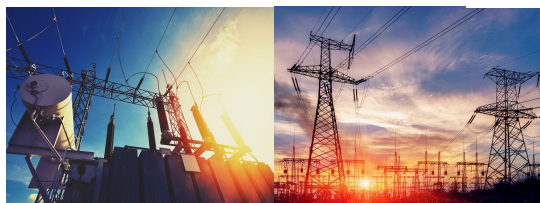


根据ASTMD5837，通过ChroZen HPLC分析变压器油（绝缘油）中的呋喃化合物

• HPLC 应用



YOUNG IN
Chromass

描述

随着全球老化变压器数量的增加，估算其剩余寿命以防止变压器过早停机非常重要。电力变压器的寿命主要取决于绝缘纸的状况。评估变压器绝缘纸劣化的最准确方法是测量其聚合度，但不可能直接检查运行中的变压器内部。因此，可以通过分析绝缘纸中使用的纤维素材料降解产生的呋喃化合物来进行评估，以决定变压器的更换和维护。

由于2-呋喃甲醛是绝缘纸中最常见的呋喃化合物，它是决定纤维素降解的主要指标。一般来说，0至100ppb的2-糠醛是好的，101至250ppb是谨慎的，如果超过250ppb，则判断为异常。

本研究根据ASTM D5837方法，采用ChroZen HPLC/PDA对5种呋喃类化合物进行了分析。

仪器和软件

Item	Description	Part No.
HPLC System	ChroZen HPLC Quaternary Gradient Pump with Vacuum degasser	9421011020
	ChroZen HPLC Autosampler	5421011020
	ChroZen HPLC Column Oven	3421011020
	ChroZen HPLC PDA Detector	7421011020
Install.Option	HPLC Performance Kit	1601011890
CDS	YL-Clarity software for single instrument of YCM HPLC	5301011000
	PDA module of YL-Clarity	5301011070
	Autosampler control of YL-Clarity	5301011040
Column	C18 (4.6 mm x 250 mm, 5 μ m)	-



ChroZen HPLC

试剂和标准品

- 乙腈 (CHCN) , HPLC级
- 2-乙酰呋喃, 纯度99%
- 电气绝缘油, 矿物来源的原始油
- 2-呋喃甲醛, 纯度99%
- 糠醇, 纯度99%
- 高效液相色谱级己烷
- 5-羟甲基-2-糠醛, 纯度99%
- 甲醇, HPLC级
- 纯度99%的5-甲基-2-糠醛
- 高效液相色谱级甲苯
- 超纯水
- 硅胶固相萃取柱, 填充有500毫克硅胶的固相萃取柱

表1. 标准信息

Formulas and Physical Properties of Furanic Compounds		
Compound	Formula	Molecular weight
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	C ₆ H ₆ O ₃	126.11
Furfuryl alcohol	C ₅ H ₆ O ₂	98.10
2-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	96.08
2-Acetyl furan	C ₆ H ₆ O ₂	110.11
5-Methyl-2-furaldehyde	C ₆ H ₆ O ₂	110.11

溶剂萃取标准品的制备

1. 称重程序

- ① 称取标准品中五种呋喃化合物各 $0.100\text{g} \pm 5\%$ ，并将称重部分溶解在100mL乙腈或甲醇中。
- ② 取1 mL溶液①，加入1 L容量瓶中。加入199毫升与溶解呋喃化合物称重部分所用溶剂相同的溶剂。
- ③ 用水将容量瓶中的溶液②定容至1L。
- ④ 将此溶液（ $1000\mu\text{g/L}$ ）储存在深色塑料容器中，而不是玻璃容器中。

2. 体积添加

- ① 在环境温度下不是液体的呋喃化合物应加热至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- ② 使用 $10\text{ }\mu\text{L}$ 移液管将指定体积的呋喃化合物加入100 mL乙腈或甲醇中。

5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde: $8.3\text{ }\mu\text{L} \pm 1\%$

Furfuryl alcohol: $8.8\text{ }\mu\text{L} \pm 1\%$

2-Furaldehyde: $8.6\text{ }\mu\text{L} \pm 1\%$

2-Acetylfuran: $9.1\text{ }\mu\text{L} \pm 1\%$

5-Methyl-2-furaldehyde: $9.0\text{ }\mu\text{L} \pm 1\%$

- ③ 在1L容量瓶中加入10mL溶液②和190mL与溶解所称呋喃化合物部分相同的溶剂。
- ④ 向溶液③中加水至1L。
- ⑤ 将此溶液（ $1000\mu\text{g/L}$ ）储存在深色塑料容器中，而不是玻璃容器中。

油中校准标准的制备

1. 体积准备

- ① 在环境温度下不是液体的呋喃化合物应加热至35°C。
- ② 将指定体积的呋喃化合物加入80毫升甲苯中，并使其完全溶解。

5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde: 8.3 μ L $\pm$ 1%

Furfuryl alcohol: 8.8 μ L $\pm$ 1%

2-Furaldehyde: 8.6 μ L $\pm$ 1%

2-Acetylfuran: 9.1 μ L $\pm$ 1%

5-Methyl-2-furaldehyde: 9.0 μ L $\pm$ 1%

- ③ 取溶液②8ml，置于1L容量瓶中。并用绝缘油稀释至总体积1L。
- ④ 将此溶液（1000 μ g/L）储存在深色塑料容器中，而不是玻璃容器中。

2. 重量制备

- ① 称取五种呋喃化合物各0.100g $\pm$ 5%，溶于100mL甲苯中。
- ② 取溶液①1mL，置于1L容量瓶中。用绝缘油稀释至总体积为1L。
- ③ 将此溶液（1000 μ g/L）储存在深色塑料容器中，而不是玻璃容器中。

