NORME INTERNATIONALE

INTERNATIONAL STANDARD

CEI
IEC
60666

Première édition
First edition
1979-01

Détection et dossage d'additifs antioxydants spécifiques présents dans les huiles isolantes

Detection and determination of specified anti-oxidant additives in insulating oils



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 60666: 1979

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

Numéros des publications

Depuis le 1er 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.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

NORME INTERNATIONALE

INTERNATIONAL STANDARD

CEI
IEC
60666

Première édition
First edition
1979-01

Détection et dossage d'additifs antioxydants spécifiques présents dans les huiles isolantes

Detection and determination of specified anti-oxidant additives in insulating oils

© IEC 1979 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 3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
Telefax: +41 22 919 0300 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 M

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

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

SOMMAIRE

Pages

PRÉAMBULE 4

PRÉFACE 4

Articles

1. Domaine d'application 6

SECTION I – MÉTHODES DE DÉTECTION DES ADDITIFS ANTIOXYDANTS

2. Détection du 2,6-di-tert-butyl-paracrésol (DBPC) par chromatographie en couche mince ... 6
   2.1 Résumé de la méthode 6
   2.2 Réactifs 6
   2.3 Matériel 6
   2.4 Mode opératoire 6

3. Détection du *n*-phényl-α-naphtylamine (PAN) et du *n*-phényl-β-naphtylamine (PBN) par chromatographie en couche mince 8
   3.1 Résumé de la méthode 8
   3.2 Réactifs 8
   3.3 Matériel 8
   3.4 Mode opératoire 8

4. Détection par chromatographie en couche mince de l'acide anthranilique dans les huiles isolantes neuves 10
   4.1 Résumé de la méthode 10
   4.2 Réactifs 10
   4.3 Matériel 10
   4.4 Mode opératoire 10

SECTION II – MÉTHODES DE DOSAGE DES ADDITIFS ANTIOXYDANTS

5. Dosage du 2,6-di-tert-butyl-paracrésol 12
   5.1 Détermination quantitative par spectrophotométrie infrarouge 12
   5.2 Détermination semi-quantitative par chromatographie en couche mince 18

6. Dosage du *n*-phényl-β-naphtylamine par spectrophotométrie 20
   6.1 Résumé de la méthode 20
   6.2 Réactifs 22
   6.3 Matériel 22
   6.4 Mode opératoire 22
   6.5 Calculs 22
   6.6 Limite de détection 22

FIGURE 24

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

CONTENTS

Page

FOREWORD 5

PREFACE 5

Clause

1. Scope 7

SECTION I – METHODS FOR THE DETECTION OF ANTI-OXIDANT ADDITIVES

2. Detection of 2.6-di-tert-butyl-paracresol (DBPC) by thin layer chromatography 7
   2.1 Summary of the method 7
   2.2 Reagents 7
   2.3 Equipment 7
   2.4 Procedure 7

3. Detection of *n*-phenyl-α-naphtylamine (PAN) and *n*-phenyl-β-naphtylamine (PBN) by thin layer chromatography 9
   3.1 Summary of the method 9
   3.2 Reagents 9
   3.3 Equipment 9
   3.4 Procedure 9

4. Detection of anthranilic acid in new insulating oils by thin layer chromatography 11

   4.1 Summary of the method 11
   4.2 Reagents 11
   4.3 Equipment 11
   4.4 Procedure 11

SECTION II – METHODS FOR THE DETERMINATION OF ANTI-OXIDANT ADDITIVES

5. Determination of 2.6-di-tert-butyl-paracresol 13
   5.1 Quantitative determination by infra-red spectrophotometry 13
   5.2 Semi-quantitative determination by thin layer chromatography 19

6. Determination of *n*-phenyl-β-naphtylamine by spectrophotometry 21
   6.1 Summary of the method 21
   6.2 Reagents 23
   6.3 Equipment 23
   6.4 Procedure 23
   6.5 Calculation 23
   6.6 Lower limit of detection 23

FIGURE 24

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

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

PRÉAMBULE

1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes 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.

2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.

3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

PRÉFACE

La présente norme a été établie par le Sous-Comité 10A: Huiles isolantes à base d'hydrocarbures, du Comité d'Etudes N° 10 de la CEI: Diélectriques liquides et gazeux.

Des projets furent discutés au cours des réunions tenues à Baden-Baden en 1975 et à Moscou en 1977. A la suite de cette dernière réunion, un projet, document 10A(Bureau Central)39, fut soumis à l'approbation des Comités nationaux suivant la Règle des Six Mois en août 1978.

Les Comités nationaux des pays suivants se sont prononcés explicitement en faveur de la publication:

Afrique du Sud (République d')	Israël
Allemagne	Italie
Australie	Pays-Bas
Autriche	Pologne
Belgique	Roumanie
Bulgarie	Royaume-Uni
Danemark	Suède
Egypte	Suisse
Espagne	Tchécoslovaquie
Etats-Unis d'Amérique	Turquie
France	Union des Républiques Socialistes Soviétiques
Hongrie	

Autres publications de la CEI citées dans la présente norme:

Publications nos 474: Méthode d'essai pour la stabilité à l'oxydation des huiles minérales isolantes inhibées.
590: Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques des huiles isolantes minérales neuves.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED ANTI-OXIDANT ADDITIVES IN INSULATING OILS

FOREWORD

1) 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.

2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.

3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This standard has been prepared by Sub-Committee 10A: Hydrocarbon Insulating Oils, of IEC Technical Committee No. 10: Liquid and Gaseous Dielectrics.

Drafts were discussed at the meetings held in Baden-Baden in 1975 and in Moscow in 1977. As a result of this latter meeting, a draft, Document 10A(Central Office)39, was submitted to the National Committees for approval under the Six Months' Rule in August 1978.

The National Committees of the following countries voted explicitly in favour of publication:

Australia
Austria
Belgium
Bulgaria
Czechoslovakia
Denmark
Egypt
France
Germany
Hungary
Israel
Italy
Netherlands
Poland
Romania
South Africa (Republic of)
Spain
Sweden
Switzerland
Turkey
Union of Soviet Socialist Republics
United Kingdom
United States of America

Other IEC publications quoted in this standard:

Publications Nos. 474: Test Method for Oxidation Stability of Inhibited Mineral Insulating Oils.
590: Determination of the Aromatic Hydrocarbon Content of New Mineral Insulating Oils.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

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

1. Domaine d'application

Les méthodes décrites sont à utiliser pour la détection et le dosage d'additifs antioxydants spécifiques présents dans les huiles isolantes. Les méthodes de détection sont à appliquer pour vérifier si une huile isolante à base d'hydrocarbure contient ou non un additif antioxydant comme le déclare le fournisseur.

