МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ IEC 61198— 2014

МАСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫЕ НЕФТЯНЫЕ

Методы определения 2-фурфурола и родственных соединений

(IEC 61198:1993, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 декабря 2014 г. № 46)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 483-ст межгосударственный стандарт ГОСТ IEC 61198—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту IEC 61198:1993 «Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфурола и родственных соединений» («Mineral insulating oils — Methods for the determination of 2-furfural and related compounds», IDT).

Международный стандарт разработан техническим комитетом IEC/TC 10 «Жидкости для применения в электротехнике» Международной электротехнической комиссии.

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде стандартов.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2019 г.

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб 1
4 Маркировка проб 1
5 Аппаратура 1
6 Реактивы 2
7 Обозначения и единицы измерения 3
8 Анализируемые вещества 3
9 Проведение испытаний 3
10 Калибровка 5
11 Вычисления 7
12 Протокол испытаний 7
13 Предел обнаружения 7
14 Прецизионность 7
Приложение А (обязательное) Проверка экстракции и степени извлечения 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 10

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫЕ НЕФТЯНЫЕ

Методы определения 2-фурфурола и родственных соединений

Mineral insulating oils. Methods for the determination of 2-furfural and related compounds

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения 2-фурфурола и родственных фурановых соединений, образующихся при разложении целлюлозной изоляции, в пробах нефтяного изоляционного масла, отобранных из электрооборудования.

2-фурфурол и родственные фурановые соединения, растворенные в нефтяном масле, определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC). Перед испытанием производные фурана выделяют из масла методом жидкостной экстракции (метод А) или с использованием силикагелевого картриджа (метод В).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта.

IEC 60475:2011, Method of sampling liquid dielectrics (Метод отбора проб жидких диэлектриков)

IEC 60567:2011, Oil-filled electrical equipment — Sampling of gases and analysis of free and dissolved gases — Guidance (Маслонаполненное электрооборудование. Отбор проб газа и анализ свободных и растворенных газов. Руководство)

3 Отбор проб

Пробы масла отбирают по IEC 60475 и IEC 60567. Пробы должны быть защищены от воздействия прямого солнечного света.

4 Маркировка проб

Пробы маркируют по IEC 60567.

5 Аппаратура

5.1 Общее оборудование:

- лабораторная стеклянная посуда;
- химические стаканы и колбы Эрленмейера;
- мерные колбы;
- пипетки;
- аналитические весы с точностью взвешивания до 0,1 мг.

5.2 Оборудование для выделения методом А:

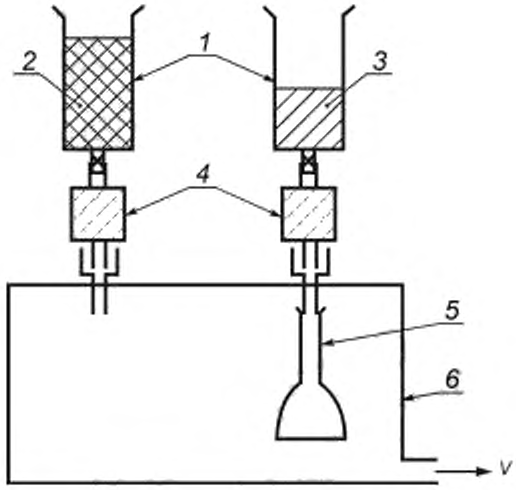
- стеклянные мерные цилиндры с пробкой вместимостью 25 $см^3$;

Издание официальное

- пипетка вместимостью 5 см^3;
- механическое устройство для встряхивания.

5.3 Оборудование для выделения методом В:

- силикагелевые картриджи, содержащие 1 г диоксида кремния, с размером частиц от 15 до 100 мкм. Подходят картриджи, имеющиеся в продаже;
- вакуумное устройство, обеспечивающее достижение легкого вакуума (насос для фильтрования или вакуумная система, см. рисунок 1);
- шприц Луер Лок вместимостью 10 см^3;
- мерные колбы вместимостью 2 см^3.