样品的制备

1. 液/液萃取

- ① 将2 mL提取溶剂（乙腈或甲醇）和10 mL样品加入试管中。
- ② 用涡流混合器混合3分钟，然后离心以增强分离。
- ③ 提取物可以原样运行，也可以用水稀释。

2. 固相萃取

- ① 将SPE柱插入真空歧管，使5mL己烷通过柱。
- ② 将10mL样品与10mL己烷混合。使混合溶液以不超过3 mL/min的速率通过SPE柱。
- ③ 将20毫升己烷通过SPE柱，以不超过3毫升/分钟的速度冲洗掉残留的油。
- ④ 在真空下干燥柱5分钟。
- ⑤ 用乙腈/水混合物（20%乙腈：80%水）以不超过3mL/min的速率洗脱SPE柱中残留的化合物。
- ⑥ 测量从SPE柱收集的洗脱液的体积。
- ⑦ ⑥使用0.5 μ m或更小的PTFE注射器过滤器进行HPLC分析。

仪器条件和色谱图

1. 仪器的使用（固相萃取、液/液萃取）

ChroZen HPLC				
Solvents	A : Acetonitrile B : Water			
Column	C18 (4.6 mm x 250 mm x 5 µm)			
Flow rate	1.0-1.5 mL/min			
Temperature	30°C			
Injection volume	20 µL			
Detection	PDA, Dual wavelength(220nm, 274nm)			
Gradient programs	Time (min)	% A (ACN)	% B (Water)	Flow rate (mL/min)
	Initial	20	80	1.0
	7.3	20	80	1.0
	7.5	100	0	1.25
	8.0	100	0	1.5
	14.0	100	0	1.5
	23.0	20	80	1.0
	28.0	20	80	1.0

