

绝缘油中金属减活剂及呋喃化合物的同时分析

吉冈拓哉

对用户的好处

- ◆ 可以同时完成过去需要分别开展的分析，大幅减少分析切换所需的繁琐操作和总分析时间。
- ◆ 可同时完成金属减活剂和呋喃化合物的预处理，大幅减少预处理所需的时间以及试剂、耗材的消耗量。

前言

在应用新闻 L576 中介绍了同时分析绝缘油中的苯并三氮唑 (BTA)、甲苯三唑衍生物 (TTAA) 及呋喃化合物的案例。

BTA 和 TTAA 作为金属减活剂 (Passivator) 添加到绝缘油中，上述分析方法在英国标准 (BS 148:2009) 中做出了规定。另一方面，绝缘油中的呋喃化合物浓度作为电子设备的老化指标使用，其分析方法在 ASTM D5837-15 中做出了规定。

如上所述，上述分析需要分别进行，而在应用新闻 L576 中介绍了对上述化合物进行同时分析的案例。但是，该分析方法是使用传统的 HPLC 进行分析，每次分析需要 30 分钟的时间。本文中介绍使用超高效液相色谱分析仪“Nexera X3”提高上述化合物同时分析速度的案例。

混合标准溶液的分析

图 1 所示为金属减活剂及呋喃的结构式。依据 ASTM 制备混合标准溶液。分别称取 BTA、TTAA 和五种呋喃化合物，溶解到乙腈中，用水稀释。TTAA 未能获取标准品，因此，使用了 BS 中记载的 Irgamet® 39※ (BASF 生产)。表 1 所示为分析条件，图 2 所示为混合标准溶液的分析色谱图。在 L576 的条件下，共 7 种成分的分离需要 10 分钟左右的时间，而在本次的条件下，可以在 1 分钟以内完成分离。TTAA 是多种异构体的混合物，因此，根据条件的不同，会检测到多个峰，本次为了作为一个峰洗脱而进行了调整。

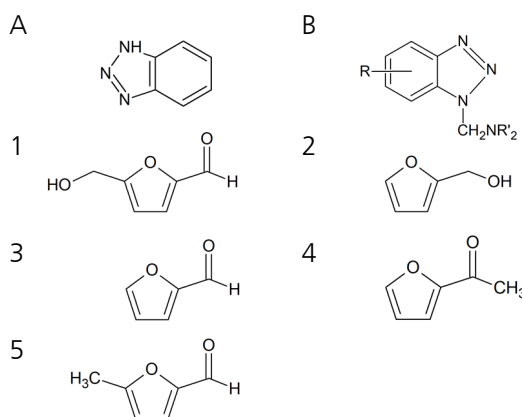


图 1 结构式
金属减活剂 (A: BTA、B: TTAA)
呋喃化合物 (1: 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5HMF)、
2: 糠醇 (2FOL) ; 3: 2-呋喃醛 (2FAL) ;
4: 2-乙酰基呋喃 (2ACF) ; 5: 5-甲基-2-呋喃醛 (5MEF) ;

表 1 分析条件

系统	: Nexera X3
色谱柱	: Shim-pack™ XR-ODS III ^{†1} (75mm×2.0mm 内径; 1.6μm)
流动相	: A) 水, B) 乙腈
时间程序	: B 浓度 20% (0-0.3 分钟) → 90% (1 分钟) → 100% (1.01-3 分钟) → 20% (3.01-5 分钟)
流速	: 0.7 mL/min
柱温	: 50 °C
进样量	: 5 μL
样品瓶	: LC/LCMS 用 LabTotal 小瓶 (Shimadzu GLC) ^{*2}
检测	: PDA detector (SPD-M40) at 280 nm、20 nm、and 260 nm

