

CHROM. 13,964

DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE DU DI-*tert.*-BUTYL-2,6 *para*-CRÉSOL DANS LES HUILES DE TRANSFORMATEUR NEUVES ET OXYDÉES

CLAUDE LAMARRE*, MICHEL DUVAL et JOHANNE GAUTHIER

Institut de Recherche de Hydro-Québec, 1300 Montée Ste-Julie, Varennes, Québec JOL 2P0 (Canada)
(Reçu le 5 mai 1981)

SUMMARY

Determination of 2,6-di-(tert.-butyl)-4-methylphenol in new and aged transformer oils using high-performance liquid chromatography

A new analytical method for the determination of 2,6-di-(*tert.*-butyl)-4-methylphenol (BHT) in new and aged transformer oils is described. This method involves the use of high-performance liquid chromatography (HPLC) with two LiChrosorb RP-18 columns in series (10 and 5 μm). UV detection (283 nm) is used and the mobile phase is methanol. Prior to injection into the HPLC system, the degradation products of BHT, the oxidation products of the oil as well as the oil components with retention times identical with the BHT are eliminated by chromatographic absorption on a silica column.

The proposed method is sensitive, reproducible and can be applied to naphthenic or paraffinic transformer oils.

INTRODUCTION

L'oxydation de l'huile pour transformateur est un phénomène autocatalytique faisant intervenir des hydroperoxydes. Cette réaction est bloquée par l'addition d'un inhibiteur d'oxydation, dont le plus connu est le di-*tert.*-butyl-2,6 *para*-crésol (DBPC). Son action se prolonge tant que sa concentration dans l'huile n'est pas nulle. Une fois l'inhibiteur épuisé, l'acidité de l'huile augmente et la formation des dépôts insolubles débute. Dès l'apparition des dépôts, l'huile est régénérée et 3000 ppm de DBPC y sont ajoutés.

Plusieurs méthodes de dosage du DBPC dans une huile de transformateur neuve sont décrites dans la bibliographie. La spectroscopie ultraviolette (UV)¹, l'infrarouge (IR)^{2,3}, la voltammétrie anodique⁴ et la chromatographie en phase gazeuse⁵ ont été utilisées avec succès. Toutefois, ces techniques analytiques ne peuvent être utilisées pour doser le DBPC dans les huiles en service à cause de leur non spécificité. La chromatographie liquide haute performance (CLHP) a été employée par Cunningham et Hillman⁶ pour doser le diméthyl-2,4-*tert.*-butyl-6 phénol dans des fuels pour turbine d'avion. Une colonne de Cyano-Sil-X de Perkin-Elmer a été utilisée

et la phase mobile était 0.03 % d'alcool isopropylique dans l'iso-octane. Cette technique a été examinée dans nos laboratoires et il a été constaté que tous les composés de l'huile de transformateur Voltesso 35 se superposaient au DBPC. La voltammétrie impulsionnelle différentielle a été utilisée par Foley et Kimmerle⁷ pour doser le DBPC dans l'huile Voltesso 35 en service. Une étude approfondie de cette technique⁸ a démontré que des composés de dégradation de l'huile ou du DBPC interféraient.

Nous proposons une méthode analytique permettant de doser quantitativement le DBPC dans les huiles de transformateur neuves ou vieilles. Cette méthode est basée sur CLHP. Elle est sensible, spécifique et reproductible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareils

Les études de CLHP ont été effectuées à l'aide d'une pompe Waters Modèle 6000A, d'une vanne d'injection Rhéodyne Modèle 7125 munie d'une boucle de 100 μ l et d'un détecteur ultraviolet Vari-Chrom de Varian. L'enregistreur est un Coleman 165 de Perkin-Elmer et sa vitesse est de 5 mm/min.

Phase stationnaire en CLHP

Nous avons utilisé deux colonnes en série (250 \times 4.6 mm I.D.) remplies de LiChrosorb RP-18 de 10 et 5 μ m provenant de BDH (Poole, Angleterre). La jonction entre les deux colonnes est un tube en acier inoxydable de 20 \times 0.26 mm I.D.