Les méthodes de dosage s'utilisent pour la détermination quantitative des additifs antioxydants préalablement décelés au moyen des méthodes de détection appropriées.

Note. – Dans certains cas, les méthodes décrites peuvent également être utilisées pour les huiles en service.

SECTION I – MÉTHODES DE DÉTECTION DES ADDITIFS ANTIOXYDANTS

2. Détection du 2,6-di-tert-butyl-paracrésol (DBPC) par chromatographie en couche mince

2.1 *Résumé de la méthode*

L'additif antioxydant est extrait de l'huile au moyen d'un solvant approprié. Le solvant de l'extrait est évaporé et le résidu analysé par chromatographie en couche mince au moyen d'un réactif spécifique.

2.2 *Réactifs*

- Méthanol, pour analyse.
- *n*-heptane, pour analyse.
- Acide phosphomolybdique: solution de 5 g d'acide phosphomolybdique dans 100 ml d'isopropanol.
- Solution d'ammoniaque, pour analyse (masse spécifique à 20 °C: 0,91 g/cm^3).
- Di-isopropyl éther, pour analyse.

2.3 *Matériel*

- Appareillage usuel de chromatographie en couche mince (CCM).
- Plaques recouvertes de gel de silice.
- Microseringue.

2.4 *Mode opératoire*

- Procéder à une extraction sur 50 ml d'huile isolante au moyen de trois fois 20 ml de méthanol.
- Mélanger les extraits et évaporer le méthanol jusqu'à un volume final d'environ 5 ml, en évitant toute surchauffe. Il est préférable d'effectuer l'évaporation sous un courant d'azote.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

DETECTION AND DETERMINATION OF SPECIFIED ANTI-OXIDANT ADDITIVES IN INSULATING OILS

1. Scope

The methods described are to be used for the detection and determination of specified anti-oxidant additives in new hydrocarbon insulating oils. The detection methods are to be applied to assess whether or not a hydrocarbon insulating oil contains an anti-oxidant additive as specified by the supplier.

The determination methods are used for the quantitative determination of anti-oxidant additives previously detected by the appropriate detection method.

Note. – In certain cases, the methods described may also be used for oils in service.

SECTION I – METHODS FOR THE DETECTION OF ANTI-OXIDANT ADDITIVES

2. Detection of 2.6-di-tert-butyl-paracresol (DBPC) by thin layer chromatography

2.1 *Summary of the method*

The anti-oxidant additive is extracted from the oil with a suitable solvent. The solvent from the extract is evaporated and the residue analyzed by thin layer chromatography with the aid of a specific reagent.

2.2 *Reagents*

- Methanol, analytical grade.
- *n*-heptane, analytical grade.
- Phosphomolybdic acid: solution of 5 g phosphomolybdic acid in 100 ml isopropanol.
- Ammonia solution, analytical grade (density at 20 °C: 0.91 g/cm³).
- Di-isopropyl ether, analytical grade.

2.3 *Equipment*

- Usual thin layer chromatography (TLC) equipment.
- Silica-gel coated plates.
- Microsyringe.

2.4 *Procedure*

- Extract 50 ml of the insulating oil three times with 20 ml portions of methanol.
- Combine the extracts and evaporate the methanol to a final volume of about 5 ml taking care to avoid overheating. It is best to carry out the evaporation under a nitrogen stream.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

- Déposer 20 µl du concentré sur une plaque CCM et développer celle-ci dans un récipient fermé au moyen d'un mélange de 99,5% de *n*-heptane et de 0,5% de di-isopropyl éther, jusqu'à ce que le front de solvant se soit déplacé de 10 cm.
- Sortir la plaque du récipient et la sécher.
- Après avoir séché la plaque, pulvériser dessus la solution d'acide phosphomolybdique.
- Sécher à la température ambiante (la couleur apparaîtra plus rapidement si la plaque est chauffée aux environs de 90 °C pendant quelques minutes) et exposer la plaque aux vapeurs ammoniacales.
- Le DBPC apparaît sous forme d'une tache bleue sur fond blanc.
- Limite de détection: environ 0,005% en masse sur l'huile telle quelle. Afin de faciliter l'identification de la couleur développée, répéter les opérations décrites ci-dessus au moyen d'une solution étalon formée d'une huile isolante contenant 0,2% en masse de DBPC.

3. **Détection du *n*-phényl-α-naphtylamine (PAN) et du *n*-phényl-β-naphtylamine (PBN) par chromatographie en couche mince**

3.1 *Résumé de la méthode*

L'échantillon d'huile est dissous dans un solvant approprié et analysé par chromatographie en couche mince à l'aide d'un réactif chromogène.

3.2 *Réactifs*

- Dichlorométhane, pour analyse.
- mélange de 97% d'isooctane (2.2.4 trimethyl pentane) et de 3% d'acétate d'éthyle, pour analyse.
- *p*-nitroaniline diazotée. Le réactif est préparé au moment de l'utilisation, en mélangeant un volume de la solution n° 1 à un volume de la solution froide n° 2.
  Solution n° 1: dissoudre 1,44 g de nitrite de sodium dans 250 ml d'eau (solution de réserve).
  Solution n° 2: dissoudre 2,8 g de *p*-nitroaniline dans 32 ml d'acide chlorhydrique chaud et concentré et amener à 250 ml avec de l'eau (solution de réserve). Conserver dans une bouteille en verre brun.
- Solution alcoolique (éthanol) à 1% de dichlorobenzoquinone-4-chlorimine (DCLQ).

3.3 *Matériel*

- Appareillage usuel de chromatographie en couche mince (CCM).
- Plaques recouvertes de gel de silice.
- Sèche-cheveux.
- Microseringue.

