the nearest 0,01 mg/kg.

13 Minimum level of detection

Following the methods described in clause 9, the minimum concentration of the five analytes which can be determined in unused mineral oil shall be 0,05 mg/kg or lower.

In considerably oxidized samples the presence of polar compounds having similar retention times to the analytes may cause uncertainties in establishing a proper baseline and then the above detection limit may not be achieved.

14 Fidélité

14.1 Répétabilité

Lorsque cette méthode est correctement appliquée, il y a une probabilité de 5 % pour que la différence entre deux résultats obtenus pour deux essais réalisés sur la même huile, dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareillage, même laboratoire, et à peu de temps d'intervalle), excède les valeurs données dans le tableau ci-après:

Concentration en dérivés furaniques	Valeur de la répétabilité en %
< 1,0 mg/kg	10
≥ 1,0 mg/kg	5

NOTE - Dans les huiles usagées, ces valeurs peuvent ne pas être atteintes à cause d'interférences avec des produits de vieillissement.

14.2 Reproductibilité

Lorsque la méthode est correctement appliquée, il y a une probabilité de 5 % pour que la différence entre deux résultats obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur la même huile, excède les valeurs données dans le tableau ci-après:

Concentration en dérivés furaniques	Valeur de la répétabilité en %
< 1,0 mg/kg	15
≥ 1,0 mg/kg	10

14 Precision

14.1 Repeatability

When the method is correctly applied there is 5 % probability that the difference between two results obtained from two tests performed on the same oil under the same conditions (same operator, same apparatus, same laboratory and short interval of time) will exceed the values given in the following table:

Concentration of furan compounds	Value of repeatability in %
< 1,0 mg/kg	10
≥ 1,0 mg/kg	5

NOTE - In aged oils these values may not be achieved due to interferences with ageing products.

14.2 Reproducibility

When the method is correctly applied there is 5 % probability that the difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories on identical oil will exceed the values given in the following table:

Concentration of furan compounds	Value of repeatability in %
< 1,0 mg/kg	15
≥ 1,0 mg/kg	10

Annexe A (normative)

Vérification de l'extraction et de la récupération

L'utilisation de la méthode B suppose la complète rétention des analytes par la cartouche de silice et la complète récupération lors de l'élution avec l'éluant HPLC.

Il est cependant de bonne pratique d'évaluer les cartouches de silice lot par lot et de déterminer la performance de la méthode pour les huiles fortement oxydées pour lesquelles des produits plus polaires peuvent être retenus sur la cartouche de préférence aux analytes.

A.1 Vérification de l'extraction

Mesurer l'efficacité de rétention de la cartouche en suivant le mode opératoire décrit en 9.1.2., mais récupérer les éluats de n-pentane. Passer ces éluats à travers une deuxième cartouche neuve. Récupérer les produits retenus sur cette deuxième cartouche et les analyser par HPLC.

Le chromatogramme obtenu ne doit indiquer la présence d'aucun des cinq produits à analyser.

Si, au cours de l'analyse d'huiles fortement oxydées, le chromatogramme indique la présence d'analytes, cela peut être dû à la présence dans l'huile de grandes quantités de produits polaires. Dans ce cas la quantité d'huile minérale à analyser doit être diminuée.

S'il y a un doute sur les performances du lot de cartouches, vérifier le mode d'extraction en utilisant une solution étalon des analytes dans l'huile neuve.

A.2 Vérification de la récupération

Pour s'assurer que tous les analytes retenus dans la cartouche ont bien été récupérés par l'éluant HPLC, procéder comme indiqué ci-dessous:

Une fois que la cartouche a été éluée avec l'éluant HPLC, la sécher à l'air au minimum 10 min, puis éluer avec du méthanol pur et analyser l'éluant par HPLC.

Le chromatogramme doit indiquer l'absence de chacun des analytes. Un résultat positif indique que la quantité d'eau dans l'éluant HPLC est trop forte, ou que la cartouche est inutilisable pour cette méthode car la silice est trop activée.

Un procédé plus rapide consiste à collecter séquentiellement deux fois 2 ml successifs pour la même extraction. Ce procédé donne des informations uniquement sur l'activité anormale de la silice.

Annex A

(normative)

Checking extraction and recovery

Method B assumes complete retention of the analytes by the silica cartridge and complete recovery upon elution with HPLC eluent.

It is, however, good practice to evaluate the performance of the cartridges from batch to batch and the performance of the method with strongly oxidized oils in which the more polar compounds may be retained in preference to the analytes on the cartridge.

A.1 Checking extraction

Test the cartridge for retention efficiency following the procedure described in clause 9.1.2 but retaining the n-pentane eluates. Re-filter the eluate through a second, new cartridge, extract the cartridge and analyse by HPLC.

The chromatogram of this second extract must indicate the absence of any of the five analytes.

If the chromatogram indicates the presence of analytes during the analysis of strongly oxidized oils, it can be due to the presence of large amounts of polar compounds. In such a case the amount of mineral oil to be analysed shall be reduced.

If there are doubts about the performance of the cartridge batch, check the extraction procedure using a standard solution of analytes in unused mineral oil.

A.2 Checking recovery

To ensure that all the analytes retained in the cartridge have been recovered with HPLC eluent proceed as follows:

Once the cartridge has been eluted with HPLC eluent, dry it with air for at least 10 min, elute with pure methanol and analyse by HPLC.

The chromatogram must indicate the absence of any of the analytes. A positive result indicates that the amount of water in the mixture with HPLC eluent is excessively high or the cartridge is unsuitable for this method because the silica is excessively activated.

A more rapid procedure consists of collecting sequentially two separate 2 ml portions from the same extraction. This procedure gives information only about the irregular activity of the silica.