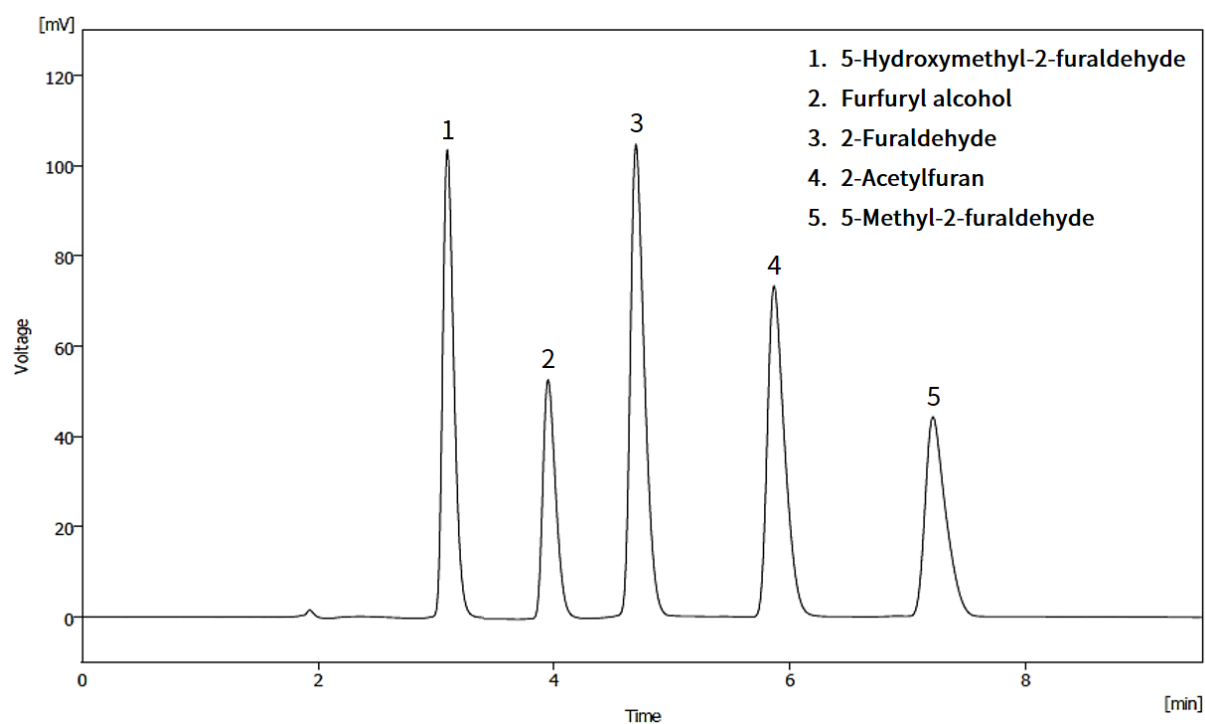


图1. 呋喃类化合物色谱图——固相萃取

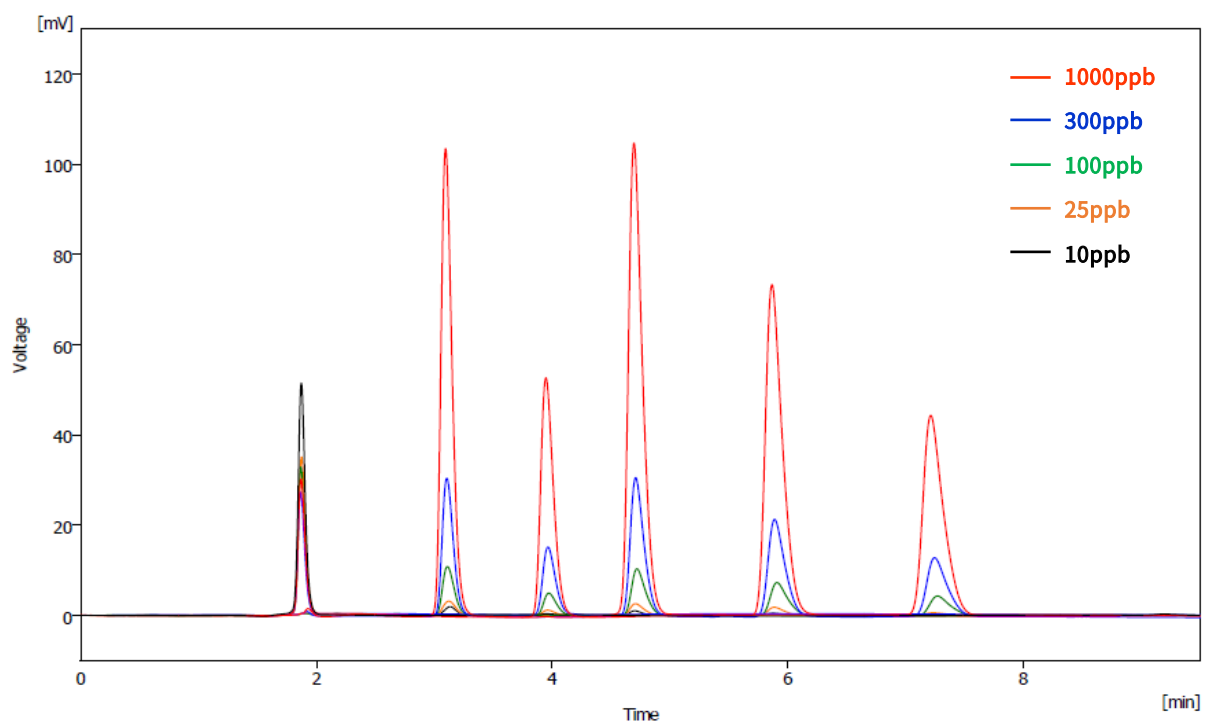


图2. 呋喃类化合物色谱叠加-固相萃取

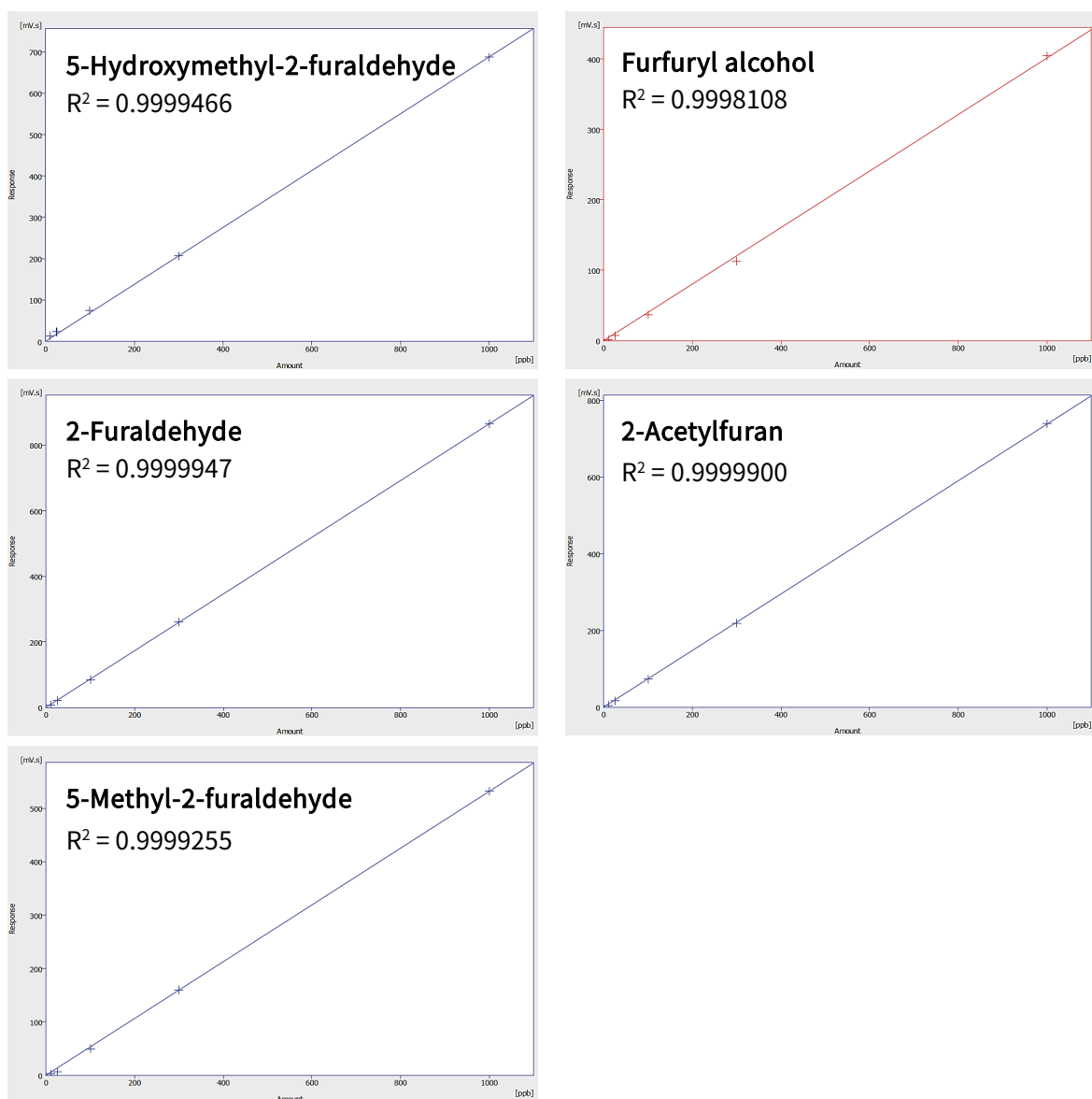


图3. 呋喃类化合物的校准曲线——固相萃取

表 2. 试验方法的有效性——固相萃取（浓度为100 μ

	Analyte	R.T. (min)	MDL (ppb)	Extraction efficiency (%)	Precision (%)	Precision (%) (ASTM D5837기준)
1	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	3.10	1.40	98.7	0.50	5.5
2	Furfuryl alcohol	3.95	3.98	96.9	1.40	16.7
3	2-Furaldehyde	4.70	1.64	97.8	0.58	6.0
4	2-Acetylfuran	5.87	2.22	91.0	0.78	7.7
5	5-Methyl-2-furaldehyde	7.21	3.67	96.2	1.29	6.0

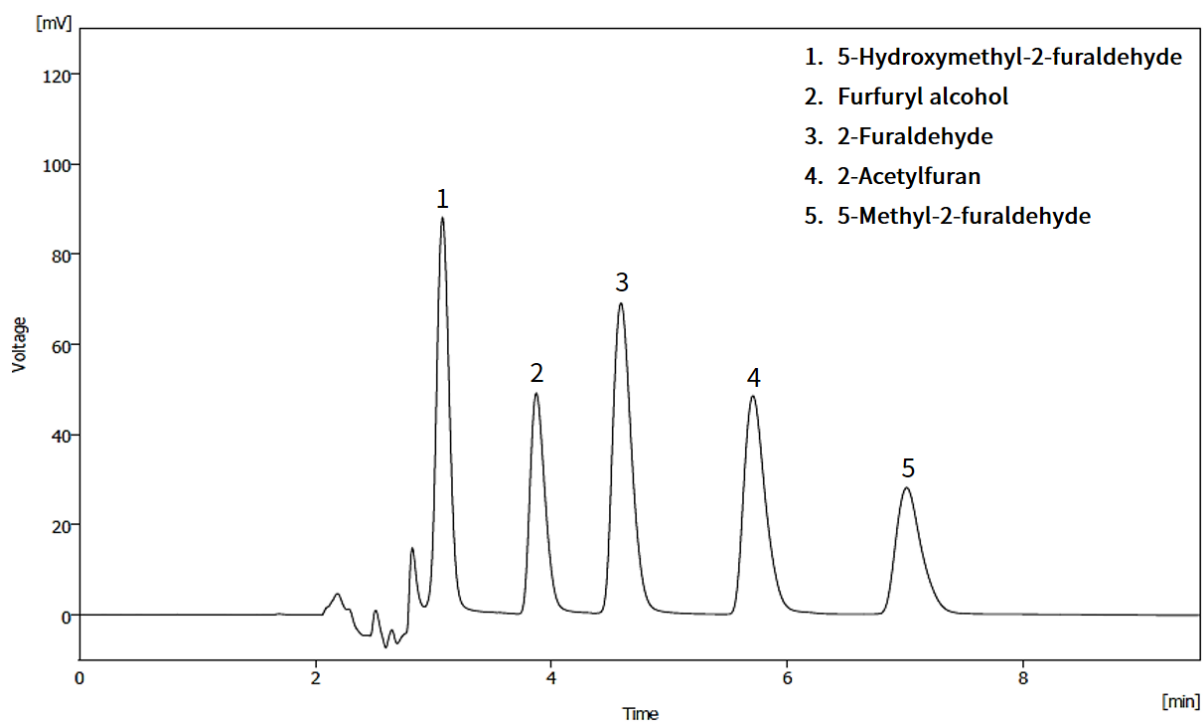


图4. 呋喃类化合物色谱图——液/液萃取

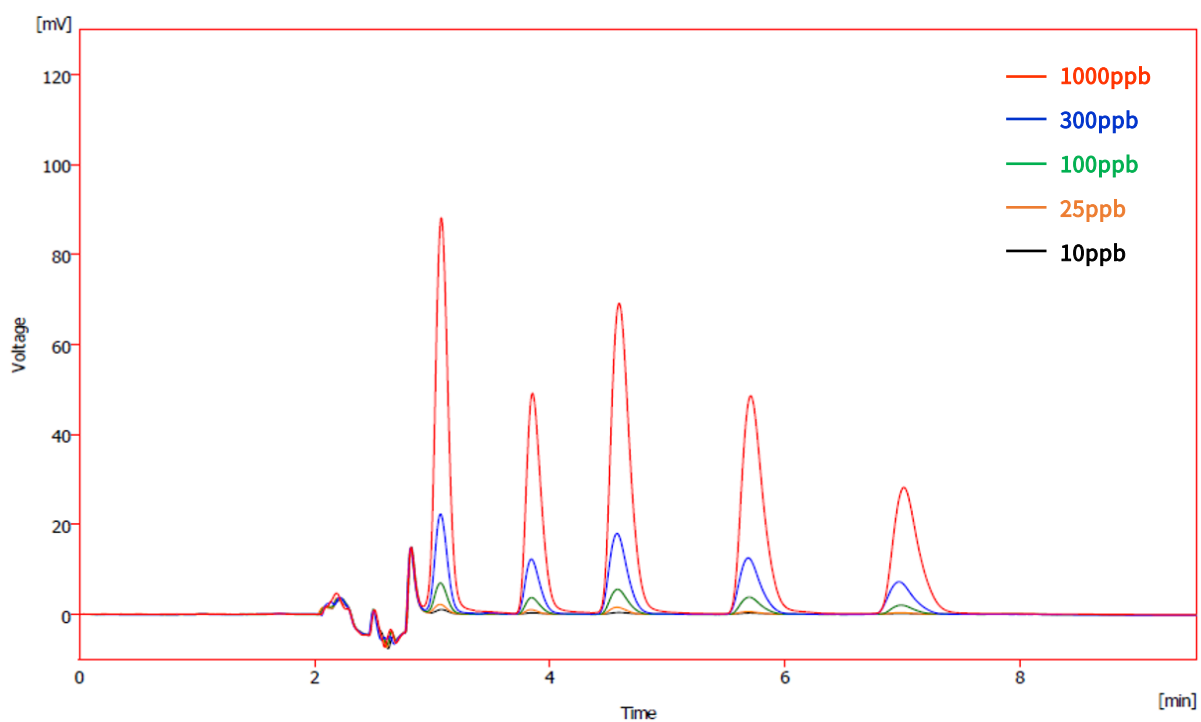


图5. 呋喃化合物色谱图叠加——液/液萃取

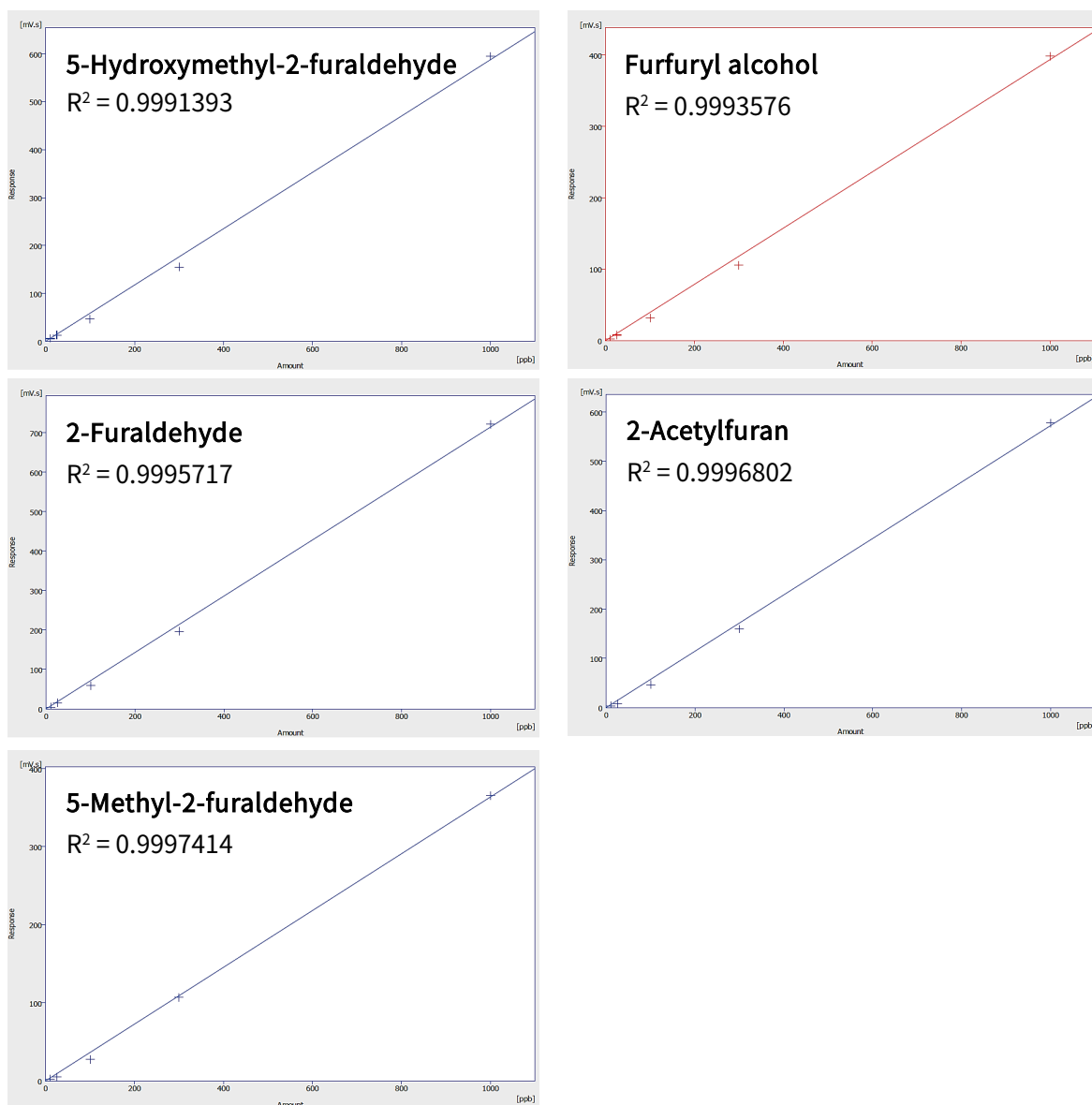


图6. 呋喃化合物的校准曲线——液/液萃取

表 3. 试验方法的有效性——液体/液体提取 (浓度为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

	Analyte	R.T. (min)	MDL (ppb)	Extraction efficiency (%)	Precision (%)	Precision (%) (ASTM D5837기준)
1	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	3.07	1.74	87.1	0.62	11.7
2	Furfuryl alcohol	3.87	1.96	81.2	0.69	5.2
3	2-Furaldehyde	4.57	6.07	72.7	2.17	8.0
4	2-Acetylfuran	5.69	3.73	69.9	1.31	5.5
5	5-Methyl-2-furaldehyde	6.99	3.58	71.4	1.29	3.3

2. 使用直接进样

ChroZen HPLC				
Solvents	A : Acetonitrile B : Water			
Column	C18 (4.6 mm x 250 mm x 5 µm)			
Flow rate	1.0-3.5 mL/min			
Temperature	30°C			
Injection volume	30 µL			
Detection	PDA, 274nm			
Gradient programs	Time (min)	% A (ACN)	% B (Water)	Flow rate (mL/min)
	Initial	20	80	1.0
	3.0	50	50	1.0
	5.3	50	50	1.5
	7.0	100	0	2.0
	9.0	100	0	3.0
	10.0	100	0	3.5
	18.8	100	0	2.0
	20.0	50	50	2.0
	22.0	20	80	2.0
	25.0	20	80	1.0