Réactifs et synthèses

Le méthanol et le pentane sont de qualité LiChrosorb et proviennent de BDH. L'absorbant utilisé pour la chromatographie sur colonne ouverte est de la silice 63–200 μ m de Woelm Pharma (Eschwege, Allemagne). L'huile de transformateur est de la Voltesso 35 de Esso Impériale. L'oxygène utilisé pour les oxydations possède une pureté de 99.5 % et provient de Union Carbide (New York, NY, États Unis). Le cuivre, agent catalyseur de l'oxydation, possède une pureté de 99.9 %. Son diamètre est 1.02 mm et il provient de A. D. Mackay (États Unis).

Le di-*tert.*-butyl-2,6 *para*-crésol (1) provient de chez Eastman-Kodak (Rochester, NY, États Unis) et a été recristallisé. Le tétra-*tert.*-butyl-3,3',5,5' dihydroxy-4,4' benzyle (2), la tétra-*tert.*-butyl-3,3',5,5' stilbène quinone (3) et le tétra-*tert.*-butyl-3,3',5,5' dihydroxy-4,4'-stilbène (4) ont été aimablement fournis par le professeur Kimmerle de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada). Le di-*tert.*-butyl-3,5 hydroxy-4-benzaldéhyde (9), l'acide di-*tert.*-butyl-3,5 hydroxy-4-benzoïque (10) et la di-*tert.*-butyl-2,6 benzoquinone (11) sont de chez Aldrich (Milwaukee, WI, États Unis). Le di-*tert.*-butyl-2,6-hydroxyméthyl-4 phénol (8) provient de Pfaltz & Bauer (Stamford, CT, États Unis). Les produits décrits précédemment ont été utilisés sans purification. La di-*tert.*-butyl-2,6 hydroxy-4-méthyl-4-cyclohexadiénone-2,5 (6) et la di-*tert.*-butyl-2,6 hydroperoxy-4 méthyl-4 cyclohexadiénone-2,5 (5) ont été préparés selon la méthode de Kharasch et Joshi⁹. Le di-*tert.*-butyl-2,6 méthylène-4 cyclohexadiénone-2,5 (7) a été synthétisé selon la méthode décrite par Neureiter¹⁰. Les produits de synthèse ont été caractérisés par IR et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Oxydation de l'huile — Méthode ASTM D-2440¹¹

L'huile isolante (25 g) est oxydée par un courant d'oxygène sec (débit 1000 ml/h) à la température de 110°C en présence de 30 cm de cuivre. L'huile oxydée est refroidie à l'obscurité, filtrée sur papier Whatman No. 1 et analysée.

Méthode d'analyse du DBPC par CLHP

Les produits d'interférence sont éliminés en déposant 100 μ l d'huile, à l'aide d'une seringue Unimétric, sur une colonne de silice dont le diamètre interne est de 11 mm et dont la longueur est de 150 mm. Le pentane est l'éluant et son débit est de 2.70 ± 0.05 ml/min. Les 53 premiers ml sont écartés. Les 47 ml suivants, contenant la totalité du DBPC, sont évaporés sous vide à la température ambiante. Le résidu est immédiatement dilué avec 1 ml de méthanol et 100 μ l de cette solution sont analysés par CLHP. Le méthanol est utilisé comme phase mobile. Il est pompé à travers les colonnes de LiChrosorb RP-18 à un débit de 1 ml/min sous une pression de 14.5 MPa. La longueur d'onde choisie, 283 nm, correspond au maximum d'absorption en UV de la fonction phénolique du DBPC en solution dans le méthanol.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Examen des produits d'interférence

Les composantes de l'huile. Le temps de rétention du DBPC en CLHP est de 8.4 min. L'huile sans DBPC a été analysée en CLHP et son chromatogramme est présenté à la Fig. 1. Nous observons sur cette figure que des composantes de l'huile possèdent un temps de rétention identique à celui du DBPC. Après passage de l'huile sur colonne de silice, l'analyse par CLHP de la fraction pentanique (53–100 ml) indique que la presque totalité de ces composés d'interférence sont éliminés. Comme

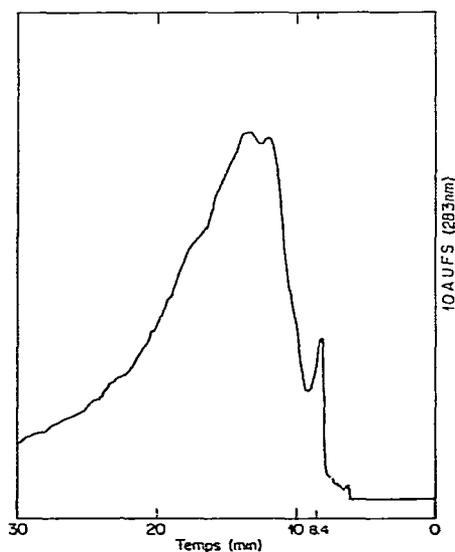


Fig. 1. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile Voltesso 35 non inhibée.

