

УДК 543.544.5.068.7

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского
государственного университета

МИКРОЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

© 2024 г. П. А. Годунов^{а, *}, А. Ю. Шишов^а, А. В. Булатов^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*E-mail: paulgodunov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г.

После доработки 19.07.2024 г.

Принята к публикации 19.07.2024 г.

Разработан экспрессный и экологически безопасный способ микроэкстракционного выделения фурановых производных из трансформаторного масла для их определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области спектра. В качестве экстрагентов для реализации дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции с вихревым диспергированием изучены различные гидрофильные эвтектические растворители. Установлено, что наиболее высокие значения степени извлечения (от 85 до 96 %) обеспечивает трехкомпонентный эвтектический растворитель на основе холин хлорида, уксусной кислоты и воды. Быстрое самопроизвольное разделение фаз позволило исключить стадию центрифугирования. Достигнуты пределы обнаружения (3σ) от 1 до 5 мкг/л.

Ключевые слова: дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция, эвтектические растворители, жидкостная хроматография, фурановые производные, трансформаторное масло.

DOI: 10.31857/S0044450224120072, EDN: stmwab

Электрические трансформаторы играют ключевую роль в распределении электроэнергии. Состояние таких устройств в процессе эксплуатации на электростанциях регулярно контролируется путем химического анализа трансформаторного масла, применяемого для электрической изоляции и охлаждения системы трансформатора. Кроме трансформаторного масла, в систему изоляции входит бумажная изоляция, которая выполняет следующие функции: разделение проводников, предотвращение короткого замыкания и обеспечение механической прочности

обмотки [1]. В процессе эксплуатации бумага теряет свои механические свойства, происходит ее деградация с образованием таких фурановых производных, как 5-гидроксиметил-2-фурфурол, фурфуриловый спирт, 2-фурфурол, 2-ацетофуран и 5-метил-2-фурфурол (схема. 1) [2]. При этом посредством диффузии происходит массоперенос фурановых производных в трансформаторное масло. На практике по результатам определения содержания фурановых производных в трансформаторном масле оценивают остаточный ресурс бумажной изоляции [3].

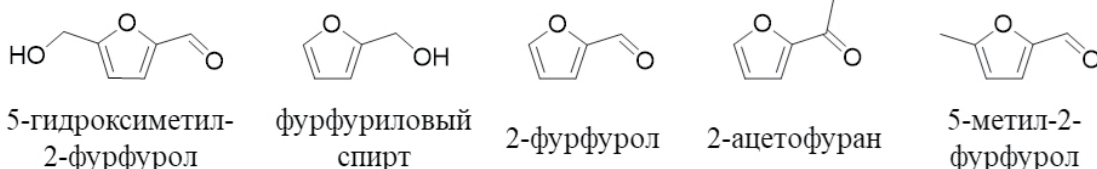


Схема 1. Структурные формулы фурановых производных, образующихся в процессе деградации бумажной изоляции.

В настоящее время для определения фурановых производных в трансформаторном масле используются хроматографические [4–8] и электрохимические [9, 10] методы анализа. Пробоподготовка обязательно включает в себя выделение фурановых производных методом жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракции, поскольку матричные компоненты пробы оказывают мешающее влияние на определение аналитов. Классическая жидкостно-жидкостная и твердофазная экстракция предполагает большой расход токсичных, летучих и легковоспламеняющихся органических растворителей, таких как ацетонитрил [4, 5], *n*-гексан [4, 6] и *n*-пентан [5]. В ряде случаев пробоподготовка является длительной и трудоемкой [7, 8]. Общий тренд современной аналитической химии – миниатюризация процедур анализа и обеспечение их экологической безопасности [11]. В этом направлении новые возможности открывают методы жидкостно-жидкостной микроэкстракции с применением экстрагентов нового поколения.

Для выделения аналитов из органических жидкостей широкое применение нашел метод дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) [12]. Метод ДЖЖМЭ характеризуется экспрессностью, простотой технической реализации, а также возможностью широко варьировать свойства и состав применяемых экстрагентов. По способу осуществления экстракционного процесса ДЖЖМЭ можно классифицировать следующим образом [13]: традиционная ДЖЖМЭ (с применением растворителя-диспергатора); с ультразвуковым диспергированием; с вихревым диспергированием; со шприцевым диспергированием потоком воздуха. Для подготовки вязких проб нефтепродуктов преимущественно применяется ДЖЖМЭ с вихревым диспергированием, так как метод обеспечивает быстрое достижение равновесия в экстракционных системах и высокую воспроизводимость получаемых результатов [14].

