

## Note

### Analyse quantitative par chromatographie liquide haute performance du di-*tert.*-butyl-2,6-*para*-crésol dans les huiles de transformateurs

CLAUDE LAMARRE\* et ANDRÉ GENDRON

*Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ), 1800 montée Ste-Julie, Varennes, Québec J01 2P0 (Canada)*  
(Reçu le 9 décembre, 1988)

Les huiles de transformateurs contiennent un inhibiteur d'oxydation: le di-*tert.*-butyl-2,6-*para*-crésol (DBPC). En service, cet additif se dégrade et dès son épuisement; le vieillissement de l'huile s'accélère et une modification importante de ses propriétés diélectriques est observée<sup>1</sup>.

La spectroscopie infrarouge<sup>2</sup> et ultraviolette<sup>3</sup>, la voltamétrie anodique<sup>4</sup>, la cyclovoltamétrie impulsioneille différentielle<sup>5,6</sup> et la chromatographie en phase gazeuse<sup>7</sup> sont les méthodes analytiques généralement utilisées pour quantifier le DBPC dans une huile neuve ou usée. Ces méthodes sont peu sensibles et non-spécifiques car les produits d'oxydation de l'inhibiteur interfèrent. Il y a quelques années, l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance (CLHP)<sup>8</sup> a été proposée par notre laboratoire. Le procédé analytique était sensible, spécifique et reproductible mais il était long et fastidieux. Une pré-chromatographie d'absorption de l'huile neuve ou usée sur un gel de silice était nécessaire.

Cet article décrit l'analyse quantitative du DBPC dans une huile neuve par injection directe sur la colonne CLHP. Dans le cas d'une huile usée, une technique rapide de préparation de l'échantillon, faisant appel à l'utilisation de cartouches Sep-Pak de silice, a été optimisée. Elle permet d'obtenir une détermination du DBPC après CLHP en 18 min.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### *Appareils et conditions chromatographiques*

Les études de CLHP ont été effectuées à l'aide d'un appareil Varian Série 5500 (Varian, Walnut Creek, CA, États-Unis). Il était équipé d'une vanne d'injection à boucle de 5  $\mu$ l (Modèle 7126, Rheodyne, Cotati, CA, États-Unis) et d'un détecteur ultraviolet Modèle UV-200 de Varian. Les chromatogrammes ont été enregistrés et intégrés par le Modèle Varian DS 651 de la Série Vista.

Deux colonnes Hamilton PRP-1 montées en série (150  $\times$  4.1 mm I.D., 10  $\mu$ m) ont été utilisées (Hamilton, Reno, NE, États-Unis). La phase mobile était constituée par un mélange d'acétonitrile-eau (97,5:2,5%, v/v). Le débit a été fixé à 1,0 ml/min sous une pression de 20 atm. Les solvants ont été filtrés sur une membrane 0,45- $\mu$ m (Millipore, Bedford, MA, États-Unis). L'analyse a été effectuée à la température ambiante et le DBPC a été détecté à 283 nm.

### Courbe de calibration

Des échantillons standards (25,1–1008,5 ppm) ont été obtenus par la dissolution de quantité précise de DBPC dans l'huile Voltesso 35 non inhibée (Pétroles Esso, Canada). Ces échantillons (5  $\mu$ l) ont été injectés directement sur le système de CLHP et la surface ( $\mu$ V s) sous le pic d'éluion du DBPC a été utilisée pour établir la courbe de calibration.

### Analyse du DBPC dans une huile neuve ou usée

*Huile neuve.* Le contenu en DBPC est déterminé par l'injection directe de l'huile Voltesso 35 sur les colonnes CLHP.

*Huile usée.* Un échantillon de 100  $\mu$ l d'huile est déposé sur une cartouche Sep-Pak de silice (Waters Assoc., Milford, MA, États-Unis) et 60 ml de pentane sont percolés en 30 s. La solution pentanique est évaporée sous vide et le résidu (5  $\mu$ l) est injecté. La cartouche est, préalablement, conditionnée par le passage rapide de 100 ml de pentane.

### Réactifs

Le DBPC est de qualité ACS et les solvants chromatographiques sont de qualité CLHP (Anachemia, Montréal, Canada).

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Analyse d'huiles neuves

La Fig. 1 présente le chromatogramme de l'huile de transformateurs Voltesso 35 contenant 500 ppm de DBPC et le chromatogramme d'un blanc (0 ppm de DBPC).