1 — шприц; *2* — раствор масла в пентане; *3* — хроматографический элюент. *4* — силикагелевый картридж; *5* — мерная колба вместимостью 2 см^3; *6* — вакуумная система, *V* — присоединение к вакууму

Рисунок 1 — Пример установки для экстракции с использованием силикагелевого картриджа (метод В)

5.4 Высокоэффективный жидкостный хроматограф (HPLC)

Высокоэффективный жидкостный хроматограф, оснащенный:

- насосной системой, подходящей не менее чем для двух растворителей;
- устройством для ввода пробы объемом от 10 до 20 мкл и шприцем вместимостью от 50 до 250 мкл;
- колонкой с обращенной фазой с привитыми на силикагель октил- или октадецил-группировками (С8 или С18);
- предколонкой, наполненной таким же материалом, что и аналитическая колонка (при необходимости);
- УФ детектором, обеспечивающим запись спектра в УФ области. Рекомендуется применять УФ детектор с диодной матрицей,
- системой сбора данных (регистратором или интегратором).

6 Реактивы

Ацетонитрил для HPLC.

Метанол для HPLC.

Вода для HPLC.

Уксусная кислота для HPLC.

н-Пентан, ч. д. а.

Анализируемые вещества, приведенные в разделе 8, ч. д. а.

7 Обозначения и единицы измерения

F_i — коэффициент отклика детектора для каждого из анализируемых веществ.

R_s^i — отклик детектора для каждого из анализируемых веществ в стандартных растворах (выражают площадью пика или его высотой).

R_i — отклик детектора для каждого из веществ, обнаруженных в пробе нефтяного изоляционного масла.

C_s^i — концентрация каждого из анализируемых веществ в стандартных растворах, мг/кг.

C_i — концентрация каждого из анализируемых веществ в пробе нефтяного изоляционного масла, мг/кг.

8 Анализируемые вещества

Условия анализа должны подходить для определения следующих производных фурана:

5-гидроксиметил-2-фурфурола (5HMF);

фурфурилового спирта (2FOL);

2-фурфурола (2FAL);

2-ацетофурана (2ACF);

5-метил-2-фурфурола (5MEF).

Определение фуранкарбоновых кислот методом настоящего стандарта необязательно, поскольку зачастую их трудно отличить от других органических кислот, которые могут присутствовать в пробах окислившихся нефтяных изоляционных масел.

9 Проведение испытаний

9.1 Выделение анализируемых веществ

9.1.1 Метод А. Жидкостная экстракция

В мерный цилиндр с пробкой вместимостью 25 см^3 помещают приблизительно 20 см^3 пробы масла, взвешенной с точностью до 0,1 мг, пипеткой добавляют 5 см^3 ацетонитрила. Полученную смесь помещают не менее чем на 2 мин в механическое устройство для встряхивания.

Оставляют смесь до полного разделения слоев растворителя и масла. Затем анализируют экстракт по 9.2.

Примечание — Время, необходимое для разделения фаз, увеличивается для масел с более высокими значениями кислотного числа.

9.1.2 Метод В. Выделение с использованием силикагелевого картриджа

Взвешивают (10,0 ± 0,1) г пробы масла и растворяют в 10 см^3 *н*-пентана. Новый силикагелевый картридж промывают 2 см^3 *н*-пентана, элюат утилизируют. Сразу же, пока силикагель влажный, пропускают раствор пробы через картридж под легким вакуумом со скоростью потока не более 3 см^3/мин, затем пропускают 20 см^3 *н*-пентана. Все элюаты утилизируют.

Картридж сушат под вакуумом не менее 5 мин.

Снимают вакуум и выделяют оставшийся материал элюентом (9.2), применяемым в первые минуты хроматографирования, используя в качестве дозатора шприц вместимостью 10 см^3.

Собирают первые 2 см^3 экстракта в мерную колбу вместимостью 2 см^3.