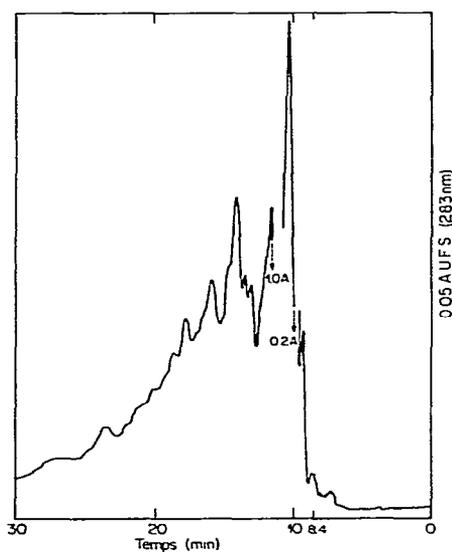


Fig. 2. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile non inhibée, après passage sur colonne de silice.

on peut le voir à la Fig. 2, il ne subsiste qu'un très léger pic d'interférence à la sensibilité la plus élevée du détecteur (absorbance de 0.05), dont on peut aisément tenir compte dans la courbe d'étalonnage, et qui ne gêne en rien l'analyse du DBPC dans l'huile neuve ou oxydée.

Les produits d'oxydation de l'huile. L'huile sans DBPC a été oxydée 168 h et chromatographiée sur silice. L'analyse de l'éluant (fraction 53–100 ml) par CLHP indique que les produits d'oxydation sont retenus sur la silice (Fig. 3). Il ne subsiste que le très léger pic d'interférence observé précédemment, qui là non plus ne gêne en rien l'analyse.

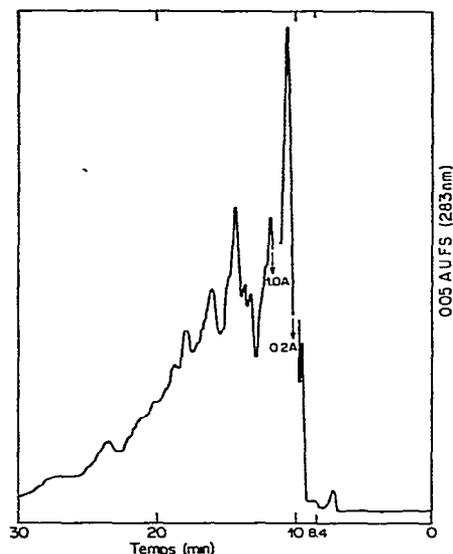


Fig. 3. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile oxydée en absence de DBPC, après passage sur colonne de silice.

Les produits d'oxydation du DBPC. Le mécanisme de l'oxydation du DBPC dans les huiles de transformateur, lubrifiantes ou dans les polymères est très bien connu^{7,12-15}. Le mécanisme est radicalaire dans un milieu inerte et sec. En présence de traces d'eau, un mécanisme de dégradation ionique coexiste. Le temps de rétention, en CLHP, de tous les produits susceptibles d'être formés (Fig. 4) a été déterminé. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau I. La benzoquinone (11) est le seul composé d'oxydation présentant un temps de rétention identique à celui du DBPC.

Un échantillon d'huile sans DBPC et contenant 755 ppm de benzoquinone (11) a été chromatographié sur silice. L'analyse de l'éluant par CLHP (Fig. 5) indique une rétention totale de ce composé sur gel de silice et sa présence dans l'huile oxydée ne peut être une source d'interférence.

Courbe d'étalonnage et linéarité de la méthode CLHP

La courbe d'étalonnage a été réalisée à l'aide d'échantillons d'huile contenant respectivement 25, 50, 75, 100, 200, 400, 600 et 800 ppm de DBPC. Les résultats obtenus sont portés sur la Fig. 6. Chaque point sur cette droite correspond à la moyen-

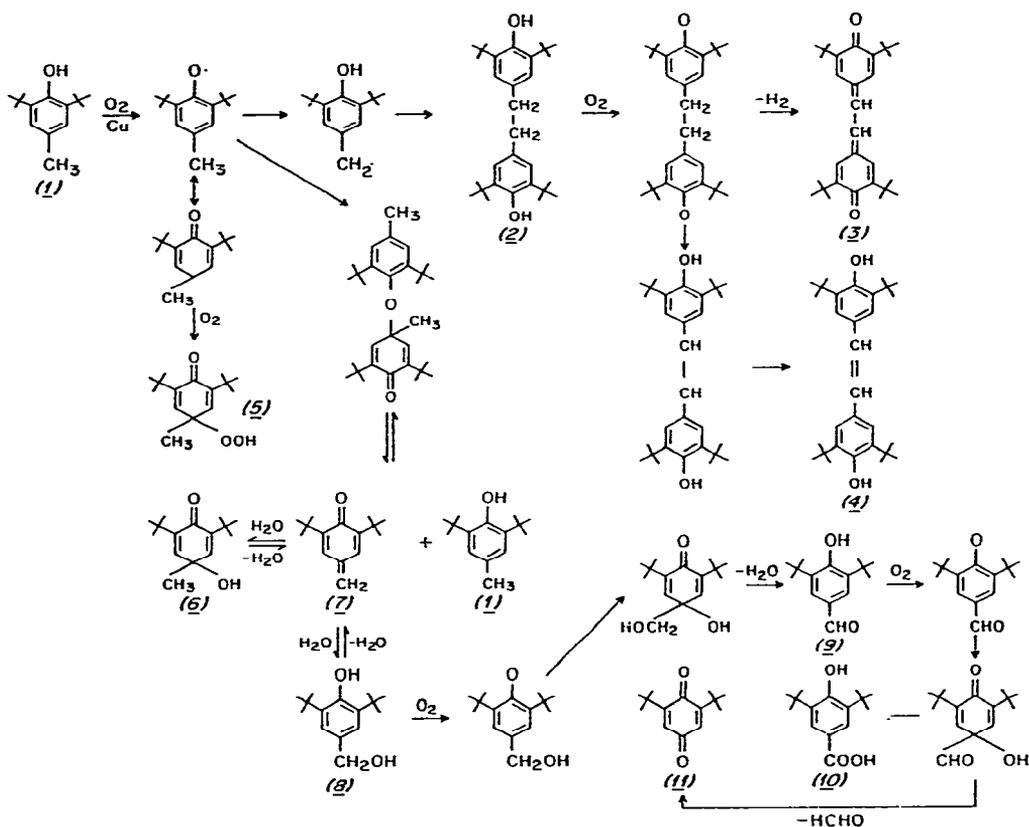


Fig. 4. Mécanisme d'oxydation du DBPC dans une huile de transformateur.

ne de 3 essais. Les paramètres de la courbe d'étalonnage sont: ordonnée à l'origine (*b*) 20.5 (due au très léger pic d'interférence à 8.4 min mentionné précédemment), pente (*m*) 0.722 et coefficient de régression (*r*) 0.9999. Ces résultats indiquent une excellente linéarité dans la gamme de concentration examinée.

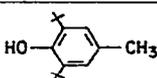
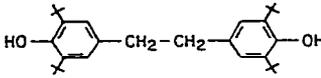
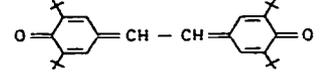
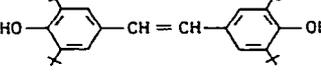
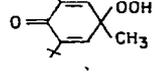
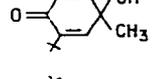
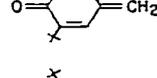
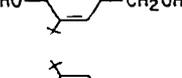
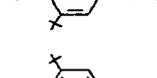
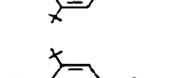
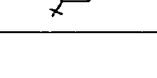
Précision de l'injection

Nous avons injecté 10 fois des solutions méthanoliques renfermant respectivement 0.788 $\mu\text{g}/100 \mu\text{l}$ et 6.308 $\mu\text{g}/100 \mu\text{l}$ de DBPC. Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau II et portés sur la Fig. 7. Les coefficients de variation de 1.21 et 1.06% indiquent une excellente reproductibilité de l'intensité du pic.