3.4 *Mode opératoire*

- Diluer 5 ml d'huile isolante au moyen de 5 ml de dichlorométhane et appliquer 20 µl de cette solution sur une plaque CCM.
- Dans un recipient couvert développer la plaque, par le mélange d'isooctane et d'acétate d'éthyle (97/3 vol.). Lorsque le front du solvant s'est déplacé de 10 cm, la plaque est sortie du récipient et séchée à l'air.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

- Apply 20 µl of the concentrated extract on a TLC plate and develop the plate in a lined tank with a mixture of 99.5% *n*-heptane plus 0.5% di-isopropyl ether until the solvent front has travelled 10 cm up.
- Remove the plate from the tank and dry.
- After air-drying, spray the plate 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 appears as a blue spot on a white background.
- Limit of detection: about 0.005% by mass on the oil as such. To aid in identifying the developed colour, repeat the above using a standard solution, 0.2% by mass of DBPC in an insulating base oil.

3. Detection of *n*-phenyl-α-naphtylamine (PAN) and *n*-phenyl-β-naphtylamine (PBN) by thin layer chromatography

3.1 *Summary of the method*

The oil sample is dissolved in a suitable solvent and analyzed by thin layer chromatography with the aid of a suitable chromogenic agent.

3.2 *Reagents*

- Dichloromethane, analytical grade.
- Mixture of 97% of iso-octane (2.2.4 trimethyl pentane) and 3% of ethyl acetate, analytical grade.
- Diazotized *p*-nitroaniline. The reagent is prepared immediately before use by adding solution No. 1 to an equal volume of cold solution No. 2.
  Solution No. 1: dissolve 1.44 g sodium nitrite in 250 ml water (stock solution).
  Solution No. 2: dissolve 2.8 g *p*-nitroaniline in 32 ml warm concentrated hydrochloric acid and make up with water to 250 ml (stock solution). Store in brown glass bottle.
- 1% dichlorobenzoquinone-4-chlorimine (DCLQ) ethanolic solution.

3.3 *Equipment*

- Usual TLC equipment.
- Silica-gel coated plates.
- Hair dryer.
- Microsyringe.

3.4 *Procedure*

- Dilute 5 ml of insulating oil with 5 ml of dichloromethane and apply 20 µl of this solution to the TLC plate.
- The plate is developed in a lined tank with the mixture of iso-octane and ethyl acetate (97/3 vol.). When the solvent front has travelled 10 cm up, the plate is removed and air dried.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

- Pulvériser sur la plaque le réactif diazoté fraîchement préparé. Si l'échantillon contient du PAN une tache orange apparaîtra à un RF d'environ 0,20 à 0,25. Si l'échantillon contient du PBN une tache violette apparaîtra à un RF d'environ 0,15 à 0,18.
  La sensibilité peut être améliorée en chauffant légèrement la plaque au moyen d'un sèche-cheveux.
- La solution à 1% de DCLQ peut être utilisée comme réactif chromogène en remplacement de la *p*-nitroaniline diazotée. Le PAN donnera alors une tache jaune-brun et le PBN une tache mauve. Un léger chauffage favorise l'apparition des taches colorées.
- Dans le cas de déterminations semi-quantitatives et en vue de faciliter l'identification des taches colorées obtenues, les taches sont comparées avec celles obtenues pour des solutions étalons de PAN et de PBN dans de l'huile isolante de base.
- Limite de détection: environ 0,005% en masse.

4. Détection par chromatographie en couche mince de l'acide anthranilique dans les huiles isolantes neuves

4.1 *Résumé de la méthode*

Une goutte d'une solution d'huile dans du dichlorométhane est déposée sur une plaque CCM, l'huile de base ainsi que les inhibiteurs phénoliques ou aminés migrent vers le sommet de la plaque en utilisant le toluène comme solvant. L'acide anthranilique reste absorbé au point de départ et est ensuite élué au moyen d'un solvant fortement polaire et détecté au moyen d'un agent chromogène spécifique.

4.2 *Réactifs*

- Toluène, pour analyse.
- Mélange de 90% d'acétate d'éthyle et de 10% d'éthanol (anhydre), pour analyse.
- Solution alcoolique (éthanol) à 1% de dichlorobenzoquinone-4-chlorimine (DCLQ), pour analyse.
- Dichlorométhane, pour analyse.

4.3 *Matériel*

- Appareillage usuel de CCM.
- Plaques recouvertes de gel de silice.
- Microseringue.

4.4 *Mode opératoire*

- Diluer 5 ml d'huile au moyen de 5 ml de dichlorométhane et appliquer 20 µl de cette solution sur une plaque CCM.
- Dans un récipient couvert développer la plaque par du toluène jusqu'à ce que le front de solvant se soit déplacé d'environ 15 cm.
- Sortir la plaque du récipient et la laisser sécher.
- Développer ensuite, dans un récipient couvert, par un mélange d'acétate d'éthyle-éthanol (90/10 vol.) jusqu'à ce que le front du solvant se soit déplacé de 10 cm.
- Sécher la plaque à l'air, ensuite pulvériser dessus la solution alcoolique à 1% de DCLQ.
- L'acide anthranilique apparaît après quelques minutes sous forme d'une tache mauve à un RF d'environ 0,20 à 0,25.
- Limite de détection: environ 0,003% en masse.
- Afin de faciliter l'identification des couleurs développées, on compare celles-ci avec celles obtenues pour des solutions d'acide anthranilique dans l'huile isolante de base.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

– Spray the freshly prepared diazotized reagent on the plate. If PAN is present in the sample, an orange spot appears at an approximate RF of 0.20–0.25. If PBN is present in the sample, a violet spot appears at an approximate RF of 0.15–0.18.
The sensitivity of the detection may be improved by gently heating the plate with a hair dryer.

– Alternatively 1% DCLQ solution can be used as the chromogenic reagent in place of the diazotized *p*-nitroaniline spray. PAN appears as a yellow-brown spot and PBN as a dark mauve spot. Gentle heating favours the appearance of the coloured spots.
– For semi-quantitative determinations and to aid in identifying the developed colours, the spots obtained may be compared with those obtained using standard solutions of PAN and PBN in insulating base oil.
– Limit of detection: about 0.005% by mass.

4. Detection of anthranilic acid in new insulating oils by thin layer chromatography

4.1 *Summary of the method*

A drop of oil–dichloromethane solution is applied to a TLC plate and the base oil as well as any phenolic or amino oxidation inhibitors are removed to the top of the plate, using toluene as the solvent system. Anthranilic acid is retained at the starting point and is then eluted with a highly polar solvent system and detected with a specific chromogenic reagent.

4.2 *Reagents*

– Toluene, analytical grade.
– Mixture of 90% ethylacetate–10% ethanol (anhydrous), analytical grade.
– 1% dichlorobenzoquinone-4-chlorimine (DCLQ) ethanolic solution, analytical grade.

– Dichloromethane, analytical grade.

4.3 *Equipment*

– Usual TLC equipment.
– Silica-gel coated plates.
– Microsyringe.

4.4 *Procedure*

– Dilute 5 ml of oil with 5 ml of dichloromethane. Apply 20 µl of this solution into a TLC plate.

– Develop the plate in a lined tank with toluene until the solvent front has travelled 15 cm approximately.
– Remove the plate from the tank and allow it to dry.
– Make a second run in a lined tank to a solvent front height of 10 cm with the 90/10 ethylacetate-ethanol mixture.
– Air dry the plate and then spray it with the 1% DCLQ ethanolic solution.
– Anthranilic acid appears after a few minutes as a mauve spot at an approximate RF of 0.20–0.25.
– Limit of detection about 0.003% by mass.
– To aid in the identification of the developed colour, this may be compared with that obtained from a solution of anthranilic acid in insulating base oil.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

SECTION II – MÉTHODES DE DOSAGE DES ADDITIFS ANTIOXYDANTS

5. **Dosage du 2,6-di-tert-butyl-paracrésol**

5.1 *Détermination quantitative par spectrophotométrie infrarouge*

5.1.1 *Résumé de la méthode*

Cette méthode permet de déterminer les quantités de DBPC présentes dans des huiles minérales isolantes neuves en mesurant l'absorption infrafrouge de la vibration (O-H) des phénols stériquement encombrés. Cette méthode permet de déterminer quantitativement les phénols stériquement encombrés présents dans un échantillon d'huile par comparaison avec l'huile de base. Si l'huile de base n'est pas disponible, la teneur totale en phénols peut être déterminée mais la précision globale de la détermination sera comparativement réduite. En conséquence la limite de détection sera plus élevée.

Cette méthode est applicable pour des concentrations en DBPC de l'ordre de 0,02 à 0,90% en masse.

La méthode décrite n'est pas spécifique du DBPC. Une réponse négative (inférieure à 0,05%) confirme l'absence de DBPC. Une réponse positive ne fournit aucune indication quant à la présence ou à l'absence de DBPC.

L'absorbance de la fréquence de vibration du groupement (O-H) est mesurée à 3 650 cm^{-1}. La mesure s'effectue dans des cellules de 1,5 mm d'épaisseur. La concentration en DBPC est déduite d'une courbe d'étalonnage; cette courbe a été établie en relevant l'absorbance de solutions, dans l'huile de base, de concentrations connues en DBPC.

5.1.2 *Réactifs*

- Tétrachlorure de carbone, pour analyse.
- 2,6-di-tert-butyl-paracrésol, pour analyse.

Notes 1. – Tous les réactifs utilisés en spectroscopie infrarouge doivent être conservés dans des bouteilles en verre brun et à l'abri de la lumière.

2. – Le tétrachlorure de carbone est largement utilisé en spectroscopie infrarouge; cependant, compte tenu des lois ou des règlements existants dans certains pays, tout autre solvant peut être utilisé pourvu qu'il dissolve complètement l'huile et qu'il n'absorbe pas dans la bande infrarouge utilisée.

5.1.3 *Matériel*

- Spectrophotomètre infrarouge à double faisceau ayant un pouvoir de résolution meilleur que 5 cm^{-1} à 3 500 cm^{-1} et permettant de balayer la gamme de 4 000 cm^{-1} à 3 000 cm^{-1}.
- Une paire de cellules appariées d'un trajet optique 1,5 mm conçues pour être remplies par un liquide, équipées de fenêtres en NaCl.

5.1.4 *Conditionnement des échantillons*

Les échantillons devront être protégés en permanence de la chaleur et de l'ensoleillement. Avant utilisation, ils devront être séchés par filtration sur un papier Whatman n° 1 sec.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

SECTION II – METHODS FOR THE DETERMINATION OF ANTI-OXIDANT ADDITIVES

5. **Determination of 2.6-di-tert-butyl-paracresol**

5.1 *Quantitative determination by infra-red spectrophotometry*

5.1.1 *Summary of the method*

This method determines the amount of di-tert-butyl-paracresol (DBPC) in new mineral oils by measurement of the infra-red absorption at the (O-H) stretching frequency of hindered phenols. The method gives a quantitative determination of the additional hindered phenols present in the sample oil compared with the base oil. If the original base oil is not available for comparison, the total phenols present can be determined, but the overall precision of the determination may be comparatively reduced. The detection limit will increase accordingly.

This method is applicable for DBPC concentrations in the range 0.02%–0.90% by mass.

The method is not specific for DBPC. A negative detection (below 0.05%) ensures the absence of DBPC, but a positive detection does not indicate the presence or absence of DBPC.

The absorbance of the (O-H) stretching frequency at 3 650 cm^{-1} is measured in 1.5 mm path-length cells, and the DBPC content obtained from a standard calibration graph prepared by adding weighed quantities of DBPC to the original base oil.

5.1.2 *Reagents*

- Carbon tetrachloride, analytical grade.
- 2.6-di-tert-butyl-paracresol, analytical grade.

Notes 1. – All reagents used in infra-red spectroscopy must be stored in brown bottles and away from light.

2. – Carbon tetrachloride is widely used in infra-red spectroscopy; however, when due to legal or safety regulations its use is forbidden, any other solvent may be used provided that it dissolves completely the oil and that it does not absorb in the infra-red band used.

5.1.3 *Equipment*

- Double-beam infra-red spectrophotometer having a resolution of better than 5 cm^{-1} at 3 500 cm^{-1} and covering the range 4 000 cm^{-1} to 3 000 cm^{-1}.
- A matched pair of 1.5 mm path-length liquid cells with sodium chloride windows.

5.1.4 *Sample condition*

Samples should be shielded from heat and direct sunlight at all times, and should be dried by filtering through a dried Whatman No. 1 filter paper before use.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.1.5 *Etalonnage*

Ces solutions étalons sont préparées par dissolution de quantités connues de DBPC dans des quantités connues d'huile de base séchée (voir la note du paragraphe 5.1.7).

Il faut préparer au moins cinq solutions étalons de DBPC couvrant la gamme de 0,02% à 0,50% en masse.

Des solutions de concentrations intermédiaires peuvent être préparées lorsque la concentration approximative du DBPC dans l'échantillon est connue.

L'absorbance des solutions étalons à 3 650 cm^{-1} (A_{3650}) est mesurée par la méthode décrite au paragraphe 5.1.7. Une courbe d'étalonnage est établie en portant A_{3650} en fonction de la concentration en DBPC. La courbe d'étalonnage doit être une droite passant par l'origine et répondant à la loi d'absorption de Beer-Lambert:

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

où:

A = absorbance
I_0 = intensité du rayonnement incident
I = intensité du rayonnement transmis
K = coefficient d'extinction {constant pour (O-H) du DBPC}
C = concentration du DBPC en % en masse
D = trajet optique de la cellule

Pour cette détermination K et D étant constants, A est directement proportionnelle à C.

5.1.6 *Huile de référence*

Remarque générale

L'huile de base sera constituée de préférence par l'huile ayant servi à fabriquer l'huile inhibée.

Si l'huile de base n'est pas disponible, une huile de référence synthétique peut être utilisée. Celle-ci sera constituée d'une huile blanche additionnée soit d'extrait aromatique soit d'une huile de qualité électrique à haute teneur en carbone aromatique. L'utilisation d'une telle huile synthétique de référence fournit une valeur de la concentration en DBPC plus proche de la réalité que celle obtenue en utilisant seulement une huile blanche.

Méthode de préparation de l'huile de référence synthétique

Mesurer l'absorbance de l'échantillon d'huile, de l'huile blanche, de l'extrait aromatique ou de l'huile à haute teneur en carbone aromatique à 1 600 cm^{-1}. La méthode à utiliser est décrite au paragraphe 2.1 de la Publication 590 de la CEI: Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques des huiles isolantes minérales neuves. Calculer A_{1600} pour chacun des constituants. Ensuite ajouter à l'huile blanche suffisamment d'extrait aromatique ou d'huile à haute teneur en carbone aromatique pour obtenir un mélange dont l'A_{1600} (teneur en carbone aromatique) soit égale à celle de l'échantillon d'huile.

Cette huile de base synthétique peut être utilisée en tant qu'huile de référence et pour la préparation des solutions étalons.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.1.5 *Calibration*

Standard calibration solutions are prepared by dissolving weighed amounts of DBPC in weighed amounts of the dried base oil (see note of Sub-clause 5.1.7).

At least five calibration solutions should be prepared covering the range 0.02% to 0.50% DBPC by mass.

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

The absorbance at 3 650 cm^{-1} (A_{3650}) of the calibration solutions is measured by the method detailed in Sub-clause 5.1.7, and a calibration curve prepared by plotting A_{3650} against % DBPC content. The calibration should produce a straight line passing through the origin, according to the Beer-Lambert law of absorption:

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

where:

A = absorbance
I_o = intensity of incident radiation
I = intensity of transmitted radiation
K = extinction coefficient {constant for (O-H) of DBPC}
C = concentration of DBPC in % by mass
D = cell path-length

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

5.1.6 *Reference oil*

General remark

The reference oil should preferably consist of the base oil used to prepare the inhibited oil.

If no base oil is available, a synthetic reference oil can be made from technical white oil and either aromatic extract or a high aromatic oil of electrical quality. The use of such a synthetic reference oil gives a closer approximation to the true DBPC content than if technical white oil alone is used as the reference oil.

Method of preparation of synthetic reference oil

Measure the absorbance at 1 600 cm^{-1} of the sample oil, technical white oil and aromatic extract or high aromatic oil using the method described in Sub-clause 2.1 of IEC Publication 590: Determination of the Aromatic Hydrocarbon Content of New Mineral Insulating Oils. Calculate A_{1600} for each and then add sufficient refined aromatic extract or high aromatic oil to technical white oil to obtain a mixture with A_{1600} (aromatic content) similar to that of the sample oil.

This synthetic base oil can then be used for the reference oil and for making up the series of calibration solutions.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.1.7 *Mode opératoire*

Cellules appariées

Préparer deux cellules appariées équipées de fenêtres en NaCl et conçues pour être remplies par un liquide. Remplir les deux cellules avec la solution d'huile de base dans le tétrachlorure de carbone, et en plaçant une cellule dans le faisceau de référence et l'autre dans le faisceau de mesure, vérifier que le spectre IR entre 3 800 cm^{-1} et 3 400 cm^{-1} est une droite. (Pour ce faire, une cellule est placée dans le faisceau de mesure, l'autre dans le faisceau de référence.) La transmittance sera de 95% à 100%.

Permuter les cellules, c'est-à-dire, transférer la cellule du faisceau de mesure au faisceau de référence et vice versa. Relever le spectre ainsi obtenu; il doit être une droite de transmittance 95% à 100%.

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

Solutions à essayer

Dans des flacons jaugés de 10 ml, peser 4.4 g des huiles séchées, diluer par du tétrachlorure de carbone jusqu'à 10 ml. Conserver à l'abri de la lumière jusqu'à l'utilisation.

Note. – Pour une mesure de routine, légèrement plus rapide, on peut omettre les points ci-dessus et utiliser des solutions étalons et des échantillons d'huile non dilués.

Si les huiles ne sont pas diluées, le trajet optique de la cellule doit être réduit à 1 mm. Pour l'étalonnage, la mesure et le calcul des résultats, procéder comme décrit au paragraphe 5.1.

Mesure

Remplir une cellule avec la solution d'huile de base dans le tétrachlorure de carbone et la placer dans le faisceau de référence du spectrophotomètre. Remplir l'autre cellule avec la solution d'huile à essayer, placer cette cellule dans le faisceau de mesure, relever le spectre entre 3 800 cm^{-1} et 3 400 cm^{-1} en utilisant une faible vitesse de balayage.

5.1.8 *Calculs*

Mesure de l'absorbance (voir figure 1, page 24)

Tracer la ligne de base entre 3 610 cm^{-1} et 3 680 cm^{-1}, relever le pourcentage de transmittance (I_o) à l'intersection de la ligne de base et de la verticale à 3 650 cm^{-1}.

Relever le pourcentage de transmittance (I) à l'extrémité du pic à 3 650 cm^{-1} (I):

$$A_{3650} = \log_{10} \frac{I_o}{I}$$

Le pourcentage de DBPC correspondant à A_{3650} est déduit de la courbe d'étalonnage.

5.1.9 *Précision*

A déterminer. Mais à titre indicatif l'écart type obtenu dans le cas de 12 déterminations de DBPC dans quatre solutions de concentrations différentes, en utilisant la solution d'huile de base comme référence, varie de 0,002% à 0,004% de masse DBPC. Les essais ont été effectués par un même opérateur utilisant le même appareillage; la limite de détection est de 0,014% en masse de DBPC.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.1.7 *Procedure*

Matched liquid cells

Prepare two matched liquid cells with path-lengths of 1.5 mm and sodium chloride windows. Fill both cells with the base oil-carbon tetrachloride mixture and, with one cell in the sample beam and the other in the reference beam of the spectrometer check that the IR spectrum between 3 800 cm^{-1} and 3 400 cm^{-1} is a straight line. (To do this, one cell is placed in the sample beam, the other in the reference beam.) Note 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 and again obtain a straight line of approximately 95%–100% transmittance.

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

Weigh 4.4 g quantities of the dried oils into clean dry 10 ml volumetric flasks, dilute to 10 ml with carbon tetrachloride. Store away from direct sunlight until needed.

Note. – For a slightly quicker routine determination of the DBPC concentration, the above-mentioned steps can be omitted and undiluted oil standards and samples used.

If undiluted oils are used, the cell path-length must be reduced to 1 mm. For calibration, procedure and calculation, proceed as described in Sub-clause 5.1.

Measurement

Fill one cell with base oil-carbon tetrachloride mixture and place in the reference beam of spectrophotometer. Fill the other cell with the sample test solutions in turn and obtain their spectra between 3 800 cm^{-1} and 3 400 cm^{-1}, using a low scanning rate.

5.1.8 *Calculation*

Measurement of absorbance (see Figure 1, page 24)

Draw a base line as nearly as possible between 3 610 cm^{-1} and 3 680 cm^{-1} and note the percentage transmittance (I_o) at which the base line crosses the 3 650 cm^{-1} line.

Note the percentage transmittance at the tip of the peak at 3 650 cm^{-1} (I), then:

$$A_{3650} = \log_{10} \frac{I_o}{I}$$

The percentage DBPC equivalent to A_{3650} is read from the calibration graph.

5.1.9 *Precision*

To be determined; but, as a guide, the standard deviation obtained on 12 replicates of four different concentrations, using the base oil solution as reference, varied between 0.002% and 0.004% by mass DBPC. The tests were made by one operator using one set of apparatus and the limit of detection of the method was found to be 0.014% by mass DBPC.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.2 *Détermination semi-quantitative par chromatographie en couche mince*

5.2.1 *Résumé de la méthode*

La méthode décrite permet de déterminer semi-quantitativement les teneurs en DBPC lorsqu'on ne dispose pas d'un spectrophotomètre infrarouge. Elle fournit une détermination semi-quantitative des teneurs en DBPC, dans les huiles minérales neuves ou usagées, dans la gamme de 0,01% à 0,10% en masse. La différentiation s'effectue par incréments de 0,02% en masse. La méthode peut également être utilisée pour des concentrations de 0,10% à 0,50% en masse après dilution convenable de l'huile.

Une quantité connue d'un mélange huile-chloroforme (1/1 en volume) est déposée sur une plaque (plaque A) pour chromatographie en couche mince 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 la plaque A et simultanément, on refroidit la plaque B sur laquelle l'inhibiteur se condense. On développe 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.

5.2.2 *Réactifs*

- Acide phosphomolybdique à 3,5% dans l'isopropanol, réactif pour chromatographie.
- Chloroforme, pour analyse.
- Solution ammoniacale (25% NH_3, masse spécifique: 0,91 g/cm^3).
- Huile blanche ou huile isolante, sans additif du type DBPC ni impuretés phénoliques décelées suivant la méthode décrite au paragraphe 2.1.

5.2.3 *Matériel*

- Plaques pour chromatographie en couche mince 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 ± 5 °C.
- Dispositif de mesure de la température de la plaque chauffante (voir la figure 2 de la Publication 474 de la CEI: Méthode d'essai pour la stabilité à l'oxydation des huiles minérales isolantes inhibées).
- Boîte métallique à fond plat, étanche à l'eau (dimensions approximatives 6 × 6 cm, hauteur 7–10 cm).
- Récipient en verre avec couvercle étanche du type utilisé en CCM, dimensions approximatives 20 × 7 cm, hauteur 20 cm (un dessiccateur conventionnel peut également être utilisé).

5.2.4 *Mode opératoire*

5.2.4.1 *Pour des concentrations en DBPC comprises entre 0,01% et 0,10% en masse*

- Préparer des solutions étalons d'huile blanche ou d'huile isolante de base contenant 0,01, 0,02, 0,05 et 0,10% en masse de DBPC.
- Diluer l'huile à examiner et les étalons par du chloroforme (un volume d'huile/un volume de chloroforme).
- Découper deux plaques A et B pour CCM aux dimensions de 6 × 6 cm. Diviser ces plaques en zones de 1 cm^2 délimitées par un trait de crayon. Les zones situées à moins de 1 cm des bords ne seront pas utilisées.

---

* A titre d'exemple: Merck nº 5563: DC Alufolien Kieselgel. Schichtdicke: 0,25 mm.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

5.2 *Semi-quantitative determination by thin layer chromatography*

5.2.1 *Summary of the method*

The method described can be used to obtain semi-quantitative estimation of DBPC when an IR spectrophotometer is 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.

5.2.2 *Reagents*

- Phosphomolybdic acid 3.5% in isopropanol, spray reagent for chromatography.
- Chloroform, analytical grade.
- Ammonia solution (25% NH_3, 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 (see Sub-clause 2.1).

5.2.3 *Equipment*

- TLC* aluminium sheets, silica-gel coated, layer thickness 0.25 mm.
- 10 µl syringe.
- Heating plate able to maintain a temperature of 125 ± 5 °C.
- Device for measuring the temperature of the heating plate (see Figure 2 of IEC Publication 474: Test Method for Oxydation Stability of Inhibited Mineral Insulating Oils).
- Metal box, watertight and with a flat bottom, approximate dimensions 6×6 cm, height 7–10 cm.
- Glass container with a tight cover, as used in TLC, approximate size 20×7 cm, height 20 cm (a conventional desiccator may also be used).

5.2.4 *Procedure*

5.2.4.1 *For DBPC concentrations of 0.01% to 0.10% by mass*

- Prepare standard solutions in white oil or in an 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 6×6 cm. Divide these into areas 1 cm² by pencil marks. Areas within 1 cm of the edge are not to be used.

* As example: Merck No. 5563: DC Alufolien Kieselgel. Schichtdicke: 0.25 mm.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

- Prélever à la seringue 10 µl de la solution d'huile et déposer cette quantité sur une plaque A, au centre d'une zone de 1 cm^2 délimitée précédemment.
- Procéder de la même façon avec les solutions étalons déposées 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. – Il est important d'éliminer complètement le chloroforme. L'odeur de chloroforme ne doit plus être perceptible.

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

Note. – Dans le cas d'huiles à haute teneur en carbone aromatique et particulièrement lorsqu'on utilise des plaques CCM de mauvaise qualité, on obtient une meilleure différentiation 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 ± 5 °C (utiliser le dispositif prévu pour la mesure de la température, donné au paragraphe 3.1 de la Publication 474 de la CEI). La face d'aluminium de la plaque A doit être 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 90 °C). Exposer la plaque chromatographique aux vapeurs ammoniacales. La tache de DBPC est bleue sur un fond blanc.

5.2.4.2 *Pour des concentrations en DBPC comprises entre 0,10% et 0,50% en masse*

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

Note. – L'huile utilisée comme diluant ne doit pas contenir de DBPC décelable par la méthode décrite au paragraphe 5.2.4.1.

- Procéder avec l'échantillon dilué comme décrit au paragraphe 5.2.4.1.

5.2.5 *Résultats*

Comparer les couleurs développées à celles obtenues avec les solutions étalons. Dans le cas du paragraphe 5.2.4.2 tenir compte du facteur de dilution.

6. Dosage du *n*-phényl-β-naphtylamine par spectrophotométrie

6.1 *Résumé de la méthode*

La méthode décrit la procédure pour le dosage du phényl-β-naphtylamine (PBN) dans les huiles minérales isolantes pour des concentrations comprises entre 0,01 et 0,5% en masse. Cette méthode n'est pas spécifique du PBN et tout dérivé susceptible de copuler avec les sels diazoniques peut réagir avec le fluoroborate de *p*-nitrobenzène diazoïque. Cependant, on n'a jamais observé d'interférence avec les constituants de l'huile ou ses produits d'oxydation.

L'échantillon d'huile contenant le PBN (mis en évidence par l'essai de détection décrit au paragraphe 2.2) est dissous dans un mélange toluène-acétone et copulé avec le fluoroborate de *p*-nitrobenzène diazoïque. Il se forme ainsi un colorant azoïque de couleur rouge-bleuâtre. On mesure au spectrophotomètre l'absorbance de la solution à 525 nm. La concentration en PBN est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

– Using the syringe, apply 10 µl of the oil-chloroform solution into the middle of one of the 1 cm^2 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. – 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. – 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 ± 5 °C (measure the temperature as per Sub-clause 3.1 of IEC Publication 474). 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.

5.2.4.2 *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 as determined by the procedure described in Sub-clause 5.2.4.1.

– Proceed with the diluted sample as described in Sub-clause 5.2.4.1.

5.2.5 *Results*

Compare the colours developed with those obtained from the standard solutions. In the case of Sub-clause 5.2.4.2 take account of the factor of dilution.

6. Determination of *n*-phenyl-β-naphtylamine by spectrophotometry

6.1 *Summary of the method*

The method describes the procedure for the quantitative determination of phenyl-β-naphtylamine (PBN) in mineral insulating oils in the range of concentration of 0.01 to 0.5% by mass. This method is not specific for PBN, as all derivatives able to couple with diazonium salts may react with *p*-nitrobenzene diazonium fluoroborate. No interference by the constituents or the oxidation products of oil has been observed.

The sample containing the PBN (previously detected by the method described in Sub-clause 2.2) is dissolved in a mixture toluene-acetone and coupled with *p*-nitrobenzenediazonium fluoroborate to form a bluish-red azodye. The absorbance of the solution is read by means of a spectrophotometer at 525 nm. The PBN percentage is determined from a calibration curve.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

6.2 *Réactifs*

- Toluène, pour analyse.
- Acétone, pour analyse.
- Acide acétique glacial, pour analyse.
- Fluoborate du *p*-nitrobenzène diazoïque dissous dans l'acétone; dissoudre 0,10 g du sel diazoïque et 0,10 g de 2,6-di-tert-butyl-paracrésol et amener le volume à 100 ml. Préparer cette solution au moment de l'utilisation et ne pas la conserver au-delà de 24 h.

6.3 *Matériel*

- Flacons jaugés de 25 ml.
- Pipette de 5 ml.
- Spectrophotomètre permettant de mesurer l'absorbance à 525 nm.
- Cellules pour spectrophotomètre (trajet optique: 10 mm).

6.4 *Mode opératoire*

- Peser dans un flacon jaugé de 25 ml un échantillon d'huile contenant de 0,03 à 0,10 mg de PBN.
- Ajouter environ 10 ml de toluène ainsi qu'une goutte d'acide acétique, mélanger soigneusement.
- Ajouter 5 ml de la solution de fluoroborate de *p*-nitrobenzène diazoïque. Mélanger soigneusement et amener le volume à 25 ml par addition d'acétone. Rendre le milieu homogène (agitation). Laisser reposer 5 min.
- Transvaser cette solution dans une cellule du spectrophotomètre et lire l'absorbance à 525 nm.
- Préparer une solution blanche par dilution de 5 ml de la solution de fluoroborate de *p*-nitrobenzène diazoïque, d'une goutte d'acide acétique et de 10 ml de toluène, amener à un volume de 25 ml par de l'acétone.
- Mesurer, dans les mêmes conditions que précédemment, l'absorbance de cette solution témoin à 525 nm.
- Convertir les valeurs d'absorbance lues au spectrophotomètre en milligrammes de PBN au moyen d'une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions de PBN de concentrations connues (de 0,010 à 0,300% en masse) dans une huile blanche de faible viscosité.