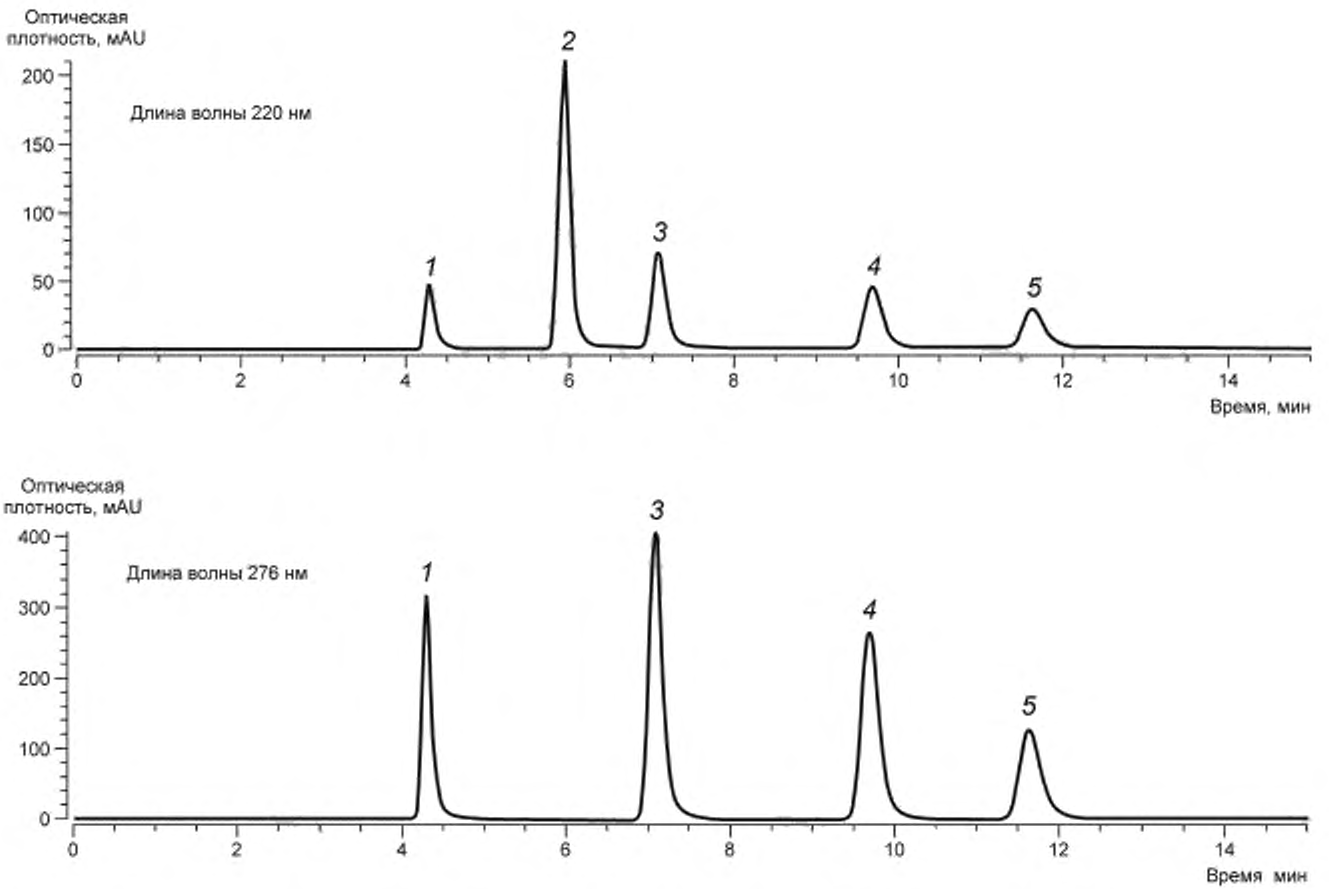
Примечание — В приложении А описан метод оценки эффективности силикагелевых картриджей.

9.2 Анализ экстракта

9.2.1 Настраивают жидкостный хроматограф в соответствии с инструкциями изготовителя и устанавливают подходящие рабочие условия.

9.2.2 Удовлетворительными считают следующие условия, при этом в зависимости от конкретных характеристик приборов и местных условий можно вносить корректировку:

- изократические условия;
- элюент: вода — от 60 % об. до 80 % об., метанол или ацетонитрил — от 20 % об. до 40 % об.;
- скорость потока — от 0,5 до 2,0 мл/мин.