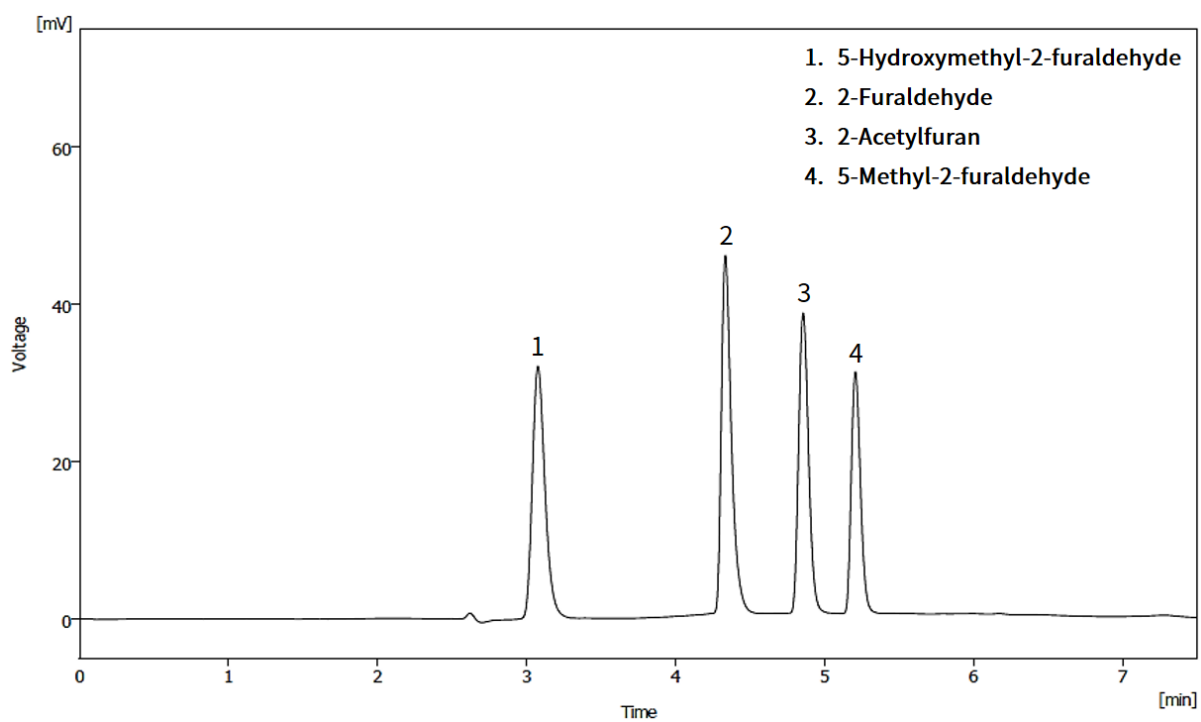


图7. 呋喃类化合物色谱图——直接进样

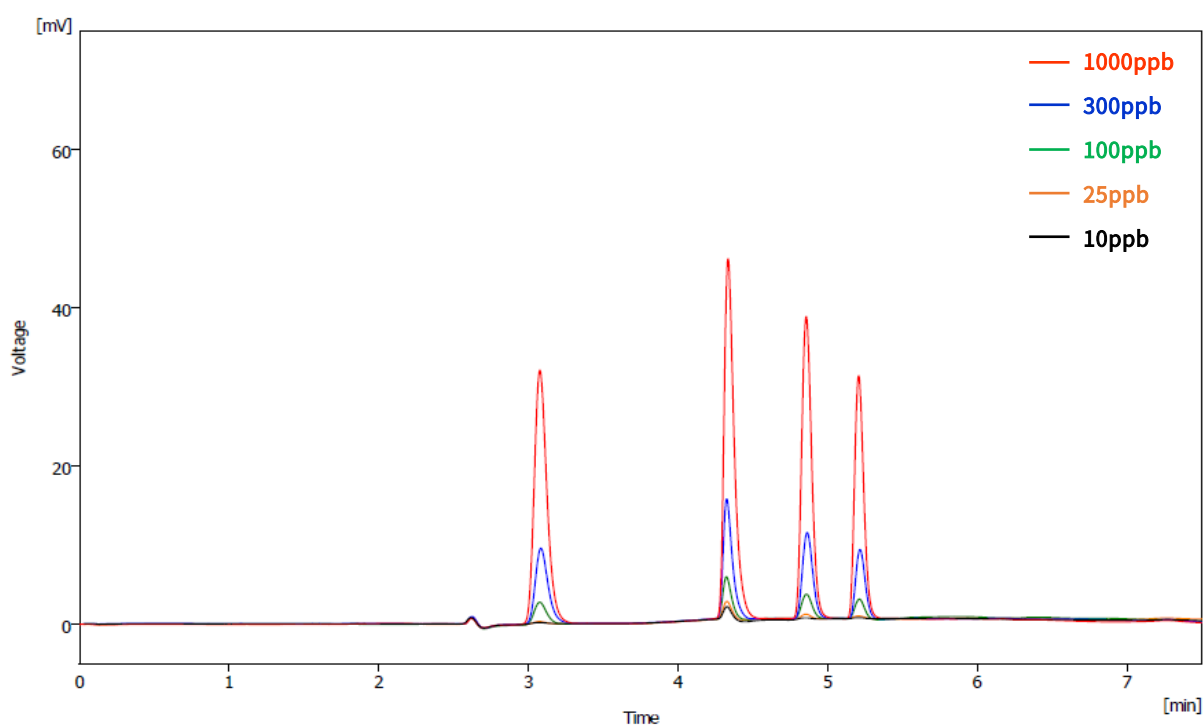


图8. 呋喃类化合物色谱图叠加——直接进样

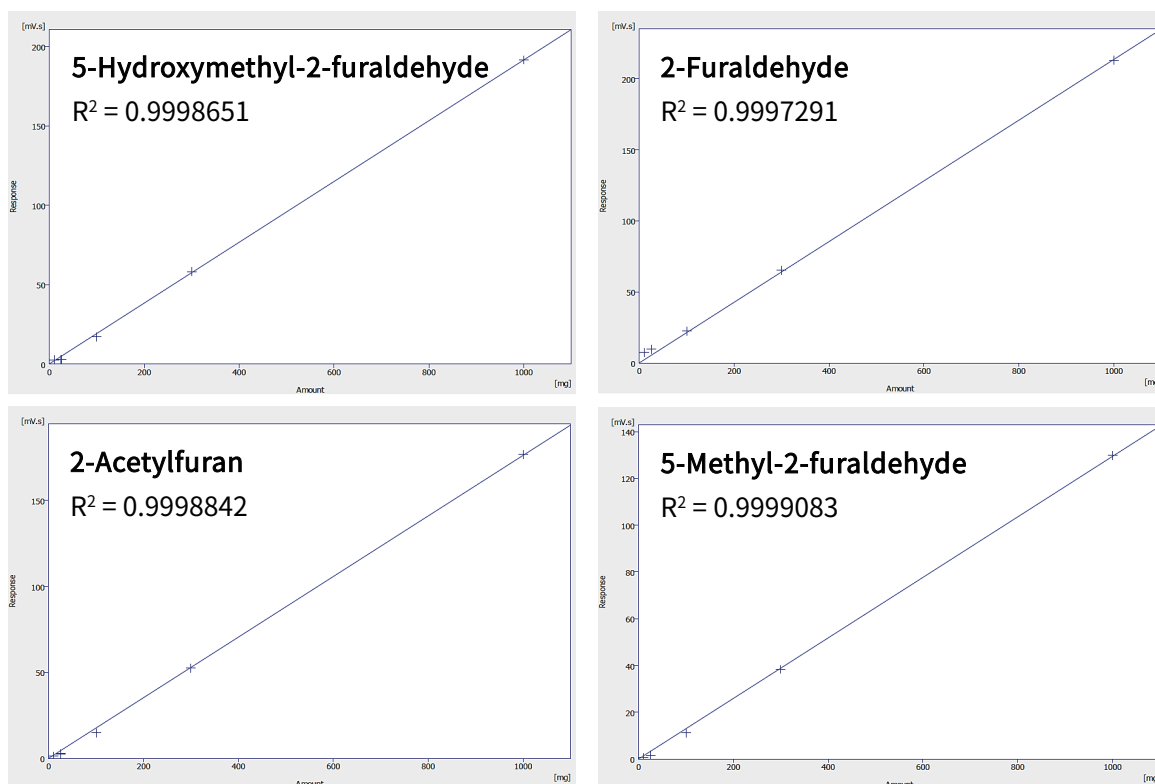


图9. 呋喃化合物的标准曲线——直接进样

表4. 试验方法的有效性——直接进样（浓度为100 μ g/kg）

Analyte		R.T. (min)	MDL (ppb)	Precision (%)	Precision (%) (ASTM D5837기준)
1	5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde	3.05	9.46	3.35	4.9
2	2-Furaldehyde	4.29	10.67	3.73	10.6
3	2-Acetylfuran	4.83	23.23	7.75	12.6
4	5-Methyl-2-furaldehyde	5.18	13.85	5.21	6.0

计算

$$C_T = (R_T/R_S) \times C_S \times (V_T/V_E)$$

C_T = Concentration of furanic compound in the sample

R_T = Integrated peak area for furanic compound in the sample

R_S = Integrated peak area for furanic compound in daily calibration standard in oil

C_S = Concentration of furanic compound in daily calibration standard in oil

V_E = Volume of extraction solvent used to extract the calibration standard in oil

V_T = Volume of extraction solvent used to extract the sample

提取效率

为了确定每种呋喃化合物的提取效率，在溶剂中运行**1 mg/L**的提取标准品，在油中运行**1 g/L**的校准标准品各三次。每种化合物的平均峰面积用于根据以下适当的方程计算提取效率。

$$\text{Liquid/liquid extraction : } EE, \% = (R_O/R_S) \times (V_E/10) \times D_f \times 100$$

$$\text{Solid-phase extraction : } EE, \% = (R_O/R_S) \times (V_E/10) \times 100$$

EE = Extraction efficiency

R_O = Average peak area of calibration standard in oil 1 mg/L

R_S = Average peak area of extraction standard in solvent 1 mg/L