*1 P/N: 228-59922-92、*2 P/N: 227-34001-01

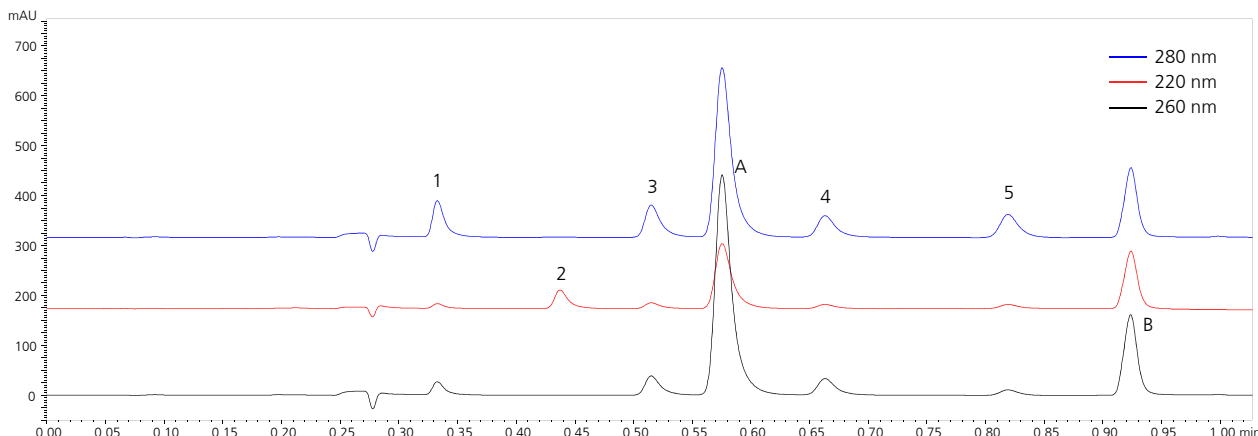


图 2 混合标准溶液的色谱图
BTA、TTAA: 各 20000μg/L 呋喃化合物: 各 1000 μg/L

线性及重复性

通过混合标准溶液的色谱图绘制了 BTA、TTAA 及五种咪喃化合物的标准曲线。BTA 及 TTAA 分别使用 200、1000、5000、10000、20000 $\mu\text{g/L}$ 的校准点，五种咪喃化合物分别使用 10、50、250、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 的校准点绘制标准曲线，评估了其线性 (r^2)。另外，评估了最高浓度校准点下反复分析 ($n=6$) 的面积重复性。上述结果如表 2 所示。各种成分均得到了良好的线性及重复性。

表 2 各种成分的检出波长、线性及面积重复性

	检测 (nm)	线性度 (r^2)	可重复性 (RSD%)
BTA (A)	260 nm	> 0.9999	0.12
TTAA (B)	260 nm	> 0.9999	0.19
5HMF (1)	280 nm	> 0.9999	0.13
2FOL (2)	220 nm	> 0.9999	0.11
2FAL (3)	280 nm	> 0.9999	0.24
2ACF (4)	280 nm	> 0.9999	0.087
5MEF (5)	280 nm	> 0.9999	0.14

样品的预处理与加标回收试验

样品依据 ASTM 进行了预处理。图 3 所示为预处理方法。为了评估该预处理方法的充分性而实施了各成分的加标回收试验。将溶解于甲苯的 BTA、TTAA 及咪喃化合物添加到白油中，计算其回收率。表 3 所示为加标回收试验的结果及预处理的重复性 ($n=3$)，图 4 所示为加标样品色谱图。各种化合物均获得较高的回收率，且重复性良好。

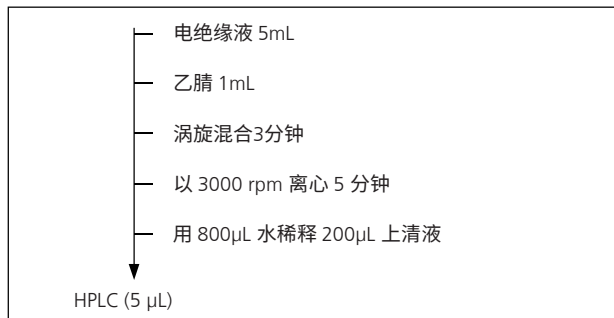


图 3 预处理方案

表 3 各成分的回收率和重复性 ($n=3$)

	回收率 (%)	重现性 (RSD%)
BTA (A)	89	0.85
TTAA (B)	86	0.84
5HMF (1)	98	0.78
2FOL (2)	102	0.71
2FAL (3)	99	1.2
2ACF (4)	99	0.85
5MEF (5)	97	1.4

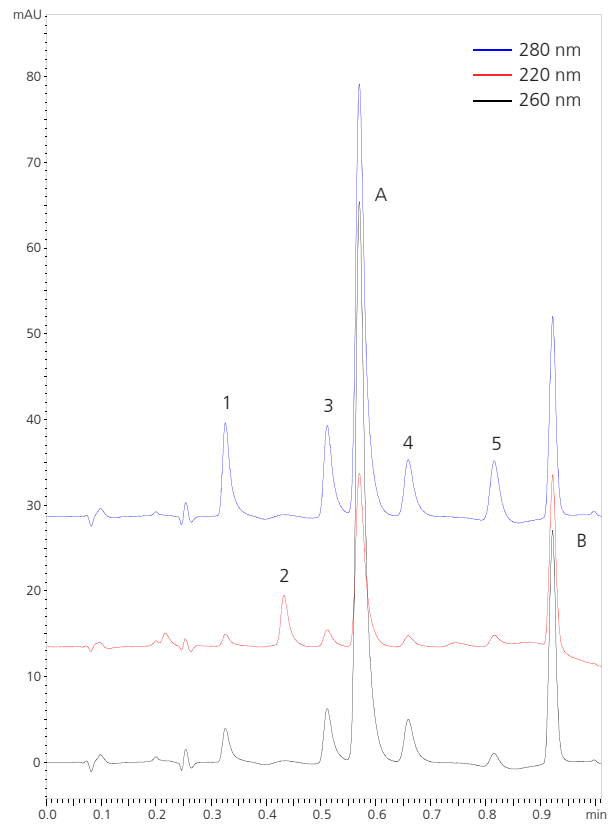


图 4 添加了目标成分的白油色谱图

BTA、TTAA: 各 20000 $\mu\text{g/L}$ 咪喃化合物: 加标使之达到各 1000 $\mu\text{g/L}$

总结

通过一次分析 5 分钟完成了过去需要分别进行的分析，实现绝缘油中金属减活剂及咪喃化合物的同时分析。通过采用本方法，可以大幅减少分析切换所需的繁琐操作和总分析时间。另外，由于可以同时进行过去需要分别实施的预处理，因此可以大幅缩短预处理所需的时间。

※Irgamet[®]39 是 BASF 日本株式会社提供的。Nexera 和 Shim-pack 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。
Irgamet 是 BASF SE 的注册商标。

岛津应用云