1 — 5-гидроксиметил-2-фурфурол (5HMF); *2* — фурфуриловый спирт (2FOL); *3* — 2-фурфурол (2FAL); *4* — 2-ацетофуран (2ACF); *5* — 5-метил-2-фурфурол (5MEF)

Рисунок 2 — Примеры хроматограмм, записанных на двух длинах волн (220 и 276 нм)

Примечание — В некоторых случаях для улучшения разделения следует использовать градиентное элюирование. Добавление небольшого количества уксусной кислоты (0,01 %) также улучшает разделение большинства полярных соединений.

9.2.3 УФ детектор должен обеспечивать измерения при следующих длинах волн:

- 220 нм — для фурфурилового спирта,
- 275—280 нм — для всех других соединений, приведенных в разделе 8.

Примечание — Максимальное поглощение света происходит приблизительно при следующих длинах волн:

5-гидроксиметил-2-фурфурол — 280 нм;
фурфуриловый спирт — 215 нм;
2-фурфурол — 274 нм;
2-ацетофуран — 272 нм;
5-метил-2-фурфурол — 288 нм.
Выбор указанных длин волн позволяет повысить чувствительность анализа для конкретного соединения.

9.2.4 Вводят аликвоту экстракта и регистрируют показания детектора после установления равновесного состояния хроматографа и детектора. Примеры типичных хроматограмм приведены на рисунке 2.

Хроматограммы, приведенные на рисунке 2, получены при следующих условиях анализа:

- колонка с обращенной фазой — С18;
- размер частиц — 5 мкм;
- длина — 250 мм:
- внутренний диаметр — 4,6 мм;
- вводимый объем — 10 мкл.

Условия HPLC: растворитель А — вода, растворитель В — метанол.

График подачи жидкостей

Время, мин	Расход, $см^3$/мин	Растворитель, %
00,00—15,00	0,75	А—60, В—40
15,01—25,00	0,75—1,00	А—0, В—100
25,01—30,00	1,00	А—60, В—40

Концентрации анализируемых веществ в масле — 3 мг/кг.

Экстракция — по методу В.

9.2.5 После элюирования последнего представляющего интерес пика (5-метил-2-фурфурол для заданной колонки) переключают подвижную фазу на 100 %-ный метанол или ацетонитрил и увеличивают скорость потока до вымывания всех остатков из колонки.

10 Калибровка

Для анализа экстрактов, полученных методом А, строят калибровочную кривую, используя стандартные растворы в масле.

Для экстрактов, полученных методом В, можно использовать стандартные растворы в масле или в хроматографическом элюенте.

10.1 Стандартные растворы в масле

10.1.1 Приготовление исходных растворов

Растворяют 0,025 г каждого из 5 соединений в 25 $см^3$ толуола (массовая концентрация — 1000 мг/$дм^3$).

Исходные растворы хранят в бутылках из коричневого стекла в темном месте.

Срок хранения исходных растворов — 3 мес.

10.1.2 Приготовление стандартных растворов

Для приготовления стандартных растворов концентрацией 0,5; 1,0; 5,0 или 10,0 мг/кг растворяют аликвоту исходного раствора во взвешенном количестве неиспользованного нефтяного изоляционного масла.

Хранят стандартные растворы в бутылках из коричневого стекла в темном месте.

Примечания

1 Используют нефтяное изоляционное масло, не содержащее веществ, мешающих анализу.

2 Стандартные растворы быстро портятся. Предпочтительно использовать свежеприготовленные растворы.

10.2 Приготовление стандартных растворов в хроматографическом элюенте

При использовании метода В для калибровки можно использовать более простую и быструю процедуру:

- взвешивают 0,015 г каждого из пяти соединений;
- растворяют их в 100 $см^3$ хроматографического элюента для получения исходных растворов концентрацией примерно 150 $мг/дм^3$;
- разбавляют исходный раствор, чтобы получить стандартные растворы концентрацией 2,5; 5; 25 и 50 $мг/дм^3$.

Примечание — Благодаря коэффициенту концентрации, использованному в данном методе, стандартный раствор концентрацией, например, 5 $мг/дм^3$ в смеси метанол/вода эквивалентен концентрации 1 мг/кг в масле.