Reproductibilité et précision de la méthode

La reproductibilité de la méthode CLHP a été étudiée en mesurant la concentration en DBPC dans des échantillons d'huile contenant respectivement 800 et 400 ppm de DBPC. Les résultats obtenus (Tableau III) montrent que les concentrations moyennes retrouvées sont respectivement de 796.7 ppm \pm 13.4 (*n* = 5) et 398.7 ppm \pm 17.6 (*n* = 5). La précision de la méthode est inférieure à $\pm 4.5\%$.

TABLEAU I
TEMPS DE RETENTION (t_R) EN CLHP DES PRODUITS D'OXYDATION DU DBPC

<i>Produits d'oxydation</i>		t_R (min)
	(1)	8.4
	(2)	10.0
	(3)	14.6
	(4)	10.0
	(5)	7.0
	(6)	7.0
	(7)	7.4
	(8)	6.8
	(9)	7.0
	(10)	14.2
	(11)	8.4

Limite de détection quantitative

La méthode CLHP permet de mesurer avec une bonne précision des concentrations de DBPC supérieures à 10 ppm.

Pourcentage de récupération du DBPC

Le pourcentage de récupération a été déterminé pour des concentrations de

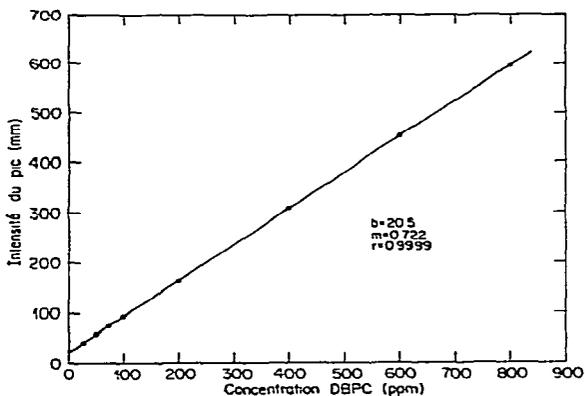
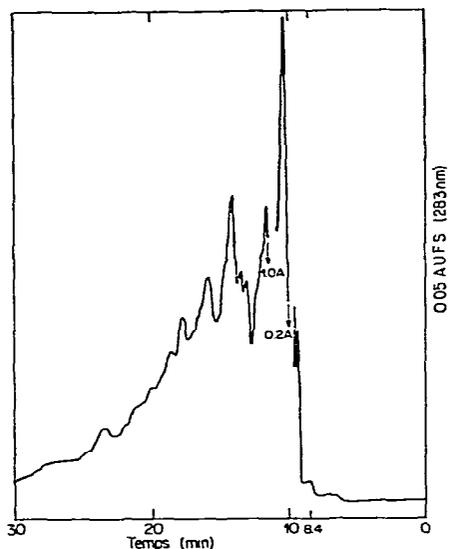


Fig. 5. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile non inhibée et contenant 755 ppm de benzoquinone (II), après passage sur colonne de silice.

Fig. 6. Courbe d'étalonnage du DBPC dans l'huile. En ordonnées sont portées les concentrations du DBPC et en abscisses les intensités du pic du DBPC obtenues par CLHP.

TABLEAU II

REPRODUCTIBILITÉ DE L'INTENSITÉ DU PIC DU DBPC EN CLHP

Nombre d'essais	Quantité injectée* ($\mu\text{g}/100 \mu\text{l}$)	Intensité du pic** (mm)	Écart type (mm)	C.V. (%)
10	0.788	68.9	0.83	1.21
10	6.308	553.1	5.89	1.06

* Solution méthanolique de DBPC.

** Echelle d'absorbance 0.05.

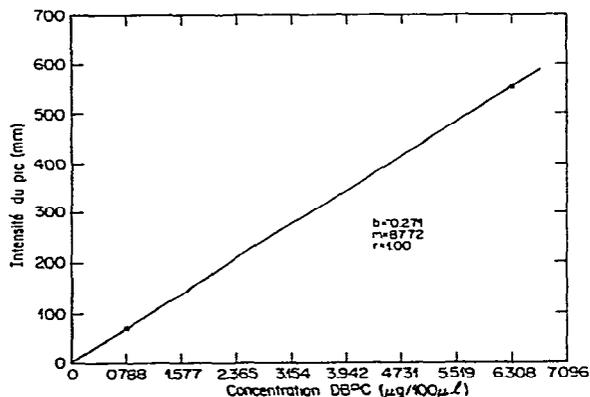


Fig. 7. Reproductibilité de l'intensité du pic du DBPC en CLHP. En ordonnées sont portées les concentrations du DBPC en solution dans le méthanol et en abscisses les intensités du pic du DBPC.

TABLEAU III
REPRODUCTIBILITÉ ET PRÉCISION DE LA MÉTHODE

Nombre d'essais	Quantité ajoutée (ppm)	Quantité retrouvée (ppm)	Écart type (ppm)	C.V. (%)
5	800	796.7	13.4	1.68
5	400	398.7	17.6	4.42

DBPC comprises entre 25 et 800 ppm dans l'huile. Les résultats obtenus (Tableau IV) montrent que le pourcentage de récupération est supérieur à 95%.

Application au dosage du DBPC dans l'huile Voltesso 35 oxydée

Les résultats du dosage du DBPC dans des échantillons d'huile prélevés au cours de l'essai d'oxydation accéléré suivant la méthode ASTM D-2440¹¹ sont portés sur la Fig. 8. Nous constatons un décroissement continu du DBPC jusqu'à l'obtention d'une valeur nulle à 66 h.

Les Fig. 9 et 10 représentent les chromatogrammes obtenus par analyse CLHP d'échantillons d'huile oxydée contenant respectivement 458 et 80 ppm de DBPC.

TABLEAU IV

POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION DU DBPC DANS L'HUILE APRÈS PASSAGE SUR SiO₂ ET ANALYSE PAR CLHP

Concentration DBPC dans l'huile (ppm)	Quantité déposée sur SiO ₂ (µg/ml)	Quantité déposée sur SiO ₂ (µg)*	Quantité injectée en CLHP (µg)**	Intensité du pic obtenue par CLHP (mm)***	Intensité du pic pour 100% de récupération (mm)†	Pourcentage de récupération (%)
800	683.36	68.33	6.833	594	619	96.0
600	512.52	51.25	5.125	455	469	97.0
400	341.68	34.17	3.417	310	320	96.8
200	170.84	17.08	1.708	165	170	97.0
100	85.42	8.54	0.854	91	95.2	95.6
75	64.06	6.40	0.640	74.5	76.4	97.5
50	42.71	4.27	0.427	59	57.7	102.2
25	21.35	2.13	0.213	36	39	92.3

* 0.1 ml d'huile a été déposée sur SiO₂.

** La fraction 53-100 ml, obtenue de la chromatographie sur SiO₂, a été évaporée, diluée dans 1 ml de méthanol et 100 µl ont été injectés en CLHP.

*** Résultats indiqués sur la Fig. 6.

† L'intensité du pic du DBPC pour une récupération de 100% a été calculée de la façon suivante: l'ordonnée à l'origine (20.5 mm) de la courbe d'étalonnage a été ajoutée à la valeur, obtenue à partir de la Fig. 7, correspondant à la quantité injectée.

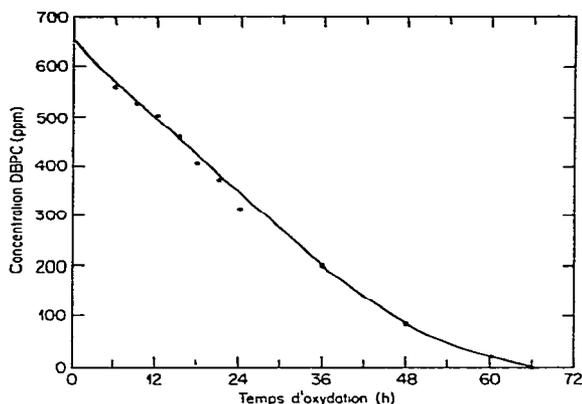


Fig. 8. Décroissement du DBPC dans l'huile Voltesso 35 oxydée selon la méthode ASTM D-2440. Détermination par CLHP.