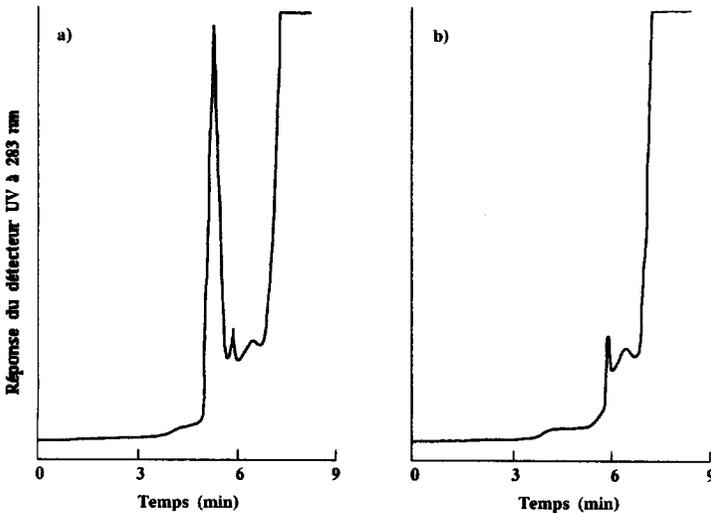


Fig. 1. Chromatogramme de l'huile de transformateurs Voltesso 35 contenant (a) 500 ppm de DBPC et (b) 0 ppm de DBPC. Conditions analytiques: colonnes Hamilton PRP-1, (10  $\mu$ m, 300  $\times$  4,1 mm I.D.); phase mobile, acétonitrile-eau (97,5:2,5); débit, 1,0 ml/min; détecteur, UV (283 nm).

Leur comparaison permet de constater que le DBPC est totalement séparé des composantes de l'huile et la présence d'interférences est presque nulle. Le temps d'éluion du DBPC est de 5,3 min et une variation inférieure à 1% a été obtenue lorsque 50 échantillons sont injectés sur une période de cinq jours; ce qui dénote une excellente reproductibilité.

La limite de détection, la précision analytique et la linéarité de la méthode ont été examinées et les résultats sont présentés au Tableau I. La limite de détection du DBPC dans l'huile Voltesso 35 est 2,2 ppm lorsque cette huile est injectée directement sur les colonnes CLHP. Cette limite a été calculée, avec une probabilité de 95%, en utilisant l'approche statistique proposée par McAinsh *et al.*<sup>9</sup>. La précision analytique, exprimée par le coefficient de variation (C.V.) de l'aire du pic d'éluion (cinq essais) est  $\pm 1,04\%$  pour des teneurs en DBPC comprises entre 25,1 et 1008,5 ppm. L'étude de la linéarité de la réponse du détecteur ultraviolet à 283 nm en fonction de la variation des concentrations en DBPC a permis d'obtenir une droite de régression dont le coefficient de corrélation ( $r$ ) est supérieur à 0.9999. Ce résultat indique une très bonne linéarité de la méthode dans la gamme des concentrations examinées.

L'analyse d'huiles de transformateurs neuves (*i.e.* avant la mise en service de l'appareil) indique que les huiles isolantes Voltesso 35 utilisées à Hydro-Québec sont inhibées par l'addition de 700 ppm de DBPC ( $n = 5$ ).

#### Analyse d'huiles usées

En service, le vieillissement chimique de l'huile de transformateurs provoque l'altération de l'antioxydant et conduit à la formation des composés identifiés au Tableau II. Le temps d'éluion en CLHP de la di-*tert.*-butyl-2,6-benzoquinone est de 5,3 min et il est identique à celui du DBPC. La présence de cette quinone dans une huile usée cause une interférence à l'analyse quantitative du DBPC. Une purification de l'huile est nécessaire et la chromatographie d'absorption sur des cartouches Sep-Pak de silice a été utilisée. Cette technique a été optimisée dans le but: (a) d'éliminer tous les composés d'altération du DBPC; (b) d'éliminer tous les produits polaires provenant de

TABLEAU I  
LIMITE DE DÉTECTION, PRÉCISION ANALYTIQUE ET COURBE DE CALIBRATION DU DBPC

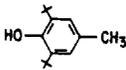
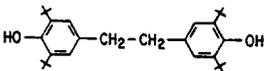
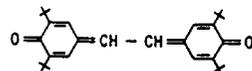
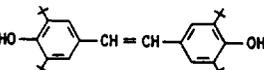
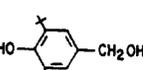
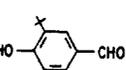
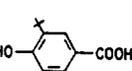
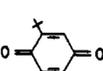
Régression linéaire:  $y = 591,7x - 3481$ . Coefficient de corrélation:  $r = 0,9999$ .

L.D. <sup>a</sup> (ppm)	Précision analytique		
	Teneur en DBPC (ppm)	Réponse du détecteur ultraviolet: moyenne <sup>b</sup> $\pm$ écart type ( $\mu v s$ ) $\times 10^3$	C.V. (%)
2,2	25,1	11,51 $\pm$ 0,12	1,04
	50,8	26,20 $\pm$ 0,13	0,49
	103,2	56,53 $\pm$ 0,47	0,83
	254,3	148,87 $\pm$ 0,31	0,21
	516,3	300,84 $\pm$ 1,86	0,60
	1008,5	593,04 $\pm$ 1,39	0,23

<sup>a</sup> Limite de détection.

<sup>b</sup> Moyenne de cinq essais.

TABLEAU II  
TEMPS DE RÉTENTION ( $t_R$ ) EN CLHP DES PRODUITS D'OXYDATION DU DBPC

Produits d'oxydation	$t_R$ (min)
	5,3
	7,1
	12,0
	7,0
	3,5
	4,3
	3,4
	5,3

l'oxydation de l'huile; (c) de récupérer en quelques minutes la totalité du DBPC ainsi que les composantes de l'huile non affectées par le vieillissement.

Les résultats regroupés dans le Tableau III montrent que lorsqu'un échantillon d'huile (100  $\mu$ l) contenant 378 ou 785 ppm de DBPC est déposé sur la silice d'une cartouche de Sep-Pak; l'élution de 60 ml de pentane en 30 s permet d'obtenir un pourcentage de récupération de l'antioxydant voisin à 100%.

TABLEAU III  
ANALYSE DU DBPC DANS UNE HUILE APRÈS SA CHROMATOGRAPHIE D'ABSORPTION SUR SILICE

DBPC ajouté (ppm)	DBPC trouvé		Récupération (%)
	Moyenne <sup>a</sup> $\pm$ écart type (ppm)	C.V. (%)	
378	382,2 $\pm$ 10,04	2,62	101,1
785	784,9 $\pm$ 10,44	1,33	100,0

<sup>a</sup> Moyenne de dix essais.

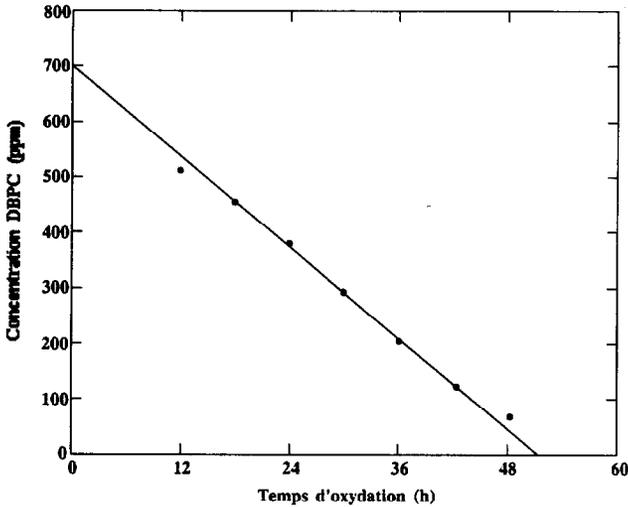


Fig. 2. Quantification par CLHP du DBPC dans une huile de transformateurs Voltesso 35 en fonction de son temps d'oxydation accélérée.

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

Les résultats du dosage du DBPC dans des échantillons d'huiles oxydées suivant la méthode ASTM D-2440<sup>10</sup> sont portés sur la Fig. 2. Nous observons un décroissement continu du DBPC jusqu'à l'obtention d'une valeur nulle à 54 h.

#### CONCLUSION

La méthode proposée est sensible, précise, reproductible et rapide. Elle permet une quantification du DBPC dans une huile neuve en 6 min et dans une huile usée en 18 min.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. Crine, M. Duval et C. Lamarre, *Conference Record of 1982 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Philadelphia, PA, June 7-9, 1982*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, 1982, p. 35.
- 2 *1970 Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 2668-67.
- 3 *1970 Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 1473-70.
- 4 J. Suatoni, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1271.
- 5 L. Foley et F. M. Kimmerle, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 818.
- 6 G. Bélanger, C. Lamarre et J.P. Crine, *Minutes of the 48th Annual International Conference of Doble Clients, Boston, MA, April 6-10, 1981*, Doble Inc., Watertown, MA, Section 10-601, 1981.
- 7 P. R. Stoll et C. Vuillmenier, *ETZ, Elektrotech. Z., Ausg. A*, 90 (1969) 176.
- 8 C. Lamarre, M. Duval et J. Gauthier, *J. Chromatogr.*, 213 (1981) 481.
- 9 J. McAinsh, R. A. Ferguson et B. F. Holmes, dans E. Reid (Éditeur), *Trace-Organic Sample Handling*, Vol. 10, Wiley, New York, 1981, p. 311.
- 10 *1970 Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1970, Méthode D 2440-68.