6.5 *Calculs*

Calculer les résultats:

$$\%\,(\text{masse})\ \text{PBN} = \frac{A - B}{W} \cdot 100$$

où:

A = masse (en mg) de PBN dans l'échantillon
B = masse (en mg) de PBN dans la solution blanche
W = masse (en mg) de la prise d'huile

6.6 *Limite de détection*

0,002% en masse.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

6.2 *Reagents*

- Toluene, analytical grade.
- Acetone, analytical grade.
- Glacial acetic acid, analytical grade.
- *p*-nitrobenzene diazonium fluoroborate solution in acetone; dissolve 0.10 g of *p*-nitrobenzene diazonium fluoroborate and 0.10 g of 2.6-di-tert-butyl-paracresol in acetone and dilute to 100 ml. Prepare fresh reagent solution as required and do not use it after 24 h.

6.3 *Equipment*

- Volumetric flasks of 25 ml.
- Pipette of 5 ml.
- Spectrophotometer suitable to measure absorbance at 525 nm.
- Cells for spectrophotometer (path-length: 10 mm).

6.4 *Procedure*

- Weigh a sample containing 0.03–0.10 mg of PBN into a 25 ml volumetric flask.
- Add about 10 ml of toluene and one drop of acetic acid and mix carefully by shaking.
- Add 5 ml of *p*-nitrobenzenediazonium fluoroborate solution. Shake thoroughly and dilute to 25 ml with acetone. Shake to homogenize the solution. Allow to stand 5 min.
- Pour the solution into the spectrophotometric cell and read the absorbance at 525 nm.
- Prepare a blank solution by diluting 5 ml of the *p*-nitrobenzene diazonium fluoroborate solution, one drop of acetic acid and 10 ml to toluene to 25 ml with acetone.
- Measure the absorbance of this blank solution at 525 nm in the same conditions as those previously used.
- Convert the photometric reading to milligrams of PBN by means of a calibration curve obtained from solutions containing known amounts of PBN (range of 0.010% to 0.300% by mass) in a low-viscosity white oil.

6.5 *Calculation*

Calculate the result:

$$\%\,(\text{mass})\,\text{PBN} = \frac{A-B}{W} \cdot 100$$

where:

A = mass (in mg) of PBN in the sample
B = mass (in mg) of PBN in the blank solution
W = mass (in mg) of oil sample

6.6 *Lower limit of detection*

0.002% by mass.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

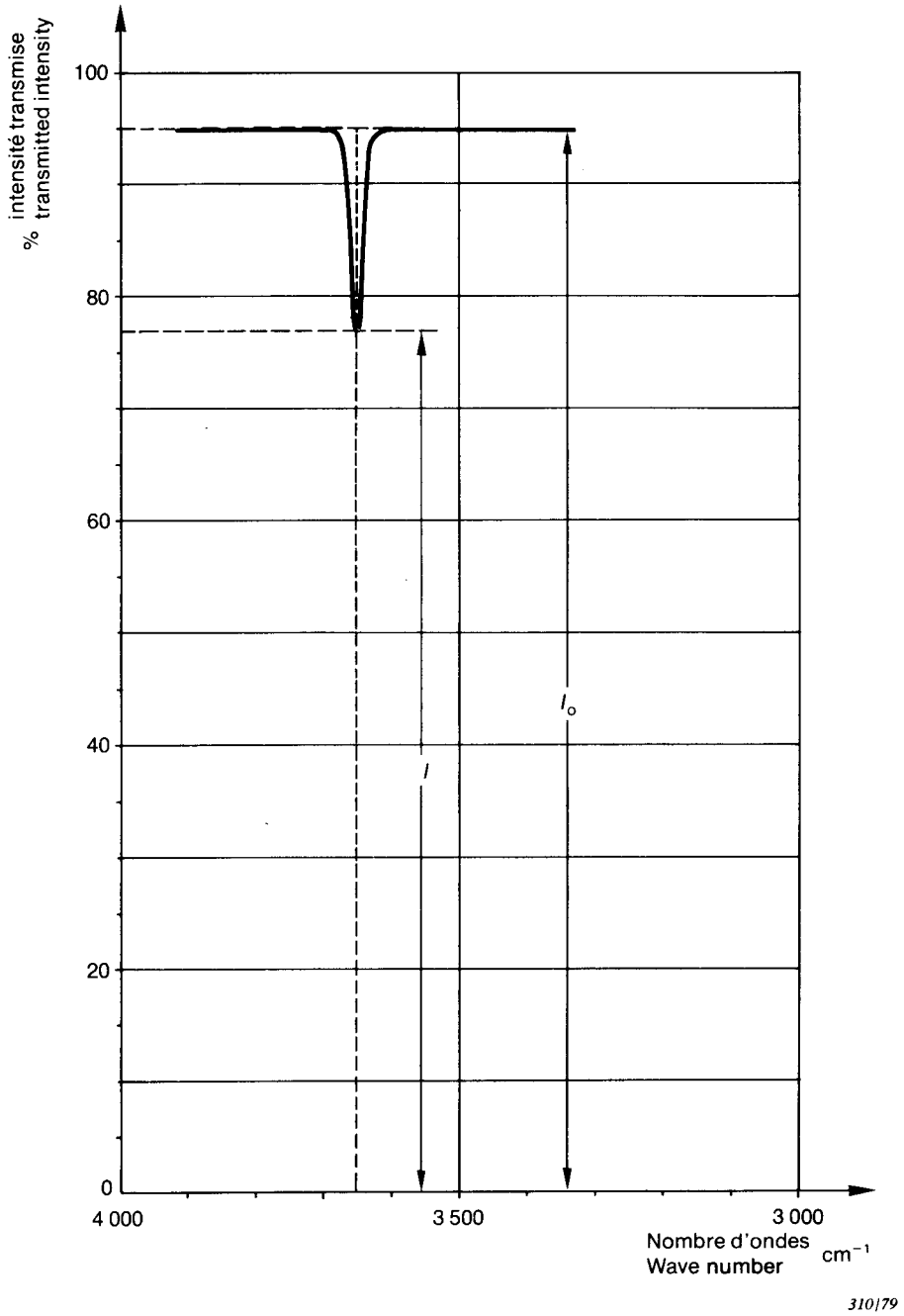

FIG. 1. – Exemple de spectre infrarouge pour déterminer la teneur en DBPC.
Typical infra-red spectrum to determine DBPC content.

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS
Not for Resale

--`,,```,,,,````-`-`,,`,,`,`,,`---

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale

ICS 33.160.10

Typeset and printed by the IEC Central Office
GENEVA, SWITZERLAND

Copyright International Electrotechnical Commission
Provided by IHS under license with IEC
No reproduction or networking permitted without license from IHS

Not for Resale