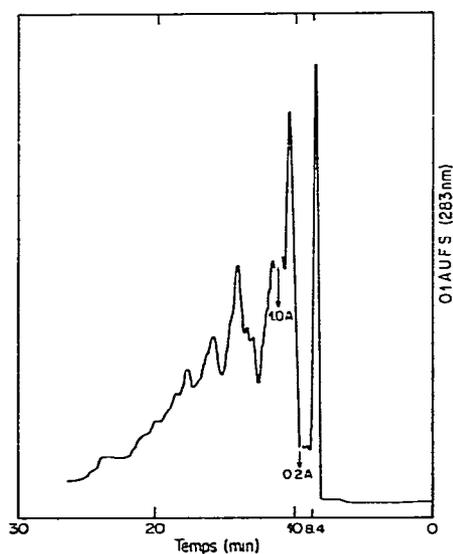


Fig. 9. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile Voltesso 35 oxydée 15 h. Concentration de DBPC: 458 ppm.

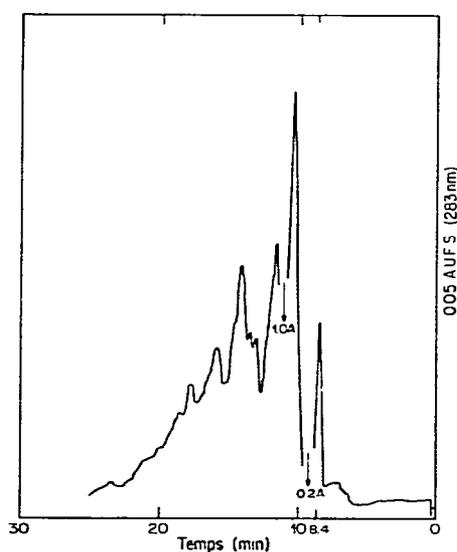


Fig. 10. Chromatogramme obtenu par CLHP de l'huile Voltesso 35 oxydée 48 h. Concentration de DBPC: 80 ppm.

CONCLUSION

La méthode proposée est sensible, précise et reproductible. L'élimination des composés d'interférence par chromatographie sur colonne de silice a permis de doser quantitativement le di-*tert.*-butyl-2,6 *para*-crésol dans l'huile naphénique Voltesso 35 oxydée.

Une étude similaire a démontré que la méthode proposée peut être utilisée pour la détermination du DBPC dans l'huile paraffinique QS-2598A (Esso Impériale) oxydée.

REMERCIEMENT

Les auteurs remercient Monsieur André Gendron pour sa collaboration technique.

RÉSUMÉ

Nous décrivons une nouvelle méthode de dosage du di-*tert.*-butyl-2,6 *para*-crésol (DBPC) dans les huiles de transformateur neuves et oxydées. Le dosage du DBPC est effectué par chromatographie liquide haute performance en utilisant deux colonnes de LiChrosorb RP-18 (10 et 5 μm), un détecteur UV (283 nm) et la phase mobile est le méthanol. Les produits de dégradation du DBPC, les produits d'oxydation de l'huile ainsi que les composantes de l'huile dont le temps de rétention est identique à celui du DBPC ont été éliminés par chromatographie d'absorption sur gel de silice.

La méthode proposée est sensible, reproductible et elle s'applique aux huiles de transformateur naphthéniques et paraffiniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 1970 *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 1473-70.
- 2 1970 *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 2668-67.
- 3 T. J. Gedemer, *Quantitative Analysis of Inhibitor Blends in Transformer Oil Using for Infrared Spectroscopy*, *The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*, Cleveland, OH, 1977.
- 4 J. Suatoni, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1271.
- 5 P. R. Stoll et C. Vuillmenier, *Elektrotech. Z., Ausg. A*, 90 (1969) 176.
- 6 A. F. Cunningham et D. E. Hillman, *J. Chromatogr.*, 148 (1978) 528.
- 7 L. Foley et F. M. Kimmerle, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 818.
- 8 G. Bélanger, C. Lamarre et J. P. Crine, *Antioxidant DBPC or DBP Analysis in Transformer Oils*, Forty-Eight Annual International Conference of Doble Clients, Boston, MA, 1981.
- 9 M. S. Karasch et B. S. Joshi, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1439.
- 10 N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3486.
- 11 1970 *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 2440-68.
- 12 J. I. Wasson et W. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 197.
- 13 C. D. Cook, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 261.
- 14 S. J. Metro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2901.
- 15 H. D. Spitz, *J. Chromatogr.*, 190 (1980) 193.