10.3 Проведение испытания

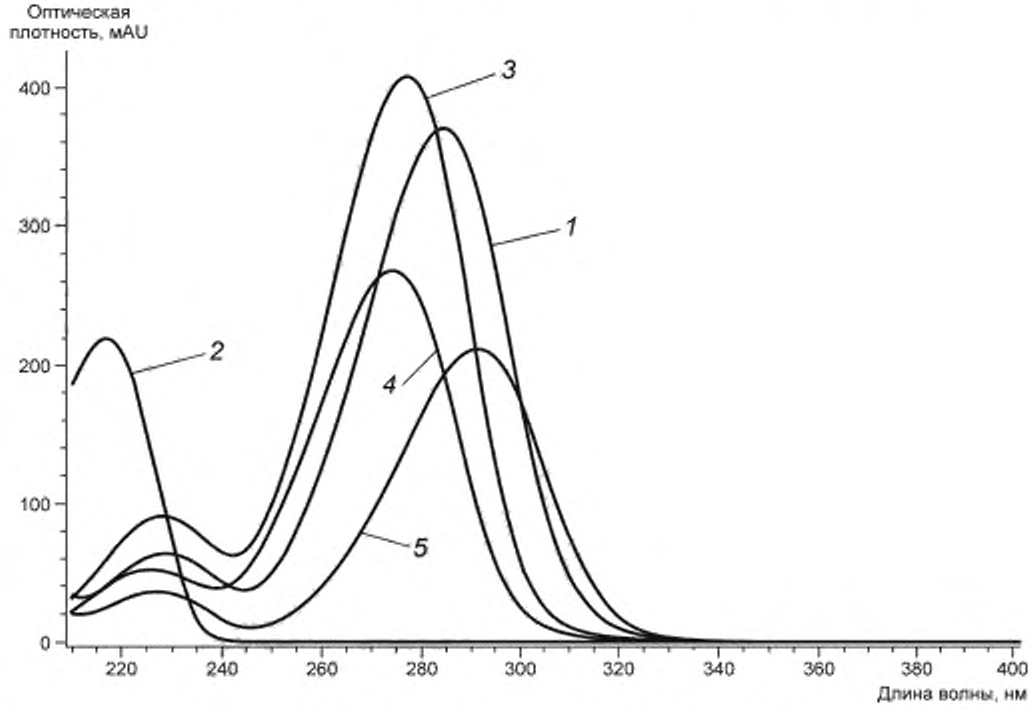
Экстрагируют и анализируют стандартные растворы, приготовленные в масле (10.1), следуя процедурам по разделу 9.

Поочередно анализируют стандартные растворы, приготовленные в хроматографическом элюенте (10.2), следуя процедурам, описанным в 9.2.

Для построения калибровочной кривой, которая обычно представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, рекомендуется использовать четыре стандартных раствора в диапазоне концентраций от 0,5 до 10,0 мг/кг. Установлено, что для ежедневной плановой работы достаточно построить график через одну точку с концентрацией 1 мг/кг и начало координат.

Примечание — См. примечание 2 в 10.1.2.

Каждый пик на хроматограмме идентифицируют по времени удерживания и длине волны ультрафиолетовой области спектра. Типичные УФ спектры приведены на рисунке 3, но их вид может слегка изменяться в зависимости от конкретных приборов.



1 — 5-гидроксиметил-2-фурфурол (5HMF); *2* — фурфуриловый спирт (2FOL); *3* — 2-фурфурол (2FAL). *4* — 2-ацетофуран (2ACF); 5 — 5-метил-2-фурфурол (5MEF)

Максимальное поглощение. *1* — 280 нм; *2* — 215 нм; *3* — 274 нм; *4* — 272 нм; 5 — 288 нм.

Рисунок 3 — УФ спектры производных 2-фурфурола

Вычисляют коэффициент отклика F_i для каждого анализируемого вещества: по формуле (1) — для стандартных растворов в масле; по формуле (2) — для стандартных растворов в хроматографическом элюенте.

$$F_i = \frac{C_s^i}{R_s^i}; \quad (1)$$

$$F_i = \frac{C_s^i}{5R_s^i}, \quad (2)$$

где C_s^i — концентрация i-го анализируемого вещества в стандартном растворе (в масле или в хроматографическом элюенте), мг/кг или мг/л;

R_s^i — отклик детектора для i-го анализируемого вещества, площадь или высота пика.