V_E = Volume of solvent used for extraction

10 = Constant (Volume of oil standard used for analysis is 10 mL)

D_f = Dilution factor for Liquid/liquid extraction. ($D_f=1$, if there is no dilution of the extract)

结论

评估线性、准确度、精密度（RSD%）和方法检测限（MDL），以验证每种分析方法的分析结果的有效性。

（固相萃取[图3]和[表2]/液/液萃取[图6]和[表3]/直接注射[图9]和[表4]）

根据ASTMD5837，通过10次顺序注射计算精度，方法检测限（MDL）参考国家环境研究所的《环境研究QA/QC手册》（2011）。

本研究根据ASTMD5837方法，采用ChroZen HPLC/PDA对5种呋喃类化合物进行了分析。

在这3种方法（固相萃取、液/液萃取、直接进样）中，固相萃取的灵敏度最高，提取效率高，峰形大，但需要使用SPE柱，由于提取过程复杂，制备时间长。液/液萃取提供了比SPE更简单的萃取程序，但萃取效率和精度相对较低。直接注射是这3种方法中最简单的方法，具有较高的检测限，特别是对于灵敏度较低的糠醇，因为存在不稳定的基线漂移，并且由于220nm处的基质效应（最好测量糠醇），精度较差。呋喃类化合物在所有3种方法中的校准曲线的相关系数均大于0.999，精度也优于ASTMD5387规定。因此，ChroZen HPLC符合ASTMD5837的规定，并在指定的3种制备方法中验证了可靠的数据。

参考

- ASTM D 5837-99 (Reapproved 2005) Standard Test Method for Furanic Compounds in Electrical Insulating Liquids by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)
- Environment Research QA/QC Handbook_National Institute of Environmental Research (2011)
- Korea Electric Power Corporation Electric Power Research Institute; the dissolved gas in oil criteria of vegetable oil immersed power transformer
- Korea Electric Power Corporation Electric Power Research Institute; Simple Test Method for Furan in Aged Transformer Oil and its Kit



TEL: +82-31-428-8700

FAX: +82-31-428-8787

E-mail: export@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com