В качестве экстрагентов нового поколения предложены эвтектические растворители (ЭР) [15]. С термодинамической точки зрения ЭР представляют собой смесь кислот и оснований Льюиса и Бренстеда, которая обладает эвтектической точкой, температура плавления смеси в которой ниже, чем при образовании идеального раствора между компонентами [16]. В зависимости от устойчивости ЭР при контакте с водой предложено их разделять на гидрофильные, квазигидрофобные и гидрофобные [17]. Варьируя химическую природу и соотношение прекурсоров ЭР, можно создавать эффективные экстрагенты, способные извлекать аналиты из матриц различной полярности. Дополнительным

преимуществом ЭР является то, что компоненты для их приготовления являются недорогими, нетоксичными и часто биоразлагаемыми [18, 19]. Кроме того, ЭР обладают такими свойствами, как высокая термическая стабильность, низкое давление насыщенных паров и негорючесть, что открывает широкие возможности их применения в аналитической химии [20]. Несмотря на большую востребованность выполнения “фурановых тестов”, способ выделения фурановых производных из трансформаторного масла в ЭР на принципах ДЖЖМЭ с вихревым диспергированием ранее не был реализован.

Цель данной работы – разработка способа выделения фурановых производных из трансформаторного масла в гидрофильный ЭР на принципах ДЖЖМЭ с вихревым диспергированием для их последующего определения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием в ультрафиолетовой области спектра (**ВЭЖХ-УФ**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие растворы фурановых производных (5-гидроксиметил-2-фурфуурола, фурфурилового спирта, 2-фурфуурола, 2-ацетофурана и 5-метил-2-фурфуурола) готовили непосредственно перед экспериментом последовательным разбавлением неиспользованным трансформаторным маслом (масло ГК, ПАО “Роснефть”, Россия) стандартного раствора (10.0 г/л), полученного растворением соответствующих навесок аналитов в *орто*-ксилоле. Стандартный раствор фурановых производных устойчив при хранении в закрытом сосуде из темного стекла в холодильнике при 5 ± 1 °С в течение трех месяцев. Градуировочные растворы фурановых производных готовили разбавлением деионизованной водой стандартного раствора (10.0 г/л), полученного растворением соответствующих навесок аналитов в метаноле.

Для приготовления ЭР взвешивали навески прекурсоров, рассчитанные, исходя из их мольных соотношений (табл. 1). В пенициллиновый флакон помещали реагенты и нагревали при 75 °С при постоянном перемешивании магнитной мешалкой до образования гомогенной прозрачной жидкости.

Все реактивы имели квалификацию не ниже ч. д. а.

Пробы отработанного трансформаторного масла отбирали на электростанции ПАО “Россети” (Санкт-Петербург). Пробы отбирали в темные стеклянные флаконы емк. 1 л и хранили в холодильнике при 5 ± 1 °С в течение 1 мес. Перед проведением анализа пробы трансформаторного масла тщательно перемешивали.

Таблица 1. Состав эвтектических растворителей

Донор водородной связи	Мольное соотношение холин хлорид : донор водородной связи, моль/моль	Массовая доля воды в составе ЭР, %
Аскорбиновая кислота	1.0 : 1.0	10.0
Лимонная кислота	1.0 : 1.0	10.0
Яблочная кислота	1.0 : 1.0	10.0
Малоновая кислота	1.0 : 1.0	10.0
Щавелевая кислота	1.0 : 1.0	10.0
Винная кислота	1.0 : 1.0	10.0
Молочная кислота	1.0 : 1.0	10.0
Муравьиная кислота	1.0 : 1.0	10.0
Уксусная кислота	1.0 : 1.0	10.0
	1.0 : 2.0	10.0
	2.0 : 3.0	10.0
	3.0 : 2.0	10.0
	1.0 : 1.0	15.0
	1.0 : 1.0	20.0

Для осуществления ДЖЖМЭ с вихревым диспергированием использовали вихревой диспергатор (КА, Германия). Для измерения кинематической вязкости приготовленных гидрофильных ЭР использовали вискозиметр Штабингера SVM 3001 (Anton Paar, Австрия). Хроматографический анализ выполняли с помощью жидкостного хроматографа со спектрофотометрическим детектором LC-20 (Shimadzu, Япония). Разделение проводили на хроматографической колонке Luna C18 (150 мм × 4.6 мм × 5 мкм; 100 Å). Подвижная фаза состояла из деионизованной воды (растворитель А) и метанола (растворитель Б). Использовали градиентный режим элюирования: до 15 мин 40 % Б, с 15 по 16 мин линейное увеличение объемной доли Б до 99 %, 17 по 25 мин 99 % Б, с 25 по 26 мин линейное снижение объемной доли Б до 40 %, с 26 по 30 мин – 40 % Б. Скорость потока – 0.6 мл/мин. Объем вводимого экстракта – 20 мкл. Колонку термостатировали при 35 °С. Длины волн: 220 нм для фурфурилового спирта и 280 нм для 5-гидроксиметил-2-фурфуrolа,

2-фурфуrolа, 2-ацетофурана и 5-метил-2-фурфуrolа. Времена удерживания 5-гидроксиметил-2-фурфуrolа, фурфурилового спирта, 2-фурфуrolа, 2-ацетофурана и 5-метил-2-фурфуrolа – 5.06, 6.84, 8.59, 10.64 и 13.77 мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для микроэкстракционного выделения фурановых производных из трансформаторного масла изучали возможность применения в качестве экстрагентов гидрофильных ЭР. В роли акцептора водородной связи (ВС) для образования ЭР выбрали недорогой, экологически безопасный и полярный холин хлорид ($\lg K_{ow} = -5.16$ [21]), в роли донора ВС выступали различные гидрофильные карбоновые кислоты: аскорбиновая, лимонная, яблочная, малоновая, щавелевая, винная, молочная, муравьиная и уксусная ($\lg K_{ow}$ от -1.85 до -0.17 [21]). На предварительном этапе готовили двухкомпонентные ЭР в соответствии с рекомендациями [22]. Большинство приготовленных двухкомпонентных ЭР были вязкими жидкостями при комнатной температуре, что ограничивает возможность их применения в микроэкстракции без нагревания экстракционной системы. Известно, что некоторые фурановые производные, такие как 5-гидроксиметил-2-фурфуrol и фурфуриловый спирт, могут разлагаться при нагревании и контакте с кислородом воздуха [23], поэтому для снижения вязкости в приготовленные двухкомпонентные ЭР вводили третий прекурсор – воду (10 %) [24]. Все трехкомпонентные ЭР образовывали эмульсии при перемешивании с трансформаторным маслом с помощью вихревого диспергатора при комнатной температуре.

С целью выбора эффективного экстрагента изучали влияние природы прекурсора ЭР (донора ВС) на степень извлечения аналитов при соотношении фаз 1 : 1. Для этого в пробирке емк. 2.0 мл к 500 мкл трансформаторного масла с концентрацией аналитов 500 мкг/л добавляли 500 мкл трехкомпонентного ЭР. Для достижения экстракционного равновесия полученные системы перемешивали в течение 30 мин с использованием вихревого диспергатора. После этого систему центрифугировали при 5000 об/мин в течение 3 мин. Экстракт отбирали для последующего анализа методом ВЭЖХ-УФ. Исходя из полученных данных (рис. 1), можно сделать вывод, что в случае наиболее полярных аналитов, таких как 5-гидроксиметил-2-фурфуrol и фурфуриловый спирт ($\lg K_{ow} = -0.09$ и 0.28 [21] соответственно), степень извлечения практически не зависит от природы донора ВС. Это связано с тем, что данные аналиты имеют в своей структуре гидроксильные группы, способные

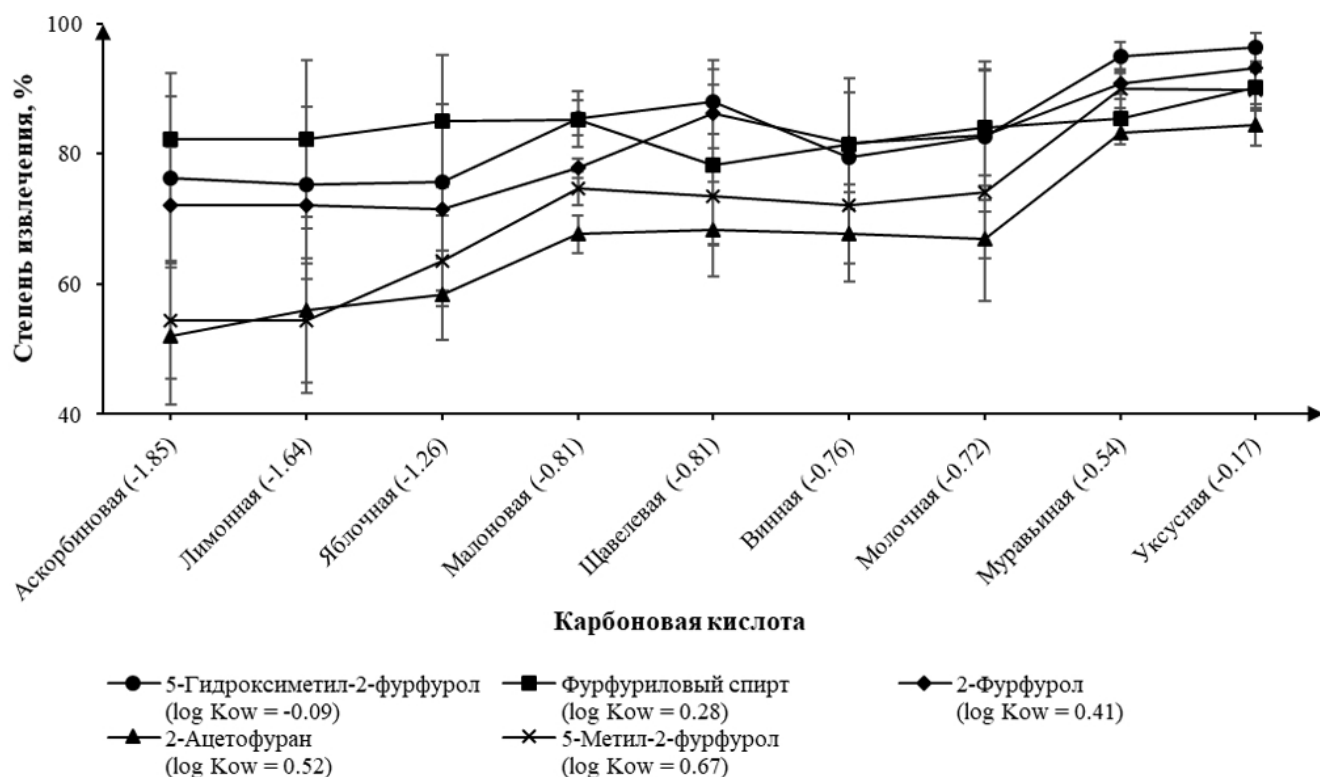


Рис. 1. Влияние природы карбоновой кислоты – донора водородной связи ЭР на эффективность извлечения фурановых производных из трансформаторного масла ($n = 3$, объем ЭР и трансформаторного масла – 500 мкл, концентрация аналитов – 500 мкг/л, содержание воды в ЭР – 10%, время перемешивания – 10 мин). В скобках указаны значения коэффициентов липофильности ($\lg K_{ow}$).

к образованию ВС с компонентами ЭР. В случае остальных аналитов наиболее удовлетворительное извлечение показал ЭР на основе холина хлорида и уксусной кислоты (1 : 1, моль/моль) с 10 % воды, который выбрали для дальнейших исследований (степени извлечения всех аналитов находились в диапазоне от 85 до 96 %). Это связано с тем, что полярность прекурсора ЭР – уксусной кислоты ($\lg K_{ow} = -0.17$ [21]) наиболее близка к полярности 2-фурфурола, 2-ацетофурана и 5-метил-2-фурфурола ($\lg K_{ow} = 0.42$, 0.52 и 0.67 [21] соответственно), что позволяет обеспечить максимальное сродство аналитов к экстрагенту.

Мольное соотношение прекурсоров ЭР может оказывать влияние на эффективность массопереноса аналитов из фазы трансформаторного масла. Для изучения влияния данного фактора определяли степень извлечения аналитов в условиях равновесия в экстракционной системе при использовании ЭР с различным мольным отношением холин хлорида и уксусной кислоты (от 1 : 2 до 3 : 2) при постоянном содержании воды (10 %). Установили (рис. 2а), что увеличение содержания уксусной кислоты в составе ЭР закономерно приводит к увеличению степени извлечения менее полярных аналитов (2-фурфурол,

2-ацетофуран и 5-метил-2-фурфурол). В дальнейших исследованиях использовали ЭР с мольным отношением уксусной кислоты и хлорида холина 1 : 1, поскольку при таком соотношении достигнуто максимальное извлечение всех пяти аналитов.

Содержание воды в составе ЭР также может влиять на степень извлечения аналитов из фазы трансформаторного масла. По этой причине изучали эффективность массопереноса аналитов в условиях равновесия в экстракционной системе при использовании ЭР на основе холин хлорида и уксусной кислоты (1 : 1, моль/моль) с различным содержанием воды (10, 15 и 20 %). Увеличение содержания воды (более 20 %) может привести к разложению структуры водородных связей в составе ЭР [25, 26]. Показано (рис. 2б), что содержание воды в составе экстрагента практически не влияет на степень извлечения всех аналитов. С другой стороны, увеличение содержания воды в составе ЭР приводит к снижению его вязкости, что положительно сказывается на скорости установления равновесия в экстракционной системе ЭР–трансформаторное масло и приводит к отсутствию значительного роста давления при введении в систему ВЭЖХ-УФ. Дальнейшие исследования проводили с применением

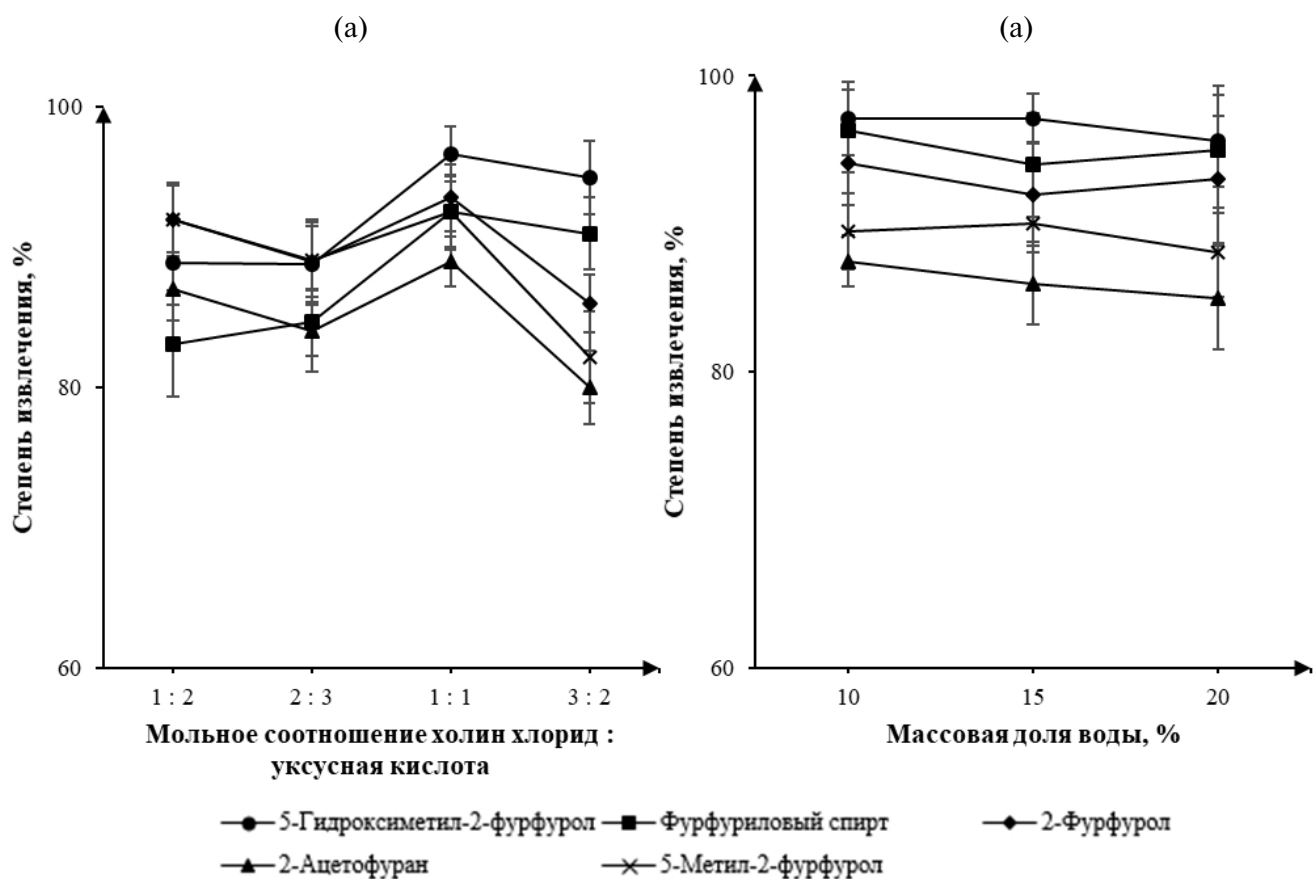


Рис. 2. (а): Влияние мольного соотношения прекурсоров ЭР на степень извлечения фурановых производных; (б): влияние содержания воды в составе ЭР на степень извлечения фурановых производных ($n = 3$, объем ЭР и трансформаторного масла – 500 мкл, концентрация аналитов – 500 мкг/л, время перемешивания – 10 мин).

ЭР на основе холин хлорида и уксусной кислоты (1 : 1, моль/моль) с содержанием воды 20 % (динамическая вязкость равна 13.3 мПа·с при 25 °С).

Для снижения пределов обнаружения применяли стадию концентрирования аналитов. Варьировали соотношение фаз экстрагента и трансформаторного масла от 1 : 5 до 1 : 45. При этом объем ЭР составлял 100 мкл, что соответствует концепции микроэкстракции [13]. Установили (рис. 3), что при увеличении объемного соотношения фаз значения коэффициентов концентрирования менее полярных аналитов уменьшаются значительно сильнее, чем более полярных. В качестве оптимального значения для дальнейших исследований выбрали объемное соотношение 1 : 40 ввиду достижения режима равновесного насыщения для всех пяти аналитов.

Для снижения времени пробоподготовки изучали влияние времени перемешивания фаз на аналитический сигнал. Полученные экстракционные системы перемешивали с использованием вихревого диспергатора, при этом время перемешивания варьировали от 1 до 4 мин. Установили, что равновесие достигается в течение

1 мин. При этом холин хлорид инициирует самопроизвольное разделение фаз (без центрифугирования).

Таким образом, разработан способ определения фурановых производных в трансформаторном масле (рис. 4). В полимерную пробирку помещают 4.0 мл пробы трансформаторного масла, добавляют 100 мкл ЭР на основе уксусной кислоты и холин хлорида (1 : 1, моль/моль) с содержанием воды 20 % и перемешивают с использованием вихревого диспергатора в течение 1 мин. После самопроизвольного разделения фаз (1–2 мин в зависимости от вязкости трансформаторного масла) отбирают 50 мкл фазы экстракта при помощи хроматографического шприца для последующего определения фурановых производных методом ВЭЖХ-УФ.

При валидации разработанного способа экспериментально установили диапазоны определяемых концентраций, пределы обнаружения, пределы определения, значения коэффициентов детерминации (R^2), характеристики прецизионности, представленные значениями повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости,

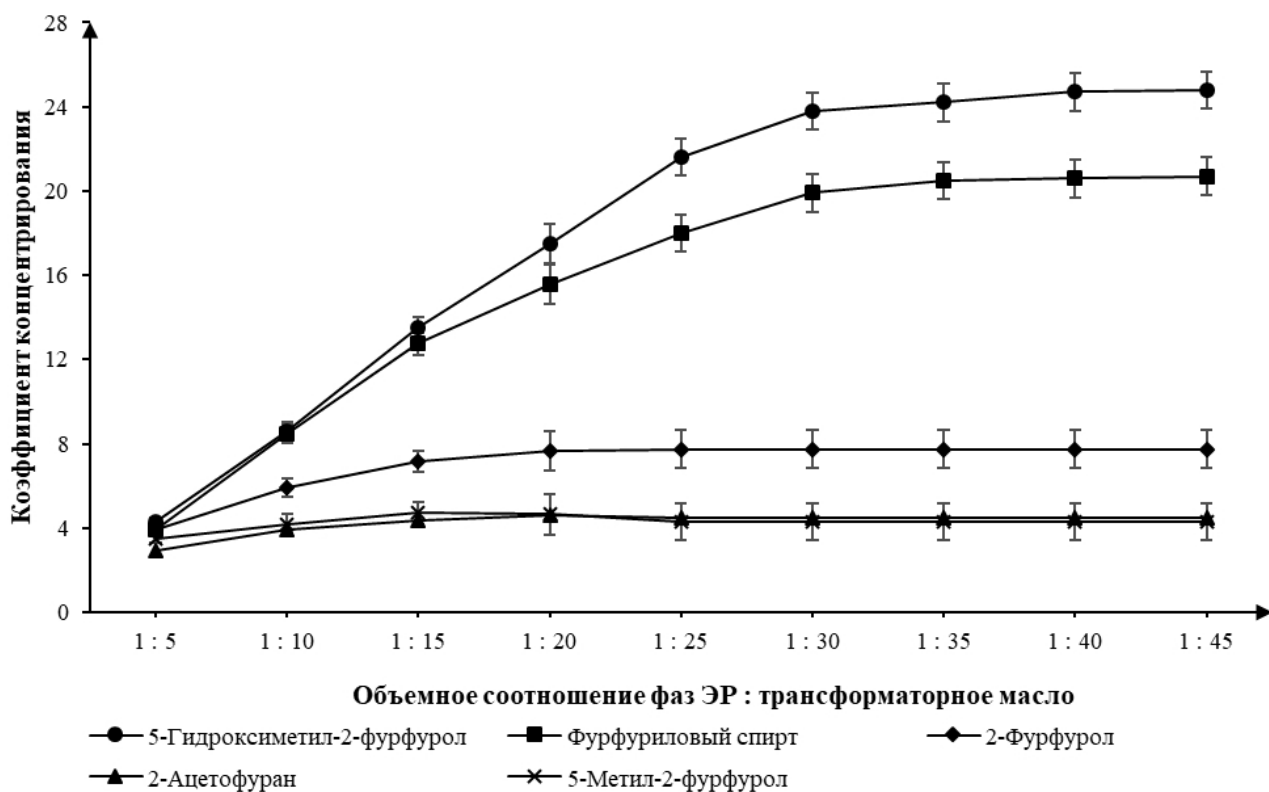


Рис. 3. Влияние соотношения объемов фаз на коэффициенты концентрирования фурановых производных ($n = 3$, объем ЭР – 100 мкл, концентрация аналитов – 500 мкг/л, состав ЭР – холин хлорид и уксусная кислота (1 : 1, моль/моль) с содержанием воды – 20 %, время перемешивания – 10 мин).



Рис. 4. Схема выполнения микроэкстракционно-хроматографического определения фурановых производных в трансформаторном масле.

и правильности в соответствии с рекомендациями Eurachem/CITAC [27]. Установленные аналитические характеристики разработанного способа представлены в табл. 2.

Для оценки правильности результатов определяли фурановые производные в пробах отработанного трансформаторного масла методом введено–найденно. Рассчитывали степень выделения по формуле:

$$\text{Степень выделения} = \frac{c_{\text{с добавкой}} - c_{\text{без добавки}}}{c_{\text{добавки}}} \times 100 \%,$$

где $c_{\text{с добавкой}}$ – концентрация фурановых производных в пробе с введенной добавкой, мг/л; $c_{\text{без добавки}}$ – концентрация фурановых производных в пробе, мг/л; $c_{\text{добавки}}$ – концентрация введенной в пробу добавки, мг/л.

Исходя из данных табл. 3, можно сделать вывод, что состояние бумажной изоляции в трансформаторе является удовлетворительным и не требует проведения замены (содержание 2-фурфуrolа ниже 100 мкг/л) [3]. Разработанный способ обеспечивает степени выделения аналитов от 90 до 101 %. В соответствии с рекомендациями

[28] для проб с содержанием аналита на уровне 10 мг/л и менее степень выделения от 80 до 110 % можно считать приемлемой.

Обоснована возможность выделения фурановых производных (5-гидроксиметил-2-фурфуrol, фурфуриловый спирт, 2-фурфуrol, 2-ацетофуран и 5-метил-2-фурфуrol) из трансформаторного масла в эвтектические растворители на основе холин хлорида, карбоновых кислот и воды методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции с вихревым диспергированием. Изучено влияние прекурсоров эвтектических растворителей на эффективность массопереноса целевых аналитов. Эвтектический растворитель на основе холин хлорида, уксусной кислоты и воды обеспечивает возможность выделения и концентрирования фурановых производных из 4 мл пробы в 100 мкл экстрагента. Разработан эффективный и доступный способ хроматографического определения следовых концентраций фурановых производных в трансформаторном масле.

Таблица 2. Аналитические характеристики способа определения фурановых производных в трансформаторном масле

Параметр	5-Гидроксиметил-2-фурфуrol	Фурфуриловый спирт	2-Фурфуrol	2-Ацетофуран	5-Метил-2-фурфуrol
Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	3–10 000	7–10 000	7–10 000	17–10 000	13–10 000
Коэффициент детерминации (R^2)	0.9995	0.9997	0.9982	0.9996	0.9993
Предел обнаружения (3σ), мкг/л	1	2	2	5	4
Предел определения (10σ), мкг/л	3	7	7	17	13
Повторяемость (s_r , $n = 8$), % (при концентрациях $c_{\text{мин}}/10000$ мкг/л)	4/1.8	5/2.0	3/1.7	4/1.2	5/2.3
Внутрилабораторная воспроизводимость (s_r , $n = 8$), % (при концентрациях $c_{\text{мин}}/10000$ мкг/л)	5/3	7/4	4/2.5	5/2.8	5/2.3

Примечание: s_r – относительное стандартное отклонение, $c_{\text{мин}}$ – нижняя граница диапазона определяемых концентраций.

Таблица 3. Результаты определения фурановых производных в пробах отработанного трансформаторного масла ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Степень выделения, %	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Степень выделения, %
Проба 1						
5-Гидроксиметил-2-фурфурол	0	<ПО*	–	2.47	2.49 ± 0.17	101
Фурфуриловый спирт	0	< ПО*	–	2.52	2.42 ± 0.19	96
2-Фурфурол	0	251 ± 12	–	2.55	2.73 ± 0.07	97
2-Ацетофуран	0	< ПО*	–	2.53	2.43 ± 0.10	96
5-Метил-2-фурфурол	0	29 ± 3	–	2.51	2.57 ± 0.16	101
5-Гидроксиметил-2-фурфурол	49	44 ± 5	90	9.54	9.3 ± 0.3	92
Фурфуриловый спирт	50	46 ± 5	92	9.63	9.3 ± 0.4	97
2-Фурфурол	51	300 ± 7	96	9.65	9.7 ± 0.3	98
2-Ацетофуран	51	48 ± 3	94	9.66	9.5 ± 0.3	99
5-Метил-2-фурфурол	50	77 ± 7	95	9.61	9.3 ± 0.4	96
Проба 2						
5-Гидроксиметил-2-фурфурол	0	<ПО*	–	2.47	2.43 ± 0.08	95
Фурфуриловый спирт	0	<ПО*	–	2.52	2.43 ± 0.18	96
2-Фурфурол	0	140 ± 7	–	2.55	2.62 ± 0.13	97
2-Ацетофуран	0	<ПО*	–	2.53	2.47 ± 0.18	98
5-Метил-2-фурфурол	0	21.6 ± 2.5	–	2.51	2.47 ± 0.11	97
5-Гидроксиметил-2-фурфурол	49	46 ± 7	93	9.54	9.2 ± 0.5	96
Фурфуриловый спирт	50	47 ± 10	93	9.63	9.4 ± 0.4	98
2-Фурфурол	51	187 ± 22	92	9.65	9.66 ± 0.26	99
2-Ацетофуран	51	48 ± 4	95	9.66	9.4 ± 0.4	97
5-Метил-2-фурфурол	50	68 ± 7	92	9.61	9.4 ± 0.3	98

*ПО – предел обнаружения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету (проект № 115679504) за финансовую поддержку проводимых исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiviyathan V., Ker P., Leong Y., Abdullah F., Ismail A., Zaini Jamaludin Md.* Power transformer insulation system: A review on the reactions, fault detection, challenges and future prospects // *Alex. Eng. J.* 2022. V. 61. P. 7597.
2. *Cheim L., Platts D., Prevost T., Xu S.* Furan analysis for liquid power transformers // *IEEE Electr. Insul. Mag.* 2012. V. 28. P. 8.
3. *Kanumuri D., Sharma V., Rahi O.* Analysis using various approaches for residual life estimation of power transformers // *Int. J. Electr. Eng.* 2019. V. 11. P. 389.
4. ASTM D5837-15 Standard Test Method for Furanic Compounds in Electrical Insulating Liquids by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC).
5. ГОСТ Р МЭК 61198-2013 Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфуrolа и родственных соединений. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
6. *Wang Y., Li H., Yang Z., Zhang W., Hua J.* Simultaneous determination of furfural and its degradation products, furoic acid and maleic acid, in transformer oil by the reversed-phase vortex-assisted liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. P. 480.
7. СТО 56947007-29.180.010.009 Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2007. 26 с.
8. МКХА КН-01-12 (ФР.1.31.2015.21310) Методика количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и антиокислительной присадки ионов в энергетических маслах методом газожидкостной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2012. 31 с.
9. *Bosworth T., Setford S., Heywood R., Saini S.* Pulsed amperometric detection of furan compounds in transformer oil // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 450. P. 253.
10. *Wang R., Huang X., Wang L.* Facile electrochemical method and corresponding automated instrument for the detection of furfural in insulation oil // *Talanta.* 2016. V. 148. P. 412.
11. *López-Lorente Á., Pena-Pereira F., Pedersen-Bjerggaard S., Zuin V., Ozkan S., Psillakis E.* The ten principles of green sample preparation // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 148. Article 116530.
12. *Дмитриенко С.Г., Апыри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В.* Жидкостная экстракция органических соединений в каплю экстрагента. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии.* Т. 76. № 8. С. 675. (*Dmitrienko S., Apyari V., Tolmacheva V., Gorbunova M.* Liquid-liquid extraction of organic compounds into a single drop of the extractant: Overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. P. 907.)
13. *Rutkowska M., Płotka-Wasyłka J., Sajid M., Andruch V.* Liquid-phase microextraction: A review of reviews // *Microchem. J.* 2019. V. 149. Article 103989.
14. *Psillakis E.* Vortex-assisted liquid-liquid microextraction revisited // *Trends Anal. Chem.* 2019. V. 113. P. 332.
15. *Santana-Mayor Á., Rodríguez-Ramos R., Herrera-Herrera A., Socas-Rodríguez B., Rodríguez-Delgado M.* Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry // *Trends Anal. Chem.* 2021. V. 134. Article 116108.
16. *Abbott A.* Deep eutectic solvents and their application in electrochemistry // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2022. V. 36. Article 100649.
17. *Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A.* Deep eutectic solvents are not only effective extractants // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 129. Article 115956.
18. *Cui Y., Li C., Yin J., Li S., Jia Y., Bao M.* Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 236. P. 338.
19. *Kudłak B., Owczarek K., Namieśnik J.* Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 11975.
20. *Shishov A., Bulatov A., Locatelli M., Carradori S., Andruch V.* Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review // *Microchem. J.* 2017. V. 135. P. 33.
21. *Martin Y.* Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants // *J. Med. Chem.* 1996. V. 39. P. 1189.
22. *Omar K., Sadeghi R.* Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 384. Article 121899.
23. *Unsworth J., Mitchell F.* Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography // *IEEE Trans. Electr. Insul.* 1990. V. 25. P. 737.
24. *Shishov A., Savinov S., Volodina N., Gurev I., Bulatov A.* Deep eutectic solvent-based extraction of metals from oil samples for elemental analysis by ICP-OES // *Microchem. J.* 2022. V. 179. Article 107456.

25. *Vilková M., Płotka-Wasyłka J., Andruch V.* The role of water in deep eutectic solvent-base extraction // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 304. Article 112747.
26. *Chromá R., Vilková M., Shepa I., Makoš-Chełstowska P., Andruch V.* Investigation of tetrabutylammonium bromide-glycerol-based deep eutectic solvents and their mixtures with water by spectroscopic techniques // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 330. Article 115617. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115617>
27. *Barwick V.* Eurachem/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation. ISBN 978-0-948926-32-7. www.eurachem.org (01.06.2024)
28. *Taverniers I., De Loose M., Van Bockstaele E.* Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance // *Trends Anal. Chem.* 2004. V. 23. P. 535.

MICROEXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF FURAN DERIVATIVES IN TRANSFORMER OIL

P. A. Godunov^{a, *}, A. Yu. Shishov^a, A. V. Bulatov^a

*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University,
Saint-Petersburg, Russia*

**E-mail: paulgodunov@yandex.ru*

Abstract. An express and environmentally safe method has been developed for microextraction of furan derivatives from transformer oil for their determination by high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection in the ultraviolet region of the spectrum. Various hydrophilic eutectic solvents have been studied as extractants for the implementation of dispersion liquid-liquid microextraction with vortex dispersion. It was found that the highest values of the degree of extraction (from 85 to 96 %) are provided by a three-component eutectic solvent based on choline chloride, acetic acid and water. The rapid spontaneous phase separation made it possible to eliminate the centrifugation stage. Detection limits (3σ) from 1 to 5 micrograms/l have been reached.

Keywords: dispersion liquid-liquid microextraction, eutectic solvents, liquid chromatography, furan derivatives, transformer oil.