11 Вычисления

Идентифицируют каждый пик в хроматографической пробе по времени удерживания и длине волны УФ спектра.

Измеряют отклик детектора (площадь пика или высоту пика) для каждого идентифицированного пика и вычисляют концентрацию в масле по формуле

$$C_i = F_i R_i, \quad (3)$$

где C_i — концентрация i-го анализируемого вещества в масле, мг/кг масла;

F_i — коэффициент отклика i-го анализируемого вещества;

R_i — отклик детектора для пика, соответствующего i-му анализируемому веществу.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- обозначение настоящего стандарта;
- метод экстракции и тип использованной калибровки;
- идентификацию пробы;
- концентрацию каждого анализируемого вещества с точностью до 0,01 мг/кг.

13 Предел обнаружения

Минимальная концентрация пяти анализируемых веществ, которую можно определить в неиспользованном нефтяном масле составляет не более 0,05 мг/кг.

В значительно окисленных пробах масла присутствуют полярные соединения, имеющие время удерживания аналогичное анализируемым веществам, что может привести к неопределенностям при установлении базовой линии, и вышеуказанный предел обнаружения может оказаться недостигнутым.

14 Прецизионность

14.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение результатов испытаний, полученных одним и тем же оператором с использованием одной и той же аппаратуры при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значения, приведенные в таблице 1, только в одном случае из двадцати.

Таблица 1 — Повторяемость

Концентрация фурановых соединений, мг/кг	Повторяемость, %
До 1,0	10
От 1,0	5

Примечание — В окислившихся маслах эти значения могут не достигаться за счет помех, создаваемых продуктами окисления.

14.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном использовании метода, может превышать значения, приведенные в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

Таблица 2 — Воспроизводимость

Концентрация фурановых соединений, мг/кг	Воспроизводимость, %
До 1,0	15
От 1,0	10

Приложение А
(обязательное)

Проверка экстракции и степени извлечения

Метод В предполагает полное удерживание анализируемых веществ на силикагеле и полный возврат их после элюирования элюентом HPLC.

Однако следует оценивать эффективность работы для картриджей разных партий и эффективность метода для сильно окисленных масел, при испытании которых на картридже наряду с анализируемыми веществами могут оставаться более полярные соединения.

А.1 Проверка экстракции

Проверяют картридж на эффективность удерживания по методу, описанному в 9.1.2 настоящего стандарта, сохраняя при этом элюаты *н*-пентана. Пропускают элюаты через второй новый картридж, экстрагируют картридж и анализируют методом HPLC.

Хроматограмма второго экстракта должна показать отсутствие всех анализируемых веществ.

Если при анализе сильно окисленных масел на хроматограмме присутствуют анализируемые вещества, то это может быть вызвано наличием значительных количеств полярных соединений. В таком случае уменьшают количество анализируемого масла.

При сомнении в эффективности картриджей данной партии проводят проверку с использованием стандартных растворов анализируемых веществ в неиспользованном нефтяном масле.

А.2 Проверка степени извлечения

Для проверки степени извлечения всех анализируемых веществ, удерживаемых на картридже с помощью элюента HPLC, используют следующие процедуры.

После элюирования картриджа элюентом HPLC сушат картридж воздухом не менее 10 мин, элюируют чистым метанолом и анализируют методом HPLC.

На хроматограмме должны полностью отсутствовать все анализируемые вещества.

Положительный результат может свидетельствовать о том, что количество воды в смеси с элюентом HPLC слишком высокое или картридж не пригоден для данного метода, поскольку силикагель избыточно активен.

Более быстрый метод проверки заключается в сборе последовательно двух отдельных порций по 2 $см^3$ от одной и той же экстракции. Этот метод дает информацию только о неправильной работе силикагеля.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
IEC 60475:2011	IDT	ГОСТ IEC 60475—2014 Жидкости изоляционные. Отбор проб
IEC 60567:2011	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:
- IDT — идентичный стандарт.

УДК 621.315.615.2:547.724.1:006.354 МКС 17.220.99
29.040.10 IDT

Ключевые слова: нефтяные изоляционные масла, 2-фурфурол, родственные соединения

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 05.03.2019. Подписано в печать 19.03.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,49.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru