

# INTERNATIONAL STANDARD

# NORME INTERNATIONALE

---

**Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and analysis of free and dissolved gases – Guidance**

**Matériels électriques immergés – Échantillonnage de gaz et analyse des gaz libres et dissous – Lignes directrices**





## THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2011 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, 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 either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester.

If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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 la CEI ou du Comité national de la CEI du pays du demandeur.

Si vous avez des questions sur le copyright de la CEI ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de la CEI de votre pays de résidence.

IEC Central Office  
3, rue de Varembe  
CH-1211 Geneva 20  
Switzerland  
Email: [inmail@iec.ch](mailto:inmail@iec.ch)  
Web: [www.iec.ch](http://www.iec.ch)

### About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

### About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

- Catalogue of IEC publications: [www.iec.ch/searchpub](http://www.iec.ch/searchpub)

The IEC on-line Catalogue enables you to search by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, withdrawn and replaced publications.

- IEC Just Published: [www.iec.ch/online\\_news/justpub](http://www.iec.ch/online_news/justpub)

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details twice a month all new publications released. Available on-line and also by email.

- Electropedia: [www.electropedia.org](http://www.electropedia.org)

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 20 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary online.

- Customer Service Centre: [www.iec.ch/webstore/custserv](http://www.iec.ch/webstore/custserv)

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please visit the Customer Service Centre FAQ or contact us:

Email: [csc@iec.ch](mailto:csc@iec.ch)  
Tel.: +41 22 919 02 11  
Fax: +41 22 919 03 00

### A propos de la CEI

La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

### A propos des publications CEI

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

- Catalogue des publications de la CEI: [www.iec.ch/searchpub/cur\\_fut-f.htm](http://www.iec.ch/searchpub/cur_fut-f.htm)

Le Catalogue en-ligne de la CEI vous permet d'effectuer des recherches en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Il donne aussi des informations sur les projets et les publications retirées ou remplacées.

- Just Published CEI: [www.iec.ch/online\\_news/justpub](http://www.iec.ch/online_news/justpub)

Restez informé sur les nouvelles publications de la CEI. Just Published détaille deux fois par mois les nouvelles publications parues. Disponible en-ligne et aussi par email.

- Electropedia: [www.electropedia.org](http://www.electropedia.org)

Le premier dictionnaire en ligne au monde de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 20 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans les langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International en ligne.

- Service Clients: [www.iec.ch/webstore/custserv/custserv\\_entry-f.htm](http://www.iec.ch/webstore/custserv/custserv_entry-f.htm)

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions, visitez le FAQ du Service clients ou contactez-nous:

Email: [csc@iec.ch](mailto:csc@iec.ch)  
Tél.: +41 22 919 02 11  
Fax: +41 22 919 03 00



IEC 60567

Edition 4.0 2011-10

# INTERNATIONAL STANDARD

# NORME INTERNATIONALE

**Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and analysis of free and dissolved gases – Guidance**

**Matériels électriques immergés – Échantillonnage de gaz et analyse des gaz libres et dissous – Lignes directrices**

INTERNATIONAL  
ELECTROTECHNICAL  
COMMISSION

COMMISSION  
ELECTROTECHNIQUE  
INTERNATIONALE

PRICE CODE **XA**  
CODE PRIX

ICS 29.040

ISBN 978-2-88912-768-9

## CONTENTS

FOREWORD.....	5
INTRODUCTION.....	7
1 Scope.....	9
2 Normative references .....	9
3 Sampling of gases from gas-collecting (Buchholz) relays.....	10
3.1 General remarks.....	10
3.2 Sampling of free gases by syringe.....	10
3.2.1 Sampling equipment.....	10
3.2.2 Sampling procedure.....	11
3.3 Sampling of free gases by displacement of oil .....	12
3.4 Sampling of free gases by vacuum .....	13
3.5 Sampling of oil from oil filled equipment .....	14
4 Labelling of gas samples .....	14
5 Sampling, labelling and transferring of oil from oil-filled equipment.....	14
5.1 Sampling and labelling of oil.....	14
5.2 Transfer of oil for DGA analysis.....	14
5.2.1 Transfer from oil syringes .....	14
5.2.2 Transfer from ampoules.....	15
5.2.3 Transfer from flexible metal bottles.....	15
5.2.4 Transfer from glass and rigid metal bottles .....	15
6 Preparation of gas-in-oil standards .....	15
6.1 General remark .....	15
6.2 First method: preparation of a large volume of gas-in-oil standard.....	15
6.2.1 Equipment.....	15
6.2.2 Procedure.....	16
6.2.3 Calculation .....	18
6.3 Second method: preparation of gas-in-oil standards in a syringe or a vial.....	18
6.3.1 Equipment .....	19
6.3.2 Procedure.....	20
7 Extraction of gases from oil .....	20
7.1 General remarks.....	20
7.2 Multi-cycle vacuum extraction using Toepler pump apparatus .....	21
7.2.1 Toepler pump extraction apparatus.....	21
7.2.2 Extraction procedure .....	24
7.3 Vacuum extraction by partial degassing method.....	25
7.3.1 General remark .....	25
7.3.2 Partial degassing apparatus .....	25
7.3.3 Extraction procedure .....	26
7.4 Stripping extraction method.....	26
7.4.1 Stripping apparatus .....	26
7.4.2 Outline of procedure.....	29
7.5 Headspace method .....	30
7.5.1 Principle of the method.....	30
7.5.2 Symbols and abbreviations.....	30
7.5.3 Headspace extraction apparatus.....	31
7.5.4 Headspace extraction procedure .....	35

7.5.5	Calibration of the headspace extractor .....	39
8	Gas analysis by gas-solid chromatography .....	41
8.1	General remarks.....	41
8.2	Outline of suitable methods using Table 4 .....	42
8.3	Apparatus.....	42
8.3.1	Gas chromatograph .....	42
8.3.2	Columns .....	44
8.3.3	Carrier gas .....	44
8.3.4	Detectors.....	44
8.3.5	Methanator .....	44
8.3.6	Cold trap .....	44
8.3.7	Integrator and recorder.....	44
8.4	Preparation of apparatus .....	45
8.5	Analysis .....	45
8.6	Calibration of the chromatograph.....	45
8.7	Calculations .....	46
9	Quality control .....	46
9.1	Verification of the entire analytical system.....	46
9.2	Limits of detection and quantification.....	47
9.3	Repeatability, reproducibility and accuracy.....	47
9.3.1	General remark .....	47
9.3.2	Repeatability .....	48
9.3.3	Reproducibility.....	48
9.3.4	Accuracy .....	48
10	Report of results.....	49
Annex A (informative)	Correction for incomplete gas extraction in partial degassing method by calculation .....	51
Annex B (informative)	Mercury-free and shake test versions of the standard extraction methods.....	53
Annex C (informative)	Preparation of air-saturated standards .....	55
Annex D (informative)	Correction for gas bubbles in syringes and air gap in rigid bottles .....	56
Annex E (informative)	Procedure for comparing gas monitor readings to laboratory results .....	57
	Bibliography.....	58
Figure 1	– Sampling of gas by syringe .....	11
Figure 2	– Sampling of free gases by oil displacement.....	12
Figure 3	– Sampling of free gases by vacuum.....	13
Figure 4	– First method of preparing gas-in-oil standards .....	17
Figure 5	– Second method for preparing gas-in-oil standards.....	19
Figure 6	– Example of a Toepler pump extraction apparatus.....	23
Figure 7	– Types of glass strippers .....	27
Figure 8	– Stainless steel stripper.....	28
Figure 9	– Schematic arrangement for connecting an oil stripper to a gas chromatograph.....	29
Figure 10	– Schematic representation of headspace sampler.....	30

Figure 11 – Vial filled with water ..... 32

Figure 12 – Revolving table ..... 34

Figure 13 – Schematic arrangement for gas chromatography ..... 43

Figure B.1 – Schematic representation of methods in Annex B ..... 54

Table 1 – Information required for gas samples ..... 14

Table 2 – Examples of headspace operating conditions ..... 35

Table 3 – Headspace partition coefficients at 70 °C in mineral insulating oil ..... 40

Table 4 – Examples of gas chromatographic operating conditions..... 41

Table 5 – Required limits of detection in oil..... 47

Table 6 – Examples of accuracy of extraction methods ..... 49

Table A.1 – Examples of solubility coefficients  $a_i$  (at 25 °C) reported by CIGRE TF  
D1.01.15..... 51

Table C.1 – Examples of solubility values of air for different oil types ..... 55

Table C.2 – Examples of temperature variations for oxygen and nitrogen solubility in  
mineral oil..... 55

## INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**OIL-FILLED ELECTRICAL EQUIPMENT –  
SAMPLING OF GASES AND ANALYSIS  
OF FREE AND DISSOLVED GASES –  
GUIDANCE**

## FOREWORD

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as "IEC Publication(s)"). Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 60567 has been prepared by IEC technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

This fourth edition cancels and replaces the third edition, published in 2005, and constitutes a technical revision.

The main changes with respect to the previous edition are listed below:

Since the publication of the third edition, CIGRE TF.D1.01.15 has made progress in several areas of dissolved gas analysis (DGA), notably

- a) oil sampling,
- b) laboratory analysis and solubility coefficients of gases in non-mineral oils,
- c) calibration of the headspace gas extraction method,

- d) more sensitive detectors for chromatography,
- e) preparation of air-saturated standards and
- f) evaluation of gas monitor readings.

These advances are included in this fourth edition.

Sampling of oil for DGA from oil-filled equipment has been moved from IEC 60567 to IEC 60475 as reflected in the revised title of this standard.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/849/FDIS	10/872/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

## INTRODUCTION

Gases may be formed in oil-filled electrical equipment due to natural ageing but also, to a much greater extent, as a result of faults.

Operation with a fault may seriously damage the equipment, and it is valuable to be able to detect the fault at an early stage of development.

Where a fault is not severe, the gases formed will normally dissolve in the oil, with a small proportion eventually diffusing from the liquid into any gas phase above it. Extracting dissolved gas from a sample of the oil and determining the amount and composition of this gas is a means of detecting such faults, and the type and severity of any fault may often be inferred from the composition of the gas and the rate at which it is formed.

In the case of a sufficiently severe fault, free gas will pass through the oil and collect in the gas-collecting (Buchholz) relay if fitted; if necessary, this gas may be analysed to assist in determining the type of fault that has generated it. The composition of gases within the bubbles changes as they move through the oil towards the gas-collecting relay.

This can be put to good use, as information on the rate of gas production may often be inferred by comparing the composition of the free gases collected with the concentrations remaining dissolved in the liquid.

The interpretation of the gas analyses is the subject of IEC 60599.

These techniques are valuable at all stages in the life of oil-filled equipment. During acceptance tests on transformers in the factory, comparison of gas-in-oil analyses before, during and after a heat run test can show if any hot-spots are present, and similarly analysis after dielectric testing can add to information regarding the presence of partial discharges or sparking. During operation in the field, the periodic removal of an oil sample and analysis of the gas content serve to monitor the condition of transformers and other oil-filled equipment.

The importance of these techniques has led to the preparation of this standard, to the procedures to be used for the sampling, from oil-filled electrical equipment, of gases and oils containing gases, and for subsequent analysis.

**NOTE** Methods described in this standard apply to insulating oils, since experience to date has been almost entirely with such oils. The methods may also be applied to other insulating liquids, in some cases with modifications.

### **General caution, health, safety and environmental protection**

This International Standard does not purport to address all the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of the standard to establish appropriate health and safety practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

The insulating oils which are the subject of this standard should be handled with due regard to personal hygiene. Direct contact with the eyes may cause irritation. In the case of eye contact, irrigation with copious quantities of clean running water should be carried out and medical advice sought. Some of the tests specified in this standard involve the use of processes that could lead to a hazardous situation. Attention is drawn to the relevant standard for guidance.

Mercury presents an environmental and health hazard. Any spillage should immediately be removed and be properly disposed of. Consult local regulations for mercury use and handling. Mercury-free methods may be requested in some countries.

## **Environment**

This standard is applicable to insulating oils, chemicals and used sample containers.

Attention is drawn to the fact that, at the time of writing of this standard, many insulating oils in service are known to be contaminated to some degree by PCBs. If this is the case, safety countermeasures should be taken to avoid risks to workers, the public and the environment during the life of the equipment, by strictly controlling spills and emissions. Disposal or decontamination of these oils should be carried out strictly according to local regulations. Every precaution should be taken to prevent release of insulating oil into the environment.

# OIL-FILLED ELECTRICAL EQUIPMENT – SAMPLING OF GASES AND ANALYSIS OF FREE AND DISSOLVED GASES – GUIDANCE

## 1 Scope

This International Standard deals with the techniques for sampling free gases from gas-collecting relays from power transformers. Three methods of sampling free gases are described.

The techniques for sampling oil from oil-filled equipment such as power and instrument transformers, reactors, bushings, oil-filled cables and oil-filled tank-type capacitors are no longer covered by this standard, but are instead described in 4.2 of IEC 60475:2011.

Before analysing the gases dissolved in oil, they are first extracted from the oil. Three basic methods are described, one using extraction by vacuum (Toepler and partial degassing), another by displacement of the dissolved gases by bubbling the carrier gas through the oil sample (stripping) and the last one by partition of gases between the oil sample and a small volume of the carrier gas (headspace). The gases are analysed quantitatively after extraction by gas chromatography; a method of analysis is described. Free gases from gas-collecting relays are analysed without preliminary treatment.

The preferred method for assuring the performance of the gas extraction and analysis equipment, considered together as a single system, is to degas samples of oil prepared in the laboratory and containing known concentrations of gases (“gas-in-oil standards”) and quantitatively analyse the gases extracted. Two methods of preparing gas-in-oil standards are described.

For daily calibration checks of the chromatograph, it is convenient to use a standard gas mixture containing a suitable known amount of each of the gas components to be in a similar ratio to the common ratios of the gases extracted from transformer oils.

The techniques described take account, on the one hand, of the problems peculiar to analyses associated with acceptance testing in the factory, where gas contents of oil are generally very low and, on the other hand, of the problems imposed by monitoring equipment in the field, where transport of samples may be by un-pressurized air freight and where considerable differences in ambient temperature may exist between the plant and the examining laboratory.

## 2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

IEC 60296, *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear*

IEC 60475:2011, *Method of sampling insulating liquids*

IEC 60599, *Mineral oil-impregnated electrical equipment in service – Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis*

ISO 5725 (all parts), *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*

ASTM D2780, *Standard Test Method for Solubility of Fixed Gases in Liquids*

### **3 Sampling of gases from gas-collecting (Buchholz) relays**

#### **3.1 General remarks**

It is important to bear in mind that receiving a qualitative and a representative sample is crucial for obtaining a reliable diagnosis of the electrical equipment. Even the most sophisticated extraction or diagnosis methods cannot overcome faulty samples.

Gas samples from relays should be taken from the equipment with the minimum delay after gas accumulation has been signalled. Changes in composition caused by the selective re-absorption of components may occur if free gases are left in contact with oil.

Certain precautions are necessary when taking gas samples. The connection between the sampling device and the sampling vessel shall avoid the ingress of air. Temporary connections should be as short as possible. Any rubber or plastic tubing used should have been proved to be impermeable to gases.

Gas samples should be properly labelled (see Clause 4) and analysed without undue delay to minimize hydrogen loss (for example, within a maximum period of one week).

Oxygen, if present in the gas, may react with any oil drawn out with the sample. Reaction is delayed by excluding light from the sample, for example, by wrapping the vessel in aluminium foil or suitable opaque material.

Of the three methods described below, the syringe method is recommended. The other two methods are alternatives to be used exclusively in case of serious hindrance.

Sampling into a sampling tube by liquid displacement using transformer oil as a sealing liquid is simple, but the different solubilities of the gas components may need to be taken into account if the gas quantity is such that some oil remains in the tube.

The vacuum method requires skill to avoid contaminating the sample by leakage of air into the system. It is particularly true where the gas to be sampled may be at less than atmospheric pressure (for example, some sealed transformers).

#### **3.2 Sampling of free gases by syringe**

##### **3.2.1 Sampling equipment**

NOTE Figures in brackets refer to those circled numbers in the relevant figure.

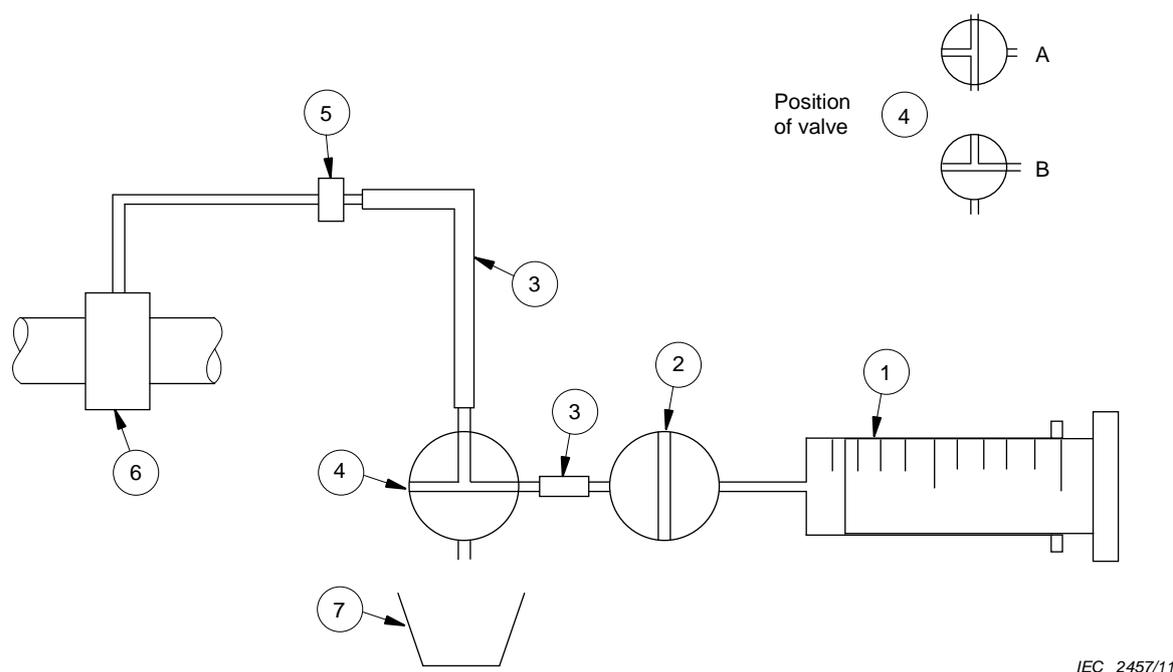
See Figure 1. The equipment shall be as follows:

- a) Impermeable oil-resistant plastic or rubber tubing (3) provided with a connector to fit onto a suitable sampling connection of the gas-collecting relay. To avoid cross-contamination, the tubing should be used only once.
- b) Gas-tight syringes of suitable volume (1) (25 ml to 250 ml). Medical or veterinary quality glass syringes with ground-in plungers may be suitable; alternatively, syringes with oil-proof seals may be used. The syringe should be fitted with a cock enabling it to be sealed. It is often convenient to use the same syringes for both gas sampling and for oil sampling (see 4.2.2 of IEC 60475:2011).

The gas tightness of a syringe may be tested by storing an oil sample containing a measurable quantity of hydrogen for at least two weeks and analysing aliquots for hydrogen at the beginning and end of the period. An acceptable syringe will permit losses of hydrogen of less than 2,5 % per week. General experience suggests that all-glass syringes leak less than those using plastic seals. Improvement of the gas tightness may be obtained by the use of a lubricant such as a light grease or transformer oil.

It is a good practice to test the integrity of syringes and valve system before the sampling. A recommended procedure appears in Annex B of IEC 60475:2011.

- c) Transport containers should be designed to hold the syringe firmly in place during transport, but allow the syringe plunger freedom to move, and prevent its tip from contacting the container, whatever its position during transportation.



#### Key

1	syringe	5	equipment sampling valve
2	stopcock	6	gas-collecting relay valve
3	rubber connecting tubing	7	waste vessel
4	three-way valve		

**Figure 1 – Sampling of gas by syringe**

### 3.2.2 Sampling procedure

The apparatus is connected as shown in Figure 1. The connections should be as short as possible and filled with oil at the start of sampling.

The sampling valve (5) is opened. If sampling from a gas-collecting relay on a transformer fitted with a conservator, a positive pressure will exist; the three-way valve (4) is carefully turned to position A and the oil in the connecting tubing (3) allowed to flow to waste (7). When gas reaches the three-way valve (4), the latter is turned to position B to connect the pre-lubricated syringe (1). The stopcock (2) is then opened and the syringe allowed to fill under the hydrostatic pressure, taking care that its plunger is not expelled. When a sufficient sample

has been taken, the stopcock (2) and sampling valve (5) are closed and the apparatus is disconnected.

The oil in the syringe is expelled by inverting the syringe and applying gentle pressure to the plunger.

Label carefully the sample (see Clause 4).

### 3.3 Sampling of free gases by displacement of oil

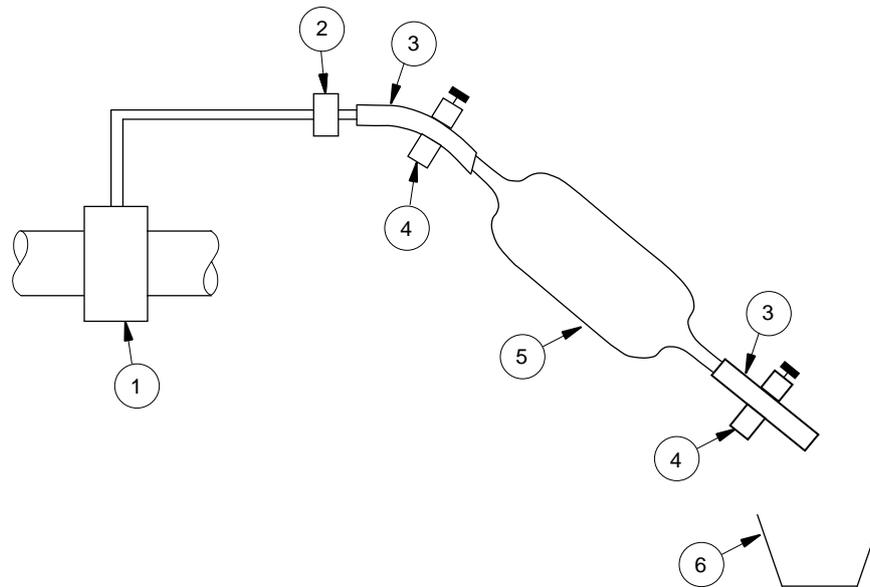
This method is reliable only where the gas sample is at or above atmospheric pressure. The apparatus is shown in Figure 2.

The sampling tube (5), typically of 100 ml capacity, is preferably of glass since the operator can then see how much oil remains in it during gas sampling. The sampling tube is filled with oil from the transformer on site. Before being used as described below, the connecting tube (3) should also be filled with oil.

The open end of the connecting tube (3) is fitted onto the gas-sampling valve (2). The sampling valve and inlet stopcock of the sampling tube are opened. The sampling tube is inclined so that its closed end is the lowest point. The outlet stopcock on the sampling tube is then opened, allowing oil to run out to waste (6), drawing first any oil from the connection between relay and sampling valve, and the gas from the relay, into the sampling tube.

Sampling is complete when the gas-collecting relay is completely filled with oil or when nearly all oil has gone from the sampling tube.

Both stopcocks (4) on the sampling tube and the sampling valve (2) are closed and then the connections removed.



IEC 2458/11

**Key**

- |   |                                 |   |               |
|---|---------------------------------|---|---------------|
| 1 | gas collecting relay valve      | 4 | stopcock      |
| 2 | equipment sampling valve        | 5 | sampling tube |
| 3 | oil-resistant connecting tubing | 6 | waste vessel  |

**Figure 2 – Sampling of free gases by oil displacement**

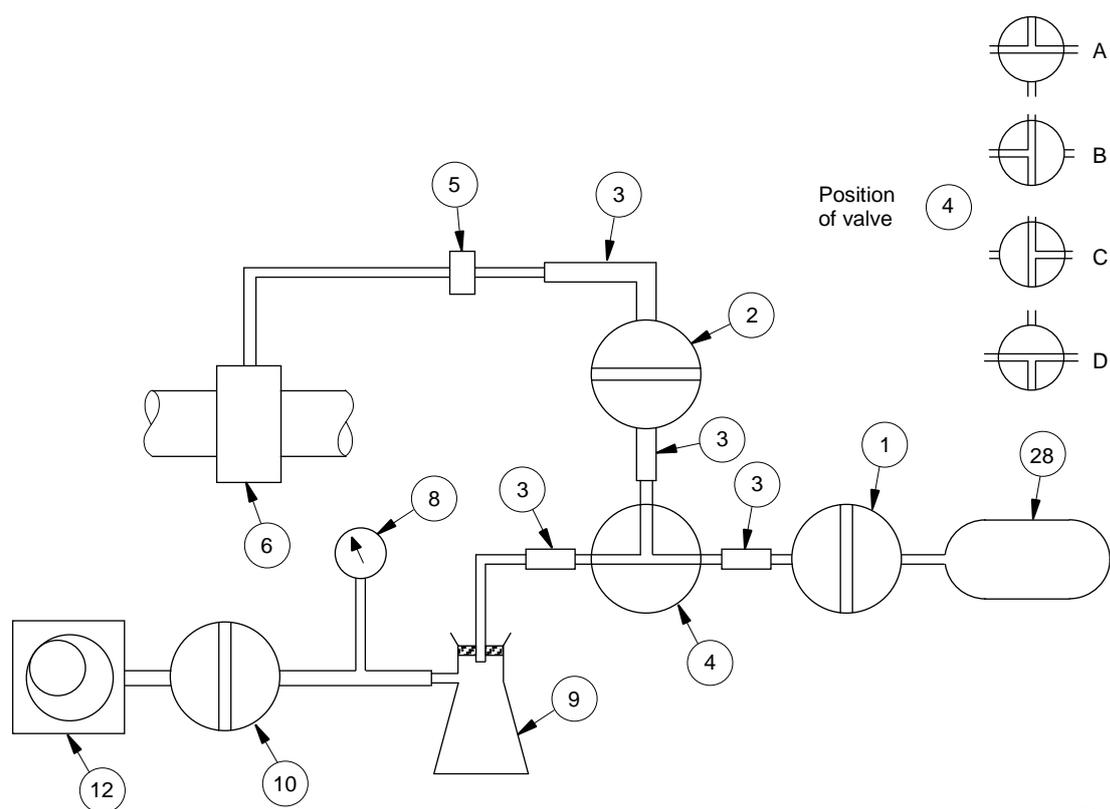
### 3.4 Sampling of free gases by vacuum

The apparatus is connected as shown in Figure 3. With the equipment sampling valve closed, stopcocks (1), (2) and (10) open, and the three-way valve (4) turned to position A, the vacuum pump (12) is allowed to evacuate the connecting tubing, the trap and the sampling vessel.

A satisfactory vacuum will be below 100 Pa. The system should be checked for leaks by closing the pump suction stopcock (10) and observing that no appreciable change in vacuum occurs. Over a time equal to that which will be taken for sampling, the pressure should not increase by more than 100 Pa. Similarly, the stopcock (1) on the sampling tube should be vacuum tight to the same degree over several weeks.

If the connecting tubing between the equipment sampling valve (5) and the gas-collecting relay is filled with oil, the three-way valve (4) is turned to position (B). The equipment sampling valve (5) is carefully opened and oil allowed to flow into the trap (9). When the end of the oil stream is observed to reach the three-way valve (4), it is turned to position D to evacuate the oil from it. Thereafter, valve (4) is turned to position C. When sampling is complete, stopcock (1) is closed first, then the equipment sampling valve (5) closed and the apparatus disconnected.

If the connecting tubing between the equipment and the sampling valve is empty of oil, the procedure for draining oil is omitted and the three-way valve (4) used in position C after evacuating and testing that the apparatus is leak tight.



IEC 2459/11

#### Key

1	vacuum tight stopcock	8	vacuum gauge
2	vacuum tight stopcock	9	trap
3	rubber connecting tubing	10	vacuum tight stopcock
4	vacuum tight three-way valve	12	vacuum pump
5	equipment sampling valve	28	sampling tube
6	gas collecting relay valve		

Figure 3 – Sampling of free gases by vacuum

### 3.5 Sampling of oil from oil filled equipment

See 4.2 to 4.4 of IEC 60475:2011.

## 4 Labelling of gas samples

Gas samples should be properly labelled before dispatch to the laboratory.

The following information, as shown in Table 1, is necessary (whenever it is known).

**Table 1 – Information required for gas samples**

Transformer	Sampling
Customer	Sampling date and time following a gas alarm
Location	Sampling point
Identification number	Sampling person
Manufacturer	Reason for analysis
General type (power, instrument or industrial)	Transformer non-energized, off-load energized or on-load
Rated MVA	
Voltage ratio	
Type and location of OLTC	
Date of commissioning	
<b>Oil</b>	
Type of oil (mineral or non-mineral)	Weight (or volume) of oil
Product name	Date of last oil treatment

The following additional information is desirable:

- ambient temperature, reading of MVA or load current or percentage load, operation of pumps, mode of communication of its tap-changer with the main tank, oil preservation system (conservator, nitrogen blanket, etc.), and any changes in operational conditions or any maintenance carried out since last sampling;
- time of sampling where more than one sample is taken.

## 5 Sampling, labelling and transferring of oil from oil-filled equipment

### 5.1 Sampling and labelling of oil

Consult 4.2 to 4.4 of IEC 60475:2011 for sampling equipment, sampling procedures and labelling to be used.

### 5.2 Transfer of oil for DGA analysis

#### 5.2.1 General

For transferring oil from its sample container into the gas extraction vessels of Article 7, the following procedures should be used:

#### 5.2.2 Transfer from oil syringes

Introduce a portion of the oil sample in the syringe into the gas extraction vessel by turning the three-way valve of the syringe to position B of Figure 5 of IEC 60475:2011.

### 5.2.3 Transfer from ampoules

Attach the ampoule in the vertical position. Install a three-way plastic valve between the bottom plastic tubing of the ampoule and another piece of plastic tubing going to a waste oil container. Attach a glass syringe to the three-way plastic valve. Open the upper cock then the lower cock of the ampoule. Fill the syringe with oil following procedures indicated in 4.2.2.2 of IEC 60475:2011. Transfer a portion of the oil sample in the syringe into the gas extraction vessel as indicated in 5.2.2 above.

### 5.2.4 Transfer from flexible metal bottles

Open the screw cap of the bottle, introduce a long needle down to the bottom of the bottle, attach a glass syringe with a three-way valve to the needle and gently (to avoid creating gas bubbles due to negative pressure) draw a sample of oil into the syringe. Detach the three-way valve from the needle and invert the syringe to expel any gas bubble introduced in the oil. Then introduce a portion of the oil sample in the syringe into the gas extraction chamber as indicated in 5.2.2 above. Alternatively, a piece of tubing can be used to draw oil directly into the gas extraction vessel (Toepler or partial degassing) under vacuum.

The first sample taken from the bottle should always be used for DGA analysis. No other sample should be taken for DGA analysis, since significant gas loss may occur into the headspace of the bottle.

### 5.2.5 Transfer from glass and rigid metal bottles

The procedure used for flexible metal bottles in 5.2.4 is suitable for glass and rigid metal bottles.

## 6 Preparation of gas-in-oil standards

### 6.1 General remark

As noted in Clause 1, the preferred method of assuring the performance of the entire system for gas extraction and analysis is to analyse oils containing known concentrations of gases (gas-in-oil standards).

Two methods of preparing gas-in-oil standards are described below, a general method and a simpler method. The first method has the benefit of producing much larger quantities of oil.

NOTE If gas-in-oil standards are commercially available they can be used, provided they fulfil quality assurance requirements.

### 6.2 First method: preparation of a large volume of gas-in-oil standard

#### 6.2.1 Equipment

A suitable apparatus design consists of (see Figures 4a, 4b, 4c):

- a magnetic stirrer (12);
- a 5 l oil vessel (13) equipped with three side-arm outlets, two of which are fitted with high-vacuum stopcocks (1) and (2) and one with a rubber septum (16);
- a 6 l reservoir (14) equipped with a high-vacuum stopcock (3) connected with a 75 ml splash bulb (15) and a high-vacuum stopcock (4);
- a mercury displacement system (17) consisting of two 500 ml mercury glass bulbs connected with a high-vacuum oil-resistant flexible rubber tubing.

The gas-injection system (Figures 4e to 4g) consists of

- a set of gas tight syringes of appropriate volumes (18),

- a plastic three-way valve of standard type (7), modified to minimize dead volume by inserting pieces of stainless steel tubing (approximately 0,4 mm inner diameter (ID) and 1,5 mm outer diameter (OD)) into the inner branches and connected to a gas-injecting needle (10) (approximately 10 cm long, 0,25 mm OD) to go through the rubber septum into the oil flask (16),
- gas cylinders equipped with a pressure reducer and a valve (20),

NOTE 1 Gas cylinders containing each of the individual gases to be injected can be used. Ready-made mixtures of these gases can also be obtained from some gas suppliers.

- a length of oil-resistant flexible tubing connecting the gas cylinder to the three-way valve (7) and incorporating a hypodermic needle (approximately 0,3 mm ID and 0,6 mm OD). The latter acts as a leak to a water bubbler (21) which is used to check the absence of back diffusion.

NOTE 2 Replace the length of tubing connecting the gas cylinder to the three-way valve after each gas change.

The oil sampling system (Figures 4h to 4k) consists of glass syringes (19) of suitable capacity equipped with two three-way plastic valves (8) and (9) and an oil-extracting needle (11) (approximately 0,6 mm ID, 1,0 mm OD and 120 mm long).

## 6.2.2 Procedure

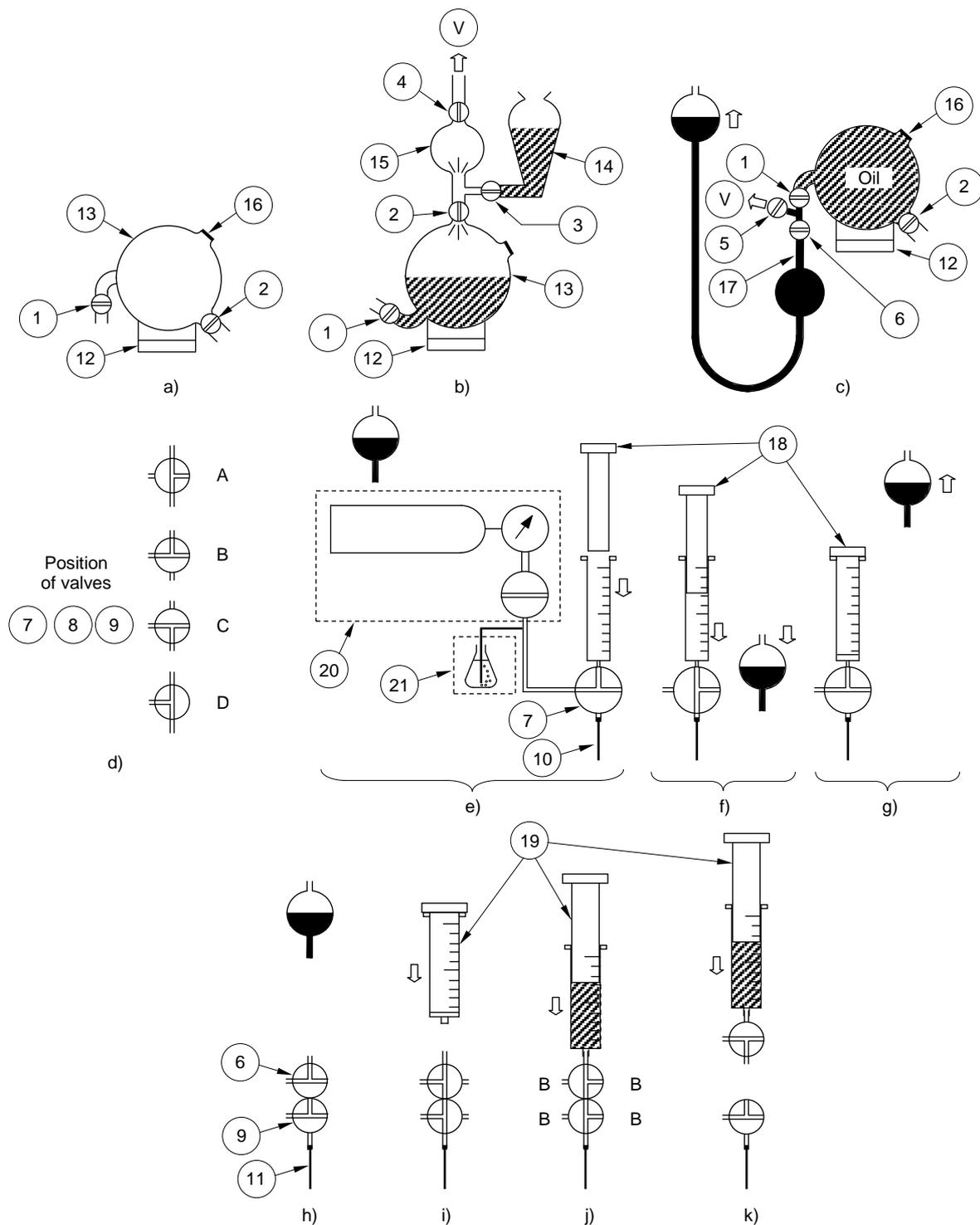
NOTE Figures in brackets refer to those circled numbers in Figures 4a to 4k. The positions A to D of the three-way valves (7, 8 and 9) are illustrated in Figure 4d.

### 6.2.2.1 Degassing the oil

- a) Thoroughly clean all the glassware before assembling.
- b) Secure the rubber septum and the flexible connections with pieces of twisted metal wire.
- c) Clean, if necessary, approximately 1 l of mercury with pentane and filter through a finely pierced filter paper.
- d) Adapt the oil reservoir (14), the splash bulb (15) and stopcocks (4) to the 5 l vessel (13). Connect the system to the vacuum pump (V) and evacuate the splash bulb (15) and the 5 l oil vessel (13) by opening stopcocks (2) and (4).
- e) Fill the oil reservoir (14) with mineral insulating oil complying with IEC 60296 and allow oil to flow slowly through stopcock (3) into the 5 l vessel (13) until it is full. Then close the stopcock (2) and remove the oil reservoir (14) and the splash bulb.

NOTE If the procedure is followed carefully (filling time about 4 h) the oil in the vessel will be virtually gas-free.

- f) Turn the oil vessel to bring it into the position shown in Figure 4c. Place a wet cloth over it to prevent its temperature rising and attach the mercury displacement system (17) to stopcock (1). Introduce 750 ml of mercury into the system with stopcock (6) closed.
- g) Connect the system to the vacuum (V), open the stopcock (5) and evacuate the section between stopcocks (1) and (6). Open the stopcock (6) to allow mercury to rise up to stopcocks (1) and (5), and then close stopcock (5). Raise the left bulb of the system (see Figure 7c) so that the mercury level is above the oil flask. Open the stopcock (1). Remove the wet cloth and switch on the magnetic stirrer (12).



IEC 2460/11

**Key**

1 vacuum stopcocks	9 three-way valves	17 mercury displacement system
2 vacuum stopcocks	10 gas-injecting needle	18 precision gas-tight syringe
3 vacuum stopcocks	11 oil-sampling needle	19 glass syringe
4 vacuum stopcocks	12 magnetic stirrer	20 gas cylinder with pressure reducer and valve
5 vacuum stopcocks	13 5 l oil vessel	21 leak to water bubbler
6 vacuum stopcocks	14 6 l oil vessel	V connection to vacuum pump
7 three-way valves	15 75 ml splash bubble	
8 three-way valves	16 rubber septum	

**Figure 4 – First method of preparing gas-in-oil standards**

### 6.2.2.2 Preparation of gas-in-oil standards

See Figures 4c to 4g.

- To inject the gases, attach the modified three-way valve (7), in position B, to the gas-injecting needle (10). Then push the needle through the rubber septum (16) into the oil. Turn the three-way valve to position D to purge the needle and valve with oil, then turn it to position B. Attach to valve (7) the barrel of a precision calibrated gas-tight syringe (18) of appropriate volume (precision within 1 %) and the gas cylinder connecting tubing (see Figure 4e). Allow a gentle flow of gas to flush the barrel, then slowly push the plunger several times into the barrel, finally down to the volume of gas to be injected, making sure there is continuous bubbling through the needle leak (21).
- Switch valve (7) to the injection position A, lower the mercury level below the needle tip, and push the plunger to inject the gas volume into the oil. Switch valve (7) to position B and raise the left mercury bulb above the oil vessel.
- Repeat the same procedure with each of the gases to be dissolved then remove the gas needle and valve (7).

When all the gases are dissolved, switch off the magnetic stirrer. Record the atmospheric pressure and temperature.

NOTE Instead of adding individual gases, it is more convenient to use a standard gas mixture, preferably containing all the gases listed in 8.1, in proportions representative of those found in the sampled oil.

### 6.2.2.3 Sampling of gas-in-oil standards

See Figures 4h to 4k.

- To remove oil samples from the 5 l vessel (13), attach two three-way valves (8) and (9) turned in position B, according to Figure 4b, to the liquid-withdrawing needle (11) and push the needle through the rubber septum (16). With the mercury level up, switch valves (8) and (9) to the draw-off position D to purge them with oil (see Figure 4i).
- Attach a syringe (19) and turn both valves (8) and (9) to position A, and draw out a suitable volume of oil (see Figure 4j). Then turn valve (8) to position C and valve (9) to position B and remove the syringe together with valve (8) (see Figure 4k).

To remove more oil, additional mercury shall be added to the mercury displacement system.

### 6.2.3 Calculation

Calculate the concentration of each gas “i” dissolved as follows:

$$C_i = V_i/V \times 10^6$$

where

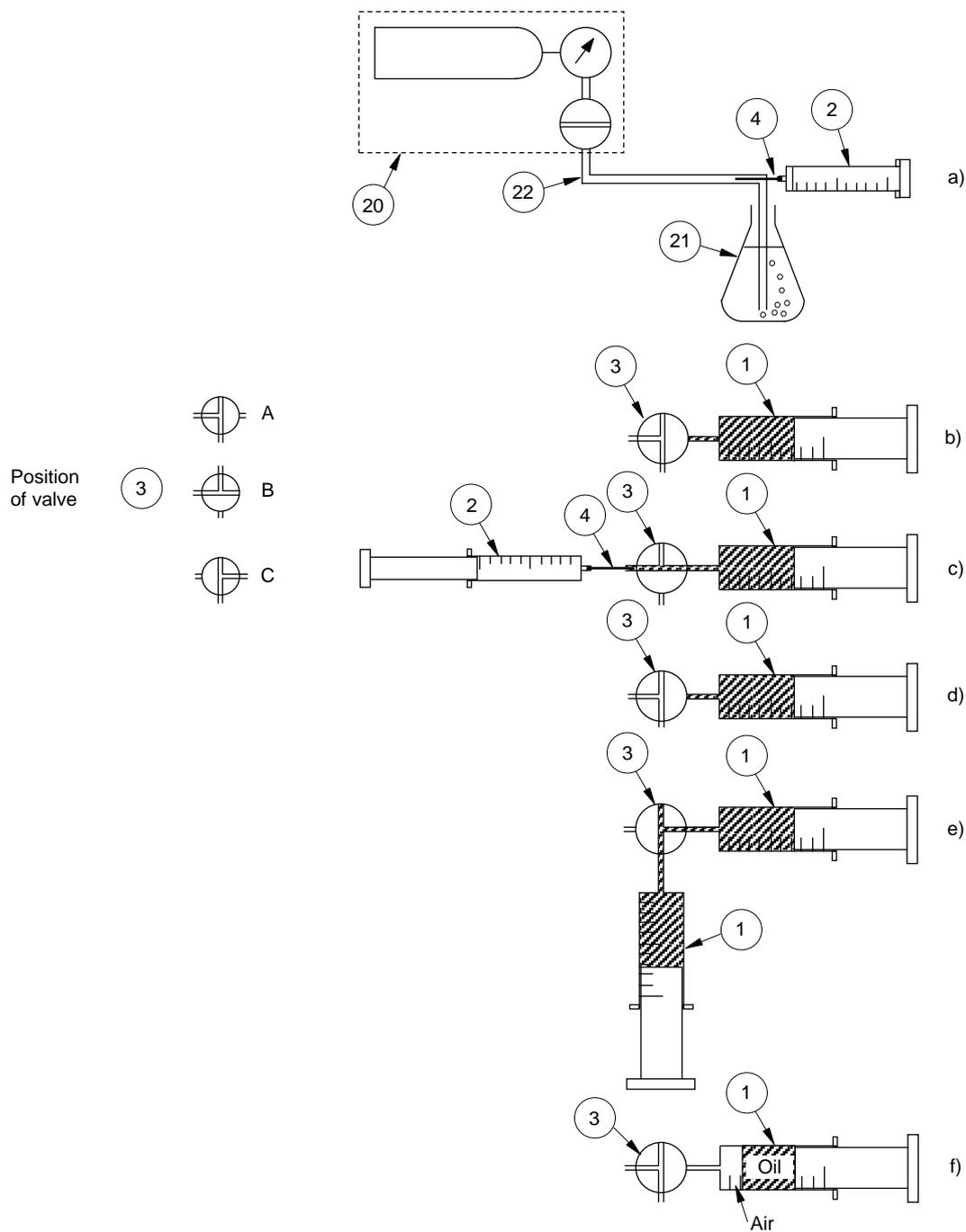
$C_i$  is the concentration of gas “i”, in  $\mu\text{l/l}$ ;

$V_i$  is the volume of gas “i” injected, corrected to 20 °C and 101,3 kPa in ml;

$V$  is the exact volume of oil in the 5 l oil flask, in ml.

### 6.3 Second method: preparation of gas-in-oil standards in a syringe or a vial

See Figures 5a to 5f.



IEC 2461/11

**Key**

- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| 1 glass syringe               | 20 gas bottle fitted with a pressure reducer and a valve |
| 2 precision gas-tight syringe | 21 leak to water bubbler                                 |
| 3 three-way valve             | 22 silicone rubber tubing                                |
| 4 gas-injecting needle        |  |

**Figure 5 – Second method for preparing gas-in-oil standards****6.3.1 Equipment**

Equipment consists of

- a set of gas-tight syringes of appropriate volume (2),

- a set of glass syringes of appropriate volume (1),
- a set of gas-injecting needles (4),
- three-way plastic valves (3),
- gas cylinders equipped with a pressure reducer and a valve (20).

NOTE Gas cylinders containing each of the individual gases to be injected may be used. Ready-made mixtures of these gases can also be obtained from some gas suppliers.

### 6.3.2 Procedure

- a) Bubble argon through 1 l of oil for 1 h under agitation, adjusting gas flow to maintain agitation of the oil in order to purge all the other dissolved gases. Degas this argon-saturated oil under a vacuum down to 1 Pa over an 8 µm-filter, in a 2 l vessel (residual contents of 500 µl/l O<sub>2</sub> and 2 000 µl/l N<sub>2</sub> are acceptable). When the oil is completely degassed, break the vacuum with argon up to 20 kPa.
- b) Weigh a 100 ml glass syringe containing 10 ml of glass beads. Connect the syringe to the bottom of the 2 l vessel and purge the syringe twice with 20 ml of oil. Make sure the cylinder and plunger are completely wetted with oil. Fill the syringe with 90 ml of degassed oil.
- c) Connect a gas-tight syringe of the required volume with a needle long enough to introduce a gas mixture in the syringe cylinder part, for instance of 115 mm length, to a cylinder containing a standard gas mixture, and purge 4 times with the standard gas. Fill the syringe with a known volume of standard gas. Insert the needle through the tip of the oil syringe and transfer the volume of standard gas into the oil syringe. Reweigh to determine the actual oil volume. Wrap the oil syringe with aluminium foil to avoid degradation with daylight and attach it to a laboratory 3-D shaker. Shake for 1 h or until all gasses are dissolved.

NOTE 1 Any other procedure that assists dissolution of gases in oil (for example, mixing with magnetic stirrer or other) is suitable and can be used.

- d) Record the atmospheric pressure and temperature: also refer to the note in 6.2.2.2. Calculate the dissolved gas concentration from oil volume, injected calibration gas volume, temperature and atmospheric pressure, as in 6.2.3. Express the quantities of gases injected in µmoles, or in µl converted to normal conditions (20 °C; 101,3 kPa).
- e) Repeat the procedure in order to obtain at least 3 gas-in-oil samples (in the case of headspace only) having concentrations that allow a calibration curve to be drawn covering the values expected in the unknown samples.

NOTE 2 If a total gas-saturated mixture is desired, draw dry CO<sub>2</sub>-free air or nitrogen into the syringe to make, with the gases already injected, a total of 10 % to 8 % of the oil volume according to the gas chosen (see Figure 5f).

Turn the three-way valve (3) to position A and shake the syringe again until the air or nitrogen is dissolved. Cooling the syringe in a refrigerator accelerates the dissolution of the gas in the oil.

NOTE 3 A vial may be used instead of a syringe. Fill the vial with the same amount of degassed oil as that needed when the ordinary analysis is performed, with the exact volume of oil measured by weight. Introduce into this vial known quantities of a calibrated gas mixture, so that the concentrations in the oil are in the same range as in the unknown field sample.

## 7 Extraction of gases from oil

### 7.1 General remarks

Removal of dissolved gases from oil for analysis may be accomplished either by vacuum extraction, stripping or headspace.

The multi-cycle vacuum extraction (Toepler) method is described in 7.2.

The single-cycle vacuum extraction (partial degassing) method is described in 7.3.

The stripping method is described in 7.4.

The headspace method is described in 7.5.

## **7.2 Multi-cycle vacuum extraction using Toepler pump apparatus**

### **7.2.1 General**

In this method, an operating procedure which attempts to remove as much as possible of the dissolved gas from the oil is used. It is normally possible to remove about 97 % of the more soluble gases and even higher percentages of the less soluble gases. Such a small imperfection is rarely significant when considering overall accuracies, but, in any case, the preferred method of calibration using gas-in-oil standards takes account of incomplete extraction.

NOTE To calibrate this method with gas-in-oil standards, the procedure described in 6.2 for preparation of argon-free standards should be used, since the calculation will be affected by the amount of dissolved argon that will be extracted but not detected by the gas chromatograph.

### **7.2.2 Toepler pump extraction apparatus**

An example of a suitable design is shown in Figure 6a. Note that Figure 6b includes recommended volumes. In this design, oil containing gas in solution is injected through a septum (9). Alternatively, after the equipment has been evacuated, oil may be withdrawn from an oil sample bottle via a tube attached to valve (V8) that has previously been filled with oil (see Figure 6c).

The Toepler pump extraction apparatus shall

- a) be capable of subjecting the liquid to a vacuum less than 10 Pa,
- b) be vacuum-tight. The vacuum tightness of the whole system may be verified by carrying out the extraction procedure but without introducing oil, as follows:  
carry out steps b), c) and d) of 7.2.3. Omit step e). Continue with steps f), g) and h) as if oil were present. After compression of gas to atmospheric pressure in step h), the amount of gas should be less than 0,1 ml,
- c) permit the measurement of extracted gas to be made to the nearest 0,05 ml or better, at normal temperature and pressure.

In addition:

- d) all tubing connecting the degassing flask (3) to the gas collection flask (2) (in Figure 6a) shall be of large bore, at least 5 mm internal diameter and as short as practicable;
- e) the vacuum gauge used cannot be of a type that operates at high temperature or uses ionizing radiation (thermocouple, ionization or Penning gauges) since these can produce gases of the types being measured by cracking the oil vapours present in the system. Since it may react with extracted gases, a Pirani gauge is not suitable either. A sensor based on capacitance changes between two chambers is suitable. It is recommended that two sensors be used, one in the vacuum chamber, the second for measuring gas volumes at atmospheric pressure.

Further requirements are noted in 7.3 in which the partial degassing method is described.

Since the detailed design of this apparatus is not standardized, it is necessary to establish an operation that will ensure adequate extraction of all components of the dissolved gas. The main parameters that need to be established are the number of degassing cycles (strokes) of the Toepler pump that should be used and the time for which each degassing cycle should last. This operation is preferably established by degassing a gas-in-oil standard as follows.

Use the extraction procedure as detailed in 7.2.3 but, instead of degassing an unknown oil sample, substitute a gas-in-oil standard of the volume normally used containing all the gases listed in 8.1.

Degas successive standards until a number of cycles of the Toepler pump, together with a degassing time on each stroke, has been established so that the area or height of each peak on the chromatogram of the extracted gases is within 95 % of the area or height of that peak on the chromatogram of the same quantities of gases injected directly into the chromatograph by means of a standard gas mixture (see 8.6).

A degassing time on each cycle of 1 min to 3 min for mineral oils is frequently used; the shorter the time the more degassing cycles are likely to be required. Similar degassing times can be used for non-mineral oils of similar viscosity, and longer ones for more viscous oils (e.g., 5 min to 10 min for silicone oils).

The above procedure serves to establish a routine of operation, which will apply until any major changes are made to the equipment and will also apply to other equipment of the same design. It is recommended that the overall calibration of the complete equipment (degassing equipment plus chromatograph) is checked periodically (for example, every six months) using gas-in-oil standards to provide correction factors to be applied to areas or heights of chromatogram peaks.

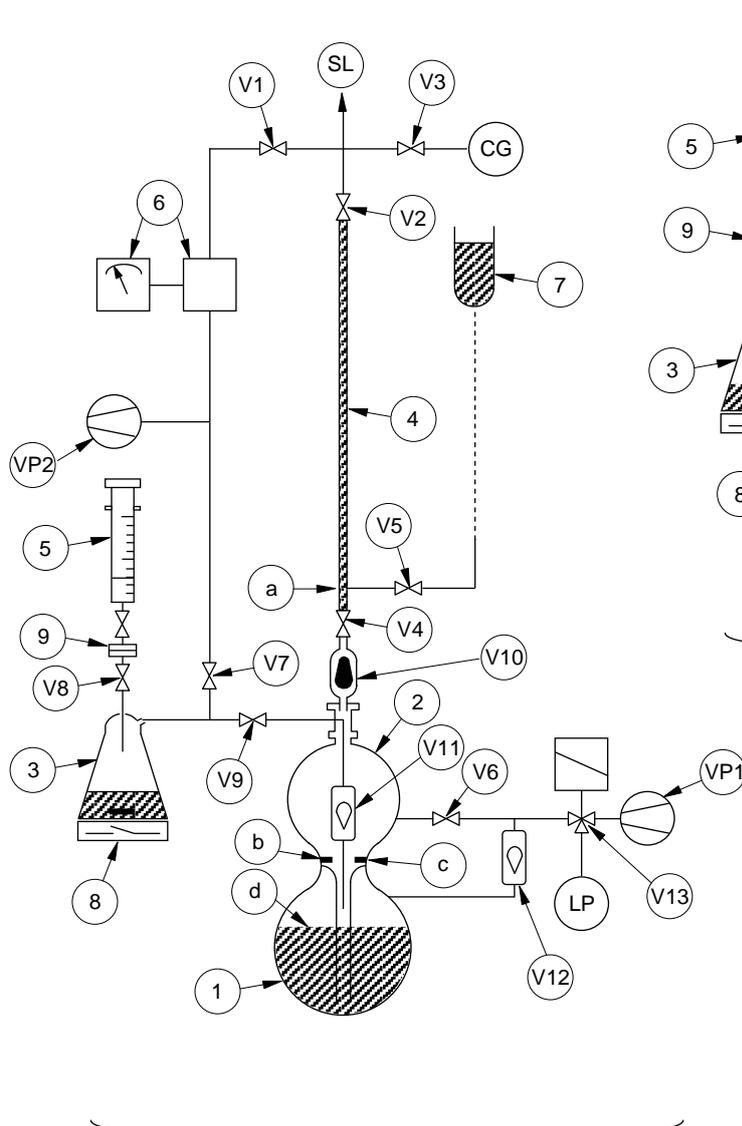


Figure 6a – General view of a Toepler pump extraction apparatus

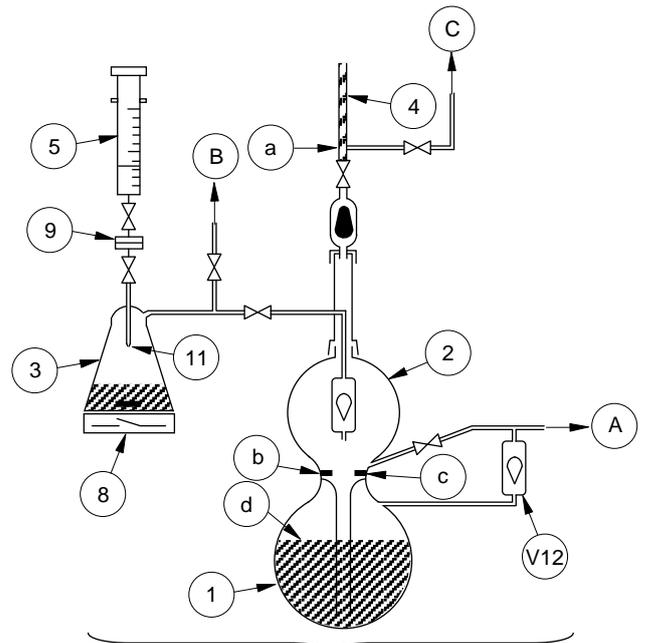


Figure 6b – Recommended volumes of several parts of a Toepler pump

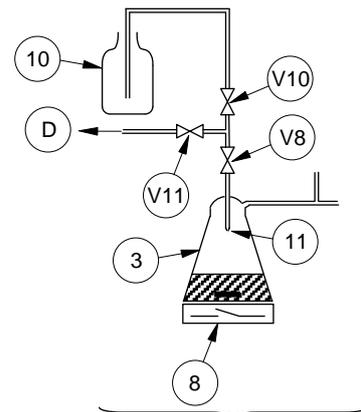


Figure 6c – Example of oil introduction by bottle

IEC 2462/11

**Key**

- |    |  |           |   |
|----|--|-----------|---|
| 1  | mercury reservoir – 2 l                            | V1 – V11  | hand stopcocks  |
| 2  | gas collection flask – 1 l                         | V10 – V12 | non-return valves                                       |
| 3  | degassing flask – 250 ml or 500 ml                 | V13       | electromagnetic three-way valve                         |
| 4  | gas-collecting burette – 25 ml (0,05 ml divisions) | VP1       | rough vacuum pump                                       |
| 5  | introduction of oil sample via syringe             | VP2       | main vacuum pump  |
| 6  | Pirani vacuum gauge                                | LP        | connection to low pressure air ( $\pm 110$ kPa)         |
| 7  | mercury-levelling vessel                           | SL        | connection to GC sample loop                            |
| 8  | magnetic stirrer                                   | CG        | connection to calibration gas cylinder                  |
| 9  | septum   | a b c     | electrical contacts                                     |
| 10 | oil-sampling bottle                                | d         | mercury level mark on tube                              |
| 11 | jet  | A         | connection to rough vacuum pump and air                 |
|    |  | B         | Connection to main vacuum pump                          |
|    |  | C         | Connection to mercury-levelling vessel                  |
|    |  | D         | connection to waste oil reservoir and rough vacuum pump |

NOTE Item 6 of Figure 6a should read “capacitance measurement device”.

Figure 6 – Example of a Toepler pump extraction apparatus

### 7.2.3 Extraction procedure

The following is a typical extraction procedure used when a sample is in a syringe. It is described by reference to the apparatus shown in Figures 6a and 6b. Modifications in the procedure may be needed for apparatus of other designs.

- a) Weigh the syringe (5) containing the oil sample and connect it to the degassing flask (3). When a bottle is used as a container (Figure 9c), the mass of oil degassed is determined by weighing the degassing flask before and after introducing the oil.
- b) Open valves V1, V2, V4, V6, V7 and V9. Close valves V3, V5 and V8. The valve V13 is a solenoid-operated three-way valve, which at this stage is not energized and connects the vacuum pump VP1 to the system.
- c) Switch on the vacuum pumps VP1 and VP2 and the magnetic stirrer (8).
- d) When the pressure has fallen to 10 Pa, close valves V2, V6 and V7.
- e) Open valve V8 and inject a sufficient oil sample through the septum (9) into the degassing flask (3). This is the start of the degassing part of the Toepler pump cycle.

NOTE 1 A gas bubble in the syringe suggests that the plunger has stuck and indicates the desirability of a new sample. If this cannot be provided, ensure that the bubble is introduced together with all of the oil or is re-dissolved in the oil by shaking the syringe.

NOTE 2 The minimum oil volume to be used is the volume necessary to produce enough gas volume for injection in the gas chromatograph. When this is possible, larger oil volumes may be used to increase the precision of the analysis. For oil from a factory test, a modification may be needed; see note 3 of step j) below.

- f) After the established degassing time (for example, 1 min to 3 min) continue the first Toepler pump cycle by switching valve V13 so as to admit low-pressure compressed air above the mercury which rises to the level of contact (a), compressing gas from the collection flask into the burette. Reversal of valve V13 to connect the vacuum pump to the mercury reservoir (1) allows the mercury to return (the gas collected in the burette being trapped by the non-return float valve V10) and further gas to be extracted from the oil. The contacts allow this cycle to be automated. Inductive level switches may be used instead.

An electric counter is helpful in counting the number of cycles and for stopping the procedure after the required number of cycles, as established as standard for the apparatus. Alternatively, the equipment may be run automatically for a standard time (for example, 10 min for a cycle time of 1 min).

The number of strokes should be such that the vacuum at the end of extraction approaches the initial value before extraction. The number of strokes necessary depends on the ratio between the total volume of the equipment and the volume of the pump. Typically, 4 to 20 strokes have been found suitable to reach 97 % extraction for the more soluble gases, depending on the equipment used.

- g) Switch off the automatic cycling control (if used) and set valve V13 to admit air. Allow mercury to rise into the burette to above the level of valve (V5). Close valve (V4).
- h) Open valve (V6) and adjust the mercury levelling vessel (7) to bring the mercury surfaces to the same level. Read the total volume of gas collected in the burette. Note the ambient temperature and pressure.
- i) Remove and reweigh the oil syringe to obtain the mass of oil that has been degassed. Determine the density of the oil at ambient temperature.
- j) Close valve (V1), open valve (V2) to admit the extracted gas into the sample loop. Again adjust the mercury levelling vessel to bring both the mercury surfaces to the new level and close valve.

NOTE 3 Another arrangement frequently used is to fit a septum on the top of the burette in place of valve (V2) and to transfer an aliquot of gas to the chromatograph by means of a precision gas-tight syringe. In such a case, it is good practice to fit a new septum each time the equipment is used.

NOTE 4 If an inadequate quantity of gas has resulted from degassing the first oil sample, the degassing flask may be disconnected and emptied, and the method repeated with a new oil sample. The first quantity of extracted gas is retained in the burette by keeping valve (V4) closed until the remainder of the system is re-evacuated (step d) above).

Alternatively, where concentrations of gas are expected to be low, a larger degassing flask, up to 2 l, may be fitted, with sample volumes up to 500 ml. Introduce the oil sample slowly to facilitate gas extraction.

- k) Calculate the total gas content extracted  $C_T$  of the oil sample in  $\mu\text{l/l}$  at 20 °C and 101,3 kPa from the expression:

$$C_T = (P/101,3) \times (293/273 + t) \times (Vd/m) \times 10^6$$

where

$P$  is the ambient air pressure, in kPa;

$t$  is the ambient air temperature, in °C;

$V$  is the total volume of gas extracted, at ambient temperature and pressure, in ml;

$d$  is the density of oil corrected to 20 °C, in g/ml;

$m$  is the mass of oil degassed, in g.

- l) Carry out the analysis as in Clause 8.

NOTE 5 Because the gas is not totally extracted from the oil, a rinse step may be required after a high concentration has been run (for example, after analysis of oil sample from tap changer). The extractor can be rinsed with oil containing non-detectable quantities of gases, except for those present in the air.

### 7.3 Vacuum extraction by partial degassing method

#### 7.3.1 General remark

In this method, gas extraction is accomplished by only one exposure to vacuum (between 3 min for mineral oils and 10 min for the more viscous silicone oils). Extraction efficiency depends on component gas solubility. Correction of this incomplete gas extraction can be obtained by calculation from the Ostwald solubility coefficients of the gases in transformer oil, either mineral or non-mineral (see Annex A)

#### 7.3.2 Partial degassing apparatus

Equipment such as that shown in Figures 6a and 6b is equally suitable for this method with the following changes:

- The automatic control arrangements used in the Toepler pump mode (valves V10 and electric contacts a, b and c) are not required. A simple hand pump (blow-ball) can be fitted in place of the low-pressure compressed air supply.
- The total expansion volume (degassing flask (3) plus collection flask (2) and connecting tubing, less the oil volume) should be at least 20 times the oil volume. In the apparatus shown in Figure 6b, a collection flask of 500 ml and a degassing flask of 150 ml are suitable for an oil volume of 25 ml to 30 ml.
- The mercury reservoir volume should not greatly exceed that of the collection flask; in the apparatus shown in Figure 6b, a reservoir volume of approximately 600 ml to 700 ml is recommended. The reservoir should be filled with mercury to leave an air space of not more than 100 ml to 150 ml.
- A mark should be made on the dip tube in the mercury reservoir, (mark d in Figures 6a and 6b) so that when the equipment is used for partial degassing the mercury can be brought to this mark and the expansion volume thus accurately defined.
- The apparatus shall be leak-free and capable of evacuation to 0,1 Pa. The burette, typically 3,5 ml, shall be calibrated in 0,01 ml divisions, and the connecting tubing and vacuum gauge as in points d) and f) of 7.2.2.
- Alternatively to the syringe, the needle and the septum, a flexible PTFE tubing connected to the valve can be used to introduce oil samples.

### 7.3.3 Extraction procedure

- a) Weigh the syringe (5) containing the oil sample and connect it to the degassing flask (3).
- b) Proceed as in steps b) to e) of 7.2.3, evacuating down to 0,1 Pa.
- c) Allow degassing to continue for 5 min to 10 min, depending on the oil viscosity, with the stirrer operating vigorously. Then close valve (V9).
- d) Proceed as in steps g) and h) of 7.2.3.
- e) Calculate the total gas volume extracted by dividing the volume of gas collected in the burette by the volumetric collection ratio  $V_c/V_t$ , where
  - $V_c$  (collection volume) is the volume of the burette and collection flask (2), from mark "d" to valves V9, V6, V5 and V2;
  - $V_t$  (total expansion volume) is  $V_c$  plus the volume of the degassing flask (3) and connecting tubing to V9, V8 and V7, less the volume of oil.
- f) Remove and reweigh the syringe to obtain the mass of oil that has been degassed. Determine the density of the oil at ambient temperature.
- g) Correct the calculated total volume of gas extracted to 20 °C and 101,3 kPa as in step k) of 7.2.3.
- h) Inject an aliquot of the gas extracted into the chromatograph as in step j) of 7.2.3.
- i) Carry out the analysis as in Clause 8.
- j) Calculate the actual concentration of each gas component originally present in the oil sample, by dividing its chromatographically measured concentration by its extraction efficiency  $E_i$  (see Annex A).

NOTE Because the gas is not totally extracted from the oil, a rinse step may be required after a high concentration has been run (for example, after analysis of oil sample from tap changer). The extractor can be rinsed with oil containing non-detectable quantities of gases, except for those present in the air.

## 7.4 Stripping extraction method

### 7.4.1 General

The extraction of dissolved gases is carried out by the carrier gas itself bubbling through a small volume of the oil. Typically an oil volume between 0,25 ml and 5 ml is used.

The time required to extract larger volumes would give unacceptable gas chromatograms except when used with cold traps or for hydrogen analysis only.

### 7.4.2 Stripping apparatus

Various designs of strippers are used. Figure 7 shows borosilicate glass strippers. Oil is injected into the stripper from a syringe via a rubber septum. This septum can be used several times (3 to 10 depending on the size of the needles) before leakage occurs.

A design of a stripper made of stainless steel is shown in Figure 8. A needle with a cock and interchangeable syringe connection is permanently fixed into the base of the stripper and a syringe containing oil is attached to the fixed needle. The oil is injected by the movement of a pneumatic actuator on the syringe plunger.

The volume of oil injected shall be measured with an accuracy better than 1,0 %. Injection from a precision syringe has been found to achieve this requirement but difference of syringe mass before and after injection is to be preferred if better accuracy is required.

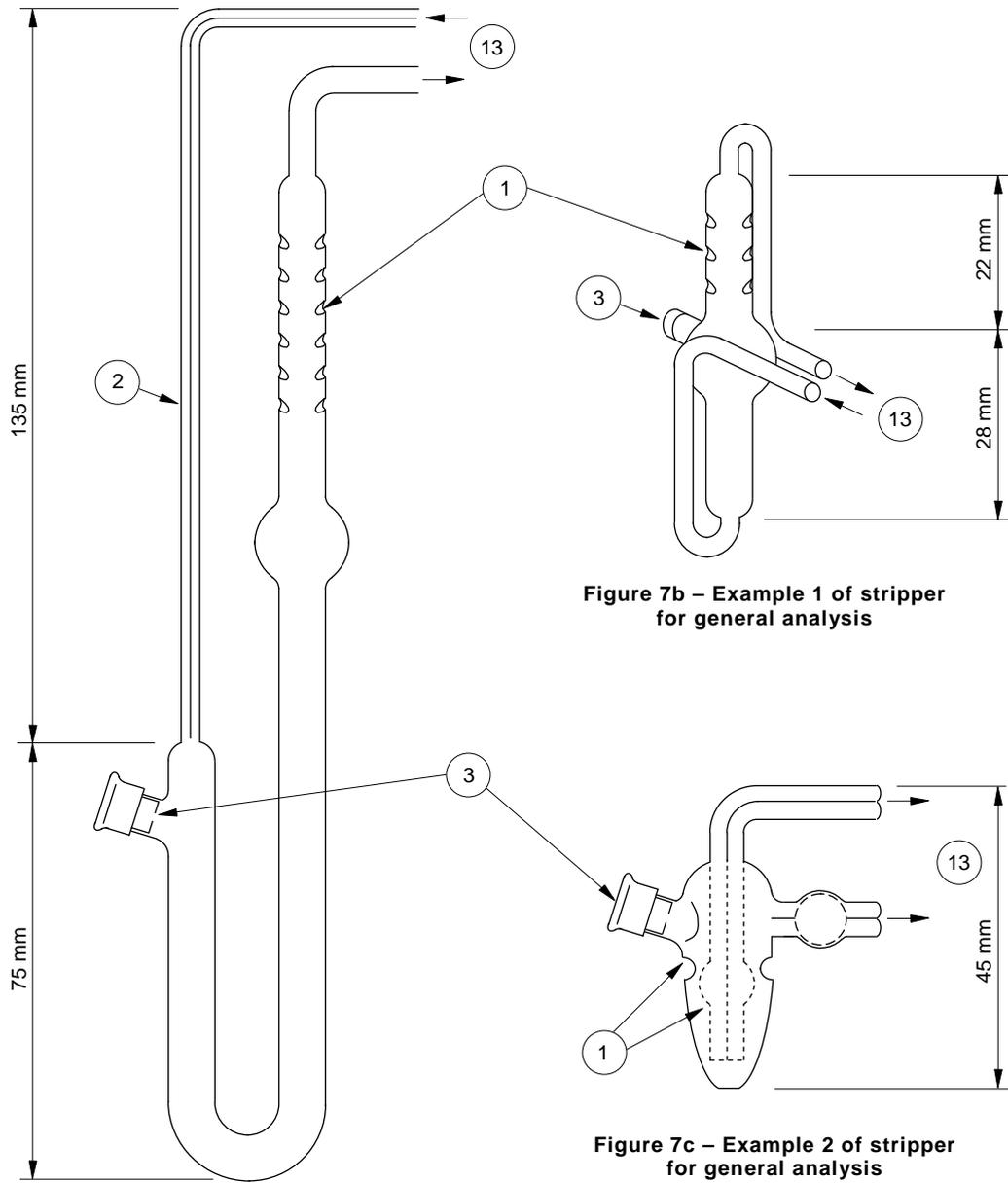


Figure 7a – Stripper for hydrogen analysis

Figure 7b – Example 1 of stripper for general analysis

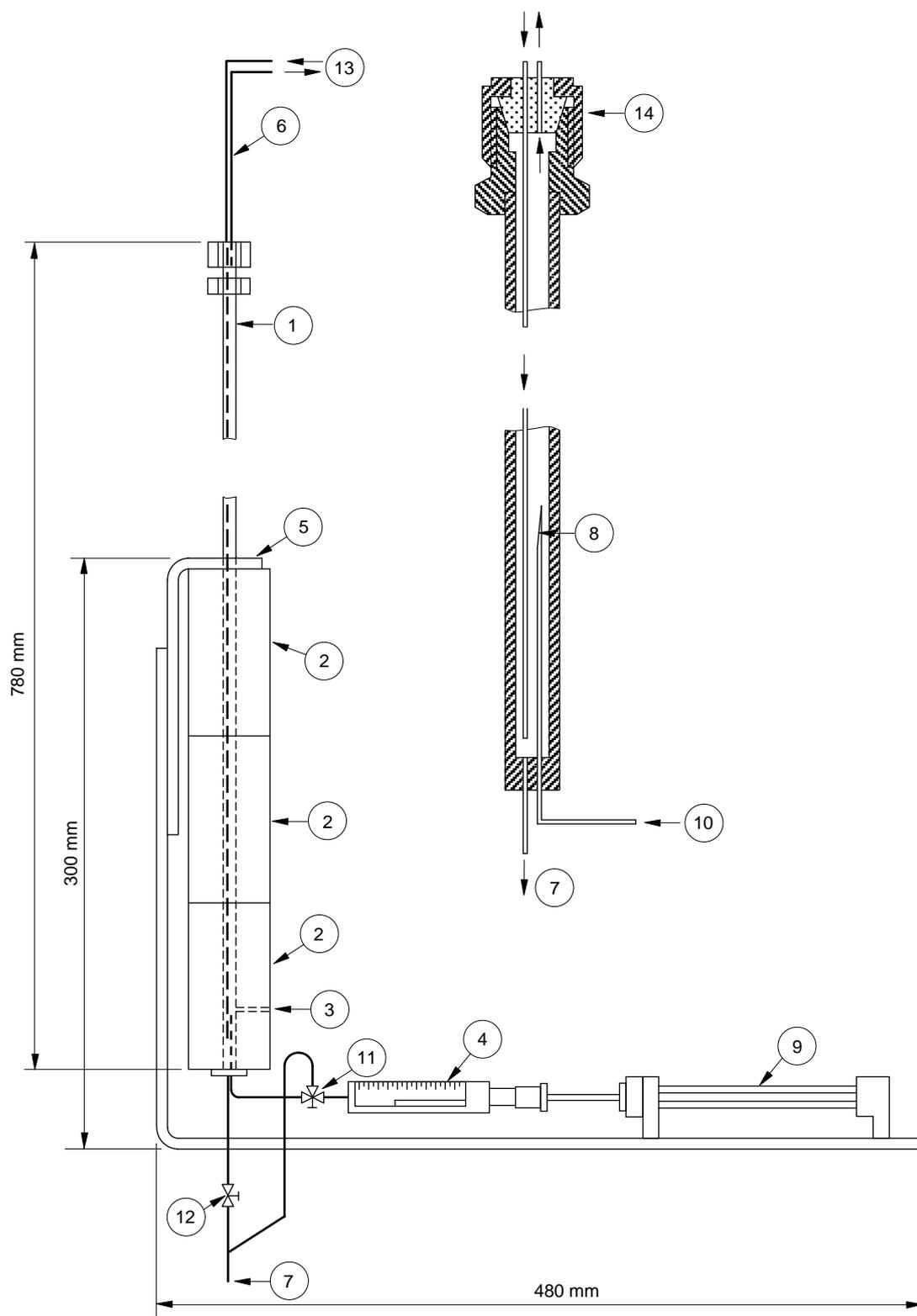
Figure 7c – Example 2 of stripper for general analysis

IEC 2463/11

**Key**

- 1 glass indentations
- 2 capillary tube
- 3 oil injection septum
- 13 connection to six port gas-sampling valve (see Figure 12a)

**Figure 7 – Types of glass strippers**



IEC 2464/11

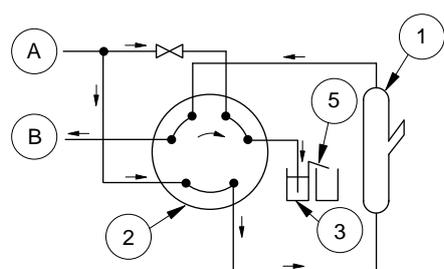
**Key**

- |   |   |
|---|---|
| 1 stainless steel tube (OD 6 mm – ID 4 mm)                      | 8 end of oil injection needle                                 |
| 2 heating blocks  | 9 air cylinder  |
| 3 temperature sensor  | 10 oil injection  |
| 4 5 ml syringe  | 11 three-way valve  |
| 5 aluminium bracket   | 12 stopcock   |
| 6 stainless steel capillary tubing inlet and outlet (OD 1,6 mm) | 13 connection to six port gas-sampling valve (see Figure 12a) |
| 7 waste oil   | 14 biconical union  |

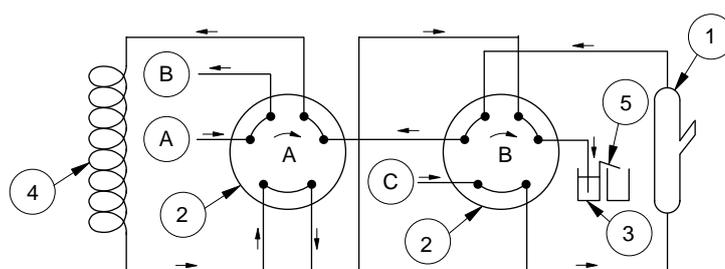
**Figure 8 – Stainless steel stripper**

### 7.4.3 Outline of procedure

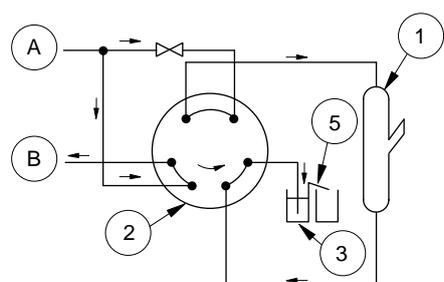
- As shown in Figure 9a connect the stripper in place of the sample loop of the gas chromatograph gas-sampling valve preferably using compression fittings. Vacuum rubber tubing may alternatively be used for the connections then verify that there is no leakage due to overpressure of the carrier gas; if such is the case, reduce the overpressure.
- Maintain the stripper at a controlled temperature between 20 °C and 80 °C. Indeed, elevated temperatures reduce oil viscosity and facilitate gas stripping.
- Allow the carrier gas to flow through the stripper.
- Before injection of the oil, check that the operating conditions of the equipment are satisfactory and particularly that the baseline on the recorder is stable.
- Inject the oil to be analysed into the stripper. The volume of oil to be injected will depend upon the type of stripper used and the expected gas content. During this operation, the carrier gas flow through the stripper shall be maintained.
- After the analysis has been completed, some stripper designs permit a back flush of the injected oil to waste without disconnecting the stripper. If the stripper is to be disconnected for cleaning, the gas outlet tube should be disconnected first to avoid the possibility of the oil sample entering the gas-sampling valve. Carry out the analysis as in Clause 8.



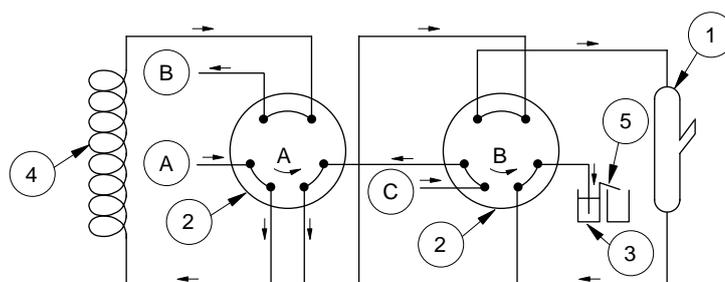
Position A: analysis



Position A1: trapping of gases



Position B: purge (emptying of stripper)



Position B1: injection + purge (emptying of stripper)

**Figure 9a – Usual arrangement for degassing up to about 2,5 ml of oil**

**Figure 9b – Arrangement with cold trap added for use with larger quantities of oil**

IEC 2465/11

#### Key

A inlet carrier gas	1 stripper
B outlet carrier gas (to chromatograph)	2 six port gas-sampling valve
C carrier gas for extraction	3 mercury valve
	4 cold trap
	5 waste vessel

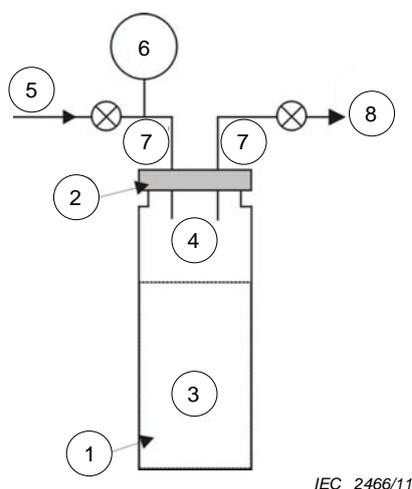
**Figure 9 – Schematic arrangement for connecting an oil stripper to a gas chromatograph**

## 7.5 Headspace method

### 7.5.1 Principle of the method

In this method a volume of oil  $V_L$  is introduced in a glass vial in contact with a gas phase (“headspace”) of volume  $V_G$ . A portion of the gases dissolved in the oil ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  and  $CO_2$ ) transfers to the headspace, under equilibrium conditions of temperature, pressure and agitation. The headspace is transferred to an injection loop or directly in the column of the gas chromatograph depending on the apparatus used. Calibration curves are used to establish the concentration of each gas in the headspace. The concentrations of the gases in oil are then calculated by using Henry’s law and experimentally determining the partition coefficients of the oil or by direct calibration with gas-in-oil standards. A schematic representation of this method is shown in Figure 10.

**Warning:** This method will provide reproducible results only if all the operation and calibration parameters are precisely controlled, otherwise significant errors may occur. The following parameters are of particular importance: total volume of vials, volume of oil, tightness of septa, temperature, dilution with argon and actual pressure in the vials after each step of the procedure. The same exact parameters should always be used for field samples, gas standards and oil standards.



#### Key

1 vial	5 carrier gas
2 septum	6 pressurization gauge
3 oil sample	7 headspace sampler needles
4 gas phase	8 to GC injection loop and detectors

**Figure 10 – Schematic representation of headspace sampler**

### 7.5.2 Symbols and abbreviations

$V$	total volume of the vial;
$V_G$	volume of the gas phase in the vial;
$V_L$	volume of the oil phase in the vial;
$C_G$	concentration of gas (i) in the gas phase of vial, obtained by GC (gas chromatography);
$C_L^{0*}$	concentration of gas (i) in the oil sample, obtained directly from $C_G$ using calibration curves with gas-in-oil standards;
$P, t$	atmospheric pressure and temperature when the oil sample was analysed ( $P$ in kPa; $t$ in °C);

- $P_s, t_s$  atmospheric pressure and temperature when the gas-in-oil standard, or the gas standard, was analysed ( $P_s$  in kPa;  $t_s$  in °C);
- $K$  partition coefficient of gas (i), for the calculation of  $C_L^0$  using gas standards;
- $C_L^0$  concentration of gas (i) in the oil sample.

### 7.5.3 Headspace extraction apparatus

#### 7.5.3.1 General remark

An example of a suitable design includes the following components.

#### 7.5.3.2 Headspace sampler

This sampler is equipped with a transfer line connected directly or through a T union to the first column of the gas chromatograph. Samplers equipped with syringe injection have not been evaluated.

NOTE The size of injection loops should be adapted to the type of columns in order to avoid broadening of peaks. If injection loops larger than 1 ml are used, it should be verified that the overpressure is high enough to adequately flush the sample loop and fill it to atmospheric pressure prior to the injection step (this will depend on the volume of the circuit between the vial and the vent in some systems).

A second injection loop may be necessary for injecting gas mixtures directly into the chromatograph, to check the response of the GC detectors daily with calibrated gas, and to perform Buchholz analysis. These operations are also possible using the headspace sampler, after transferring the calibrated gas mixture or the Buchholz gas sample into pre-purged vials.

#### 7.5.3.3 Headspace glass vials

##### 7.5.3.3.1 General

Use headspace vials suitable for use with the equipment. The actual volume of commercial vials may differ from the nominal value.

NOTE 20 ml vials have shown good performance. Their actual volume is closer to 22,3 ml.

The total volume of the vial  $V$  has a great influence on the value of the  $V_G/V_L$  ratio, and on the final results. Since significant variations of volume can occur between different batches of vials and between different vials of the same batch, the average value for each batch of vials purchased by the laboratory should be determined when they have different batch numbers. This can be done by measurement of the mass of pure water that can be contained in a vial according to the procedure described below in 7.5.3.3.2.

Condition 10 to 20 vials from the same batch and 100 ml of distilled water for 1 h at room temperature and note the temperature.

##### 7.5.3.3.2 Headspace glass vials calibration procedure

Determine the weight of the empty vials to the nearest 0,01 g. Fill the vials completely with distilled water as shown in Figure 11 and reweigh to the nearest 0,01 g. Calculate the volume of each vial by using the following equation:

$$V = (W - W_0) / D$$

where

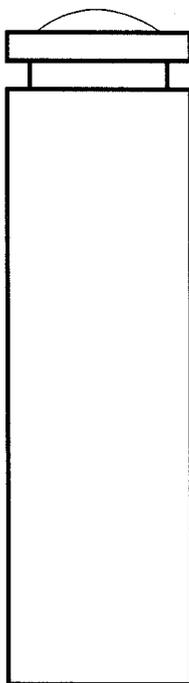
$V$  is the total volume of the vial, in ml;

$W_0$  is the weight of the empty vial, in g;

$W$  is the weight of the vial filled with water, in g;

$D$  is the density of water at measurement temperature, in g/ml.

Calculate the mean volume and the relative standard deviation,  $s$  % for the vials tested. If the value of  $s$  % is higher than 1 %, the controlled batch of vials is rejected and a new batch of vials shall be tested.



IEC 2467/11

**Figure 11 – Vial filled with water**

#### 7.5.3.4 Septa

The brands of septa used should not introduce contamination of the vials during analysis and should not leak after having been punctured by needles, especially by the large diameter needles in 7.5.4.1.2.

The suitability of septa is checked by analysis on blank vials containing argon only at atmospheric pressure, having been punctured the same number of times as the vials containing the oil samples or gas standards and left 24 h at room temperature. Very low quantities of oxygen and nitrogen should be found (not more than 150  $\mu\text{l/l}$   $\text{O}_2$  and 350  $\mu\text{l/l}$   $\text{N}_2$ ).

Another means of checking septa is by immersing the closed vial with its pierced septum in a water bath heated at 90 °C and check for bubbles. This test is useful also for checking the crimping method.

Porosity of septa can also be tested by filling a number of crimped vials (at least 10) with a gas mixture containing approximately 100  $\mu\text{l/l}$  hydrogen using one of the methods within 7.5.4.1. Using the method in 7.5.5.3, analyse duplicate vials for hydrogen content at intervals over a period of about 1 week, the first analyses being made as soon as possible after filling the vials. Normal calibration procedures should be carried out. The septum and seal are acceptable if the rate of decrease in hydrogen concentration is less than 2,5 % per day.

NOTE 1 Only PTFE-lined septa should be used, preferably of the chlorobutyl rubber, high-temperature type (PTFE = polytetrafluoroethylene = Teflon®). Silicone rubber septa have been found to leak and should be avoided.

In any case, new types of septa should be checked before use. The quality of the crimping equipment (crimping head and perforated aluminium caps) and the skill of the operator have been reported as critical.

NOTE 2 When the reliability of septa cannot be assessed with certainty, it is recommended that subprocedure 7.5.4.1.1 (preparation of vials in an inert box) be used.

### 7.5.3.5 Oil syringes

Appropriate oil volumes, measured as precisely as possible, are introduced in the vials, so that the  $V_G/V_L$  ratio is the same for all field samples and gas-in-oil standards analysed. Volumes of 10 ml to 15 ml have been found suitable, but lower or larger oil volumes may be used, depending on the gas content of the oil sample. Glass syringes of 20 ml, 30 ml or 50 ml can be used. New batches of syringes should be calibrated with the following procedure.

Fill a syringe with 20 ml of oil of known density. Weigh the filled syringe to the nearest 0,01 g. Draw 15 ml of oil from the syringe then reweigh the syringe. Subtract the two weights to obtain the weight of oil drawn. Calculate the volume of oil by dividing the weight of oil by the density of the oil. Perform this test on 20 syringes of each new batch. Calculate the standard deviation(s) and  $s$  % for the 20 syringes. If  $s$  % is higher than 1,3 %, the controlled batch of syringes is rejected and a new batch of syringes shall be tested.

Glass syringes are not intended for precise volumetric work. The index mark on the piston is about 0,5 ml in width, allowing considerable variations with operators. Therefore, the exact amount of oil introduced in a vial should be measured by weighing the vial or the syringe before and after introduction of the oil (see 7.5.4.1).

Two different types of needles are needed (A and B). For type A, 0,84 mm ID (gauge 18) (for the transfer of oil) and for type B, 0,25 mm ID (gauge 26) (for the transfer of gases and pressure equilibration) have been found suitable. Needle size should be adapted to the type of septa to ensure that they will not induce leaks (see 7.5.3.4).

For the procedure of 7.5.4.1.2, a maximum size of 0,84 mm ID and 1,27 mm OD (gauge 18) is recommended to avoid leaks through the septa.

For the procedure of 7.5.4.1.1, larger size needles may be used as they will not be used to pierce septa, and a larger size needle will facilitate oil introduction.

### 7.5.3.6 Inert boxes

#### 7.5.3.6.1 General

An inert box (either a glove box, a glove bag or a “revolving table”) is required for the procedure of 7.5.4.1.1.

#### 7.5.3.6.2 Glove box

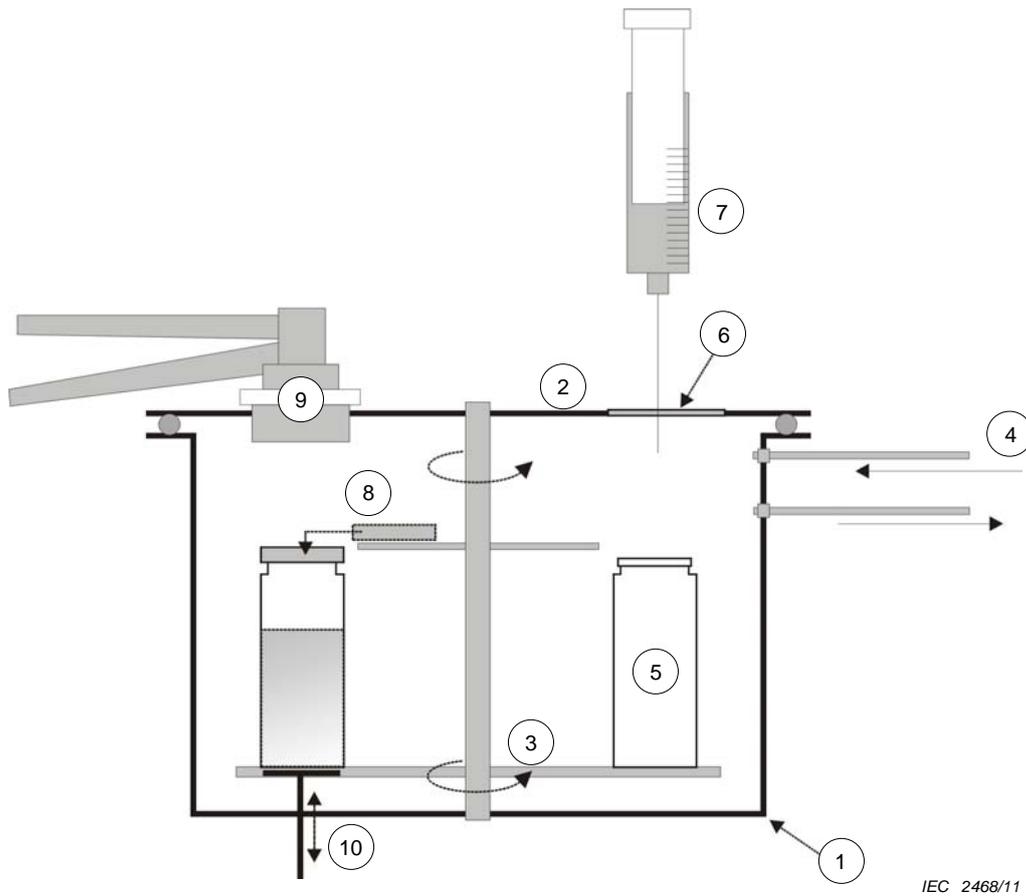
The glove box and its lock chamber should be purged with at least 5 times its volume of argon (typically, at 400 ml/min). Alternatively, a plastic glove bag, filled with all the necessary equipment (syringes, vials, etc), then purged with argon, may be used.

#### 7.5.3.6.3 Revolving table

The “revolving table” is described in Figure 12: a carousel carrying 20 empty vials is placed in a circular housing, hermetically covered by a transparent removable lid. The carousel can be rotated from outside with a knob.

A septum is attached to one side of the lid, and a vial crimper on the other side, both facing the mouth of the vials.

The revolving table is continuously flushed with inert gas (the same used as carrier gas) at a known and constant flow rate and pressure, to ensure constant operation conditions.



**Key**

- |   |                   |    |                     |
|---|-------------------|----|---------------------|
| 1 | housing           | 6  | lid septum          |
| 2 | lid               | 7  | oil syringe         |
| 3 | rotating carousel | 8  | vial septum and cap |
| 4 | argon purge       | 9  | vial crimper        |
| 5 | vial              | 10 | vial lifter         |

**Figure 12 – Revolving table**

**7.5.3.7 Headspace operational conditions**

See Table 2. The same conditions can be used for mineral and non-mineral oils.

**Table 2 – Examples of headspace operating conditions**

Carrier gas		Argon
Temperatures, in °C	Vial	70
	Transfer line	70-150
	Injector	150
Pressure, in kPa	Overpressure in vial	35-40
Volume, in ml	Sampling loop	0,25-1
Times, in minutes	Equilibration	10-180
	Pressurization	0,05-0,25
	Pressure equilibrium	0,05-0,25
	Expansion in sample loop	0,20-0,25
	Injection	0,20-1,00
Mixing power		High
NOTE 1 Ultrasonic agitation should not be used to speed up equilibrium times as it may produce hydrogen.		
NOTE 2 "High" (or "maximum") mixing power refers to the position on the headspace equipment (about 100 shaking movements per minute).		
NOTE 3 The pressurization time to be used is the shortest one to get equilibrium.		

Monitoring/recording of measurable parameters (argon overpressure, temperature, etc.) within a precision of  $\pm 0,5$  % is advisable to verify if they have not changed accidentally during an extended run.

This can be done by recording or printing the electronic reading of pressure available within the headspace equipment during the analysis. This may need important modifications for some headspace samplers that have only mechanical reading of the pressure.

Atmospheric pressure and ambient temperature shall be recorded when filling the vials, within a precision of  $\pm 0,5$  %, to be able to calculate actual quantities of gases introduced at the various steps of the procedure, and/or to convert to the conditions of this standard.

### 7.5.3.8 Gases

Argon used shall be chromatography graded (typically, > 99,999 % pure).

Standard gas mixtures supplied with a calibration certificate of  $\pm 1$  %, if available, or at worst  $\pm 2$  %, are used to establish a calibration curve for each dissolved gas. The concentrations of the mixtures should be chosen in order to fully cover the expected concentration range of field samples, which depends on the type of equipment to be monitored.

Different levels of concentrations in the calibration curve may be obtained by injecting different volumes of the same standard mixture or by using different standard mixtures in a suitable concentration range.

## 7.5.4 Headspace extraction procedure

### 7.5.4.1 Preparation of vials

Two alternate methods are possible, using either an inert box or needles.

#### 7.5.4.1.1 Preparation of vials in an inert box

This method has the advantage that septa are never punctured before being placed in the headspace carousel. The risk of septa leak (with its dramatic effect on analysis results) is therefore much reduced.

##### 7.5.4.1.1.1 Pre-purging of vials

Pre-purging can be carried out

- a) in the glove box: for practical reasons, series of 10 samples are prepared. Label and weigh 10 vials with their corresponding perforated aluminium caps and septa (uncrimped) to the nearest 0,01 g. Place the 10 weighed vials, 10 glass syringes of 20 ml, and 10 oil samples in their glass syringes or glass ampoules in the lock chamber of the glove box. Purge the lock chamber with argon. Transfer the content of the lock chamber into the glove box filled with argon.
- b) in the revolving table: up to 20 empty vials weighted as above and their corresponding caps and septa (of known average weight) are placed in the closed housing. Purge with argon for 10 min to 15 min.

##### 7.5.4.1.1.2 Preparation of vials with oil samples

Vials with oil samples can be prepared as follows:

- a) in the glove box: with a 3-way valve transfer about 5 ml of the first oil sample into a glass syringe and rinse the entire body of the syringe with the oil. Release the 5 ml oil to waste and fill the glass syringe with 20 ml of oil. Disconnect the oil syringe or glass ampoule and fix a needle to the glass syringe.

Release about 5 ml of oil into the waste vessel, then fill an empty vial with the remaining 15 ml of oil with the tip of the needle to the bottom of the vial. Adjust the volumes if a lower final oil volume (between 10 ml and 15 ml) has been chosen.

Close the vial with its septum and crimping cap and crimp with the help of the crimping bead, making sure that the lined side is turned towards the inside of the vial.

NOTE 1 Closing the vial should be done within 45 s after the vial has been filled with oil; otherwise, the sample should be discarded and a new one prepared.

Repeat the same procedure for the other nine samples.

- b) in the revolving table: connect a needle to the syringe containing the oil sample. Release about 5 ml of the oil sample into the waste vessel, to condition the needle and remove traces of air bubbles. Introduce an aliquot (10 ml to 15 ml) of the oil sample in a vial through the septum of the lid. Rotate the carousel and move the caps on the top of the vials. Rotate the carousel again and crimp the vial using the crimper and vial lifter. Repeat the same procedure for the 20 vials, then stop the flushing, open the lid and remove the vials from the carousel.
- c) Take the crimped vials out of the glove box or revolving table and weigh them to the nearest 0,01 g. Calculate the mass of oil by subtracting the weight of the empty vials from the weight of the filled vials and calculate their volumes by dividing the mass by the density of the oil.

NOTE 2 The actual density of oil (measured according to ISO 3675 or other standardized method) should be used for the calibration procedure with gas-in-oil standards. For sample analysis, an average density of the oil type (for example, one for paraffinic oils and one for naphthenic oils) should be used.

Measure the pressure and the ambient temperature in the glove box or revolving table precisely. Place the oil-filled vials in the headspace carousel for analysis.

The same procedures apply to gas-in-oil standards.

#### 7.5.4.1.1.3 Preparation of vials with gas standards

This is effected outside the glove box or revolving table. Place a piece of paraffin film (Parafilm ®)<sup>1</sup> on the mouth of a vial. Insert two needles through the film. Purge with calibrating gas mixture so that the purging volume of the vial is at least 5 times the volume of the vial (typically, 1 min at 100 ml/min). Remove the needle and close the vial with a septum and crimp cap, without removing the film.

#### 7.5.4.1.2 Preparation of vials with needles

Crimp a series of vials using perforated aluminium caps fitted with a PTFE-lined septum. Ensure that the lined side is turned towards the inside of the vial and that the latter is properly sealed by trying to turn the cap. If the cap is not tightly fixed, repeat the process.

##### 7.5.4.1.2.1 Pre-purging of vials

Insert two needles A (7.5.3.5) through the vial septum, one to be used as inlet gas and the other as outlet gas, on the sides of the septum, not in its centre. Purge each vial with argon at least 5 times the vial volume (for example, at a rate of 1 l/min for 0,1 min at 120 kPa or 120 ml/min for 1 min).

First remove the outlet needle and then the inlet needle, to build up some argon overpressure in the vial. Removal of the outlet and inlet needle should be done with a minimum of delay in order to avoid excessive overpressure if high flushing rates are used.

The efficiency of this preparation technique can be checked by analysis of one of these vials containing only argon. This has also been used to test the quality of septa (see 7.5.3.4). Very low quantities of oxygen and nitrogen should be found (see NOTE 2 of 7.5.3.4).

##### 7.5.4.1.2.2 Preparation of vials with gas standards

Insert two needles A (7.5.3.5) through the vial septum, one to be used as inlet gas and the other as outlet gas. Purge one vial with each calibration gas mixture at the same rate used in 7.5.4.1.2.1.

First remove the outlet needle (overpressure will take place in the vial). Remove the inlet needle. Using a 10 ml syringe with a type B needle remove the overpressure in the vial by inserting the needle of the syringe through the septum. After equilibrium, the atmospheric pressure will be obtained. If not, the dilution factor, and the results, will be affected when argon overpressure is applied at the next stage.

Measure ambient temperature and atmospheric pressure precisely in order to determine the exact quantities of gases present in the vial, and/or to convert to normal conditions (20 °C; 101,3 kPa).

##### 7.5.4.1.2.3 Preparation of vials with oil samples

Weigh a pre-purged crimped vial. Attach a type A needle to the syringe stopcock. Insert the needle through the septum and insert simultaneously a second type B needle to release the argon overpressure.

Fill up the vial with the chosen amount of oil. Remove the two needles together, to make sure that the pressure in the vial at this stage is atmospheric pressure.

---

<sup>1</sup> Parafilm ® is the trade name of products supplied by Pechiney Plastic Packaging Company. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

Weigh the oil-filled vial and subtract the weigh of the empty vial to get the mass of oil in the vial. Divide by the density of the oil to get the exact volume of oil in the vial.

The same procedure applies for vials of gas-in-oil standards.

#### 7.5.4.2 Headspace analyses

Place the vials inside the headspace sampler and begin the analysis using operational conditions such as those given in Table 2 as examples. As shown in Table 2, a large range of temperatures is possible for the transfer line and the injection valve, as well as for the equilibration times needed, depending on the exact type of equipment used.

NOTE Pressure in the vials at this stage should always be below the injection pressure (1,4 bar). Pressure in the glove box may exceed this, in which case it should be measured (in the glove box, or in the vial, with the gauge on the headspace equipment) and reduced if necessary. Ideally, it should be close to atmospheric pressure and should be known with precision in order to make corrections and calculations indicated in 7.5.5.2 and 7.5.5.3.

Record the actual atmospheric pressure throughout the run, since it may vary by several per cent over an extended run, especially if unattended, and it may be necessary to make corrections to total pressure in the vial.

#### 7.5.4.3 Procedure for analysis at low concentration levels

The procedures described in 7.5.4.1 and 7.5.4.2 provide the detection limits specified in Table 5 for service tests. More sensitive procedures (and special attention to avoid contamination) are required to obtain the detection limits specified for acceptance tests, where extracted gases in the headspace of the vials are in the nl/l range.

Toepler and partial degassing, where extracted gases are in the  $\mu\text{l/l}$  range at these levels, are more recommended for acceptance tests. However, if headspace is to be used for low concentration levels and acceptance tests, the more sensitive equipment and procedures described below are required:

- capillary GC columns such as the PLOT columns described in 8.3.2;
- reduced dead volumes between the vial and the GC detectors;
- calibration with different calibration curves;
- manual (rather than electronic) integration of the baseline of GC peaks. This will lower the detection limits to typically 0,2  $\mu\text{l/l}$  for hydrocarbons;
- for the still lower detection limits of acceptance tests, a larger injection loop of 1,5 ml, followed by a split of the gas sample between the vial and the GC columns (typically, of 1/50 to 1/100). This will result in much sharper GC peaks (particularly for hydrogen);

NOTE The equipment may be instructed to automatically choose the splitter option (for example, 1/100 for acceptance tests and 1/10 for service tests).

- alternatively, a syringe may be used to manually transfer a gas sample from the vial to the injection port of the GC. This will eliminate the gas dilution resulting from Argon pressurization of the vial.

#### 7.5.4.4 Procedure for analysis at high concentration levels

It has been observed that when hydrogen concentration levels are too high, the measured values are considerably below actual values. In such cases, a smaller volume of the oil sample should be used to obtain accurate results.

It has been found that when the hydrogen content is typically above 6 000  $\mu\text{l/l}$ , a second sample with 7 ml of the oil sample in the vial and a third measurement with 3 ml in the vial should be performed. Valid results are obtained when identical values with two different dilution factors are measured.

When using procedure 7.5.5.2 (calibration with gas-in-oil standards), introduce the reduced volume of oil sample (7 ml or 3 ml) in a syringe, complete to 15 ml with degassed oil, then transfer into a vial and proceed as with regular oil samples. Multiply the measured values of gas in oil by the proper oil dilution factor (15/7 or 15/3).

When using procedure 7.5.5.3 (calibration with gas standards), introduce the reduced volume of oil in a vial and proceed as with regular oil samples. Calculate gas concentrations in the oil sample using the equation indicated in 7.5.5.3 and the proper values of  $V_G$  and  $V_L$ .

NOTE This non-linearity has been observed mainly with hydrogen dissolved in oil, but samples with high concentrations of the other dissolved gases should also be measured following a similar procedure.

## 7.5.5 Calibration of the headspace extractor

### 7.5.5.1 General remark

Two different calibration methods are available.

### 7.5.5.2 Calibration with gas-in-oil standards

This is the preferred method of calibration recommended by CIGRE TF D1.01.15.

The advantage of this method is that partition coefficients need not be determined. Neither is it affected by the linearity problems evidenced by the scatter of results observed during CIGRE inter-laboratory tests using partition coefficients.

Three gas-in-oil standards at different concentrations, prepared according to the methods described in 6.2 or 6.3, are run at least once a month or each time an operational parameter has changed (argon overpressure, new batches of vials or syringes) or if calibration of GC detectors with gas standards indicate a change in the response of detectors.

Direct calibration curves are drawn, relating peak height or peak area to the concentration of gases in the gas-in-oil standard.

When an unknown oil sample is run under exactly the same operational conditions, its dissolved gas concentrations  $C_L^{0*}$  can be obtained by using the above calibration curves. A small correction for the differences of atmospheric pressure and temperature when the gas-in-oil standard and unknown oil samples were analysed should be made:

$$C_L^0 = C_L^{0*} \times (P/P_s) \times [(273 + t_s)/(273 + t)]$$

(see 7.5.2 for abbreviations).

### 7.5.5.3 Calibration with gas standards

The advantage of this method is that there is no requirement to prepare gas-in-oil standards for direct calibration of the headspace extractor.

Partition coefficients need to be determined accurately, however, under exactly the same operational conditions as the oil samples (see 7.5.5.4).

A vial containing the gas standard, prepared according to 7.5.4.1.2.2, is placed in the headspace sampler and analysed through the headspace injection loop.

Calibration curves relating peak height or peak area to the concentration of the gases in the gas standard are drawn. When an oil sample is run under exactly the same operational

conditions, the concentration of the gases in the gas phase  $C_G$  can be obtained by using this calibration curve.

The concentrations in the oil sample are then determined using the following equation, based on Henry's law, which requires that the partition coefficients  $K$  and the actual vial volume ratio ( $V_G/V_L$ ) for each oil sample be precisely determined.

$$C_L^0 = C_G \times (K + V_G/V_L)$$

NOTE 1  $V_L$  and  $V_G$  are calculated according to 7.5.3.3.2 and 7.5.3.5.

A correction for atmospheric pressure and temperature should be made using Equation (1) (see 7.5.5.2), replacing “gas-in-oil standard” by “gas standard”. Generally, gas standards are prepared together with oil samples and so the temperature and pressure inside the vials before headspace extraction should be the same. Concerning the atmospheric pressure, it can vary during the time needed for analysing several samples; as a consequence, in some systems equipped with sample loops in equilibrium with atmospheric pressure, the amount of gas (number of moles) going to the detector through the sample loop can change. Because of this, the correction for atmospheric pressure should be made.

NOTE 2 Although it is not needed for calibration, it is recommended when using this procedure that the overall performance of the extractor be verified regularly by running gas-in-oil standards.

#### 7.5.5.4 Determination of partition coefficients

The recommended method of determination of partition (or Ostwald or solubility) coefficients is the CIGRE TF D1.01.15 method consisting of bubbling pure gases in the oil according to ASTM Method D2780, or bubbling a standard mixture of gases in the oil.

It has been shown by CIGRE that partition coefficients measured by different laboratories using the headspace method and gas-in-oil standards, and/or the so-called slope/intercept method are not reliable and reproducible.

Examples of partition coefficients measured experimentally at 70 °C are given in Table 3.

**Table 3 – Headspace partition coefficients at 70 °C in mineral insulating oil**

	Mineral oil
Density	0,864
H <sub>2</sub>	0,074
O <sub>2</sub>	0,17
N <sub>2</sub>	0,11
CH <sub>4</sub>	0,44
CO	0,12
CO <sub>2</sub>	1,02
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,47
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,09
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,04
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,37
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	10,10

## 8 Gas analysis by gas-solid chromatography

### 8.1 General remarks

Gas samples, whether obtained from gas-collecting relays or removed from an oil sample, are analysed by gas chromatography. The gases to be determined are as follows:

- Hydrogen  $H_2$
- Oxygen  $O_2$
- Nitrogen  $N_2$
- Methane  $CH_4$
- Ethane  $C_2H_6$
- Ethylene  $C_2H_4$
- Acetylene  $C_2H_2$
- Carbon monoxide  $CO$
- Carbon dioxide  $CO_2$

For the purpose of this guide,  $C_3$  hydrocarbons are not required, but they may on occasion give useful information.

A number of methods may be used for the analyses; the two methods detailed in Table 4 are given as examples that have been found suitable for all extraction techniques.

The following assumes a measure of competence in the techniques of gas chromatography and omits, for brevity, many details that may be found in practical manuals on these techniques.

**Table 4 – Examples of gas chromatographic operating conditions**

	Example 1	Example 2
Type of columns	Packed	PLOT
Column 1	Porapak N <sup>2</sup> or Haysep N <sup>3</sup> , $L = 3 ; D = 3$	Carboxen 1 006 <sup>4</sup> or Carboplot P7 <sup>5</sup> , $L = 30 ; D = 0,5$
Column 2	Molecular sieve 5A or 13x $L = 0,5 ; D = 3$	Molecular sieve 5A (50 $\mu$ m) $L = 30 ; D = 0,5$
Temperature (°C) of:		
Column bypass valve	120	90

<sup>2</sup> Porapak<sup>®</sup> is the trade name of products supplied by Water Associates. (Porapaks<sup>®</sup> are porous polymer beads modified to give different retention characteristics. Eight types are available; in order of increasing polarity these are Porapak<sup>®</sup> P, PS, Q, QS, R, S, N, and T). Haysep<sup>®</sup> products are polymers of a similar type. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

<sup>3</sup> Haysep N<sup>®</sup> is the trade name of products supplied by VICI Valco Instruments. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

<sup>4</sup> Carboxen<sup>®</sup> is the trade name of products supplied by Sigma-Aldrich. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

<sup>5</sup> Carboplot<sup>®</sup> is the trade name of products supplied by Agilent Technologies. This information is given for the convenience of users of this standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

	Example 1	Example 2
Type of columns	Packed	PLOT
FID	250	250
HID	250	250
TCD	200	200
Methanator	400	350
Oven	35-180	40-100
Gases separated		
On column 1	CO <sub>2</sub> (TCD) CO <sub>2</sub> *, C <sub>n</sub> H <sub>n</sub> , (FID)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> * (FID)
On column 2	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO (TCD) CO * (FID)	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO (TCD) CH <sub>4</sub> , CO * (FID)
Argon carrier gas	25 ml/min	6 ml/min
NOTE <i>L</i> = length (in meters), <i>D</i> = diameter (in mm). * CO and CO <sub>2</sub> converted into CH <sub>4</sub> by methanator.		

## 8.2 Outline of suitable methods using Table 4

In example 1 of Table 4, two separate runs are made, one with a Porapak ® column and the other with a molecular sieve column. A single detector having adequate sensitivity for all the gases to be detected is not available; thus, the gases eluted from the column in use are passed over both a thermal conductivity detector which detects atmospheric gases, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> and a flame ionization detector which detects hydrocarbons.

To determine CO and CO<sub>2</sub> with improved sensitivity, a methanator may be fitted at the inlet of the flame ionization detector to convert CO and CO<sub>2</sub> to methane, which is then detected by the flame ionization detector.

In example 2 of Table 4, more sensitive PLOT (porous large open tubular) columns are used, particularly in the case of headspace extraction.

When using a stripping extraction method, it may not be possible to achieve the sensitivity and precision for hydrocarbons required for factory tests using less than 5 ml of oil. Larger volumes of oil (10 ml) require longer stripping times to extract the dissolved gases, which would give unacceptable gas chromatograms unless the extracted gases were to be concentrated by cold trapping.

The method below is written for an apparatus in which the outputs from the detectors are switched electrically so that they may be dealt with by a single channel integrator or single channel chart recorder. Use of a dual channel integrator or recorder eliminates the need for switching.

## 8.3 Apparatus

### 8.3.1 Gas chromatograph

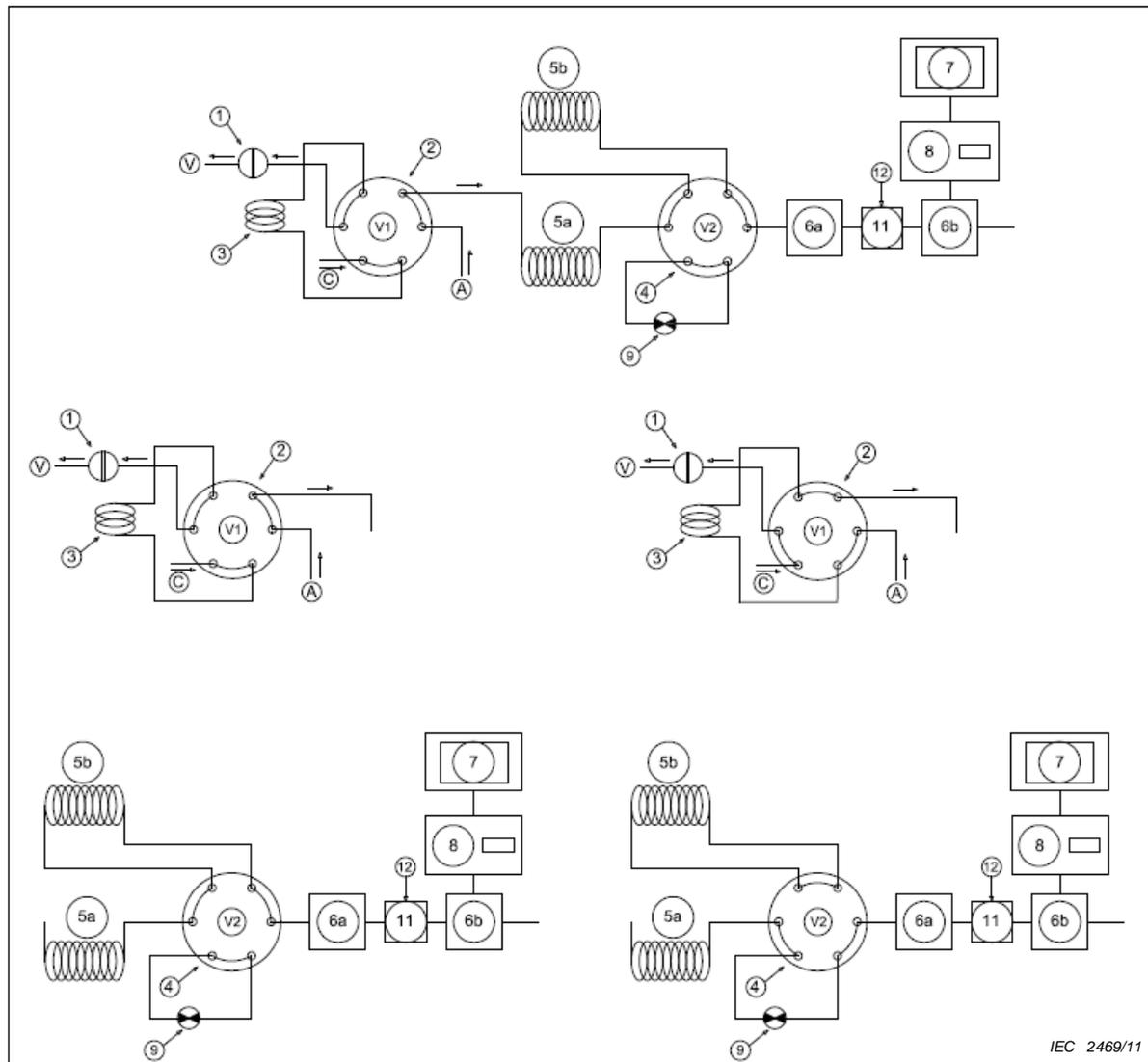
Figure 13 is an example of the layout of an instrument that has been used and found acceptable. Injection arrangements shall suit the method by which gas is transferred from gas extraction equipment into the chromatograph.

Thus, the vacuum extraction equipment described in Figure 6 and used for both Toepler pump and partial degassing methods transfers the gas via a gas sample valve and calibrated sample loop, a method recommended to improve repeatability.

Alternatively, gas samples may be transferred and injected into the chromatograph using a precision gas-tight syringe, and this latter method is generally used for gas samples from gas-collecting relays.

In the case of extraction by stripping (see Figure 9), a sampling valve is used, with the stripper inserted in place of the sample loop as shown in Figure 9a. Arrangements where a stripper plus cold trap are used are shown in Figure 9b.

In the case of the headspace method, the headspace accessories described in 7.5.3.2, a bypass valve, and a zero-dead volume adapter (0,53 mm ID) for the column connections are used for injecting extracted gases.



### Key

#### Position A: Sample loop filling

- 1 stopcock
- 2 chromatograph gas sample valve
- 3 sample loop
- 4 column selector valve
- 5 columns
  - a) column 1
  - b) column 2
- 6 detectors
  - a) thermal conductivity
  - b) flame ionization
- 7 recorder

#### Position B: Injection

- 8 integrator
- 9 optional restriction valve for pressure compensation
- 10 switch
- 11 methanator
- 12 H<sub>2</sub> for catalysis
- A inlet carrier gas
- B outlet carrier gas (to GC)
- C injection of gas sample
- V connection to vacuum

**Figure 13 – Schematic arrangement for gas chromatography**

### 8.3.2 Columns

In the present examples of Table 4, two columns are used with a two-way valve enabling selection between the columns.

However, the important requirement for all columns is that they should achieve good separation in as short a time as possible, while giving all elutions on a stable baseline. The columns indicated in Table 4 are given only by way of examples and other columns meeting these general requirements may be used.

In the case of the headspace method, the packed columns described in example 1 of Table 4 can be used for the routine analysis of oils; however, at low gas-in-oil concentration levels, gases shall be detected in the headspace phase at the nl/l level. This requires the use of the PLOT columns of example 2 of Table 4. At these nl/l gas levels, special care should be taken to prevent contamination and in the control of the GC detectors.

### 8.3.3 Carrier gas

The carrier gas is, preferably, gas chromatograph grade argon.

### 8.3.4 Detectors

The gases eluted from the columns are passed over a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID). A helium ionization detector (HID) can be used instead of the FID and TCD. The HID is 10 times more sensitive than FID, using helium as a carrier gas and does not require the use of a methanator.

### 8.3.5 Methanator

In the present examples, a methanator is fitted at the inlet to the flame ionization detector to improve the sensitivity with which CO and CO<sub>2</sub> can be detected by converting these gases to methane.

NOTE The activity of the methanator may be impaired by the presence of sulphur hexafluoride (this gas is sometimes used in cable terminal boxes and may diffuse into the equipment filling oil). In this case, a different analytical arrangement should be used which is not described in this standard.

The methanator may lose some sensitivity (and the CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO/CH<sub>4</sub> ratios decrease) with time, but may be recalibrated.

### 8.3.6 Cold trap

When the stripping method is used, a cold trap may be fitted at the outlet of the stripper to improve the sensitivity for hydrocarbons.

Figure 9b shows an example of the method of inclusion of a cold trap. A typical device used consists of a 130 mm long, 6 mm OD, stainless steel tube packed with 100/120 mesh Porapak Q<sup>®</sup> or equivalent, maintained below –54 °C in a suitable freezing mixture such as solid carbon dioxide and alcohol.

During stripping, a separate carrier gas stream circulates in the cold trap while the main carrier gas flows directly to the gas chromatograph. After stripping, a valve is switched to direct the carrier gas flow through the cold trap. Then the trap is rapidly heated to 80 °C, injecting the trapped gases onto the analytical columns.

### 8.3.7 Integrator and recorder

The electrical outputs from the detectors are fed to an integrator. Additionally or alternatively, a chart recorder may be used.

#### 8.4 Preparation of apparatus

- a) Set up the chromatograph and allow the flow of carrier gas and the temperature to stabilize as shown by the production of a steady baseline.
- b) For the vacuum extraction methods, either inject the gas sample using a syringe or with the gas sample loop previously evacuated.
- c) For the stripping method, introduce the oil sample into the stripper by means of a precision syringe.
- d) For the headspace method, inject the extracted gases using accessories indicated in 8.3.1.

#### 8.5 Analysis

See Figure 13.

A possible procedure using one chromatograph fitted with two columns, a gas-sampling valve and a methanator is given below (example 1 of Table 4).

- a) Adjust the selector valve (4) (position A) to bring the Porapak ® (5a) or equivalent column into use.
- b) Turn the sample valve (2) to introduce the gas sample.
- c) Use the switch (10) to select the flame ionization detector (6b). The first peak to emerge will be CO converted to CH<sub>4</sub> by the methanator. The second peak will be CH<sub>4</sub>. The third peak is CO<sub>2</sub> converted to CH<sub>4</sub> by the methanator, and this is followed by C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

NOTE The CO and CO<sub>2</sub>, having been converted to CH<sub>4</sub> by the methanator, are detected at high sensitivity by the flame ionization detector. High concentrations of these gases may well exceed the linear range of this detector. In this case, use may be made of a thermal conductivity detector to evaluate the CO<sub>2</sub> before methanation.

- d) Adjust the selector valve (4) (position B) to bring the molecular sieve column into use. Obtain a stable baseline.
- e) Refill the gas sample loop according to step j) of 7.2.3.
- f) Turn the sample valve (2) to introduce the gas sample.
- g) Use the switch (10) to select the thermal conductivity detector (6a). Peaks will emerge in the following order: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>.
- h) Use the switch (10) to select the flame ionization detector (6b). The next peak will be CH<sub>4</sub>; the last peak to emerge will be CO converted to CH<sub>4</sub> by the methanator.
- i) Purge any retained gases from both columns.
- j) One determination per gas sample is normally sufficient.

#### 8.6 Calibration of the chromatograph

Retention times are established by injection of dilutions of individual gases in the carrier gas into the columns. The response factors of the detectors, however, are preferably determined using a standard gas mixture diluted with the carrier gas, containing known concentrations of all gas components to be determined, in proportions resembling those found in oils from transformers. Such a standard mixture should be used periodically, depending upon the stability of the equipment. For better precision, calibration should be undertaken immediately before analysis of the oil sample.

The minimum number of standard gas mixtures needed for calibration of the chromatograph varies from 1 to 3. Only one is needed when performance of analysis equipment has been found linear (by verification of the entire system) in the concentration range of gases usually found in transformer oil.

A different standard for verification of GC detectors should be run at least once a day.

## 8.7 Calculations

- Identify the gas corresponding to each peak by comparison with the chromatograms obtained during calibration.
- Measure the area or height of each peak, note its retention time and apply the calibration data to obtain the gas volumes.
- When dealing with analyses of gases taken from gas collecting relays, calculate the concentration of each gas in per cent by volume.
- When dealing with analyses of gases extracted from oil, calculate the concentration in microlitres of each gas per litre of the oil from which it was extracted (or micromole of each gas per litre of oil).

Dissolved gas concentrations in the oil sample  $C_L^0$  should be converted to these standard conditions (101,325 kPa and 20 °C), using the following equation:

$$C_L^0(\text{corrected}) = C_L^0 \times (P/101,325) \times (293/(273 + t))$$

where

$C_L^0$  is the concentration of gases in the oil sample at ambient temperature and pressure;

$t$  is the ambient temperature, in °C;

$P$  is the atmospheric pressure, in kPa.

NOTE 1 1 µl/l corresponds to 1 ppm by volume and 0,042 µmol/l at 20 °C and 101,3 kPa.

NOTE 2 Concentrations in µmol/l can be converted to µl/l or ppm, under these standard conditions, by multiplying by 22,4 (293/273).

NOTE 3 The total gas content of oil by volume, expressed as a percentage, in the case of partial degassing, stripping and headspace methods, can be estimated by the sum of the individual gas concentrations expressed in µl/l under these standard conditions.

## 9 Quality control

### 9.1 Verification of the entire analytical system

The preferred method of ensuring that the entire system (extraction and chromatography) gives stable and accurate results is by analysing a known quantity of gas-in-oil standards (containing all the gases listed in 8.1 in proportions resembling those found in oils taken from transformers) in place of an oil sample and carrying out all the procedures detailed above.

In the case of the Toepler pump extraction method, it has been confirmed that the extraction efficiency and performance of the whole analysis equipment can be verified by the daily analysis of an air-saturated oil standard (see Annex C) and one standard gas mixture with average gas concentrations in the range usually found in transformer oil samples.

It is recommended to use at least two gas-in-oil standards, one containing low concentrations of gases (resembling oils in factory tests) and the other containing higher concentrations (resembling oils from equipment in the field) to check the quality of the results produced by the analytical system in the entire linearity range. The chromatogram peak areas or heights can then be related directly to the quantities of gases present in the oil, compensating automatically for incomplete extraction and other operational factors.

It is good practice to repeat this procedure at intervals of calibration of not more than six months or following changes in apparatus or operating conditions.

## 9.2 Limits of detection and quantification

The basic requirement is that the analytical system, consisting of degassing equipment and gas chromatograph, shall have adequate sensitivity for the task for which it is designed.

Not only the detection limit, but also the sensitivity, the repeatability and the accuracy of results depend on many details of the overall procedure, in particular the method of extraction and the design and method of operation of the gas chromatograph and its ancillaries.

For example, by using a methanator combined with a flame ionization detector, instead of using a thermal conductivity detector, the sensitivity and detection limit for the carbon oxides are considerably improved.

Tests on equipment in service where the dissolved gas concentration is often high do not require the same detection limits as factory tests where gas concentrations are usually very low.

In the case of headspace, extraction efficiency is low, and the concentration of gases in the extracted gas phase typically 100 times lower than with the other extraction methods. At low gas-in-oil concentration levels, detection limits in the nl/l range in the gas phase of the headspace are therefore necessary, requiring the use of more sensitive equipment and procedures (see 7.5.4.3).

It is necessary that each laboratory determines overall procedures that will give suitable sensitivities for all gases. For guidance, experience indicates that the entire analytical system should be capable of detecting gases dissolved in oil at the concentrations indicated in Table 5.

For the analysis of gas samples taken from gas-collecting relays, a detection limit equivalent to that obtained for the analyses of gases extracted from the oil for service tests is adequate.

NOTE The limit of detection is defined as the lowest concentration that can be identified. The limit of quantification is defined as the lowest concentration that can be quantified with a reasonable precision and accuracy.

**Table 5 – Required limits of detection in oil**

Gases	Acceptance tests		Service tests	
	Concentrations at 20 °C			
	µl/l	µmol/l	µl/l	µmol/l
Hydrogen	2	0,08	5	0,2
Hydrocarbons	0,1	0,004	1	0,042
Carbon monoxide	5,0	0,2	25	1,0
Carbon dioxide	10	0,4	25	1,0
Oxygen	500	21	500	21
Nitrogen	2 000	84	2 000	84

## 9.3 Repeatability, reproducibility and accuracy

### 9.3.1 General remark

Repeatability (*r*), reproducibility (*R*) and accuracy are defined in detail in ISO 5725.

### 9.3.2 Repeatability

Repeatability is related to the differences that are observed when the same oil sample is analysed several times by the same laboratory over the same day or a short period of time.

Having established methods that give adequate overall detection limits, each laboratory shall confirm that these methods give adequate repeatability following the procedure described in ISO 5725.

For gas concentration levels greater than 10 µl/l the repeatability of a laboratory shall be considered as acceptable if the absolute difference (A – B) of two measurements A and B satisfies the following equation:

$$r = (A - B) < k \times (A + B) / 2$$

which means that the repeatability of the laboratory, at 95 % confidence limit, is lower than  $k$  times the mean concentration of the gas analysed. The  $k$  coefficient depends on the nature of the gas analysed.

A general acceptable value, calculated from an international IEC inter-laboratory test is:  $k = 0,07$  for concentrations  $> 10$  µl/l and  $< 1\ 000$  µl/l, and  $k = 0,10$  for concentrations  $> 1\ 000$  µl/l.

For low gas concentrations (for example,  $< 10$  µl/l), the required repeatability is given by the following equation:  $r = S$  (where  $S$  = detection limit), whatever the concentration, as deduced from the same international IEC inter-laboratory test.

It is recommended that each laboratory check its own individual repeatability at both concentration levels at appropriate time intervals or after major changes on its system (gas extractor and gas chromatograph). To do that, a sufficient number of analyses on multiple samples of the same oil are run within a short period of time (less than one day), then the repeatability of results  $r$  is determined according to ISO 5725.

### 9.3.3 Reproducibility

Reproducibility is related to the differences which are observed when the same oil sample is analysed by different laboratories (inter-laboratory reproducibility), or when it is analysed by the same laboratory over long periods of time (after several days, weeks or months) (intra-laboratory reproducibility).

Inter-laboratory reproducibility has been evaluated by CIGRE as around  $\pm 20$  % at medium concentration levels.

It is recommended that each laboratory check its own intra-laboratory reproducibility at different concentration levels at appropriate time intervals or after major changes on its system (gas extractor and gas chromatograph). To do that, analyse multiple samples of the same oil at regular intervals of time, for instance each week or each month over a period of several months, then determine the reproducibility of results  $R$  according to ISO 5725.

A good conservation of the samples is necessary between analyses. Storing the samples in a fridge is recommended to avoid reactions with light and oxygen present in the oil.

### 9.3.4 Accuracy

Accuracy is related to the differences that are observed between the values analysed by a laboratory and the true values of dissolved gases contained in the oil sample.

Inaccurate DGA results may lead to wrong fault diagnoses, especially if gas ratios are close to a fault zone boundary, or to inappropriate actions on the equipment, if concentration values are close to the typical or alarm values defined in IEC 60599.

To be able to determine accuracy the nominal values of dissolved gas concentrations have to be known. The mean of several measured values has been shown by inter-laboratory tests to be different from the nominal values. Determination of accuracy shall be carried out with gas-in-oil standards prepared according to Clause 6, or through participation to round robin tests using such standards, or with certified gas-in-oil standards prepared according to ISO 5725.

Examples of accuracies that can be obtained using the overall experimental procedure are given in Table 6. These values are deduced from IEC and CIGRE inter-laboratory tests made on two gas-in-oil standards (prepared according to 6.2) and involving 44 laboratories worldwide. One standard sample contained medium gas concentration levels (hydrocarbons between 9 µl/l and 60 µl/l, CO and CO<sub>2</sub> between 100 µl/l and 500 µl/l). The other one contained low gas concentration levels (hydrocarbons between 1 µl/l and 10 µl/l, CO and CO<sub>2</sub> between 30 µl/l and 100 µl/l).

It is recommended that each laboratory determines its own accuracy, which may differ from the values in Table 6. To do that, analyse a gas-in-oil standard according to Clause 6, then determine the accuracy according to ISO 5725.

**Table 6 – Examples of accuracy of extraction methods**

Extraction procedure	Accuracy, in percentage of the nominal value	
	Medium concentration	Low concentration
Toepler	13	35
Partial degassing	13	30
Stripping	18	23
Headspace	18	37
Mercury-free Toepler	15 <sup>a</sup>	14 <sup>a</sup>
Mercury-free partial degassing	11 <sup>a</sup>	
Shake test	15	44

<sup>a</sup> Based on a limited number of analyses.

## 10 Report of results

The report for DGA shall include

- a reference to this standard;
- information on the gas or oil sample (see Clause 4 of this standard or 4.4 of IEC 60475:2011, respectively);
- the sampling procedure used (for example, syringe, bottle) (see Clause 3 of this standard and Clause 4 of IEC 60475:2011, respectively);
  - the extraction procedure used (for example, Toepler, headspace) (see Clause 7 and Annex B);
  - for headspace analysis, reference for the Ostwald coefficients used in case of calibration with gas standards (see 7.5.5.3);
- the detection limits for each gas with the analysis procedure used (see 9.2);
- for each gas analysed, the results in µl/l or in µmoles/l (see 8.7).

NOTE 1 When available, it may be useful for diagnosis purposes to indicate the average accuracies obtained by the laboratory at these gas levels with the analysis procedure used (see 9.3.4).

NOTE 2 Guidelines for drafting the report in terms of quality assurance can be found in ISO/IEC 17025.

## Annex A (informative)

### Correction for incomplete gas extraction in partial degassing method by calculation

From the chromatogram, the sample oil volume, the calculated total volume of gas extracted and the volume of the aliquot of gas passed into the chromatograph, determine the apparent volume concentration  $C_i$  of each component gas extracted from the oil.

Calculate the equilibrium extraction efficiency for each component gas from

$$E_i = 1 / (1 + a_i V_0 / V_t)$$

where

$E_i$  is the extraction efficiency for component  $i$ ;

$V_0$  is the volume of the oil sample, in ml;

$V_t$  is the total expansion volume, in ml (see 7.3.3);

$a_i$  is the Ostwald solubility coefficient of component  $i$ .

Examples of solubility coefficients for typical mineral oils are shown in Table A.1.

**Table A.1 – Examples of solubility coefficients  $a_i$  (at 25 °C)  
reported by CIGRE TF D1.01.15**

Gas	Mineral oils	Natural esters	Synthetic esters	Silicone oils
Hydrogen	0,055 6	0,047 0	0,051 0	0,092 4
Nitrogen	0,090 7	0,072 8	0,087 2	0,157
Carbon monoxide	0,132	0,111	0,127	0,204
Oxygen	0,172	0,134	0,152	0,266
Methane	0,429	0,341	0,381	0,569
Carbon dioxide	1,09	1,54	2,05	1,63
Acetylene	1,24	2,68	4,38	2,04
Ethylene	1,84	1,69	1,87	2,18
Ethane	2,82	2,16	2,19	3,10

The data given in Table A.1 represent mean values obtained by bubbling the pure gases in some of the current types of transformer oils. The actual data on specific types of oils may differ a little from these figures.

The data given in the above table represent mean values obtained on some of the current types of transformer oils. The actual data may differ a little from these figures.

Calculate the corrected volume concentration of each gas in the oil from:

$$C_i \text{ (corrected)} = C_i \text{ (apparent)} / E_i$$

NOTE 1 Solubility coefficients are functions of temperature and of oil density.

NOTE 2 Instead of correcting for incomplete gas extraction by calculation, calibration of the partial degassing method with several gas-in-oil standards at different concentration levels may be used.

NOTE 3 When using the partial degassing method, the measurement of total gas content may need to be corrected (by a factor of up to 60 %) in order to take into account the vapour pressure of water, which depends on the water content in oil.

## **Annex B** (informative)

### **Mercury-free and shake test versions of the standard extraction methods**

A mercury-free version of the Toepler method is available commercially. In this equipment, mechanical pistons are used instead of the mercury piston to extract the dissolved gases and recompress them.

A typical schematic representation of this equipment is indicated in Figure B.1a. Some versions can be automated with an oil sample carousel so that large numbers of samples can be injected and analysed on a 24 h basis with unattended operation.

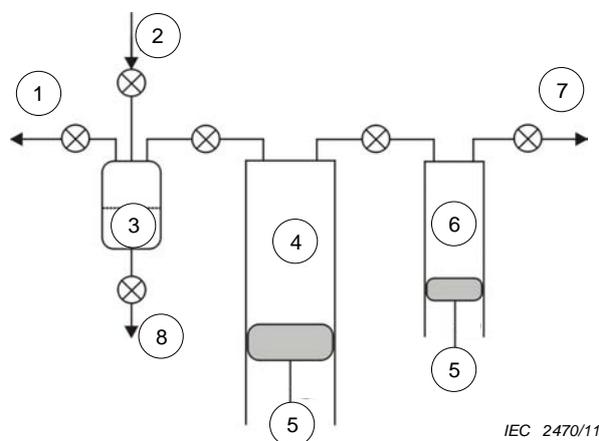
A mercury-free version of the partial degassing method is available commercially. In this equipment, mechanical pistons are used instead of the mercury piston to extract the dissolved gases and recompress them.

A typical schematic representation of this equipment is indicated in Figure B.1b.

A simplified version of the headspace method is available commercially (the so-called “shake-test” method). In this version, an oil sample (90 ml) is introduced in a 100 ml precision glass syringe rather than in a glass vial. 10 ml of air are then introduced in the syringe. The syringe is shaken vigorously by hand to extract the dissolved gases. Equilibrium is reached in less than 2 min because of the high shaking efficiency. An aliquot of the extracted gases is then injected in a portable chromatograph for on-site analysis, or in a standard laboratory chromatograph. A typical schematic representation of this equipment is indicated in Figure B.1d.

Examples of accuracies that can be obtained using these methods are given in Table 6.

These values are deduced from inter-laboratory tests made on two gas-in-oil standards prepared as in 9.3 and involving 10 laboratories world wide (2 for mercury-free Toepler, 1 for mercury-free partial degassing, and 7 for the shake test).

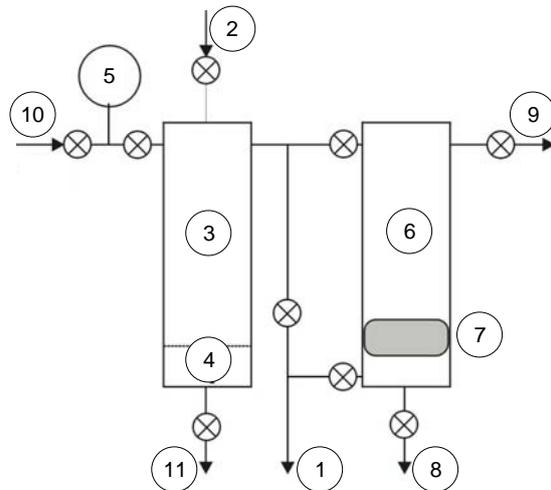


IEC 2470/11

**Key**

- 1 vacuum pump
- 2 oil inlet
- 3 oil sample
- 4 gas extraction chamber
- 5 piston
- 6 gas compression chamber
- 7 to GC injection loop and detectors
- 8 oil purge

Figure B.1a – Mercury-free Toepler

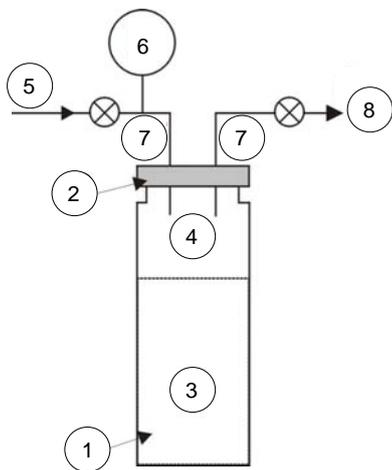


IEC 2470/11

**Key**

- 1 vacuum pump
- 2 oil inlet
- 3 gas extraction chamber (glass)
- 4 oil sample
- 5 pressure gauge
- 6 gas compression chamber (glass)
- 7 piston
- 8 atmospheric air
- 9 to GC injection loop and detectors
- 10 calibration gas
- 11 oil purge

Figure B.1b – Mercury-free partial degassing

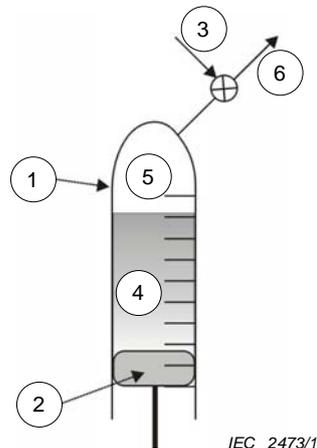


IEC 2472/11

**Key**

- 1 vial
- 2 septum
- 3 oil sample
- 4 gas phase (Ar or He)
- 5 carrier gas (Ar or He)
- 6 pressurization gauge
- 7 needle
- 8 to GC injection loop and detectors

Figure B.1c – Headspace



IEC 2473/11

**Key**

- 1 precision syringe
- 2 piston
- 3 oil/air inlet
- 4 oil sample
- 5 gas phase (air)
- 6 to GC injection loop and detectors

Figure B.1d – Shake test

Figure B.1 – Schematic representation of methods in Annex B

## Annex C (informative)

### Preparation of air-saturated standards

Keep a batch of new transformer mineral or non-mineral oil in an open container at room temperature for at least one week. Measure the oxygen and nitrogen content in the oil, using any one of the gas extraction methods, then the air content of the oil at saturation.

The gas extraction equipment is checked with this air-saturated oil standard (see 9.1) and found correct if the average total gas content measured corresponds to the value measured for this type of oil, with a standard deviation of 3 %.

The gas extractor and the gas chromatograph are checked by the retention times and concentrations of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in this air-saturated oil standard. All three retention times should be in accordance with those obtained with gas standard mixtures.

The solubility of air in oil at saturation depends on atmospheric pressure and temperature and on the type of oil used. Examples of solubility values of air for different types of oils, as reported by CIGRE TF D1.01.15, are indicated in Table C.1.

**Table C.1 – Examples of solubility values of air for different oil types**

Fluid	Density at 20 °C	µl/l at 20 °C			
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Air
Mineral oil 1	0,851 8	29 980	65 320	569	95 869
Mineral oil 2	0,888 2	32 080	61 780	537	94 397
Natural ester 1	0,921 0	21 995	49 613	647	72 255
Natural ester 2	0,915 8	24 507	50 177	625	75 309
Synthetic ester	0,919 7	21 705	45 269	555	67 529
Silicone oil	0,964 5	54 938	113 078	763	168 779

Examples of variations with temperature of the solubility of oxygen and nitrogen in a mineral oil as reported by CIGRE TF D1.01.15 are given in Table C.2.

**Table C.2 – Examples of temperature variations for oxygen and nitrogen solubility in mineral oil**

Temperature °C	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
13	32 937	62 798
21,5	32 750	63 728
25	32 483	64 061
50	31 465	66 141

## Annex D (informative)

### Correction for gas bubbles in syringes and air gap in rigid bottles

It has been found by CIGRE TF D1.01.15 that gas bubbles are observed in oil in about 20 % of syringes on average (this value may be lower or higher depending on the experience of samplers).

When using the Toepler, partial degassing and stripping methods, the bubble is introduced into the extraction vessel (see 7.2.3, point e), NOTE 1), and no correction is necessary. When using the headspace method, the bubble should not be introduced in the vial, and a correction for the gases having migrated into the bubble should be made.

In glass or rigid metal bottles, the air gap volume used as an oil expansion device is about 2 ml to 5 ml depending on the size of the bottle (1 l or 2 l). A correction for the gases having migrated into the air gap should also be made.

The following equation can be used for that purpose, for each gas measured:

$$C_C = C_m (1 + V_G / (kV_L + V_G))$$

where

$C_C$  is the corrected concentration, in  $\mu\text{l/l}$ ;

$C_m$  is the measured concentration, in  $\mu\text{l/l}$ ;

$V_G$  is the volume of bubble in the syringe, or volume of air gap in the glass bottle, in ml;

$V_L$  is the volume of oil in the syringe or glass bottle, in ml;

$k$  is the Ostwald (solubility) coefficient.

NOTE In general, the corrections to be made (10 % to 5 %) are significant only for the less soluble gases ( $\text{H}_2$ , CO).

## Annex E (informative)

### Procedure for comparing gas monitor readings to laboratory results

Gas monitors (installed on-line on electrical equipment in service or used as portable instruments) are increasingly used in industry. In some cases, monitors readings do not quite agree with laboratory results for the same equipment, and it is not possible to know for sure which is right, monitors readings or laboratory results.

The following procedure has been developed by CIGRE TF15 to make such an evaluation (see CIGRE TB 409).

- Purchase a sample of gas-in-oil standard from an appropriate vendor, or prepare one according to IEC 60567 (this standard) or ASTM D3612.
- Take a reading on one or several on-line gas monitors installed on transformers in service.
- Take 4 duplicate samples of oil from the sampling point of the monitor(s), immediately after having taken the reading.
- For portable gas monitors, take 5 duplicate samples of oil from a transformer. Using one of the 5 samples, take a reading of the portable monitor.
- Send all the above samples of oil to the DGA laboratory.
- Analyse all samples on the same day (or over no more than a few days), using the same analytical equipment for all samples.
- Convert all DGA results and monitor readings to the same units (IEC or STP  $\mu\text{l/l}$ ).
- Calculate the bias of the laboratory by comparing its results for the gas-in-oil standard sample to what was actually prepared.
- Correct all other DGA lab results using the bias calculated above.
- Calculate the average values ( $A$ ) of each set of 4 duplicate samples, in  $\mu\text{l/l}$ .
- Calculate the repeatability ( $R$ ) of laboratory results as the difference between results for the individual 4 samples and average values ( $A$ ), and express it as a percentage.
- Calculate the difference ( $D$ ) between gas monitor readings and average values ( $A$ ), and express it as a percentage.
- The maximum accuracy of the gas monitor as measured by the laboratory is  $(D - R - 2)$ , in per cent, where 2 % is the uncertainty on the gas-in-oil standard.

For example, if

- gas-in-oil standard  $S = 100 \mu\text{l/l}$ , laboratory result for  $S = 90 \mu\text{l/l}$ ,
- laboratory results for 4 duplicate samples = 250, 230, 210, 240  $\mu\text{l/l}$ ,
- laboratory results corrected for bias = 275, 253, 231, 264  $\mu\text{l/l}$ ,
- average value ( $A$ ) = 256  $\mu\text{l/l}$ , repeatability ( $R$ ) = 9 %,
- monitor reading = 300  $\mu\text{l/l}$ , difference ( $D$ ) = +17 %,
- maximum accuracy of gas monitor =  $(17 - 9 - 2) = +6 \%$ .

## Bibliography

- [1] ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*
  - [2] ISO 3675, *Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method*
  - [3] CIGRE Technical Brochure 409, *Report on gas monitors for oil-filled electrical equipment, 2010*
  - [4] CIGRE Technical Brochure 443, *Report on DGA in non-mineral oils and load tap changers and improved DGA diagnosis criteria*, Electra 253, December 2010
  - [5] ASTM D3612, *Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography*
-



## SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	63
INTRODUCTION.....	65
1 Domaine d'application .....	67
2 Références normatives.....	67
3 Échantillonnage des gaz aux relais de protection (Buchholz).....	68
3.1 Remarques générales .....	68
3.2 Échantillonnage de gaz libres en seringue.....	68
3.2.1 Matériel de prélèvement .....	68
3.2.2 Mode de prélèvement .....	70
3.3 Échantillonnage des gaz libres par déplacement d'huile .....	70
3.4 Échantillonnage sous vide des gaz libres .....	71
3.5 Échantillonnage de l'huile dans les matériels immergés dans l'huile.....	72
4 Identification des échantillons de gaz .....	72
5 Échantillonnage, étiquetage et transfert de l'huile dans les matériels immergés dans l'huile.....	73
5.1 Échantillonnage et étiquetage de l'huile .....	73
5.2 Transfert de l'huile pour analyse AGD .....	73
5.2.1 Transfert à partir des seringues à huile.....	73
5.2.2 Transfert à partir des ampoules .....	73
5.2.3 Transfert à partir de bouteilles métalliques flexibles .....	74
5.2.4 Transfert à partir de bouteilles en verre et en métal rigide .....	74
6 Préparation d'étalon de gaz dissous dans l'huile .....	74
6.1 Remarques générales .....	74
6.2 Première méthode: préparation d'un grand volume d'étalon de gaz dissous dans l'huile.....	74
6.2.1 Matériel .....	74
6.2.2 Mode opératoire .....	75
6.2.3 Calcul.....	77
6.3 Deuxième méthode: préparation d'étalon de gaz dissous dans l'huile dans une seringue ou un flacon .....	77
6.3.1 Matériel .....	78
6.3.2 Mode opératoire .....	79
7 Extraction des gaz de l'huile.....	79
7.1 Remarques générales .....	79
7.2 Dispositif d'extraction sous vide, par cycles successifs, utilisant une pompe de Toepler.....	80
7.2.1 Dispositif d'extraction à la pompe de Toepler.....	80
7.2.2 Méthode d'extraction .....	83
7.3 Extraction sous vide par la méthode de dégazage partiel .....	84
7.3.1 Remarques générales.....	84
7.3.2 Dispositif de dégazage partiel.....	84
7.3.3 Méthode d'extraction .....	85
7.4 Méthode d'extraction des gaz par entraînement .....	85
7.4.1 Dispositif de barbotage.....	85
7.4.2 Généralités sur un mode opératoire.....	88
7.5 Méthode d'espace de tête .....	89
7.5.1 Principe de la méthode.....	89

7.5.2	Symboles et abréviations.....	89
7.5.3	Pompe d'extraction d'espace de tête .....	90
7.5.4	Mode opératoire d'extraction d'espace de tête.....	96
7.5.5	Étalonnage de l'extracteur de l'espace de tête.....	99
8	Analyse des gaz par chromatographie gaz-solide .....	101
8.1	Remarques générales .....	101
8.2	Description de modes opératoires satisfaisants à l'aide du Tableau 4 .....	103
8.3	Appareillage .....	103
8.3.1	Chromatographe en phase gazeuse .....	103
8.3.2	Colonnes .....	104
8.3.3	Gaz vecteur .....	105
8.3.4	Détecteurs.....	105
8.3.5	Méthaniseur .....	105
8.3.6	Piège à froid.....	105
8.3.7	Intégrateur et enregistreur .....	105
8.4	Préparation de l'appareil .....	106
8.5	Analyse .....	106
8.6	Étalonnage du chromatographe .....	106
8.7	Calculs.....	107
9	Contrôle de la qualité .....	107
9.1	Vérification du système d'analyse dans sa totalité .....	107
9.2	Limites de détection et quantification.....	108
9.3	Répétabilité, reproductibilité et exactitude .....	109
9.3.1	Remarques générales.....	109
9.3.2	Répétabilité .....	109
9.3.3	Reproductibilité .....	110
9.3.4	Exactitude .....	110
10	Rapport des résultats .....	111
	Annexe A (informative) Calcul de la correction due à l'extraction incomplète par la méthode de dégazage partiel.....	112
	Annexe B (informative) Versions sans mercure et par brassage des méthodes d'extraction normalisées .....	114
	Annexe C (informative) Préparation d'étalons saturés en air .....	116
	Annexe D (informative) Correction pour les bulles de gaz dans les seringues et le volume d'air dans les bouteilles rigides.....	117
	Annexe E (informative) Mode opératoire de comparaison des mesures des moniteurs des gaz par rapport aux résultats de laboratoire .....	118
	Bibliographie.....	119
	Figure 1 – Prélèvement de gaz en seringue .....	69
	Figure 2 – Prélèvement de gaz par entraînement d'huile.....	71
	Figure 3 – Prélèvement de gaz sous vide.....	72
	Figure 4 – Première méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile .....	76
	Figure 5 – Deuxième méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile .....	78
	Figure 6 – Exemple de pompe d'extraction de Toepler.....	82
	Figure 7 – Exemples de barboteur en verre .....	86
	Figure 8 – Barboteur en acier inoxydable.....	87

Figure 9 – Schéma de montage pour adapter un barboteur au chromatographe en phase gazeuse ..... 88

Figure 10 – Représentation schématique de l'échantillonneur d'espace de tête ..... 89

Figure 11 – Flacon rempli d'eau..... 91

Figure 12 – Table rotative..... 94

Figure 13 – Schéma de principe pour chromatographie en phase gazeuse ..... 104

Figure B.1 – Représentation schématique de méthodes de l'Annexe B ..... 115

Tableau 1 – Informations nécessaires pour les échantillons de gaz ..... 73

Tableau 2 – Exemples de conditions de fonctionnement de l'espace de tête ..... 95

Tableau 3 – Coefficients de partage de l'espace de tête à 70 °C dans les huiles minérales isolantes ..... 101

Tableau 4 – Exemples de conditions de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse ..... 102

Tableau 5 – Limites de détection dans l'huile exigées ..... 109

Tableau 6 – Exemples d'exactitude des méthodes d'extraction ..... 111

Tableau A.1 – Exemples de coefficients de solubilité  $a_i$  (à 25 °C) reporté par le CIGRE TF D1.01.15..... 112

Tableau C.1 – Exemples de valeurs de solubilité de l'air de différents types d'huile ..... 116

Tableau C.2 –Exemples de variations de la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans une huile minérale avec la température..... 116

## COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

### **MATÉRIELS ÉLECTRIQUES IMMERGÉS – ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ ET ANALYSE DES GAZ LIBRES ET DISSOUS – LIGNES DIRECTRICES**

#### AVANT-PROPOS

- 1) La Commission Electrotechnique Internationale (CEI) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de la CEI"). Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de la CEI intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de la CEI se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de la CEI. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que la CEI s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; la CEI ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de la CEI dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de la CEI et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) La CEI elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de la CEI. La CEI n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à la CEI, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de la CEI, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de la CEI ou de toute autre Publication de la CEI, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de la CEI peuvent faire l'objet de droits de brevet. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 60567 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Cette quatrième édition annule et remplace la troisième édition parue en 2005. Cette édition constitue une révision technique.

Les modifications principales par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

Depuis la publication de la troisième édition, CIGRE TF.D1.01.15 a fait des progrès dans plusieurs domaines de l'analyse AGD, notamment

- a) l'échantillonnage d'huile,

- b) les analyses en laboratoire et les coefficients de solubilité des gaz présents dans les huiles non minérales,
- c) l'étalonnage de la méthode d'extraction de gaz de l'espace de tête,
- d) les détecteurs plus sensibles pour la chromatographie,
- e) la préparation des étalons saturés en air, et
- f) l'évaluation des mesures des moniteurs des gaz, par exemple.

Ces avancées sont incluses dans la quatrième édition.

L'échantillonnage de l'huile pour l'AGD dans les matériels immergés dans l'huile a été déplacé de la CEI 60567 à la CEI 60475, comme illustré dans la modification du titre de la présente norme.

Le texte de la présente norme repose sur les documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/849/FDIS	10/872/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/CEI, Partie 2.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de la CEI sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

## INTRODUCTION

Les processus naturels de vieillissement dans les matériels électriques immergés dans l'huile forment des gaz, mais il peut s'en produire beaucoup plus lors de défauts.

Le fonctionnement en présence de défauts peut sérieusement endommager ces matériels; il est alors important de pouvoir détecter ces défauts au tout début de leur apparition.

Si ces défauts ne sont pas importants, les gaz formés se dissoudront normalement dans l'huile et, par la suite, dans une faible proportion, diffuseront éventuellement du liquide dans toute la phase gazeuse au-dessus du liquide. L'extraction des gaz dissous à partir d'un échantillon d'huile et la détermination de leur teneur et de leur composition sont des moyens de détecter de tels défauts. On peut alors très souvent, à partir de la composition des gaz et de leur vitesse de formation, en déduire le type et la sévérité de tout type de défaut.

Dans le cas de défauts très importants, les gaz libres traverseront l'huile et seront recueillis au relais de protection (Buchholz), s'il y en a un et, en cas de nécessité, ces gaz pourront être analysés pour déterminer le type de défaut qui les a créés. Au fur et à mesure du déplacement des bulles dans l'huile vers le relais de protection, la composition des gaz dans ces bulles varie.

Il est possible d'en tirer parti, puisque les informations concernant la vitesse de formation des gaz peuvent souvent être déduites en comparant la composition des gaz libres recueillis à la concentration des gaz dissous restant dans l'huile.

L'interprétation de l'analyse des gaz fait l'objet de la CEI 60599.

À tous les stades de la vie des matériels immergés dans l'huile, ces techniques sont précieuses. Ainsi, lors des essais de réception des transformateurs, la comparaison des analyses de gaz dissous dans l'huile avant, pendant et après un essai d'échauffement peut révéler s'il y a des points chauds; de même, après les essais électriques, elles peuvent fournir des informations complémentaires dans le cas de présence de décharges partielles ou disruptives. En cours de fonctionnement, des prélèvements périodiques d'échantillons d'huile, pour l'analyse des teneurs en gaz, servent à surveiller l'état des transformateurs et autres matériels immergés dans l'huile.

L'importance de ces techniques a conduit à la préparation de cette norme, qui donne les modes opératoires d'échantillonnage des gaz et de l'huile contenant des gaz dans les matériels électriques immergés dans l'huile, pour les analyses ultérieures.

NOTE Les méthodes décrites dans cette norme s'appliquent aux huiles isolantes car l'expérience, à ce jour, a presque entièrement été obtenue sur de telles huiles. Ces méthodes peuvent également être appliquées à d'autres liquides isolants, sous réserves de modifications.

### **Précautions générales, protection de la santé, de la sécurité et de l'environnement**

La présente Norme internationale ne vise pas à répondre à tous les problèmes de sécurité liés à son utilisation. L'utilisateur de la présente norme a la responsabilité de mettre en place les pratiques d'hygiène et de sécurité adéquates, et de vérifier avant utilisation si des contraintes réglementaires s'appliquent.

Il convient de manipuler les huiles isolantes dont traite la présente norme en respectant l'hygiène personnelle. Le contact direct avec les yeux peut provoquer une irritation. En cas de contact oculaire, il convient d'effectuer un lavage avec une grande quantité d'eau courante propre et de consulter un médecin. Certains des essais spécifiés dans la présente norme impliquent des opérations pouvant conduire à une situation dangereuse. Les recommandations des normes correspondantes seront prises en compte.

Le mercure présente un risque pour l'environnement et pour la santé. Il convient de nettoyer et d'éliminer immédiatement tout déversement de façon appropriée. Consulter les règlements

locaux concernant l'utilisation et la manipulation du mercure. Des méthodes n'utilisant pas de mercure peuvent être exigées dans certains pays.

### **Environnement**

La présente norme est applicable aux huiles isolantes, aux produits chimiques et aux récipients d'échantillons usagés.

L'attention est attirée sur le fait que, au moment de la rédaction de la présente norme, de nombreuses huiles isolantes en service sont connues pour être contaminées dans une certaine mesure par des polychlorobiphényles. Si c'est le cas, il convient de prendre des contre-mesures de sécurité afin d'éviter les risques pour les travailleurs, le public et l'environnement au cours de la durée de vie de l'appareil, en contrôlant rigoureusement les débordements et les émissions. Il convient que l'élimination ou la décontamination de ces huiles soit rigoureuse, selon les réglementations locales. Il convient de prendre toutes les précautions afin d'empêcher un déversement d'huile isolante dans l'environnement.

## **MATÉRIELS ÉLECTRIQUES IMMERGÉS – ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ ET ANALYSE DES GAZ LIBRES ET DISSOUS – LIGNES DIRECTRICES**

### **1 Domaine d'application**

La présente Norme internationale traite des techniques d'échantillonnage de gaz libres au niveau des relais de protection des transformateurs de puissance. Trois méthodes d'échantillonnage des gaz libres sont décrites.

Les techniques d'échantillonnage de l'huile dans les matériels immergés dans l'huile, tels que les transformateurs de puissance et de mesure, les bobines d'inductances, les traversées de transformateurs, les câbles à huile fluide et les condensateurs de puissance ne sont plus couverts par la présente norme mais se trouvent dorénavant en 4.2 de la CEI 60475:2011.

Avant d'analyser les gaz dissous dans l'huile, ils sont en premier lieu extraits de l'huile. Trois méthodes de base sont décrites, l'une utilisant l'extraction sous vide (Toepler et dégazage partiel), une autre par déplacement des gaz dissous par barbotage d'un gaz vecteur dans l'échantillon d'huile (entraînement) et la dernière par partition des gaz entre l'échantillon d'huile et un faible volume du gaz vecteur (espace de tête). Après extraction, l'analyse quantitative des gaz se fait par chromatographie en phase gazeuse; une méthode d'analyse est décrite. Les gaz libres prélevés au niveau des relais de protection sont analysés sans traitement préalable.

La méthode préférentielle pour garantir le fonctionnement des matériels d'extraction des gaz et d'analyse, matériels considérés dans leur totalité, consiste à extraire les gaz d'échantillons d'huile préparés au laboratoire et contenant des concentrations en gaz connues («étalons de gaz dissous dans l'huile») qui seront analysés quantitativement. Deux méthodes sont décrites pour l'obtention d'étalons de gaz dissous dans l'huile.

Lors de vérifications quotidiennes de l'étalonnage du chromatographe, il est commode d'utiliser un mélange de gaz étalons dont les teneurs en chacun des composants soient connues et appropriées, et dans un rapport similaire à celles des gaz extraits des huiles des transformateurs.

Les techniques décrites tiennent compte, d'une part, des problèmes spéciaux d'analyse liés aux essais de réception en usine, pour lesquels les teneurs en gaz sont généralement très faibles et, d'autre part, des problèmes rencontrés dans la surveillance de l'équipement en service, pour lesquels il se peut que le transport des échantillons se fasse par fret aérien non pressurisé, ou que des différences importantes de températures puissent exister entre le site de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

### **2 Références normatives**

Les documents suivants sont cités en référence de manière normative, en intégralité ou en partie, dans le présent document et sont indispensables pour son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

CEI 60296, *Fluides pour applications électrotechniques – Huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillages de connexion*

CEI 60475:2011, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

CEI 60599, *Matériels électriques imprégnés d'huile minérale en service – Guide pour l'interprétation de l'analyse des gaz dissous et des gaz libres*

ISO 5725 (toutes les parties), *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure*

ASTM D2780, *Standard Test Method for Solubility of Fixed Gases in Liquids*

### **3 Échantillonnage des gaz aux relais de protection (Buchholz)**

#### **3.1 Remarques générales**

Il est important de garder à l'esprit que le fait de recevoir un échantillon qualitatif et représentatif est crucial pour obtenir un diagnostic fiable du matériel électrique. Même les méthodes d'extraction ou de diagnostic les plus sophistiquées ne peuvent pas rattraper un échantillonnage défectueux.

Il convient de prélever sur un matériel les échantillons de gaz accumulés au niveau des relais, dans le plus bref délai après l'apparition de ces gaz. Des variations de la composition des gaz, dues à la réabsorption sélective des constituants, peuvent se produire si les gaz libres restent en contact avec l'huile.

Il est nécessaire de prendre certaines précautions lors du prélèvement des gaz. La liaison entre le dispositif de prélèvement et le récipient d'échantillonnage doit éviter toute entrée d'air. Il convient que les raccordements provisoires soient aussi courts que possible. Il convient aussi que l'imperméabilité aux gaz de tous les tuyaux en plastique ou en caoutchouc utilisés ait été vérifiée.

Il convient d'étiqueter soigneusement les échantillons de gaz (voir Article 4) et de les analyser dans les plus brefs délais pour minimiser en particulier les pertes d'hydrogène (délai maximal d'une semaine par exemple).

S'il y a de l'oxygène, il peut réagir avec l'huile échantillonnée. Cette réaction est retardée en empêchant l'action de la lumière sur l'échantillon, par exemple en enveloppant le récipient de prélèvement avec une feuille d'aluminium ou tout autre matériau opaque.

Des trois méthodes décrites ci-après, la méthode de prélèvement en seringue est recommandée. Les deux autres méthodes sont des alternatives à utiliser seulement en cas de problème sérieux.

L'échantillonnage en ampoule de prélèvement par déplacement de liquide, en utilisant de l'huile pour transformateurs comme liquide de transfert, est simple, mais il faut tenir compte des différences de solubilité des composants gazeux, surtout si la quantité de gaz recueillie est telle qu'il reste de l'huile dans le tube.

La méthode d'échantillonnage sous vide demande une certaine maîtrise pour éviter que les fuites de l'installation puissent contaminer l'échantillon. Cela est particulièrement vrai dans les cas où le gaz à échantillonner serait à une pression inférieure à la pression atmosphérique (cas de transformateurs hermétiques, par exemple).

#### **3.2 Échantillonnage de gaz libres en seringue**

##### **3.2.1 Matériel de prélèvement**

NOTE Les chiffres entres parenthèses se réfèrent aux chiffres encadrés dans la figure en question.

Voir la Figure 1. Le matériel doit consister en:

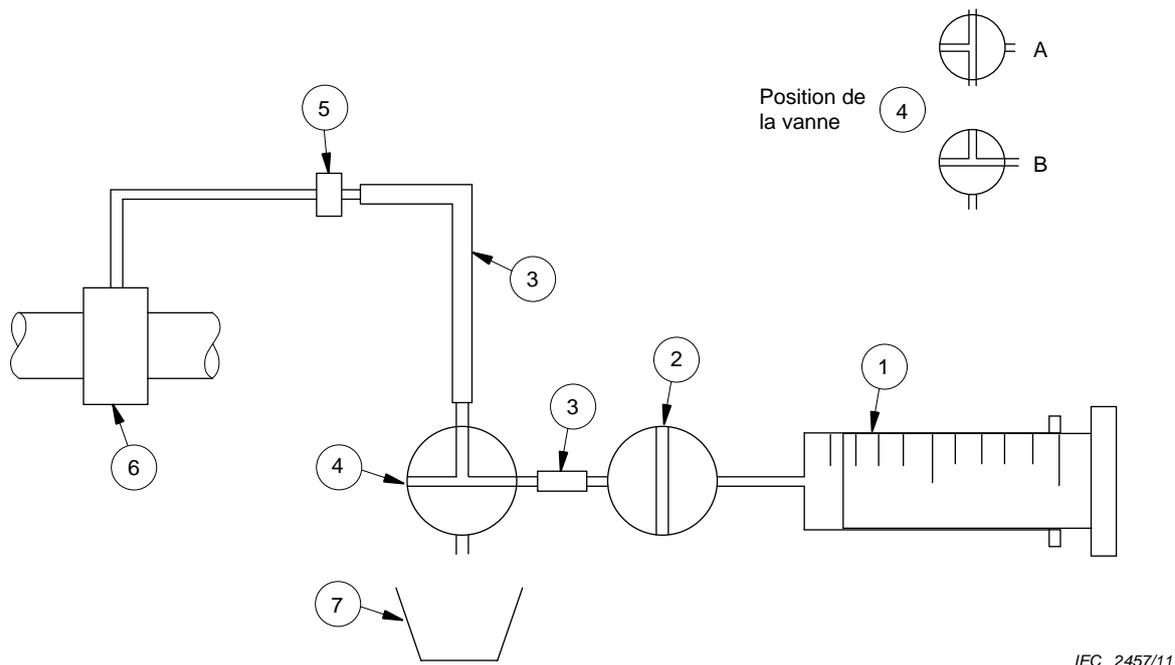
- a) Un tuyau en caoutchouc ou en plastique, imperméable aux gaz et résistant à l'huile (3), équipé de raccords adaptables sur la prise d'échantillonnage appropriée du relais de protection. Afin d'éviter la contamination croisée, il convient de n'utiliser le tuyau qu'une seule fois.

- b) Des seringues étanches aux gaz, de volume convenable (1) (25 ml à 250 ml). Des seringues en verre, du type médical ou vétérinaire, avec des pistons en verre dépoli, peuvent convenir, sinon des seringues avec joints étanches à l'huile peuvent être utilisées. Il convient d'obturer les seringues par un embout ou un robinet adapté. Il est souvent commode d'utiliser les mêmes seringues, à la fois pour l'échantillonnage du gaz et de l'huile (voir 4.2.2 de la CEI 60475:2011).

L'étanchéité au gaz des seringues peut être vérifiée en conservant, pendant deux semaines au moins, un échantillon d'huile contenant une quantité mesurable d'hydrogène et en analysant l'hydrogène sur des parties aliquotes, au début et à la fin de cette période. Une seringue sera considérée comme acceptable si les pertes d'hydrogène sont inférieures à 2,5 % par semaine. L'expérience générale révèle que les seringues tout en verre présentent moins de fuites que les seringues utilisant des joints plastiques. L'amélioration de l'étanchéité au gaz peut être obtenue en utilisant un lubrifiant tel qu'une graisse légère ou de l'huile pour transformateurs.

Une bonne pratique consiste à soumettre aux essais l'intégrité des seringues et du système de soupape avant l'échantillonnage. Un mode opératoire recommandé est présenté dans l'Annexe B de la CEI 60475:2011.

- c) Il convient de réaliser des malles d'expédition de façon à maintenir fermement les seringues durant le transport, tout en permettant au piston de se déplacer librement, et en empêchant que son extrémité ne soit en contact avec la mallette, quelle que soit sa position au cours du transport.



#### Légende

- |   |                       |   |                                     |
|---|-----------------------|---|-------------------------------------|
| 1 | seringue              | 5 | vanne d'échantillonnage du matériel |
| 2 | robinet               | 6 | vanne du relais de protection       |
| 3 | raccord en caoutchouc | 7 | récipient de vidange                |
| 4 | vanne à trois voies   |   |                                     |

**Figure 1 – Prélèvement de gaz en seringue**

### 3.2.2 Mode de prélèvement

Le dispositif est raccordé comme indiqué à la Figure 1. Il convient que les raccordements soient aussi courts que possible et soient remplis d'huile au début du prélèvement.

La vanne d'échantillonnage (5) est ouverte. Si l'échantillonnage à partir du relais de protection d'un transformateur à conservateur se fait en surpression, mettre alors avec précaution la vanne à trois voies (4) en position A et laisser couler l'huile du tuyau de raccordement (3) dans le bac de vidange (7). Quand les gaz atteignent la valve à trois voies (4), tourner ce dernier en position B pour raccorder la seringue prélubrifiée (1). Ouvrir alors le robinet (2) et, sous l'effet de la pression hydrostatique, remplir la seringue en veillant à ne pas chasser son piston. Une fois prélevé le volume suffisant, fermer le robinet (2) et la vanne d'échantillonnage (5), puis démonter le dispositif.

Chasser toute l'huile de la seringue en retournant la seringue et en repoussant lentement le piston.

Etiqueter avec soin l'échantillon (voir Article 4).

### 3.3 Échantillonnage des gaz libres par déplacement d'huile

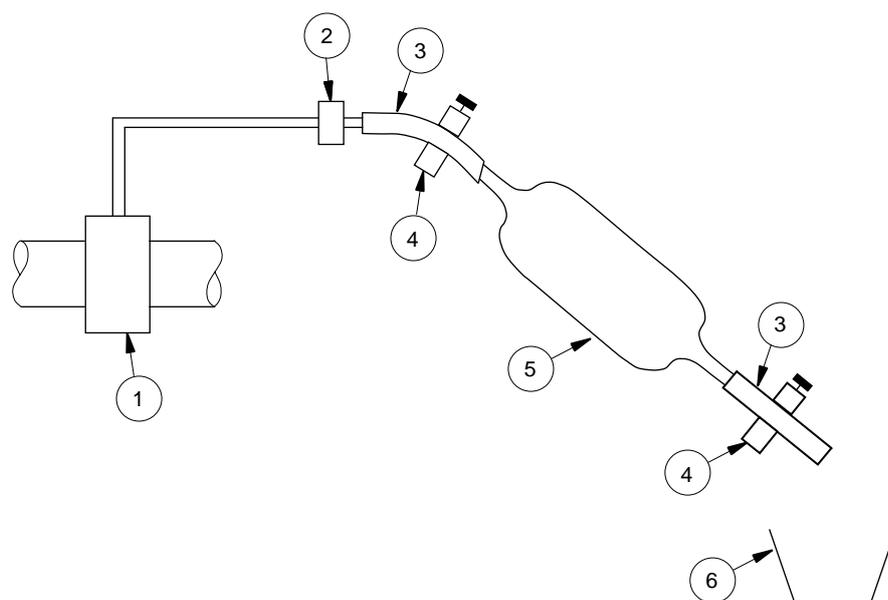
Cette méthode n'est possible que si, et seulement si, les gaz à prélever sont à pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique. La Figure 2 représente l'équipement nécessaire.

L'ampoule de prélèvement (5), normalement de volume 100 ml, est de préférence en verre, afin de permettre à l'opérateur de voir la quantité d'huile qui reste durant le prélèvement des gaz. L'ampoule de prélèvement est remplie d'huile provenant du transformateur sur site. Il convient que le tuyau de raccordement (3), décrit ci-après, soit également rempli d'huile, avant son emploi.

Adapter l'extrémité libre du tuyau de raccordement (3) à la vanne à gaz d'échantillonnage (2). La vanne d'échantillonnage et le robinet d'entrée de l'ampoule de prélèvement sont ouverts. Incliner l'ampoule de prélèvement, de telle sorte que son extrémité fermée soit le plus bas possible. Ensuite, ouvrir le robinet de sortie de l'ampoule de prélèvement afin de permettre l'écoulement de l'huile dans le bac de vidange (6), provoquant l'entraînement en premier lieu de toute l'huile des tubulures de raccordement entre le relais et la vanne d'échantillonnage, puis des gaz du relais dans l'ampoule de prélèvement.

Le prélèvement est terminé quand le relais de protection est à nouveau complètement rempli d'huile ou quand presque toute l'huile de l'ampoule de prélèvement s'est écoulée.

Fermer les deux robinets (4) de l'ampoule de prélèvement et la vanne d'échantillonnage (2), enlever ensuite les tuyaux de raccordement.



IEC 2458/11

**Légende**

- |   |   |   |                        |
|---|---|---|------------------------|
| 1 | vanne du relais de protection             | 4 | robinet                |
| 2 | vanne d'échantillonnage du matériel       | 5 | ampoule de prélèvement |
| 3 | tuyau de raccordement résistant à l'huile | 6 | récipient de vidange   |

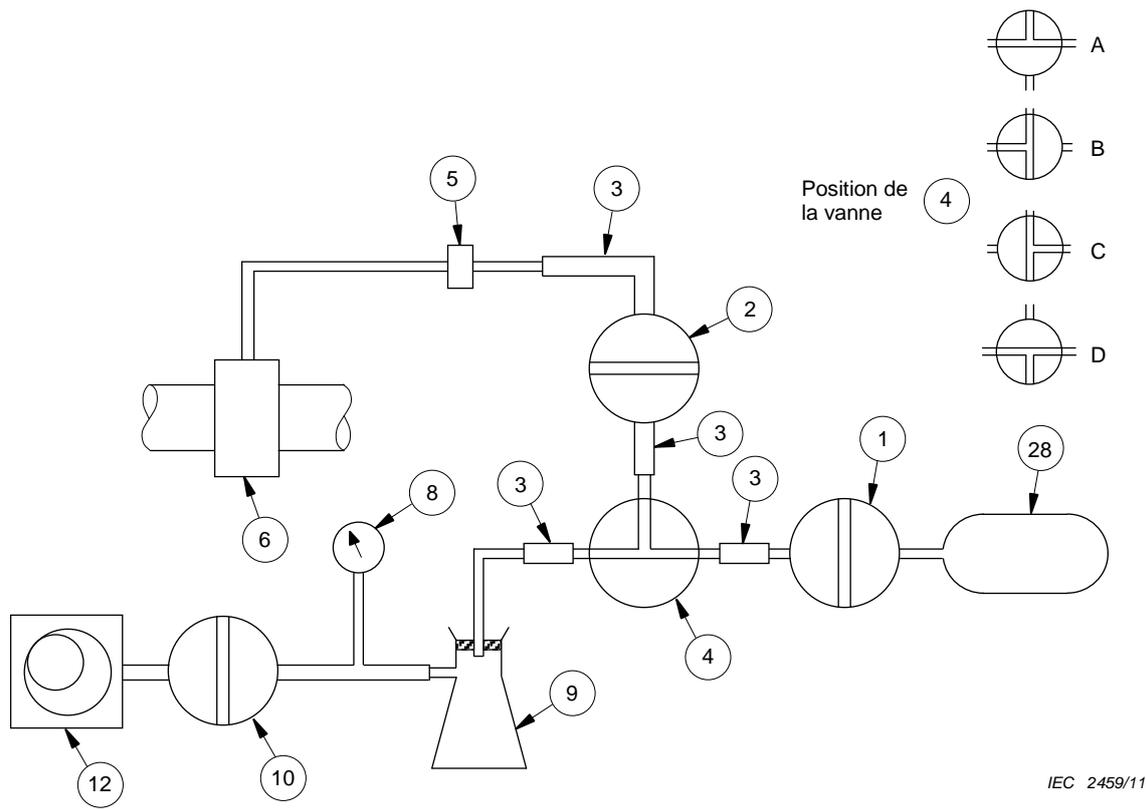
**Figure 2 – Prélèvement de gaz par entraînement d'huile****3.4 Échantillonnage sous vide des gaz libres**

Raccorder le dispositif de prélèvement selon la Figure 3. Mettre en route la pompe à vide (12) pour évacuer tous les tuyaux de raccordement, le piège et l'ampoule de prélèvement, les robinets (1), (2) et (10) étant ouverts, la vanne à trois voies (4) étant dans la position A et la vanne d'échantillonnage du matériel étant fermée.

Le vide obtenu sera considéré comme satisfaisant s'il est inférieur à 100 Pa. Il convient de contrôler les fuites du dispositif de prélèvement en fermant le robinet d'aspiration (10) de la pompe et en observant qu'il n'y a pas de variation appréciable du vide obtenu. Pour une durée supérieure ou au moins égale à celle qui sera nécessaire au prélèvement, il convient que la pression n'augmente pas de plus de 100 Pa. De manière analogue, il convient que le robinet (1) de l'ampoule de prélèvement soit étanche au vide durant plusieurs semaines.

Si le tuyau de raccordement entre la vanne d'échantillonnage du matériel (5) et le relais de protection est rempli d'huile, mettre la vanne à trois voies (4) en position (B). Ouvrir la vanne d'échantillonnage du matériel (5) avec soin afin de laisser s'écouler l'huile dans le piège (9). Quand la fin de l'écoulement de l'huile arrive au niveau de la vanne à trois voies (4), placer celui-ci en position D, pour le vidanger. Remettre alors la vanne (4) en position C. Le prélèvement terminé, fermer le robinet (1) en premier, puis la vanne d'échantillonnage du matériel (5) et enlever le dispositif de prélèvement.

Dans le cas où le tuyau de raccordement entre le matériel et la vanne d'échantillonnage serait vide d'huile, ne pas appliquer le mode opératoire de vidange de l'huile et placer la vanne à trois voies (4) dans la position C, après avoir évacué le dispositif de prélèvement et avoir vérifié qu'il est étanche au vide.



**Légende**

- |   |                                     |    |                             |
|---|-------------------------------------|----|-----------------------------|
| 1 | robinet étanche au vide             | 8  | manomètre de mesure du vide |
| 2 | robinet étanche au vide             | 9  | piège                       |
| 3 | raccord en caoutchouc               | 10 | robinet étanche au vide     |
| 4 | vanne à trois voies étanche au vide | 12 | pompe à vide                |
| 5 | vanne d'échantillonnage du matériel | 28 | ampoule de prélèvement      |
| 6 | vanne du relais de protection       |    |                             |

**Figure 3 – Prélèvement de gaz sous vide**

**3.5 Échantillonnage de l'huile dans les matériels immergés dans l'huile**

Voir 4.2 à 4.4 de la CEI 60475:2011.

**4 Identification des échantillons de gaz**

Il convient d'étiqueter convenablement les échantillons de gaz avant leur envoi au laboratoire.

Les informations indiquées au Tableau 1 sont nécessaires (lorsqu'elles sont connues).

**Tableau 1 – Informations nécessaires pour les échantillons de gaz**

Transformateur	Échantillonnage
Client	Date du prélèvement et temps écoulé après l'alarme de gaz
Emplacement	Point d'échantillonnage
Numéro d'identification	Personne réalisant le prélèvement
Fabricant	Raison de l'analyse
Type général (de puissance, de mesure ou industriel)	Transformateur en charge ou hors charge
MVA en valeur assignée	
Rapport de tension	
Type et emplacement du CPC	
Date de mise en service	
Huile	
Type d'huile (minérale ou non minérale)	Poids (ou volume) d'huile
Nom du produit	Date du dernier traitement de l'huile

Les informations additionnelles ci-après sont souhaitables:

- température ambiante, lecture des MVA, du courant de charge ou du pourcentage de charge, fonctionnement des pompes, mode de communication du changeur de prises avec la cuve de l'appareil, système de protection de l'huile (conservateur, matelas d'azote, etc.) et toutes les variations des conditions de service ou toutes les interventions de maintenance depuis le dernier prélèvement;
- heure de l'échantillonnage en cas de prélèvement de plusieurs échantillons.

## **5 Échantillonnage, étiquetage et transfert de l'huile dans les matériels immergés dans l'huile**

### **5.1 Échantillonnage et étiquetage de l'huile**

Consulter 4.2 à 4.4 de la CEI 60475:2011 pour connaître le matériel d'échantillonnage, les méthodes d'échantillonnage et l'étiquetage à utiliser.

### **5.2 Transfert de l'huile pour analyse AGD**

#### **5.2.1 Généralités**

Pour transférer de l'huile de son flacon d'échantillonnage dans les récipients d'extraction de gaz de l'Article 7, il convient d'utiliser les méthodes suivantes:

#### **5.2.2 Transfert à partir des seringues à huile**

Introduire une partie de l'échantillon d'huile de la seringue dans le récipient d'extraction des gaz en tournant la vanne à trois voies de la seringue en position B (Figure 5 de la CEI 60475:2011).

#### **5.2.3 Transfert à partir des ampoules**

Fixer l'ampoule en position verticale. Installer une vanne à trois voies entre le tuyau en plastique inférieur de l'ampoule et un autre élément de ce tuyau pour vidanger le réceptacle d'huile. Fixer une seringue en verre à la vanne à trois voies en plastique. Ouvrir le robinet supérieur, puis le robinet inférieur de l'ampoule. Remplir la seringue d'huile selon les modes opératoires indiqués en 4.2.2.2 de la CEI 60475:2011. Transférer une partie de l'échantillon d'huile de la seringue dans le récipient d'extraction des gaz (voir 5.2.2 ci-dessus).

#### 5.2.4 Transfert à partir de bouteilles métalliques flexibles

Ouvrir le bouchon à vis de la bouteille, introduire une longue aiguille jusqu'au fond de la bouteille, fixer une seringue en verre dotée d'une vanne à trois voies à l'aiguille, puis prélever doucement (afin de ne pas créer de bulles de gaz en raison de la pression négative) un échantillon d'huile dans la seringue. Détacher la vanne à trois voies de l'aiguille, puis inverser la seringue pour expulser toutes les bulles de gaz présentes dans l'huile. Ensuite, introduire une partie de l'échantillon d'huile de la seringue dans la chambre d'extraction des gaz (voir 5.2.2, ci-dessus). Par ailleurs, un élément du tuyau peut être utilisé pour placer l'huile directement dans le récipient d'extraction des gaz (Toepler ou dégazage partiel) sous vide.

Il convient de toujours utiliser le premier échantillon prélevé de la bouteille pour analyse AGD. Il convient de ne prélever aucun autre échantillon pour analyse AGD, une perte de gaz significative pouvant se produire dans l'espace de tête de la bouteille.

#### 5.2.5 Transfert à partir de bouteilles en verre et en métal rigide

Le mode opératoire utilisé pour les bouteilles métalliques flexibles en 5.2.4 convient pour les bouteilles en verre et en métal rigide.

### 6 Préparation d'étalon de gaz dissous dans l'huile

#### 6.1 Remarques générales

Comme indiqué à l'Article 1, la méthode préférentielle pour garantir le fonctionnement du matériel d'extraction des gaz et d'analyse dans son ensemble repose sur l'analyse d'huile contenant des concentrations connues de gaz (étalons de gaz dissous dans l'huile).

Deux méthodes de préparation de ces étalons de gaz dissous dans l'huile sont décrites ci-dessous, une méthode générale et une méthode simplifiée. L'intérêt de la première méthode est de fournir des volumes d'huile très importants.

NOTE Si des étalons de gaz dissous dans l'huile sont disponibles dans le commerce, ils peuvent être utilisés, à condition qu'ils répondent aux exigences d'assurance de la qualité.

#### 6.2 Première méthode: préparation d'un grand volume d'étalon de gaz dissous dans l'huile

##### 6.2.1 Matériel

Un dispositif approprié se compose (voir Figures 4a, 4b, 4c):

- d'un agitateur magnétique (12);
- d'un récipient d'huile de 5 l (13) à trois sorties latérales, dont deux portant des robinets à vide poussé (1) et (2) et la troisième un septum en caoutchouc (16);
- d'un récipient de 6 l (14) muni d'un robinet à vide poussé (3) et relié à un ballon de sécurité (15) de 75 ml, monté sur un robinet à vide poussé (4);
- d'un système de déplacement à mercure (17) se composant de deux ballons en verre, contenant 500 ml de mercure, reliés par un tuyau en caoutchouc flexible résistant à l'huile.

Le système d'injection de gaz (Figures 4e à 4g) se compose:

- d'un jeu de seringues étanches aux gaz de volumes convenables (18);
- d'une vanne à trois voies en plastique de type normalisé (7), modifiée pour réduire les volumes morts, en insérant des bouts de tube en acier inoxydable (environ 0,4 mm de diamètre intérieur (DI) et 1,5 mm de diamètre extérieur (DE)) dans les voies et relié à une aiguille d'injection de gaz (10) (environ 10 cm de longueur et 0,25 mm de diamètre extérieur) pour perforer le septum en caoutchouc du récipient à huile (16);

- de bouteilles de gaz comprimé, munies d'un détendeur et d'une vanne (20);

NOTE 1 Il est possible d'utiliser des bouteilles de gaz comprimé contenant les gaz individuels à injecter. Des mélanges de ces gaz prêts à l'emploi peuvent également être obtenus auprès des fournisseurs de gaz.

- d'une certaine longueur de tuyau flexible résistant à l'huile et reliant la bouteille de gaz comprimé à la vanne à trois voies (7); le tuyau est muni d'une aiguille hypodermique (DI 0,3 mm environ et DE 0,6 mm). Celle-ci permet de provoquer une fuite vers un barboteur à eau (21) utilisé pour vérifier l'absence de refoulement.

NOTE 2 Remplacer la longueur de tuyau reliant la bouteille de gaz comprimé à la vanne à trois voies après tout changement de gaz.

Le matériel d'échantillonnage de l'huile (Figures 4h à 4k) se compose de seringues en verre (19) de volume convenable, munies de deux vannes en plastique à trois voies (8) et (9) et d'aiguilles hypodermiques (11) (environ 0,6 mm de DI, 1,0 mm de DE et 120 mm de longueur).

## 6.2.2 Mode opératoire

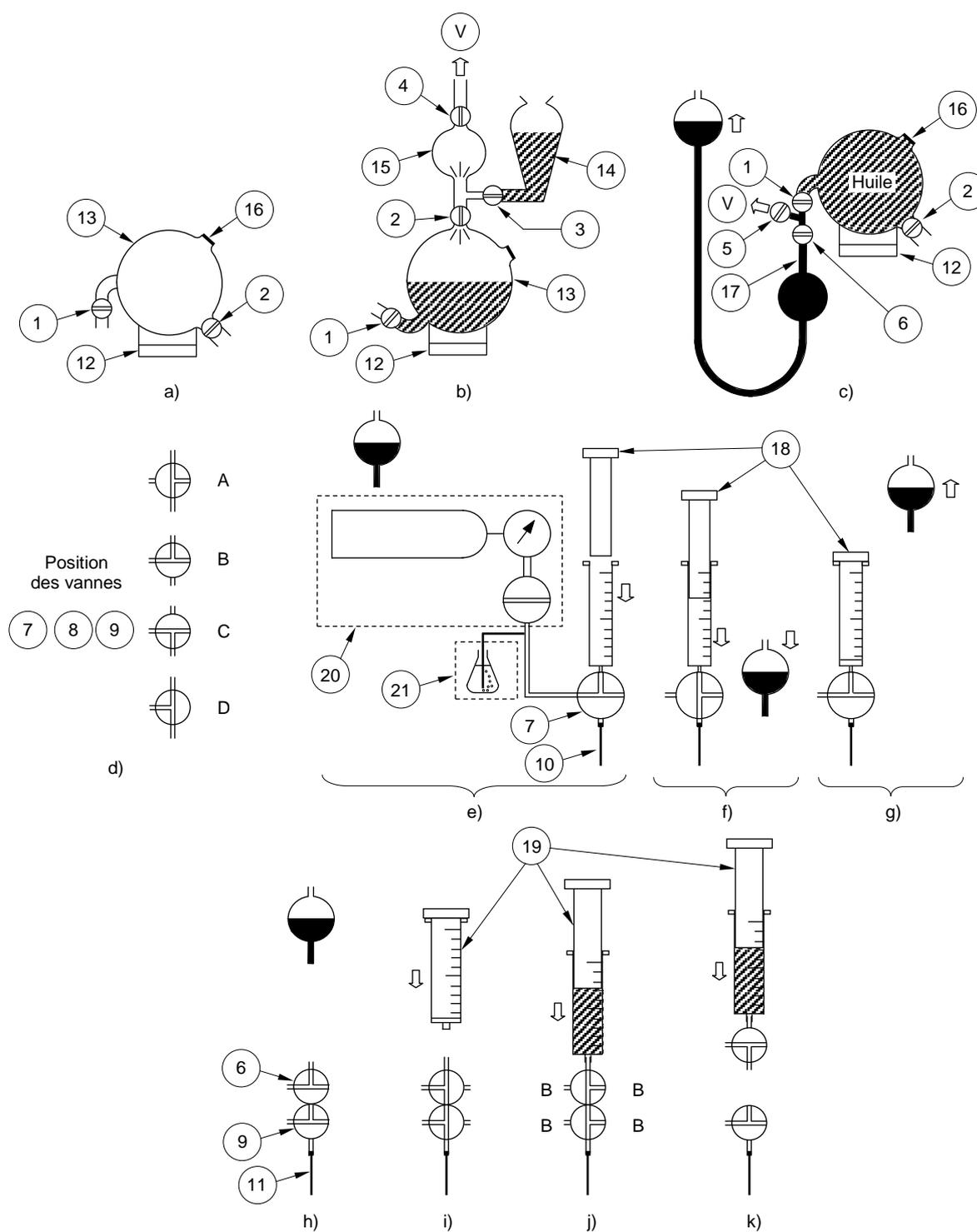
NOTE Les chiffres entres parenthèses se réfèrent aux chiffres encadrés dans les Figures 4a à 4k. Les positions A à D des vannes à trois voies (7, 8 et 9) sont indiquées à la Figure 4d.

### 6.2.2.1 Dégazage de l'huile

- a) Nettoyer soigneusement la verrerie avant montage.
- b) Fixer le septum en caoutchouc et les raccords souples avec des colliers métalliques.
- c) Laver, si nécessaire, environ 1 l de mercure avec du pentane et le filtrer sur un filtre conique fin en papier, percé d'un trou.
- d) Adapter le récipient d'huile (14), la boule de sécurité (15) et les vannes (4) au ballon de 5 l (13). Relier l'appareillage à une pompe à vide (V) et faire le vide dans la boule de sécurité (15) et le ballon de 5 l (13) en ouvrant les robinets (2) et (4).
- e) Remplir le récipient (14) d'huile minérale isolante conforme aux spécifications de la CEI 60296 et introduire lentement l'huile par le robinet (3) dans le ballon de 5 l (13) en le remplissant totalement. Puis fermer le robinet (2), démonter le récipient d'huile (14) et la boule de sécurité.

NOTE Si ce mode opératoire est suivi scrupuleusement (durée de remplissage 4 h environ), l'huile sera pratiquement dégazée.

- f) Basculer le ballon d'huile comme indiqué à la Figure 4c. Mettre un linge humide sur le ballon pour que sa température ne s'élève pas et fixer le système de déplacement à mercure (17) au robinet (1). Introduire 750 ml de mercure, le robinet (6) étant fermé.
- g) Relier le système de déplacement à la canalisation de vide (V), ouvrir le robinet (5) et mettre sous vide la partie comprise entre les robinets (1) et (6). Ouvrir le robinet (6) pour faire monter le mercure jusqu'aux robinets (1) et (5), puis fermer le robinet (5). Élever l'ampoule de gauche du système de déplacement (voir Figure 7c), de sorte que le niveau de mercure soit plus haut que celui de l'huile dans le ballon. Ouvrir le robinet (1). Enlever le linge humide et mettre en route l'agitateur magnétique (12).



IEC 2460/11

**Légende**

- |                        |                                    |  |
|------------------------|------------------------------------|--|
| 1 robinets à vide      | 9 vannes à trois voies             | 17 système de déplacement à mercure                              |
| 2 robinets à vide      | 10 aiguille d'injection de gaz     | 18 seringue de précision étanche au gaz                          |
| 3 robinets à vide      | 11 aiguille de prélèvement d'huile | 19 seringue en verre   |
| 4 robinets à vide      | 12 agitateur magnétique            | 20 bouteille de gaz comprimé munie d'un détendeur et d'une vanne |
| 5 robinets à vide      | 13 réservoir de 5 l                | 21 fuite vers le barboteur à eau                                 |
| 6 robinets à vide      | 14 réservoir de 6 l                | V liaison à la pompe à vide                                      |
| 7 vannes à trois voies | 15 boule de sécurité de 75 ml      |  |
| 8 vannes à trois voies | 16 septum en caoutchouc            |  |

**Figure 4 – Première méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile**

### 6.2.2.2 Préparation d'étalon de gaz dissous dans l'huile

Voir les Figures 4c à 4g.

- Pour injecter les gaz, fixer la vanne à trois voies modifiée (7) en position B à l'aiguille d'injection de gaz (10). Introduire l'aiguille à travers le septum en caoutchouc (16) dans l'huile. Tourner la vanne à trois voies dans la position D pour purger l'aiguille et la vanne avec l'huile, puis le remettre en position B. Fixer le corps d'une seringue de précision étalonnée, étanche au gaz (18) de volume convenable (d'une précision de 1 %) et le tuyau de raccordement de la bouteille de gaz comprimé (voir Figure 4e) à la vanne (7). Balayer le corps de seringue par un courant modéré de gaz puis, lentement, introduire plusieurs fois le piston dans le cylindre et finalement l'arrêter au volume de gaz à injecter en s'assurant qu'il y a un barbotage continu à travers l'aiguille de fuite (21).
- Placer la vanne (7) en position d'injection A, abaisser le niveau du mercure en dessous de la pointe de l'aiguille et repousser le piston pour injecter le volume gazeux dans l'huile. Mettre la vanne (7) en position B et élever le réservoir de mercure au-dessus du ballon d'huile.
- Répéter le même mode opératoire pour chaque gaz à mettre en solution, puis enlever l'aiguille d'injection de gaz et la vanne (7).

Quand tous les gaz sont mis en solution, arrêter l'agitateur magnétique. Noter la pression atmosphérique et la température.

NOTE Au lieu d'ajouter individuellement les gaz, il est plus commode d'utiliser un mélange de gaz étalons contenant de préférence tous ceux cités en 8.1, dont les concentrations sont représentatives de celles de l'huile échantillonnée.

### 6.2.2.3 Échantillonnage d'étalon de gaz dissous dans l'huile

Voir les Figures 4h à 4k.

- Pour prélever des échantillons d'huile du ballon de 5 l (13), adapter deux vannes à trois voies (8) et (9) suivant la Figure 4b, toutes deux en position B, et fixer l'ensemble à l'aiguille de prélèvement d'huile (11), puis introduire cette aiguille dans l'huile à travers le septum en caoutchouc (16). Le niveau du mercure étant en position haute, fermer les vannes (8) et (9) en position D d'aspiration pour les purger avec de l'huile (voir Figure 4i).
- Fixer une seringue (19) et tourner simultanément les deux vannes (8) et (9) en position A, et aspirer un volume convenable d'huile (voir Figure 4j). Placer ensuite la vanne (8) en position C et la vanne (9) en position B, puis retirer la seringue munie de la vanne (8) (voir Figure 4k).

Pour prélever plus d'huile, du mercure doit être rajouté au système de déplacement à mercure.

### 6.2.3 Calcul

Calculer la concentration de chaque gaz «i» dissous comme suit:

$$C_i = V_i/V \times 10^6$$

où

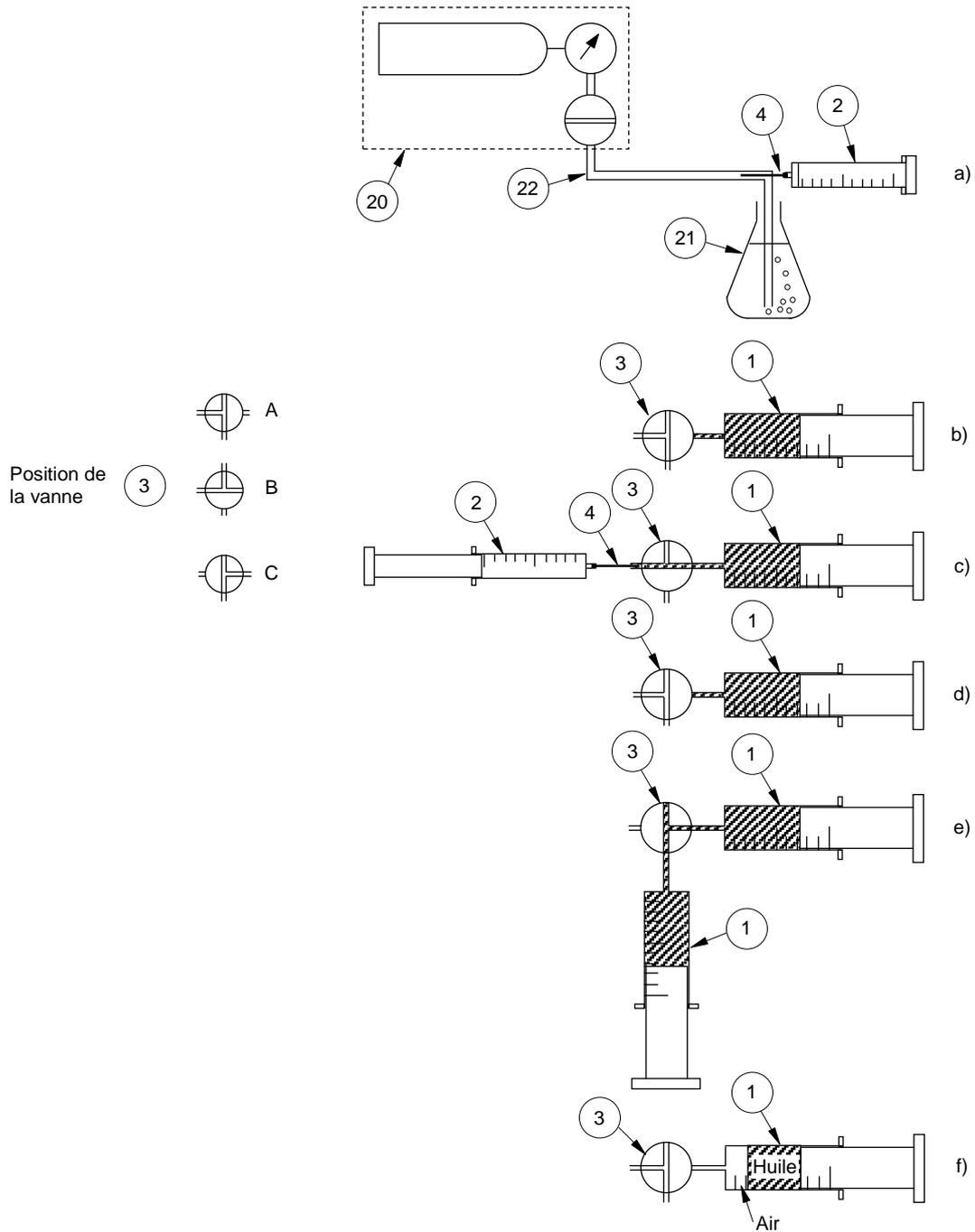
$C_i$  est la concentration de gaz «i», en  $\mu\text{l/l}$ ;

$V_i$  est le volume de gaz «i» injecté en ml, ramené à 20 °C et 101,3 kPa;

$V$  est le volume exact d'huile contenu dans le ballon de 5 l, exprimé en ml.

### 6.3 Deuxième méthode: préparation d'étalon de gaz dissous dans l'huile dans une seringue ou un flacon

Voir les Figures 5a à 5f.



IEC 2461/11

**Légende**

- |   |                                      |    |   |
|---|--------------------------------------|----|---|
| 1 | seringue en verre                    | 20 | bouteille de gaz comprimé munie d'un détendeur et d'une vanne |
| 2 | seringue de précision étanche au gaz | 21 | fuite vers le barboteur à eau                                 |
| 3 | vanne à trois voies                  | 22 | tuyau en caoutchouc silicone                                  |
| 4 | aiguille d'injection de gaz          |    |   |

**Figure 5 – Deuxième méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile**

**6.3.1 Matériel**

Le matériel se compose de ce qui suit:

- un jeu de seringues étanches au gaz de volume convenable (2);

- un jeu de seringues en verre de volume convenable (1);
- un jeu d'aiguilles d'injection de gaz (4);
- des vannes en plastique à trois voies (3);
- des bouteilles de gaz comprimé, munies d'un détendeur et d'une vanne (20).

NOTE Des bouteilles de gaz comprimé contenant les gaz individuels à injecter peuvent être utilisées. Des mélanges de ces gaz prêts à l'emploi peuvent également être obtenus auprès des fournisseurs de gaz.

### 6.3.2 Mode opératoire

- a) Barboter de l'argon dans 1 l d'huile pendant 1 h en agitant, en ajustant le flux de gaz pour maintenir l'agitation de l'huile, afin de purger tous les autres gaz dissous. Extraire les gaz de cette huile saturée en argon sous vide jusqu'à 1 Pa, en passant dans un filtre de 8  $\mu\text{m}$ , dans un récipient de 2 l (des teneurs résiduelles de 500  $\mu\text{l/l}$   $\text{O}_2$  et 2 000  $\mu\text{l/l}$   $\text{N}_2$  sont acceptables). Lorsque l'huile est complètement dégazée, couper le vide avec de l'argon jusqu'à 20 kPa.
- b) Peser une seringue en verre de 100 ml contenant 10 ml de billes de verre. Relier la seringue au fond du récipient de 2 l et purger la seringue deux fois avec 20 ml d'huile. S'assurer que le cylindre et le piston sont complètement mouillés avec de l'huile. Remplir la seringue avec 90 ml d'huile dégazée.
- c) Relier une seringue étanche au gaz du volume requis avec une aiguille suffisamment longue pour introduire un mélange gazeux dans la partie cylindrique de la seringue, par exemple d'une longueur de 115 mm, à un cylindre contenant un mélange de gaz étalons, et purger 4 fois avec le gaz étalon. Remplir la seringue avec un volume connu de gaz étalon. Insérer l'aiguille à travers la pointe de la seringue à huile, et transférer le volume de gaz étalon dans la seringue à huile. Peser à nouveau, pour déterminer le volume d'huile réel. Envelopper la seringue à huile avec un feuille d'aluminium afin d'éviter les dégradations dues à la lumière du jour et la fixer à un agitateur tridimensionnel de laboratoire. Secouer pendant 1 h ou jusqu'à dissolution de tous les gaz.

NOTE 1 Toute autre mode opératoire aidant à la dissolution des gaz dans l'huile (mélange avec agitateur magnétique ou autre, par exemple) est adaptée et peut être utilisée.

- d) Noter la pression atmosphérique et la température: de même, se reporter à la note 6.2.2.2. Calculer la concentration en gaz dissous à partir du volume d'huile, du volume de gaz étalon introduit, de la température et de la pression atmosphérique, comme en 6.2.3. Exprimer les quantités de gaz injectées en  $\mu\text{moles}$ , ou en  $\mu\text{l}$  converties aux conditions normales (20 °C; 101,3 kPa).
- e) Répéter le mode opératoire pour obtenir au moins 3 échantillons de gaz dissous dans l'huile (uniquement dans le cas de la méthode d'espace de tête) dont les concentrations permettent de tracer une courbe d'étalonnage couvrant les valeurs prévues dans les échantillons inconnus.

NOTE 2 Si un mélange totalement saturé est souhaité, introduire de l'air ou de l'azote sec exempt de  $\text{CO}_2$  dans la seringue pour obtenir, avec les gaz précédemment injectés, un volume total par rapport au volume d'huile de 10 % d'air à 8 % d'azote (voir Figure 5f).

Tourner la vanne à trois voies (3) en position A et agiter de nouveau la seringue jusqu'à dissolution totale de l'air ou de l'azote. La dissolution du gaz dans l'huile peut être accélérée en plaçant la seringue dans un réfrigérateur.

NOTE 3 Un flacon d'espace de tête peut être utilisé au lieu d'une seringue. Remplir le flacon de la même quantité d'huile dégazée que celle nécessaire lorsque l'analyse ordinaire est réalisée, avec le volume exact d'huile mesurée en poids. Introduire dans ce flacon des quantités connues d'un mélange de gaz étalons, de telle sorte que les concentrations dans l'huile soient dans la même plage que dans l'échantillon inconnu prélevé en service.

## 7 Extraction des gaz de l'huile

### 7.1 Remarques générales

L'extraction des gaz dissous de l'huile à analyser peut être obtenue sous vide, par entraînement avec un gaz barbotant dans l'huile ou avec la méthode d'espace de tête.

La méthode d'extraction sous vide, par cycles successifs (Toepler), est décrite en 7.2.

La méthode d'extraction sous vide, en un seul cycle (dégazage partiel), est décrite en 7.3.

La méthode par entraînement est décrite en 7.4.

La méthode d'espace de tête est décrite en 7.5.

## **7.2 Dispositif d'extraction sous vide, par cycles successifs, utilisant une pompe de Toepler**

### **7.2.1 Généralités**

Dans cette méthode, le mode opératoire utilisé a pour but d'extraire le plus possible de gaz dissous dans l'huile. Il est possible normalement de retirer environ 97 % des gaz les plus solubles et même plus pour les gaz les moins solubles. Cette extraction incomplète est souvent négligeable comparée à l'exactitude globale de la méthode d'analyse et, en tout état de cause, la méthode préférentielle pour garantir le fonctionnement du système, à partir d'étalons de gaz dissous dans l'huile, tient compte en fait de cette extraction incomplète.

NOTE Pour étalonner cette méthode avec des étalons de gaz dissous dans l'huile, il convient d'utiliser le mode opératoire décrit en 6.2 pour la préparation d'étalons exempts d'argon, le calcul étant affecté par la quantité d'argon dissous extraite mais non détectée par le chromatographe en phase gazeuse.

### **7.2.2 Dispositif d'extraction à la pompe de Toepler**

La Figure 6a représente un exemple d'un dispositif satisfaisant. En outre, la Figure 6b donne les volumes conseillés. Dans ce dispositif, l'huile à analyser est injectée à travers un septum (9). Une variante consiste à introduire l'huile dans le dispositif d'extraction mis sous vide, à partir d'un prélèvement en bouteille relié à la vanne (V8) (voir Figure 6c) par un tuyau préalablement rempli d'huile.

Le dispositif d'extraction à l'aide d'une pompe de Toepler doit

- a) être capable de dégazer le liquide sous un vide inférieur à 10 Pa,
- b) être étanche au vide. L'étanchéité totale de l'équipement peut être vérifiée en appliquant, sans introduire l'huile, la méthode d'extraction suivante:  
effectuer les points b), c) et d) de 7.2.3. Ne pas réaliser le point e). Poursuivre par les points f), g) et h), comme s'il y avait de l'huile. Après avoir comprimé les gaz à la pression atmosphérique, en suivant le point h), il convient que le volume de gaz soit inférieur à 0,1 ml,
- c) permettre de mesurer les volumes de gaz extraits à 0,05 ml près ou mieux, dans les conditions normales de température et de pression.

De plus:

- d) tous les tuyaux reliant le récipient de dégazage (3) au récipient de détente des gaz (2) (voir Figure 6a) doivent avoir un diamètre intérieur important, au minimum de 5 mm, et être aussi courts que possible;
- e) la jauge à vide employée ne peut être du type fonctionnant à température élevée ou utilisant des radiations ionisantes (jauge de Penning, à ionisation ou à thermocouple), qui pourrait être à l'origine de gaz analogues à ceux à analyser par craquage des vapeurs d'huile présentes dans l'appareil. Une jauge Pirani n'est pas non plus satisfaisante, étant donné qu'elle peut réagir avec des gaz extraits. Un capteur basé sur les variations de capacité électrique entre deux chambres est approprié. Il est recommandé d'utiliser deux capteurs, l'un dans la chambre à vide, l'autre pour mesurer les volumes de gaz à la pression atmosphérique.

Des exigences supplémentaires sont données en 7.3, qui décrivent la méthode de dégazage partiel.

Le dispositif détaillé de l'appareil n'étant pas normalisé, il est nécessaire de définir un mode opératoire qui puisse assurer une bonne extraction de tous les gaz dissous. Le nombre de cycles de dégazage (ou mouvements de mercure) de la pompe de Toepler qu'il convient d'utiliser et la durée de chacun de ces cycles sont les paramètres principaux qu'il convient de fixer. Ce mode opératoire est de préférence obtenu en dégazant des étalons de gaz dissous dans l'huile, de la façon suivante.

Appliquer la méthode d'extraction des gaz décrite en 7.2.3, en remplaçant l'échantillon d'huile de teneurs en gaz inconnues par un étalon de gaz dissous dans l'huile, contenant tous les gaz indiqués en 8.1, avec le volume d'huile normalement utilisé.

Effectuer plusieurs dégazages successifs, en variant le nombre de cycles de la pompe de Toepler, ainsi que la durée de chaque mouvement, jusqu'à ce que la surface ou les hauteurs de pics du chromatogramme des gaz extraits soient dans la limite de 95 % de la surface ou de la hauteur des pics du chromatogramme obtenu avec les mêmes volumes de gaz injectés directement dans le chromatographe, à partir d'un mélange de gaz étalons (voir 8.6).

Il est courant d'utiliser un temps de dégazage par cycle de 1 min à 3 min pour les huiles minérales; plus ce temps est court, plus il faut, vraisemblablement, augmenter le nombre de cycles. Des temps de dégazage similaires peuvent être utilisés pour les huiles non minérales présentant une viscosité analogue, et des temps plus longs pour les huiles présentant une viscosité plus importante (5 min à 10 min pour les huiles de silicone, par exemple).

Le mode opératoire ci-dessus sert à établir un mode opératoire de routine, utilisé tant qu'aucune modification importante de l'équipement n'est apportée et utilisé pour tous les équipements de même conception. Il est recommandé que l'étalonnage global de l'appareil (matériel de dégazage plus chromatographe) soit contrôlé, périodiquement (tous les six mois par exemple), en employant des solutions étalons de gaz dissous dans l'huile donnant les facteurs de correction des surfaces ou hauteurs de pics des chromatogrammes.

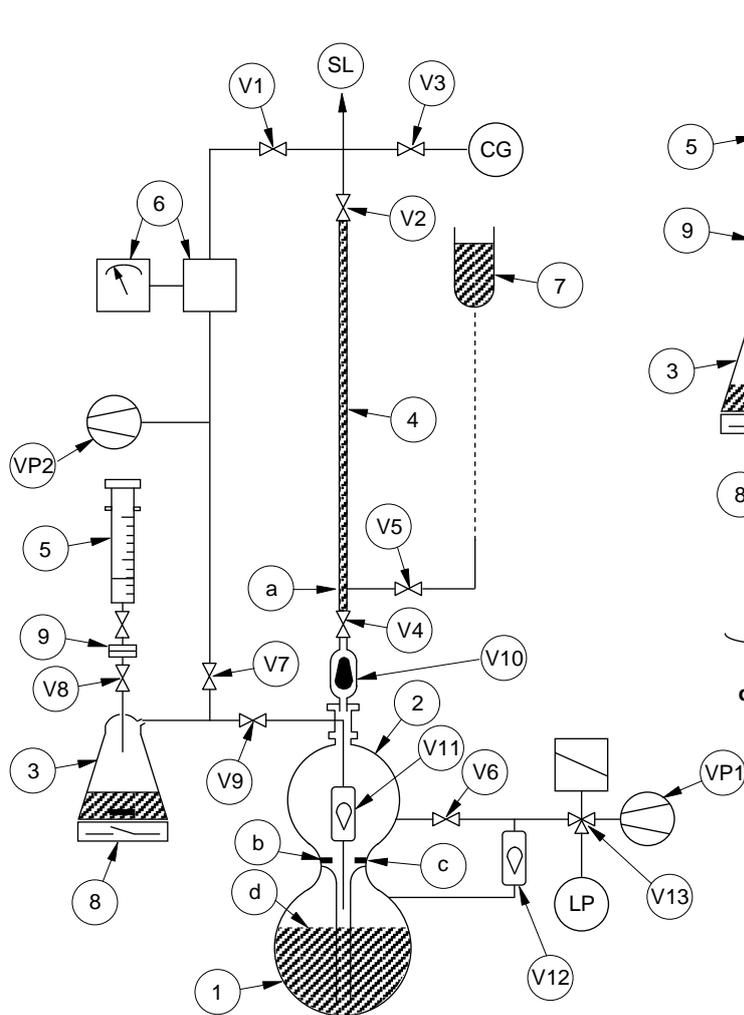


Figure 6a – Vue générale d'une pompe d'extraction de Toeppler

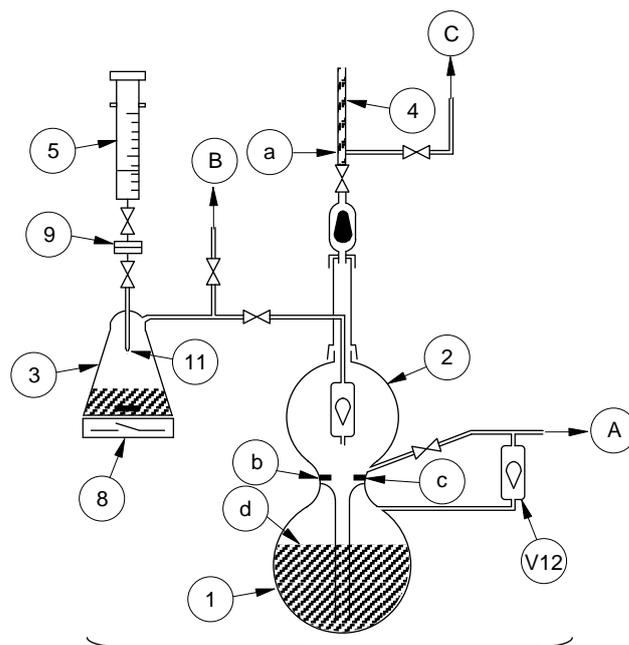


Figure 6b – Volumes recommandés de différentes parties de la pompe de Toeppler

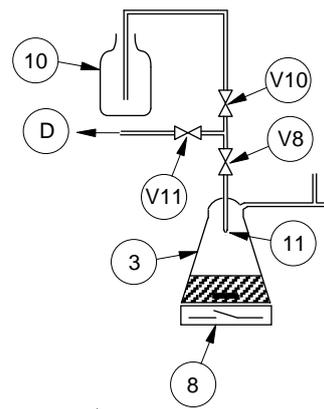


Figure 6c) – Dispositif d'introduction d'huile au moyen d'une bouteille

IEC 2462/11

**Légende**

- |    |  |           |  |
|----|--|-----------|--|
| 1  | réservoir de mercure de 2 l                    | V1 – V11  | robinets manuels   |
| 2  | réceptif de détente du gaz – 1 l               | V10 – V12 | vannes anti-retour   |
| 3  | réceptif de dégazage de 250 ml ou 500 ml       | V13       | vanne à trois voies électromagnétique                          |
| 4  | burette à gaz de 25 ml (graduation de 0,05 ml) | VP1       | pompe à vide primaire  |
| 5  | introduction de l'huile en seringue            | VP2       | pompe à vide principale  |
| 6  | jauge de Pirani                                | PF        | liaison à l'air basse pression ( $\pm 110$ kPa)                |
| 7  | réservoir de mise à niveau à mercure           | SL        | liaison à la boucle de la vanne à gaz du chromatographe        |
| 8  | agitateur magnétique                           | CG        | liaison à la bouteille de gaz comprimé étalon                  |
| 9  | septum   | a b c     | contacts électriques   |
| 10 | bouteille d'échantillonnage d'huile            | d         | marque du niveau de mercure sur le tube                        |
| 11 | ajutage  | A         | liaison au vide primaire et à l'air                            |
|    |  | B         | liaison au vide principal                                      |
|    |  | C         | liaison au réservoir de mise à niveau à mercure                |
|    |  | D         | pompe de liaison au bac de vidange d'huile et au vide primaire |

NOTE Il convient de lire l'élément 6 de la Figure 6a «appareil de mesure de la capacité».

**Figure 6 – Exemple de pompe d'extraction de Toeppler**

### 7.2.3 Méthode d'extraction

La méthode d'extraction décrite ci-après est une méthode type, employée dans le cas d'un échantillonnage en seringue. Sa description est faite à partir du dispositif présenté aux Figures 6a et 6b. Des modifications de la méthode peuvent être rendues nécessaires, dans le cas d'appareils de conception différente.

- a) Peser la seringue (5) contenant l'échantillon d'huile et la relier au récipient de dégazage (3). Si une bouteille est utilisée (Figure 9c), déterminer la masse d'huile dégazée en pesant le récipient de dégazage, avant et après l'introduction de l'huile.
- b) Ouvrir les vannes V1, V2, V4, V6, V7 et V9. Fermer les vannes V3, V5 et V8. La vanne V13 est une électrovanne à trois voies qui, à ce stade du mode opératoire, n'est pas sous tension et relie la pompe à vide VP1 au système.
- c) Mettre en route les pompes à vide VP1 et VP2 ainsi que l'agitateur magnétique (8).
- d) Quand la pression atteint 10 Pa, fermer les vannes V2, V6 et V7.
- e) Ouvrir la vanne V8 et introduire une quantité suffisante d'huile par le septum (9), dans le récipient de dégazage (3). Cela est le début du premier cycle de dégazage de la pompe de Toepler.

NOTE 1 S'il y a une bulle de gaz dans la seringue, cela signifie que le piston a pu gripper; il est alors souhaitable de refaire un prélèvement. Si ce n'est pas possible, vérifier que toute la bulle a bien été introduite avec l'huile ou qu'elle s'est de nouveau dissoute en agitant la seringue.

NOTE 2 Le volume d'huile minimal à utiliser est le volume nécessaire pour produire suffisamment de volume de gaz pour injection dans le chromatographe en phase gazeuse. Lorsque cela est possible, des volumes d'huile plus importants peuvent être utilisés pour augmenter la précision de l'analyse. Dans le cas d'un échantillon d'huile provenant d'essai de réception, il est nécessaire d'apporter une modification à la méthode; voir la note 3 du point j) ci-après.

- f) Après le temps fixé pour le dégazage (par exemple, 1 min à 3 min), poursuivre le premier cycle de la pompe de Toepler en fermant la vanne V13 afin d'admettre de l'air comprimé à basse pression au-dessus du mercure qui s'élèvera jusqu'au contact (a), en comprimant les gaz du récipient de détente dans la burette. En inversant la vanne V13, afin de relier la pompe à vide à la cuve à mercure (1), le retour du mercure est assuré (les gaz recueillis dans la burette sont retenus par la vanne antiretour V10) ce qui permet l'extraction supplémentaire des gaz de l'huile. Les contacts rendent possible l'automatisation de ces cycles. Des électrovannes à induction peuvent alors être utilisées.

Il peut être utile de disposer d'un compteur pour déterminer le nombre de cycles et arrêter l'opération après le nombre prescrit, tel qu'il a été normalisé pour l'appareil utilisé. Le fonctionnement automatique de l'appareil, pendant un temps normalisé (par exemple 10 min avec un cycle de durée 1 min), peut être une variante.

Il convient que le nombre de mouvements soit tel que le vide à la fin de l'extraction s'approche de la valeur initiale avant l'extraction. Le nombre de mouvements dépend nécessairement du rapport entre le volume total de l'appareil et le volume de la pompe. Généralement, il a été établi que 4 à 20 mouvements sont adaptés pour atteindre une extraction de 97 % pour les gaz plus solubles, en fonction de l'appareil utilisé.

- g) Arrêter la commande automatique de cycles (si elle est employée) et mettre la vanne V13 en position d'admission d'air. Faire monter le mercure, dans la burette, au-dessus du niveau de la vanne (V5). Fermer la vanne (V4).
- h) Ouvrir la vanne (V6) et, à l'aide du réservoir de mercure (7), ajuster les niveaux de mercure. Lire le volume total de gaz recueillis dans la burette. Noter la température et la pression ambiantes.
- i) Enlever la seringue d'huile et la peser à nouveau pour obtenir la masse d'huile dégazée. Déterminer la masse volumique de l'huile à température ambiante.
- j) Fermer la vanne (V1), ouvrir la vanne (V2) et transférer les gaz extraits dans la boucle d'échantillon. Ajuster à nouveau les niveaux de mercure, à l'aide du réservoir de mercure, au nouveau niveau, puis fermer la vanne.

NOTE 3 Un autre procédé fréquemment utilisé consiste à adapter un septum au sommet de la burette, à la place de la vanne (V2), à prélever une partie aliquote des gaz à l'aide d'une seringue de précision étanche aux gaz et à l'injecter dans le chromatographe. Dans ce cas, il est bon de changer le septum à chaque fois.

NOTE 4 Si une quantité de gaz insuffisante résulte du premier dégazage de l'échantillon d'huile, enlever le récipient de dégazage, le vider et recommencer avec un nouvel échantillon d'huile. Conserver les gaz de la première extraction, dans la burette, en fermant la vanne (V4), jusqu'à ce que le vide soit à nouveau refait dans le reste de l'équipement (point 4 ci-dessus).

Par ailleurs, si des concentrations en gaz faibles sont prévues, un récipient de dégazage plus grand peut être utilisé, jusqu'à 2 l, et un volume d'huile pouvant atteindre 500 ml. Introduire l'échantillon d'huile lentement, afin de faciliter l'extraction des gaz.

- k) Calculer la teneur totale en gaz extraits  $C_T$  de l'échantillon d'huile, exprimée en  $\mu\text{l/l}$ , à 20 °C et 101,3 kPa, par l'expression:

$$C_T = (P/101,3) \times (293/273 + t) \times (Vd/m) \times 10^6$$

où

$P$  est la pression locale de l'air, en kPa;

$t$  est la température ambiante, en °C;

$V$  est le volume total de gaz extraits, à température et pression ambiantes, en ml;

$d$  est la masse volumique de l'huile ramenée à 20 °C, exprimée en g/ml;

$m$  est la masse d'huile dégazée, exprimée en g.

- l) Effectuer l'analyse selon l'Article 8.

NOTE 5 Dans la mesure où le gaz n'est pas complètement extrait de l'huile, une étape de rinçage peut être nécessaire après qu'une analyse à concentration élevée ait été effectuée (après analyse de l'échantillon d'huile à partir du changeur de prises, par exemple). L'extracteur peut être rincé avec de l'huile contenant des quantités non détectables de gaz, sauf pour celles présentes dans l'air.

## 7.3 Extraction sous vide par la méthode de dégazage partiel

### 7.3.1 Remarques générales

Dans cette méthode, l'extraction des gaz est obtenue en soumettant l'échantillon d'huile à une seule mise sous vide (entre 3 min pour les huiles minérales et 10 min pour les huiles de silicone présentant une viscosité plus importante). Le coefficient d'extraction dépend de la solubilité dans l'huile des constituants gazeux. Pour tenir compte de cette extraction incomplète, il est possible de procéder à une correction en partant des coefficients de solubilité d'Ostwald de chaque gaz dans l'huile pour transformateurs, qu'elle soit minérale ou non (voir Annexe A).

### 7.3.2 Dispositif de dégazage partiel

Pour cette méthode, l'installation, telle qu'elle est présentée aux Figures 6a et 6b, est également satisfaisante, aux modifications près suivantes:

- Les dispositifs de commande automatique, utilisés en mode pompe de Toepler (vannes V10 et contacts électriques a, b et c) ne sont pas nécessaires. Une simple pompe à main (poire aspirante et refoulante) peut être utilisée, à la place du système d'air comprimé basse pression.
- Il convient que le volume total de détente (récipient de dégazage (3), plus récipient de détente (2) et tubes de liaison, non compris le volume d'huile) soit au moins égal à 20 fois le volume d'huile. Dans le dispositif de la Figure 6b, un récipient de détente de 500 ml et un récipient de dégazage de 150 ml sont satisfaisants, pour un volume d'huile de 25 ml à 30 ml.
- Il convient que le volume de la cuve à mercure n'excède pas trop le volume du récipient de détente; dans le dispositif de la Figure 6b, le volume conseillé de la cuve est approximativement de 600 ml à 700 ml. Il convient de la remplir de mercure de façon à ménager un volume d'air de 100 ml à 150 ml au plus.
- Il convient de fixer un repère sur le tube plongeur de la cuve à mercure (repère d des Figures 6a et 6b) de sorte que, lorsque le dispositif est utilisé en dégazage partiel, le

niveau de mercure puisse être arrêté à cette marque, définissant ainsi, avec précision, le volume de détente.

- e) L'équipement doit être sans fuites et doit pouvoir être mis sous un vide de 0,1 Pa. La burette, généralement de volume 3,5 ml, doit être graduée en 0,01 ml; les tuyaux de jonction et la jauge à vide doivent être conformes à ceux décrits aux points d) et f) de 7.2.2.
- f) Mis à part la seringue, l'aiguille et le septum, un tuyau souple en PTFE relié à la vanne peut être utilisé pour introduire des échantillons d'huile.

### 7.3.3 Méthode d'extraction

- a) Peser la seringue (5) contenant l'échantillon d'huile et la relier au récipient de dégazage (3).
- b) Continuer comme indiqué aux points b) à e) de 7.2.3, en ayant réalisé un vide de 0,1 Pa.
- c) Poursuivre le dégazage pendant 5 min à 10 min, en fonction de la viscosité de l'huile, l'agitateur fonctionnant énergiquement. Fermer alors la vanne (V9).
- d) Continuer comme indiqué aux points g) et h) de 7.2.3.
- e) Calculer le volume total de gaz extrait, en divisant le volume de gaz recueilli dans la burette par le rapport volumétrique  $V_c/V_t$ , où
  - $V_c$  (volume de détente) est le volume de la burette et du récipient de détente (2) du repère «d» aux vannes V9, V6, V5 et V2;
  - $V_t$  (volume total de détente) est le  $V_c$  plus le volume du récipient de dégazage (3) et des tuyaux de jonction aux robinets V9, V8 et V7, diminué du volume de l'huile admise.
- f) Enlever la seringue et la peser à nouveau pour obtenir la masse d'huile dégazée. Déterminer la masse volumique de l'huile à température ambiante.
- g) Ramener le volume total calculé des gaz extraits, à 20 °C et 101,3 kPa, selon le point k) de 7.2.3.
- h) Injecter une partie aliquote des gaz extraits dans le chromatographe, suivant le point j) de 7.2.3.
- i) Effectuer l'analyse selon l'Article 8.
- j) Calculer la concentration réelle de chacun des gaz présents dans l'échantillon d'huile, en divisant la concentration déterminée par chromatographie, par le coefficient d'extraction  $E_i$  (voir l'Annexe A).

NOTE Dans la mesure où le gaz n'est pas complètement extrait de l'huile, une étape de rinçage peut être nécessaire après qu'une analyse à concentration élevée ait été effectuée (après analyse de l'échantillon d'huile à partir du changeur de prises, par exemple). L'extracteur peut être rincé avec de l'huile contenant des quantités non détectables de gaz, sauf pour celles présentes dans l'air.

## 7.4 Méthode d'extraction des gaz par entraînement

### 7.4.1 Généralités

L'extraction des gaz dissous dans l'huile est réalisée par barbotage du gaz vecteur lui-même dans un faible volume d'huile. Des volumes d'huile compris entre 0,25 ml et 5 ml sont employés généralement.

Le temps qui serait nécessaire pour extraire les gaz de volumes d'huile plus importants que ceux-ci conduirait à des chromatogrammes inacceptables, sauf dans le cas de l'emploi de pièges à froid ou pour l'analyse de l'hydrogène seul.

### 7.4.2 Dispositif de barbotage

Divers modèles de barboteurs sont utilisés. La Figure 7 présente des barboteurs en verre borosilicaté. L'huile est injectée dans le barboteur à l'aide d'une seringue à travers un septum en caoutchouc. Celui-ci peut être utilisé plusieurs fois (de trois à dix fois selon le diamètre de l'aiguille) avant que ne se produisent des fuites.

La Figure 8 présente un dispositif de barbotage en acier inoxydable. Une aiguille munie d'un robinet et d'un embout interchangeable de seringue est fixée en permanence dans le fond du barboteur. La seringue contenant l'huile est adaptée à cette aiguille fixe. L'huile est injectée par le déplacement d'un vérin sur le piston de la seringue.

Le volume de l'huile injectée doit être mesuré avec une précision supérieure à 1,0 %. L'injection avec une seringue de précision permet d'atteindre cette exigence; cependant, la différence de masse avant et après l'injection est préférable pour obtenir une meilleure précision.

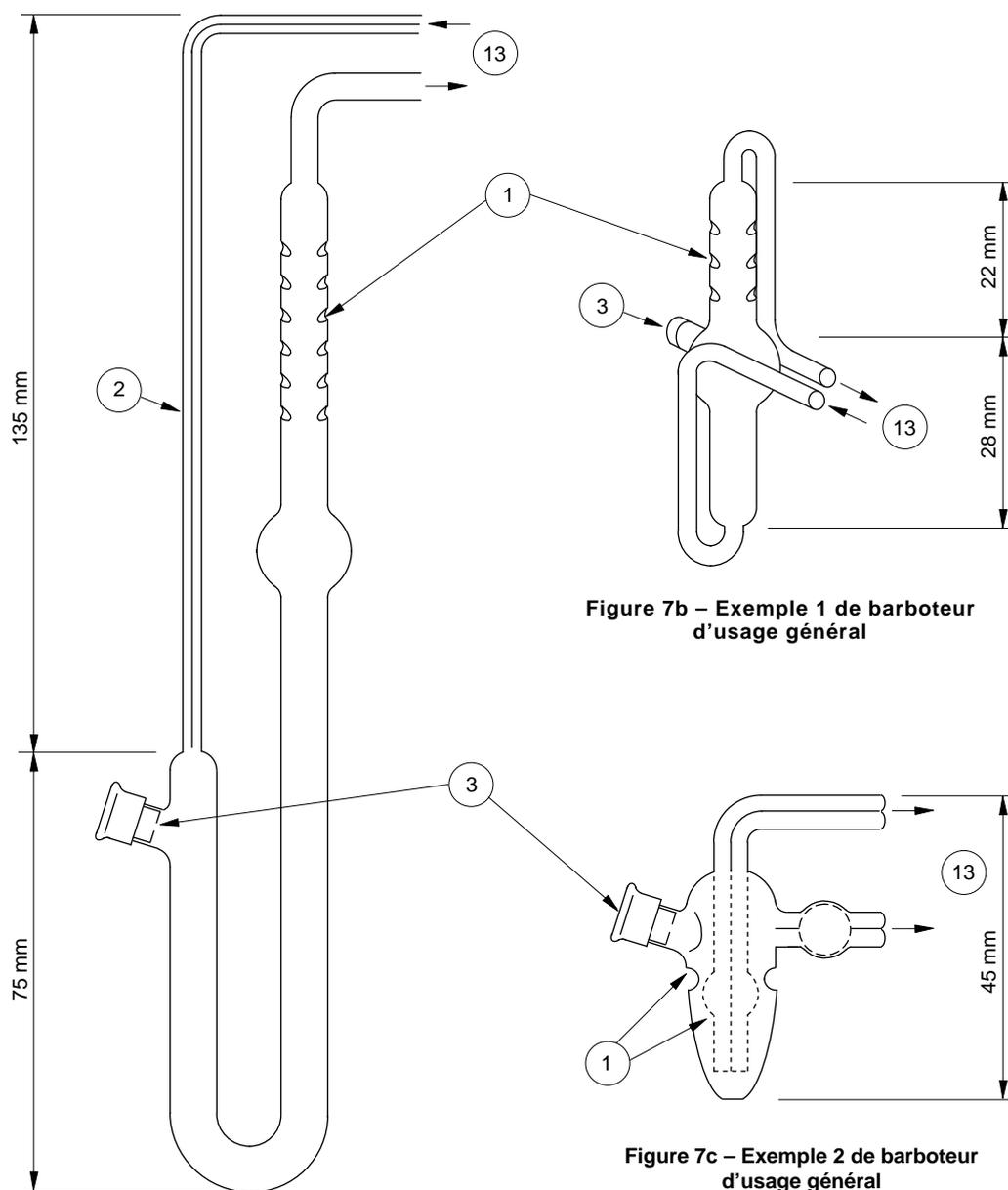


Figure 7a – Barboteur pour l'analyse de l'hydrogène

Figure 7b – Exemple 1 de barboteur d'usage général

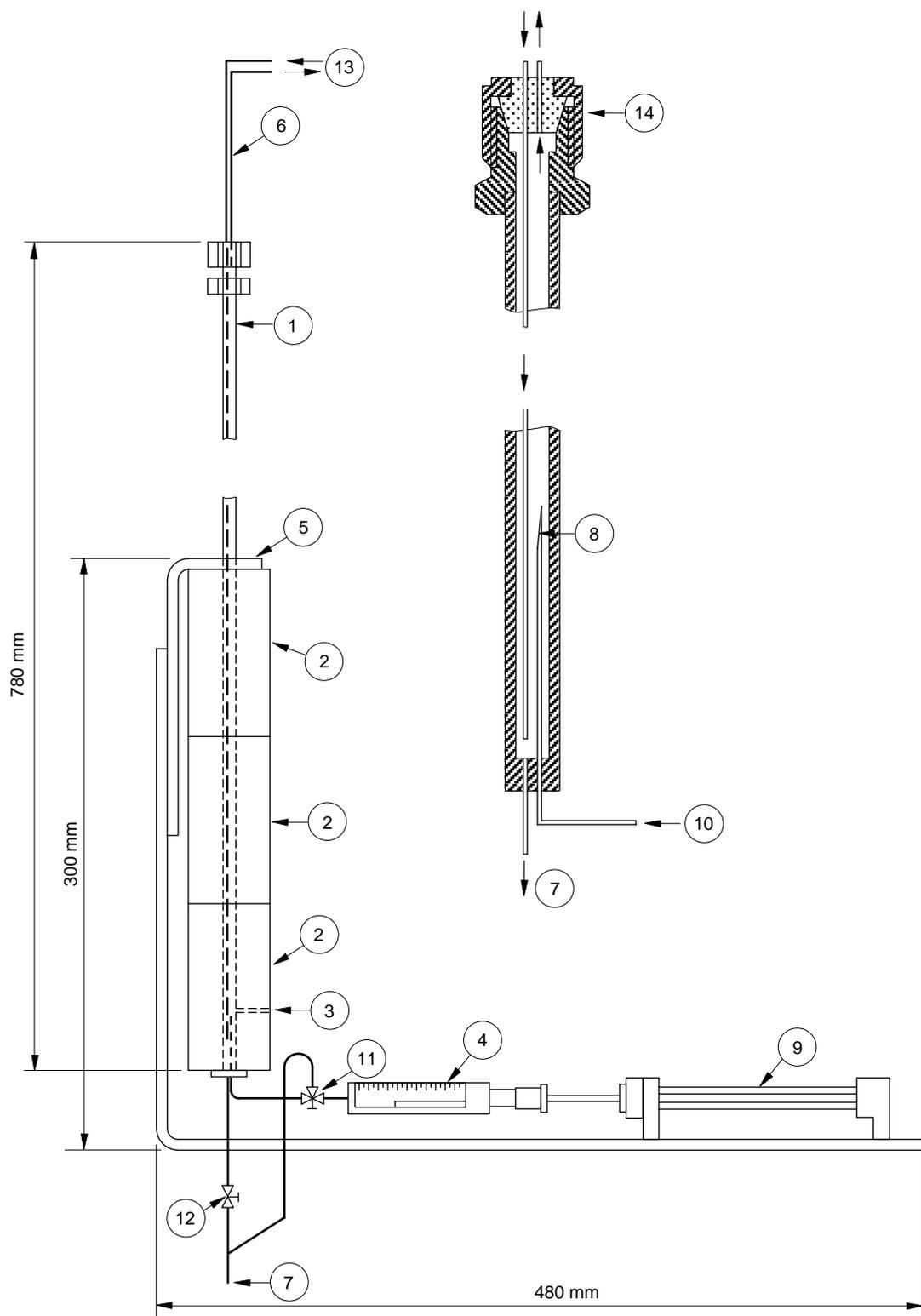
Figure 7c – Exemple 2 de barboteur d'usage général

IEC 2463/11

**Légende**

- 1 chicanes en verre
- 2 tube capillaire
- 3 septum pour l'injection d'huile
- 13 liaison à la vanne d'échantillonnage à six voies (voir Figure 12a)

**Figure 7 – Exemples de barboteur en verre**



IEC 2464/11

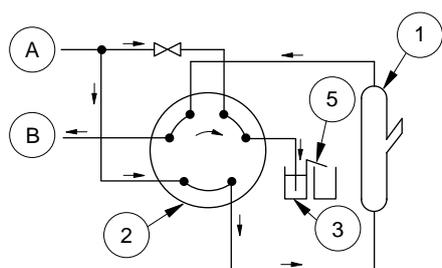
**Légende**

- |   |  |    |  |
|---|--|----|--|
| 1 | tube en acier inoxydable (DE 6 mm – DI 4 mm)                     | 8  | vidange d'huile  |
| 2 | blocs chauffants   | 9  | vérin à air  |
| 3 | sonde de mesure de température                                   | 10 | injection d'huile  |
| 4 | seringue de 5 ml   | 11 | vanne à trois voies  |
| 5 | support en aluminium   | 12 | robinet  |
| 6 | tube capillaire en acier inoxydable entrée et sortie (DE 1,6 mm) | 13 | liaison à la vanne d'échantillonnage à six voies (voir Figure 12a) |
| 7 | huile usagée   | 14 | raccord union biconique  |

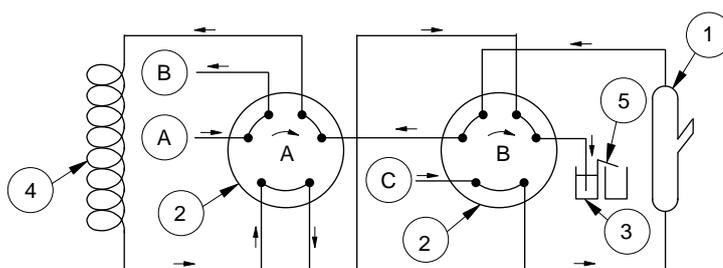
**Figure 8 – Barboteur en acier inoxydable**

### 7.4.3 Généralités sur un mode opératoire

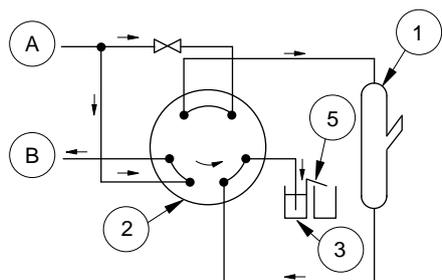
- Fixer le barboteur à la place de la boucle d'injection montée habituellement sur la vanne à gaz du chromatographe, comme le montre la Figure 9a, en employant de préférence des colliers de serrage. Des tuyaux en caoutchouc peuvent également être utilisés pour cette liaison; dans ce cas, s'assurer qu'il n'y a pas de fuites dues à la surpression du gaz vecteur, ou alors réduire cette surpression.
- Maintenir la température du barboteur entre 20 °C and 80 °C, sachant qu'une température élevée, réduisant la viscosité de l'huile, facilite l'entraînement des gaz dissous.
- Faire circuler le gaz vecteur dans le barboteur.
- Avant d'injecter l'huile, vérifier que les conditions de fonctionnement de l'appareil sont satisfaisantes et, plus particulièrement, que la ligne de base de l'enregistreur est stable.
- Injecter l'huile à analyser dans le barboteur. Le volume d'huile injecté dépend du type de barboteur utilisé et des teneurs en gaz supposées. Pendant toute l'injection, le débit de gaz vecteur dans le barboteur doit être maintenu.
- L'analyse terminée, certains dispositifs de barboteur permettent, sans enlever le barboteur, d'éliminer l'huile injectée par contre-courant. Dans le cas où le barboteur est enlevé pour être nettoyé, il convient de déconnecter, en premier lieu, la tubulure de sortie de gaz pour éviter que l'échantillon d'huile n'entre dans la vanne à gaz d'échantillonnage. Effectuer l'analyse selon l'Article 8.



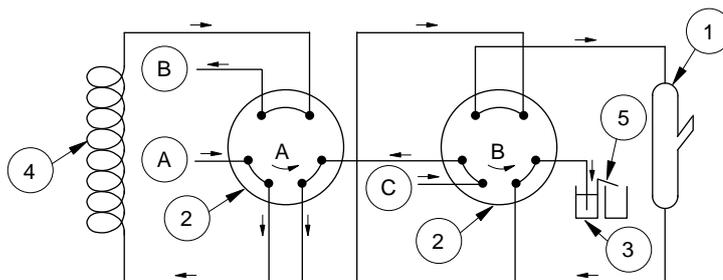
Position A: analyse



Position A1: piégeage des gaz



Position B: purge (vidange du barboteur)



Position B1: injection + purge (vidange du barboteur)

Figure 9a – Dispositif usuel pour dégazer jusqu'à 2,5 ml d'huile

Figure 9b – Dispositif comprenant un piège à froid pour l'utilisation de plus grandes quantités d'huile

IEC 2465/11

#### Légende

- |   |   |   |                                     |
|---|---|---|-------------------------------------|
| A | entrée du gaz vecteur                       | 1 | barboteur                           |
| B | sortie gaz vecteur (vers le chromatographe) | 2 | vanne d'échantillonnage à six voies |
| C | gaz vecteur pour l'extraction               | 3 | soupape à mercure                   |
|   |   | 4 | piège à froid                       |
|   |   | 5 | réceptier de vidange                |

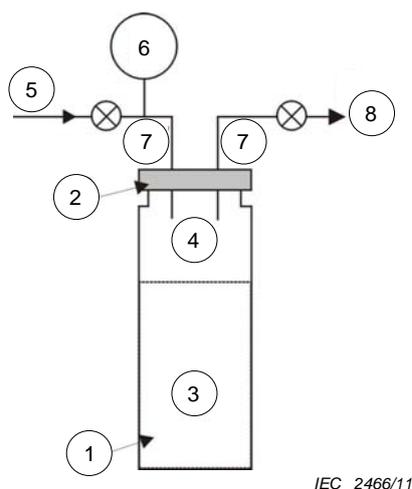
Figure 9 – Schéma de montage pour adapter un barboteur au chromatographe en phase gazeuse

## 7.5 Méthode d'espace de tête

### 7.5.1 Principe de la méthode

Dans cette méthode, un volume d'huile  $V_L$  est introduit dans un flacon en verre en contact avec une phase gazeuse («espace de tête») de volume  $V_G$ . Une partie des gaz dissous dans l'huile ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  et  $CO_2$ ) est transférée à l'espace de tête, dans des conditions d'équilibre de température, de pression et d'agitation. L'espace de tête est transféré vers une boucle d'injection ou directement dans la colonne du chromatographe en phase gazeuse en fonction du matériel utilisé. Des courbes d'étalonnage sont utilisées pour établir la concentration de chaque gaz dans l'espace de tête. Les concentrations des gaz dans l'huile sont ensuite calculées en utilisant la loi de Henry et en déterminant de façon expérimentale les coefficients de partage de l'huile ou par étalonnage direct avec des étalons de gaz dissous dans l'huile. Une représentation schématique de cette méthode est présentée à la Figure 10.

**Avertissement:** Cette méthode donnera des résultats reproductibles uniquement si tous les paramètres de fonctionnement et d'étalonnage sont contrôlés précisément, sinon des erreurs significatives peuvent se produire. Les paramètres suivants sont d'une importance particulière: volume total des flacons, volume de l'huile, étanchéité des septums, température, dilution avec l'argon et pression réelle dans les flacons après chaque étape du mode opératoire. Il convient de toujours utiliser les mêmes paramètres exacts pour les échantillons prélevés en service, les étalons de gaz et les étalons d'huile.



#### Légende

1	flacon	5	gaz vecteur
2	septum	6	manomètre
3	échantillon d'huile	7	aiguilles de l'échantillonneur d'espace de tête
4	phase gazeuse	8	vers la boucle d'injection GC et les détecteurs

Figure 10 – Représentation schématique de l'échantillonneur d'espace de tête

### 7.5.2 Symboles et abréviations

$V$	volume total du flacon;
$V_G$	volume de la phase gazeuse dans le flacon;
$V_L$	volume de la phase d'huile dans le flacon;
$C_G$	concentration de gaz (i) dans la phase gazeuse du flacon, obtenue par chromatographie en phase gazeuse;

$C_L^{0*}$	concentration de gaz (i) dans l'échantillon d'huile, obtenue directement à partir de $C_G$ , en utilisant des courbes d'étalonnage avec des étalons de gaz dissous dans l'huile;
$P, t$	pression atmosphérique et température au moment où l'échantillon d'huile a été analysé ( $P$ en kPa; $t$ en °C);
$P_s, t_s$	pression atmosphérique et température au moment où l'étalon de gaz dissous dans l'huile, ou l'étalon de gaz, a été analysé ( $P_s$ en kPa; $t_s$ en °C);
$K$	coefficient de partage du gaz (i), pour le calcul de $C_L^0$ en utilisant des étalons de gaz;
$C_L^0$	concentration de gaz (i) dans l'échantillon d'huile.

### 7.5.3 Pompe d'extraction d'espace de tête

#### 7.5.3.1 Remarques générales

Un exemple d'un dispositif satisfaisant comprend les composants qui suivent.

#### 7.5.3.2 Échantillonneur d'espace de tête

Cet échantillonneur est équipé d'une conduite de transfert connectée directement ou par l'intermédiaire d'un branchement en T à la première colonne du chromatographe en phase gazeuse. Les échantillonneurs équipés d'une injection par seringue n'ont pas été évalués.

NOTE Il convient que la taille des boucles d'injection soit adaptée au type de colonnes afin d'éviter un élargissement des pics. Si des boucles d'injection supérieures à 1 ml sont utilisées, il convient de vérifier que la surpression est suffisamment élevée pour vider de façon adéquate la boucle d'échantillon et la remplir à la pression atmosphérique avant l'étape d'injection (cela dépendra du volume du circuit entre le flacon et la ventilation de certains systèmes).

Une deuxième boucle d'injection, pour injecter des mélanges d'étalons de gaz directement dans le chromatographe, peut s'avérer nécessaire afin de vérifier la réponse des détecteurs GC quotidiennement avec le gaz étalon. Elle est également nécessaire pour réaliser l'analyse des gaz du Buchholz. Ces opérations sont également possibles en utilisant l'échantillonneur d'espace de tête, après avoir transféré le mélange de gaz étalon ou l'échantillon de gaz du relais Buchholz dans les fioles préalablement purgées.

#### 7.5.3.3 Flacons en verre d'espace de tête

##### 7.5.3.3.1 Généralités

Utiliser des flacons d'espace de tête adaptés à une utilisation avec l'appareil. Le volume réel des flacons disponibles dans le commerce peut différer de la valeur nominale.

NOTE Des flacons de 20 ml ont donné de bons résultats. Leur volume réel est plus proche de 22,3 ml.

Le volume total du flacon  $V$  a une grande influence sur la valeur du rapport  $V_G/V_L$  et sur les résultats finaux. Étant donné que des variations significatives de volume peuvent se produire entre différents lots de flacons et entre différents flacons du même lot, il convient de déterminer la valeur moyenne pour chaque lot de flacons achetés par le laboratoire lorsqu'ils portent des numéros de lot différents. Cela peut être effectué par mesure de la masse d'eau distillée qui peut être contenue dans un flacon conformément au mode opératoire décrit ci-dessous en 7.5.3.3.2.

Conditionner 10 à 20 flacons provenant du même lot et 100 ml d'eau distillée pendant 1 h à température ambiante et noter la température.

### 7.5.3.3.2 Mode opératoire d'étalonnage des flacons en verre d'espace de tête

Déterminer le poids des flacons vides à 0,01 g près. Remplir les flacons complètement avec de l'eau distillée, comme représenté à la Figure 11 et peser à nouveau à 0,01 g près. Calculer le volume de chaque flacon en utilisant l'équation suivante:

$$V = (W - W_0)/D$$

où

$V$  est le volume total du flacon, en ml;

$W_0$  est le poids du flacon vide, en g;

$W$  est le poids du flacon rempli d'eau, en g;

$D$  est la densité de l'eau à la température de mesure, en g/ml.

Calculer le volume moyen et l'écart type relatif  $s$  % pour les flacons soumis aux essais. Si la valeur de  $s$  % est supérieure à 1 %, le lot contrôlé de flacons est rejeté et un nouveau lot de flacons doit être soumis aux essais.



IEC 2467/11

Figure 11 – Flacon rempli d'eau

### 7.5.3.4 Septums

Il convient que les marques de septums utilisés n'introduisent pas de contamination des flacons au cours de l'analyse, et qu'ils ne fuient pas après avoir été perforés par des aiguilles, en particulier par les aiguilles à grand diamètre de 7.5.4.1.2.

La compatibilité des septums est vérifiée par analyse sur des flacons vides contenant seulement de l'argon à la pression atmosphérique, ayant été perforés autant de fois que les flacons contenant les échantillons d'huile ou les étalons de gaz et laissés pendant 24 h à température ambiante. Il convient que des quantités très faibles d'oxygène et d'azote soient trouvées (pas plus de 150  $\mu\text{l/l}$   $\text{O}_2$  et 350  $\mu\text{l/l}$   $\text{N}_2$ ).

Un autre moyen de vérifier les septums consiste à immerger le flacon fermé avec son septum percé dans un bain d'eau chauffé à 90 °C, et à vérifier les bulles. Cet essai est également utile pour vérifier la méthode de sertissage.

La porosité des septums peut également être soumise à essai en remplissant un certain nombre de flacons sertis (au moins 10) d'un mélange de gaz contenant environ 100 µl/l d'hydrogène, selon l'une des méthodes présentées en 7.5.4.1. Grâce à la méthode indiquée en 7.5.5.3, analyser la teneur en hydrogène des flacons en double selon des intervalles couvrant une période d'environ 1 semaine, les premières analyses étant réalisées dès que possible après le remplissage des flacons. Il convient de suivre les modes opératoires normaux d'étalonnage. Le septum et son joint sont acceptables si la vitesse de diminution de la teneur en hydrogène ne dépasse pas 2,5 % par jour.

NOTE 1 Il convient de n'utiliser que des septums recouverts de PTFE, de préférence en caoutchouc butyle chloré, de type de température élevée (PTFE = polytétrafluoroéthylène = Teflon®). Il a été établi que des septums en caoutchouc fuient et qu'il convient de les éviter. Dans tous les cas, il convient de vérifier les nouveaux types de septums avant utilisation. La qualité de l'appareil de sertissage (tête de sertissage et bouchons en aluminium perforés) et les compétences de l'opérateur ont été mentionnées comme critiques.

NOTE 2 Lorsque la fiabilité des septums ne peut pas être évaluée avec certitude, il est recommandé d'utiliser la sous-procédure 7.5.4.1.1 (préparation de flacons dans une boîte inerte).

### 7.5.3.5 Seringues à huile

Des volumes d'huile appropriés, mesurés aussi précisément que possible, sont introduits dans les flacons, de telle sorte que le rapport  $V_G/V_L$  soit le même pour tous les échantillons prélevés en service et que les étalons de gaz dissous dans l'huile soient analysés. Il a été établi que des volumes de 10 ml à 15 ml sont appropriés, mais des volumes d'huile inférieurs ou supérieurs peuvent être utilisés en fonction de la teneur en gaz de l'échantillon d'huile. Des seringues en verre de 20 ml, 30 ml ou 50 ml peuvent être utilisées. Il convient d'étalonner de nouveaux lots de seringues selon le mode opératoire suivant:

Remplir une seringue avec 20 ml d'huile de masse volumique connue. Peser la seringue remplie à 0,01 g près. Prélever 15 ml d'huile de la seringue, puis peser à nouveau la seringue. Soustraire les deux poids afin d'obtenir le poids de l'huile prélevée. Calculer le volume d'huile en divisant le poids de l'huile par la masse volumique de l'huile. Réaliser cet essai sur 20 seringues de chaque nouveau lot. Calculer le ou les écarts types et la valeur de  $s$  % pour les 20 seringues. Si la valeur de  $s$  % est supérieure à 1,3 %, le lot contrôlé de seringues est rejeté et un nouveau lot de seringues doit être soumis aux essais.

Les seringues en verre ne sont pas destinées à des travaux volumétriques précis. Le repère réglable sur le piston représente environ 0,5 ml en largeur, permettant des variations. Par conséquent, il convient de mesurer la quantité exacte d'huile introduite dans un flacon en pesant le flacon ou la seringue avant et après l'introduction de l'huile (voir 7.5.4.1).

Deux types différents d'aiguilles sont nécessaires (A et B). Il a été établi que, pour le type A, un DI de 0,84 mm (calibre 18) (pour le transfert de l'huile) et, pour le type B, un DI de 0,25 mm (calibre 26) (pour le transfert des gaz et l'équilibre de pression) sont adaptés. Il convient d'adapter la taille de l'aiguille au type de septums afin d'assurer qu'elle n'induit pas de fuites (voir 7.5.3.4).

Pour le mode opératoire de 7.5.4.1.2, une taille maximale de 0,84 mm de DI et de 1,27 mm de DE (calibre 18) est recommandée afin d'éviter les fuites dans les septums.

Pour le mode opératoire de 7.5.4.1.1, des aiguilles plus grandes peuvent être utilisées, dans la mesure où elles ne seront pas utilisées pour percer les septums, et une aiguille plus grande facilitera l'introduction de l'huile.

### **7.5.3.6 Boîtes inertes**

#### **7.5.3.6.1 General**

Une boîte inerte (une boîte à gants, un sac à gants ou une «table rotative») est nécessaire pour le mode opératoire de 7.5.4.1.1.

#### **7.5.3.6.2 Boîte à gants**

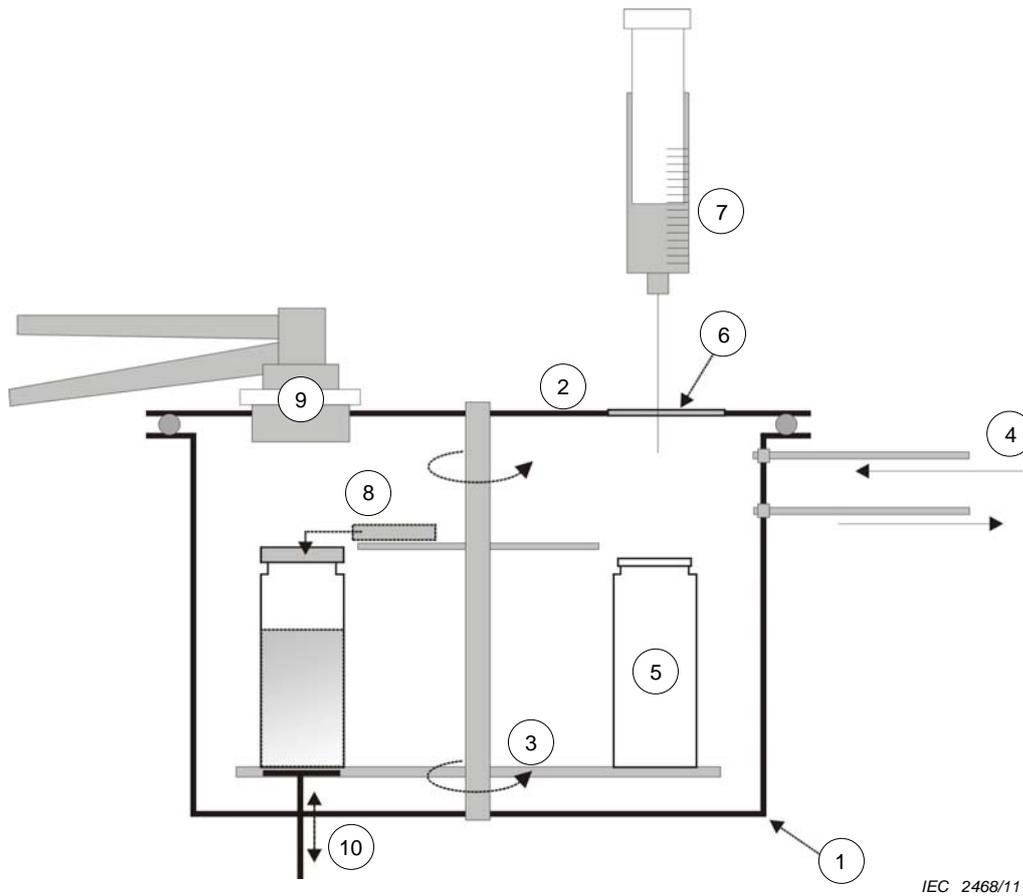
Il convient de purger la boîte à gants et son sas avec au moins 5 fois leur volume d'argon (généralement, à 400 ml/min). Par ailleurs, un sac à gants en plastique, rempli de tout le matériel nécessaire (seringues, fioles, etc.), puis purgé avec de l'argon, peut être utilisé.

#### **7.5.3.6.3 Table rotative**

La «table rotative» est décrite à la Figure 12: un carrousel portant 20 flacons vides est placé dans un boîtier circulaire, recouvert de manière hermétique d'un couvercle amovible transparent. Le carrousel peut être tourné de l'extérieur avec un bouton.

Un septum est fixé à un côté du couvercle, et un sertisseur de flacon de l'autre côté, tous deux faisant face au goulot des flacons.

La table rotative est balayée continuellement par un gaz inerte (le même utilisé comme gaz vecteur) à un débit et à une pression connus et constants, afin d'assurer des conditions de fonctionnement constantes.



**Légende**

- |                      |                               |
|----------------------|-------------------------------|
| 1 boîtier            | 6 septum du couvercle         |
| 2 couvercle          | 7 seringue à huile            |
| 3 carrousel tournant | 8 septum du flacon et bouchon |
| 4 purge d'argon      | 9 sertisseur du flacon        |
| 5 flacon             | 10 levier du flacon           |

**Figure 12 – Table rotative**

**7.5.3.7 Conditions de fonctionnement de l'espace de tête**

Voir Tableau 2. Les mêmes conditions peuvent être utilisées pour les huiles minérales et non minérales.

**Tableau 2 – Exemples de conditions de fonctionnement de l'espace de tête**

Gaz vecteur		Argon
Températures, en °C	Flacon	70
	Conduite de transfert	70-150
	Injecteur	150
Pression, en kPa	Surpression dans le flacon	35-40
Volume, en ml	Boucle d'échantillonnage	0,25-1
Durées, en minutes	Équilibre	10-180
	Pressurisation	0,05-0,25
	Équilibre de pression	0,05-0,25
	Détente dans la boucle	0,20-0,25
	Injection	0,20-1,00
Puissance de mélange		Élevée
<p>NOTE 1 Il convient que l'agitation ultrasonique ne soit pas utilisée pour accélérer les temps d'équilibre, dans la mesure où elle peut produire de l'hydrogène.</p> <p>NOTE 2 La puissance de mélange «élevée» (ou «maximale») fait référence à la position sur l'appareil de l'espace de tête (environ 100 secousses par minute).</p> <p>NOTE 3 La durée de pressurisation à utiliser est l'une des plus courtes pour obtenir l'équilibre.</p>		

La surveillance ou l'enregistrement de paramètres mesurables (surpression d'argon, température, etc.), avec une précision de  $\pm 0,5$  %, est recommandé(e) pour vérifier qu'ils n'ont pas été modifiés accidentellement au cours d'une opération prolongée.

Cela peut être réalisé en enregistrant ou en imprimant la lecture électronique de pression disponible dans l'appareil d'espace de tête au cours de l'analyse. Cela peut nécessiter des modifications importantes pour certains échantillonneurs d'espace de tête qui n'ont qu'une lecture mécanique de la pression.

La pression atmosphérique et la température ambiante doivent être enregistrées lors du remplissage des flacons, avec une précision de  $\pm 0,5$  %, afin de pouvoir calculer les quantités réelles de gaz introduits aux différentes étapes du mode opératoire, et/ou les convertir aux conditions de la présente norme.

#### 7.5.3.8 Gaz

L'argon utilisé doit être de qualité pour chromatographie (généralement de pureté  $>99,999$  %).

Des mélanges de gaz étalons, fournis avec un certificat d'étalonnage de  $\pm 1$  %, si possible, ou d'au moins  $\pm 2$  %, sont utilisés pour établir une courbe d'étalonnage pour chaque gaz dissous. Il convient de choisir les concentrations des mélanges afin de couvrir entièrement la plage de concentration attendue des échantillons prélevés en service, qui dépend du type d'appareil à surveiller.

Différents niveaux de concentrations dans la courbe d'étalonnage peuvent être obtenus en injectant différents volumes du même mélange étalon, ou en utilisant différents mélanges étalons dans une plage de concentration adaptée.

## 7.5.4 Mode opératoire d'extraction d'espace de tête

### 7.5.4.1 Préparation des flacons

Deux méthodes de rechange sont possibles, utilisant soit une boîte inerte, soit des aiguilles.

#### 7.5.4.1.1 Préparation des flacons dans une boîte inerte

Cette méthode présente l'avantage que les septums ne sont jamais perforés avant d'être placés dans le carrousel d'espace de tête. Le risque de fuite au niveau des septums (avec son effet dramatique sur les résultats de l'analyse) est par conséquent réduit davantage.

##### 7.5.4.1.1.1 Purge préalable des flacons

La purge préalable peut être effectuée

- a) dans la boîte à gants: pour des raisons pratiques, des séries de 10 échantillons sont préparées. Étiqueter et peser 10 flacons avec leurs bouchons en aluminium et leurs septums perforés correspondants (non sertis), à 0,01 g près. Placer les 10 flacons pesés, les 10 seringues en verre de 20 ml, et les 10 échantillons d'huile dans leurs seringues en verre ou ampoules en verre, dans le sas de la boîte à gants. Purger le sas avec de l'argon. Transférer le contenu du sas dans la boîte à gants remplie d'argon.
- b) dans la table rotative: jusqu'à 20 flacons vides pesés comme ci-dessus et leurs bouchons et septums correspondants (de poids moyen connu) sont placés dans le boîtier fermé. Purger avec de l'argon pendant 10 min à 15 min.

##### 7.5.4.1.1.2 Préparation des flacons avec des échantillons d'huile

La préparation des flacons avec échantillons d'huile peut être effectuée:

- a) dans la boîte à gants: avec une vanne à trois voies, transférer environ 5 ml du premier échantillon d'huile dans la seringue en verre et rincer le corps entier de la seringue avec l'huile. Envoyer les 5 ml d'huile dans le bac de vidange et remplir la seringue en verre avec 20 ml d'huile. Déconnecter la seringue à huile ou l'ampoule en verre, et fixer une aiguille à la seringue en verre.

Envoyer environ 5 ml d'huile dans le bac de vidange, puis remplir un flacon vide avec les 15 ml d'huile restants, la pointe de l'aiguille étant orientée vers le fond du flacon. Ajuster les volumes, si un volume d'huile final inférieur (compris entre 10 ml et 15 ml) a été choisi.

Fermer le flacon avec son septum et son bouchon de sertissage, à l'aide de la tête de sertissage, en s'assurant que le côté recouvert est orienté vers l'intérieur du flacon.

NOTE 1 Il convient de fermer le flacon dans les 45 s qui suivent son remplissage d'huile; sinon, il convient d'éliminer l'échantillon et d'en préparer un autre.

Répéter le même mode opératoire pour les neuf autres échantillons.

- b) dans la table rotative: connecter une aiguille à la seringue contenant l'échantillon d'huile. Envoyer environ 5 ml de l'échantillon d'huile dans le bac de vidange, afin de conditionner l'aiguille et d'enlever les traces de bulles d'air. Introduire une partie aliquote (10 ml à 15 ml) de l'échantillon d'huile dans un flacon à travers le septum du couvercle. Faire tourner le carrousel et enlever les bouchons au-dessus des flacons. Faire tourner à nouveau le carrousel et sertir le flacon en utilisant le sertisseur et le levier du flacon. Répéter le même mode opératoire pour les 20 flacons, puis arrêter le balayage, ouvrir le couvercle et retirer les flacons du carrousel.
- c) Retirer les flacons sertis de la boîte à gants ou de la table rotative et les peser à 0,01 g près. Calculer la masse d'huile en soustrayant le poids des flacons vides du poids des flacons remplis, et calculer leurs volumes en divisant la masse par la masse volumique de l'huile.

NOTE 2 Il convient d'utiliser la masse volumique réelle de l'huile (mesurée conformément à l'ISO 3675 ou par une autre méthode normalisée) pour le mode opératoire d'étalonnage avec les étalons de gaz dissous

dans l'huile. Pour l'analyse des échantillons, il convient d'utiliser une masse volumique moyenne du type d'huile (une pour les huiles paraffiniques et une pour les huiles naphthéniques, par exemple).

Mesurer précisément la pression et la température ambiante dans la boîte à gants ou la table rotative. Placer les flacons remplis d'huile dans le carrousel de l'espace de tête pour analyse.

Les mêmes modes opératoires s'appliquent aux étalons de gaz dissous dans l'huile.

#### **7.5.4.1.1.3 Préparation des flacons avec des étalons de gaz**

Cela est réalisé à l'extérieur de la boîte à gants ou de la table rotative. Placer un morceau de film de paraffine (Parafilm®)<sup>1</sup> sur le goulot du flacon. Insérer deux aiguilles à travers le film. Purger avec le mélange de gaz étalons, de telle sorte que le volume de rinçage du flacon représente au moins 5 fois le volume du flacon (généralement, 1 min à 100 ml/min). Retirer l'aiguille et fermer le flacon avec un septum et un bouchon de sertissage, sans retirer le film.

#### **7.5.4.1.2 Préparation des flacons avec des aiguilles**

Sertir une série de flacons en utilisant des bouchons en aluminium perforés équipés d'un septum recouvert de PTFE. S'assurer que le côté recouvert est orienté vers l'intérieur du flacon et que ce dernier est correctement scellé en essayant de tourner le bouchon. Si le bouchon n'est pas fixé fortement, répéter le processus.

##### **7.5.4.1.2.1 Purge préalable des flacons**

Insérer deux aiguilles A (7.5.3.5) dans le septum du flacon, l'une devant être utilisée comme entrée de gaz et l'autre comme sortie de gaz, sur les côtés du septum, non en son centre. Purger chaque flacon avec un volume d'argon d'au moins 5 fois le volume du flacon (par exemple à un débit de 1 l/min pendant 0,1 min à 120 kPa, ou 120 ml/min pendant 1 min).

Retirer premièrement l'aiguille de sortie, puis l'aiguille d'entrée, afin de créer une certaine surpression d'argon dans le flacon. Il convient de retirer l'aiguille de sortie et d'entrée dans un délai minimal afin d'éviter une surpression excessive si des débits de rinçage élevés sont utilisés.

L'efficacité de cette technique de préparation peut être vérifiée par analyse de l'un de ces flacons contenant uniquement de l'argon. Cela a également été utilisé pour soumettre aux essais la qualité des septums (voir 7.5.3.4). Il convient de trouver de très faibles quantités d'oxygène et d'azote (voir NOTE 2 de 7.5.3.4).

##### **7.5.4.1.2.2 Préparation des flacons avec des étalons de gaz**

Insérer deux aiguilles A (7.5.3.5) dans le septum du flacon, l'une devant être utilisée comme entrée de gaz et l'autre comme sortie de gaz. Purger un flacon avec chaque mélange de gaz étalon au même débit que celui utilisé en 7.5.4.1.2.1.

Retirer premièrement l'aiguille de sortie (une surpression se produira dans le flacon). Retirer l'aiguille d'entrée. A l'aide d'une seringue de 10 ml avec une aiguille de type B, retirer la surpression dans le flacon en insérant l'aiguille de la seringue dans le septum. Après équilibre, la pression atmosphérique sera obtenue. S'assurer que la pression finale dans le flacon à ce stade est la pression atmosphérique. Si ce n'est pas le cas, le facteur de dilution et les résultats seront affectés lorsque la surpression d'argon est appliquée lors de la prochaine étape.

---

<sup>1</sup> Parafilm® est le nom commercial de produits fournis par Pechiney Plastic Packaging Company. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifient nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

Mesurer la température ambiante et la pression atmosphérique précisément afin de déterminer les quantités exactes de gaz présents dans le flacon, et/ou de les convertir aux conditions normales (20 °C; 101,3 kPa).

#### **7.5.4.1.2.3 Préparation des flacons avec des échantillons d'huile**

Peser un flacon serti pré-purgé. Fixer une aiguille de type A au robinet de la seringue. Insérer l'aiguille dans le septum et insérer simultanément une deuxième aiguille, de type B, pour enlever la surpression d'argon.

Remplir le flacon avec la quantité choisie d'huile. Retirer les deux aiguilles ensemble, afin de s'assurer que la pression dans le flacon à ce stade est la pression atmosphérique.

Peser le flacon rempli d'huile et soustraire le poids du flacon vide afin d'obtenir la masse d'huile dans le flacon. Diviser par la masse volumique de l'huile afin d'obtenir le volume exact d'huile dans le flacon.

Le même mode opératoire s'applique pour les flacons d'étalons de gaz dissous dans l'huile.

#### **7.5.4.2 Analyses d'espace de tête**

Placer les flacons à l'intérieur de l'échantillonneur d'espace de tête et commencer l'analyse à l'aide de conditions de fonctionnement (celles données au Tableau 2, par exemple). Comme représenté au Tableau 2, une plage importante de températures est possible pour la conduite de transfert et la vanne d'injection, ainsi que pour les temps d'équilibre nécessaires, en fonction du type exact d'appareil utilisé.

NOTE Il convient que la pression dans les flacons à ce stade soit toujours inférieure à la pression d'injection (1,4 bar). La pression dans la boîte à gants peut être supérieure, auquel cas, il convient de la mesurer (dans la boîte à gants, ou dans le flacon, avec le manomètre de l'appareil de l'espace de tête) et de la réduire, le cas échéant. Idéalement, il convient qu'elle soit proche de la pression atmosphérique et qu'elle soit connue avec précision afin de réaliser les corrections et les calculs indiqués en 7.5.5.2 et 7.5.5.3.

Enregistrer la pression atmosphérique réelle pendant toute l'opération, étant donné qu'elle peut varier de plusieurs pour cent au cours d'une opération prolongée, en particulier si elle est laissée sans surveillance, et qu'elle peut être nécessaire pour apporter des corrections à la pression totale dans le flacon.

#### **7.5.4.3 Mode opératoire pour l'analyse à de faibles niveaux de concentration**

Les modes opératoires décrits en 7.5.4.1 et en 7.5.4.2 fournissent les limites de détection spécifiées au Tableau 5 pour les essais en service. Des modes opératoires plus sensibles (et une attention particulière pour éviter la contamination) sont nécessaires pour obtenir les limites de détection spécifiées pour les essais d'acceptation, où les gaz extraits dans l'espace de tête des flacons se situent dans la plage des  $\mu\text{l/l}$ .

Les méthodes de Toepler et de dégazage partiel, où les gaz extraits se situent dans la plage des  $\mu\text{l/l}$  à ces niveaux de gaz, sont plus recommandées pour les essais d'acceptation. Cependant, si l'espace de tête doit être utilisé pour de faibles niveaux de concentration et les essais d'acceptation, l'appareil le plus sensible et les modes opératoires décrits ci-dessous sont nécessaires:

- des colonnes GC capillaires, telles que les colonnes PLOT décrites en 8.3.2;
- des volumes morts réduits entre le flacon et les détecteurs GC;
- un étalonnage avec différentes courbes d'étalonnage;
- une intégration manuelle (plutôt qu'électronique) de la ligne de base des pics GC. Cela diminuera les limites de détection à généralement  $0,2 \mu\text{l/l}$  pour les hydrocarbures;

- pour les limites de détection encore plus basses des essais d'acceptation, une boucle d'injection plus importante de 1,5 ml, suivie d'une répartition de l'échantillon de gaz entre le flacon et les colonnes GC (généralement, de 1/50 à 1/100). Cela entraînera des pics GC plus pointus (en particulier pour l'hydrogène);

NOTE Il est possible de commander l'appareil, de telle sorte qu'il puisse choisir automatiquement l'option de répartition (par exemple, 1/100 pour les essais d'acceptation et 1/10 pour les essais en service).

- en variante, une seringue peut être utilisée pour transférer manuellement un échantillon de gaz du flacon à l'entrée d'injection du chromatographe en phase gazeuse. Cela éliminera la dilution de gaz provenant de la pressurisation en argon de la fiole.

#### 7.5.4.4 Mode opératoire pour l'analyse à des niveaux de concentration élevés

Il a été observé que lorsque les niveaux de concentration en hydrogène sont trop élevés, les valeurs mesurées sont considérablement inférieures aux valeurs réelles. Dans de tels cas, il convient d'utiliser un volume plus faible de l'échantillon d'huile pour obtenir des résultats précis.

Il a été constaté que lorsque la teneur en hydrogène est généralement supérieure à 6 000 µl/l, il convient de réaliser un deuxième échantillon avec 7 ml de l'échantillon d'huile dans le flacon et une troisième mesure avec 3 ml dans le flacon. Des résultats valables sont obtenus lorsque des valeurs identiques avec deux facteurs de dilution différents sont mesurées.

En utilisant le mode opératoire 7.5.5.2 (étalonnage avec des étalons de gaz dissous dans l'huile), introduire le volume réduit d'échantillon d'huile (7 ml ou 3 ml) dans une seringue, compléter par 15 ml d'huile dégazée, puis transférer dans un flacon et procéder comme avec des échantillons d'huile réguliers. Multiplier les valeurs mesurées de gaz dans l'huile par le facteur adéquat de dilution dans l'huile (15/7 ou 15/3).

En utilisant le mode opératoire 7.5.5.3 (étalonnage avec des étalons de gaz), introduire le volume réduit d'huile dans un flacon et procéder comme avec les échantillons d'huile réguliers. Calculer les concentrations en gaz dans l'échantillon d'huile à l'aide de l'équation indiquée en 7.5.5.3 et les valeurs correctes de  $V_G$  et  $V_L$ .

NOTE Cette non-linéarité a été observée principalement avec l'hydrogène dissous dans l'huile, mais il convient également de mesurer des échantillons avec des concentrations élevées d'autres gaz dissous en suivant un mode opératoire similaire.

### 7.5.5 Étalonnage de l'extracteur de l'espace de tête

#### 7.5.5.1 Remarques générales

Deux méthodes d'étalonnage différentes sont disponibles.

#### 7.5.5.2 Étalonnage avec des étalons de gaz dissous dans l'huile

Il s'agit de la méthode d'étalonnage recommandée par CIGRE TF D1.01.15.

L'avantage de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de déterminer les coefficients de partage. De même, elle élimine les problèmes de linéarité, mis en évidence par la dispersion des résultats observés lors des essais inter-laboratoires du CIGRE utilisant des coefficients de partage.

Trois étalons de gaz dissous dans l'huile à des niveaux de concentration différents, préparés conformément aux méthodes décrites en 6.2 ou 6.3, sont utilisés au moins une fois par mois, ou à chaque fois qu'un paramètre opérationnel a été modifié (surpression d'argon, nouveaux lots de flacons ou de seringues) ou si l'étalonnage des détecteurs GC avec des étalons de gaz indique une modification de la réponse des détecteurs.

Des courbes d'étalonnage direct sont construites, mettant en relation la hauteur du pic ou la surface du pic et la concentration de gaz dans l'étalon de gaz dissous dans l'huile.

Lorsqu'un échantillon d'huile inconnu est utilisé dans des conditions de fonctionnement exactement similaires, ses concentrations en gaz dissous  $C_L^{0*}$  peuvent être obtenues en utilisant les courbes d'étalonnage ci-dessus. Il convient d'effectuer une petite correction des différences de pression atmosphérique et de température lorsque l'étalon de gaz dissous dans l'huile et des échantillons d'huile inconnus ont été analysés:

$$C_L^0 = C_L^{0*} \times (P/P_s) \times [(273 + t_s)/(273 + t)]$$

(voir 7.5.2 pour les abréviations).

### 7.5.5.3 Étalonnage avec des étalons de gaz

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas la préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile pour l'étalonnage direct de l'extracteur de l'espace de tête.

Il est cependant nécessaire de déterminer les coefficients de partage avec exactitude, dans des conditions de fonctionnement exactement similaires à celles utilisées pour les échantillons d'huile (voir 7.5.5.4).

Un flacon contenant l'étalon de gaz, préparé conformément à 7.5.4.1.2.2, est placé dans l'échantillonneur d'espace de tête et analysé dans la boucle d'injection d'espace de tête.

Des courbes d'étalonnage, mettant en relation la hauteur du pic ou la surface du pic et la concentration des gaz dans l'étalon de gaz, sont construites. Lorsqu'un échantillon d'huile est utilisé dans des conditions de fonctionnement exactement similaires, la concentration des gaz dans la phase gazeuse  $C_G$  peut être obtenue en utilisant cette courbe d'étalonnage.

Les concentrations dans l'échantillon d'huile sont ensuite déterminées à l'aide de l'équation suivante, basée sur la loi de Henry, qui nécessite de déterminer précisément les coefficients de partage  $K$  et le rapport volumique réel du flacon ( $V_G/V_L$ ) pour chaque échantillon d'huile.

$$C_L^0 = C_G \times (K + V_G/V_L)$$

NOTE 1  $V_L$  et  $V_G$  sont calculés conformément à 7.5.3.3.2 et 7.5.3.5.

Il convient de corriger la pression atmosphérique et la température à l'aide de l'Equation (1) (voir 7.5.5.2), en remplaçant "étalon de gaz dissous dans l'huile" par "étalon de gaz". En général, les étalons de gaz sont préparés avec les échantillons d'huile et il convient par conséquent que la température et la pression à l'intérieur des flacons avant l'extraction de l'espace de tête soient les mêmes. En ce qui concerne la pression atmosphérique, elle peut varier au cours du temps nécessaire pour analyser plusieurs échantillons; par conséquent, dans certains systèmes équipés de boucles d'échantillon en équilibre avec la pression atmosphérique, la quantité de gaz (nombre de moles) se dirigeant vers le détecteur par l'intermédiaire de la boucle d'échantillon peut varier. C'est la raison pour laquelle il convient de corriger la pression atmosphérique.

NOTE 2 Bien que cela ne soit pas nécessaire pour l'étalonnage, il est recommandé, en utilisant ce mode opératoire, de vérifier régulièrement les performances globales de l'extracteur en utilisant des étalons de gaz dissous dans l'huile.

### 7.5.5.4 Détermination des coefficients de partage

La méthode recommandée de détermination des coefficients de partage (ou d'Ostwald ou de solubilité) est la méthode CIGRE TF D1.01.15. Elle consiste à faire barboter des gaz purs dans l'huile conformément à la Méthode D2780 de l'ASTM ou un mélange étalon de gaz dans l'huile.

Il a été démontré par le CIGRE que les coefficients de partage mesurés par différents laboratoires utilisant la méthode de l'espace de tête et des gaz dissous dans l'huile, et/ou la méthode dite par interception/pente ne sont pas fiables ni reproductibles.

Des exemples de coefficients de partage mesurés de manière expérimentale à 70 °C sont donnés au Tableau 3.

**Tableau 3 – Coefficients de partage de l'espace de tête à 70 °C dans les huiles minérales isolantes**

	Huile minérale
<b>Masse volumique</b>	0,864
H <sub>2</sub>	0,074
O <sub>2</sub>	0,17
N <sub>2</sub>	0,11
CH <sub>4</sub>	0,44
CO	0,12
CO <sub>2</sub>	1,02
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,47
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,09
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,04
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,37
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	10,10

## 8 Analyse des gaz par chromatographie gaz-solide

### 8.1 Remarques générales

Les échantillons de gaz, qu'ils proviennent du relais de protection ou qu'ils soient extraits d'un échantillon d'huile, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les gaz à déterminer sont les suivants:

- Hydrogène                    H<sub>2</sub>
- Oxygène                     O<sub>2</sub>
- Nitrogène                    N<sub>2</sub>
- Méthane                     CH<sub>4</sub>
- Éthane                        C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- Éthylène                     C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- Acétylène                    C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>
- Monoxyde de carbone    CO
- Dioxide de carbone        CO<sub>2</sub>

Il n'est pas nécessaire d'analyser les hydrocarbures en C<sub>3</sub>, eu égard aux objectifs de ce guide; cependant, ils peuvent, dans certains cas, apporter des informations utiles.

De nombreuses méthodes d'analyse peuvent être utilisées; les deux méthodes décrites au Tableau 4 sont données comme exemples de méthodes estimées les plus appropriées pour toutes les techniques d'extraction.

Ce qui suit suppose un certain niveau de compétences dans les techniques de chromatographie en phase gazeuse et omet, par souci de concision, de multiples détails présentés dans des manuels sur la pratique de ces techniques.

**Tableau 4 – Exemples de conditions de fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse**

	<b>Exemple 1</b>	<b>Exemple 2</b>
<b>Type de colonnes</b>	<b>Remplies</b>	<b>PLOT</b>
Colonne 1	Porapak N <sup>2</sup> ou Haysep N <sup>3</sup> , <i>L</i> = 3; <i>D</i> = 3	Carboxen 1 006 <sup>4</sup> ou Carboplot P7 <sup>5</sup> <i>L</i> = 30; <i>D</i> = 0,5
Colonne 2	Tamis moléculaire 5A ou 13x <i>L</i> = 0,5; <i>D</i> = 3	Tamis moléculaire 5A (50 µm) <i>L</i> = 30; <i>D</i> = 0,5
Température (°C) de:		
Vanne de dérivation de la colonne	120	90
FID	250	250
HID	250	250
TCD	200	200
Méthaniseur	400	350
Four	35-180	40-100
Gaz séparés		
Dans la colonne 1	CO <sub>2</sub> (TCD) CO <sub>2</sub> *, C <sub>n</sub> H <sub>n</sub> , (FID)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> * (FID)
Dans la colonne 2	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO (TCD) CO * (FID)	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO (TCD) CH <sub>4</sub> , CO * (FID)
Gaz vecteur: argon	25 ml/min	6 ml/min
NOTE <i>L</i> = longueur (en mètres), <i>D</i> = diamètre (en mm). * CO et CO <sub>2</sub> convertis en CH <sub>4</sub> par le méthaniseur.		

- 2 Porapak <sup>2</sup> est le nom commercial de produits fournis par Water Associates. (Il s'agit de billes de polymères poreux modifiés pour obtenir des caractéristiques de rétention différentes. Il en existe huit types disponibles qui sont, dans l'ordre de leur polarité croissante, Porapak <sup>2</sup> P, PS, Q, QS, R, S, N et T). Les produits Haysep <sup>3</sup> sont des polymères de type similaire. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifient nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.
- 3 Haysep N <sup>3</sup> est le nom commercial de produits fournis par VICI Valco Instruments. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifient nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.
- 4 Carboxen <sup>4</sup> est le nom commercial de produits fournis par Sigma-Aldrich. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifient nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.
- 5 Carboplot <sup>5</sup> est le nom commercial de produits fournis par Agilent Technologies. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la présente norme et ne signifient nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

## 8.2 Description de modes opératoires satisfaisants à l'aide du Tableau 4

Dans l'exemple 1 du Tableau 4, deux opérations séparées sont effectuées, l'une utilisant une colonne remplie de Porapak ® l'autre une colonne de tamis moléculaire. Il n'existe pas de détecteur unique ayant une sensibilité suffisante pour tous les gaz à détecter; en conséquence, les gaz élués de la colonne utilisée traversent à la fois un détecteur à conductibilité thermique pour l'analyse des gaz atmosphériques, du CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, et un détecteur à ionisation de flamme pour l'analyse des hydrocarbures.

Afin de déterminer CO et CO<sub>2</sub> avec une sensibilité améliorée, un méthaniseur peut être installé à l'entrée du détecteur à ionisation de flamme pour convertir CO et CO<sub>2</sub> en méthane qui est ensuite détecté en ionisation de flamme.

Dans l'exemple 2 du Tableau 4, des colonnes PLOT (tubulaires, ouvertes, de grande taille et poreuses)<sup>6</sup> plus sensibles sont utilisées, en particulier pour le cas de l'extraction de l'espace de tête.

Si la méthode d'extraction par entraînement est utilisée, il peut s'avérer impossible d'atteindre les sensibilités et exactitudes exigées pour l'analyse des hydrocarbures pendant les essais en usine, en utilisant moins de 5 ml d'huile. Des volumes d'huile plus importants (10 ml) exigent des temps d'entraînement plus grands pour extraire les gaz dissous, ce qui conduirait à des chromatogrammes inacceptables, à moins de concentrer les gaz extraits à l'aide d'un piège à froid.

La méthode décrite ci-après correspond à des appareils pour lesquels les sorties des détecteurs sont branchées de telle sorte qu'ils puissent être utilisés avec un intégrateur ou un enregistreur à une seule voie. L'emploi d'un intégrateur ou d'un enregistreur à deux voies supprime la nécessité de ce branchement.

## 8.3 Appareillage

### 8.3.1 Chromatographe en phase gazeuse

La Figure 13 est un exemple d'un schéma de montage utilisé et donnant satisfaction. Les dispositifs d'injection doivent être adaptés à la méthode de transfert des gaz depuis l'installation d'extraction jusqu'au chromatographe.

Ainsi, l'installation d'extraction sous vide, décrite à la Figure 6, utilisée à la fois avec la méthode à la pompe de Toepler et avec la méthode de dégazage partiel, transfère les gaz, via une vanne à gaz d'échantillonnage et par une boucle d'échantillon étalonnée; il s'agit d'une méthode recommandée pour améliorer la répétabilité.

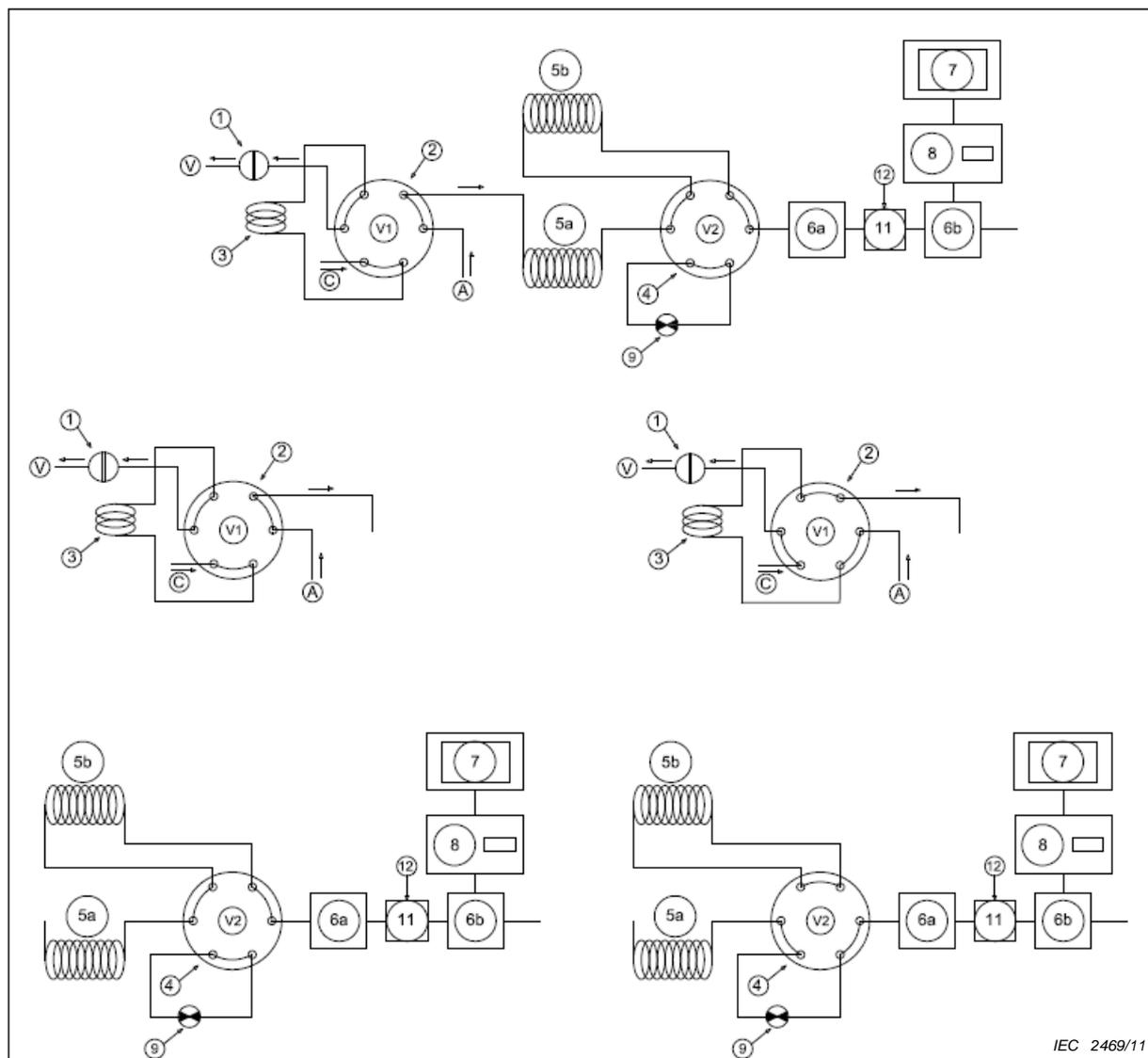
Les échantillons de gaz peuvent être transférés d'une autre façon, en les injectant dans le chromatographe à l'aide d'une seringue étanche de précision; cette dernière méthode est généralement employée pour les échantillons de gaz provenant du relais de protection.

Dans le cas de l'extraction par entraînement (voir Figure 9), une vanne à gaz d'échantillonnage est utilisée, le barboteur étant inséré à la place de la boucle d'échantillon, comme le montre la Figure 9a. La Figure 9b présente un montage utilisant un barboteur et un piège à froid.

Dans le cas de la méthode d'espace de tête, les accessoires d'espace de tête décrits en 7.5.3.2, une vanne de dérivation, et un adaptateur de zéro volume mort (DI de 0,53 mm) pour les connexions de la colonne sont utilisés pour injecter les gaz extraits.

---

<sup>6</sup> PLOT: *en anglais* porous large open tubular.



IEC 2469/11

### Légende

#### Position A: Remplissage de la boucle

- 1 robinet
- 2 vanne à gaz du chromatographe
- 3 boucle
- 4 vanne de sélection des colonnes
- 5 colonnes
  - a) colonne 1
  - b) colonne 2
- 6 détecteurs
  - a) conductibilité thermique
  - b) ionisation de flamme
- 7 enregistreur

#### Position B: Injection

- 8 intégrateur
- 9 vanne de restriction optionnelle pour compenser la pression
- 10 interrupteur
- 11 méthaniseur
- 12 H<sub>2</sub> pour catalyse
- A entrée du gaz vecteur
- B sortie du gaz vecteur (vers CG)
- C injection de l'échantillon de gaz
- V liaison au vide

Figure 13 – Schéma de principe pour chromatographie en phase gazeuse

### 8.3.2 Colonnes

Dans les exemples présents du Tableau 4, deux colonnes sont utilisées avec une vanne à deux voies permettant de sélectionner la colonne.

Cependant, quelles que soient les colonnes, la condition principale est qu'il convient qu'elles donnent, dans le temps le plus court possible, sur une ligne de base stable, une bonne séparation de tous les éluats. Les colonnes citées au Tableau 4 le sont à titre d'exemple; toute autre colonne satisfaisant aux exigences générales peut être utilisée.

Dans le cas de la méthode d'espace de tête, les colonnes remplies décrites dans l'exemple 1 du Tableau 4 peuvent être utilisées pour l'analyse individuelle des huiles. Toutefois, à de faibles niveaux de concentration de gaz dissous dans l'huile, les gaz doivent être détectés dans la phase d'espace de tête au niveau des nl/l. Cela nécessite l'utilisation des colonnes PLOT de l'exemple 2 du Tableau 4. A ces niveaux de gaz en nl/l, il convient d'accorder un soin particulier à la contamination et au contrôle des détecteurs GC.

### 8.3.3 Gaz vecteur

Utiliser de préférence de l'argon de qualité pour chromatographie comme gaz vecteur.

### 8.3.4 Détecteurs

Les gaz élués des colonnes traversent un détecteur à conductivité thermique (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID). Un détecteur à ionisation d'hélium (HID) peut être utilisé à la place du FID et du TCD. Le HID est 10 fois plus sensible que le FID, le gaz vecteur étant l'hélium, et n'implique pas l'utilisation d'un méthaniseur.

### 8.3.5 Méthaniseur

Dans les exemples cités, un méthaniseur est adapté à l'entrée du détecteur à ionisation de flamme pour accroître la sensibilité de détection de CO et CO<sub>2</sub>, en les convertissant en méthane.

NOTE L'efficacité du méthaniseur peut être réduite par la présence d'hexafluorane de soufre (ce gaz est parfois utilisé dans les boîtes à câbles et peut diffuser dans l'huile de remplissage du matériel). Dans ce cas, il convient d'utiliser un autre dispositif analytique, qui n'est pas décrit dans la présente norme.

Le méthaniseur peut devenir moins sensible (et les rapports CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et CO/CH<sub>4</sub> diminuer) au fil du temps, mais il peut être de nouveau étalonné.

### 8.3.6 Piège à froid

En utilisant la méthode par entraînement, un piège à froid peut être utilisé pour augmenter la sensibilité de détection des hydrocarbures. Ce piège à froid est monté à la sortie du barboteur.

La Figure 9b donne un exemple de méthode d'installation d'un piège à froid. Un dispositif type éprouvé se compose d'un tube en acier inoxydable de 130 mm de longueur et de diamètre extérieur 6 mm, rempli de Porapak Q® de granulométrie 100/120 mesh, ou de tout produit équivalent; ce dispositif est maintenu à une température inférieure à -54 °C, dans un mélange réfrigérant, tel qu'un mélange de neige carbonique et d'alcool.

Pendant toute l'opération d'entraînement, un courant dérivé du gaz vecteur circule dans le piège à froid, alors que le courant principal circule directement dans le chromatographe en phase gazeuse. Après entraînement des gaz, fermer la vanne pour faire circuler le gaz vecteur dans le piège à froid. Chauffer ensuite rapidement ce piège à 80 °C pour injecter, dans les colonnes d'analyse, les gaz piégés.

### 8.3.7 Intégrateur et enregistreur

Les signaux de sortie des détecteurs sont traités par un intégrateur. Un enregistreur potentiométrique peut également être utilisé.

#### 8.4 Préparation de l'appareil

- a) Mettre en route le chromatographe, régler le débit du gaz vecteur et la température jusqu'à l'équilibre constaté par la stabilité de la ligne de base.
- b) Dans le cas des méthodes d'extraction sous vide, injecter l'échantillon de gaz soit à la seringue, soit par la boucle d'échantillon, préalablement mise sous vide.
- c) Dans le cas de la méthode par entraînement, introduire l'échantillon d'huile dans le barboteur avec une seringue de précision.
- d) Pour la méthode de l'espace de tête, injecter les gaz extraits à l'aide des accessoires indiqués en 8.3.1.

#### 8.5 Analyse

Voir la Figure 13.

Un mode opératoire possible utilisant un chromatographe, équipé de deux colonnes, d'une vanne à gaz d'échantillonnage et d'un méthaniseur (exemple 1 du Tableau 4) est donné ci-après.

- a) Amener la vanne de sélection de colonne (4) en (position A) pour utiliser la colonne Porapak® (5a) ou une colonne analogue.
- b) Tourner la vanne à gaz (2) pour introduire l'échantillon de gaz.
- c) Choisir, au moyen de l'interrupteur (10), le détecteur à ionisation de flamme (6b). Le premier pic qui apparaîtra sera CO, transformé en CH<sub>4</sub> par le méthaniseur. Le second pic sera CH<sub>4</sub>. Le troisième pic sera CO<sub>2</sub>, transformé en CH<sub>4</sub> par le méthaniseur; il sera suivi dans l'ordre par C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

NOTE Le CO et le CO<sub>2</sub>, transformés en CH<sub>4</sub> par le méthaniseur, sont détectés en ionisation de flamme avec une sensibilité élevée. Pour des concentrations importantes, il se peut que la limite de linéarité du détecteur soit dépassée. Dans ce cas, un détecteur à conductibilité thermique peut être utilisé pour déterminer le CO<sub>2</sub>, avant la méthanisation.

- d) Amener la vanne de sélection de colonne (4) en (position B) pour utiliser la colonne de tamis moléculaire. S'assurer de la stabilité de la ligne de base.
- e) Remplir à nouveau la boucle d'échantillon suivant le point j) de 7.2.3.
- f) Tourner la vanne à gaz (2) pour introduire l'échantillon de gaz.
- g) Sélectionner, au moyen de l'interrupteur (10), le détecteur à conductibilité thermique (6a). Les pics sortiront dans l'ordre suivant: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.
- h) Choisir, au moyen de l'interrupteur (10), le détecteur à ionisation de flamme (6b). Le pic suivant qui apparaîtra sera CH<sub>4</sub> et le dernier, CO, transformé en CH<sub>4</sub> par le méthaniseur.
- i) Purger tous les gaz retenus sur les deux colonnes.
- j) Une seule détermination par échantillon de gaz suffit normalement.

#### 8.6 Étalonnage du chromatographe

Les temps de rétention sont obtenus en injectant dans la colonne les gaz individuels, dilués dans le gaz vecteur. Il est cependant préférable de déterminer les facteurs de réponse des détecteurs en utilisant un mélange de gaz étalons dilués dans le gaz vecteur, contenant des concentrations connues de tous les composants gazeux à analyser, dans des proportions proches de celles rencontrées dans les huiles provenant de transformateurs. Il convient d'employer un tel mélange étalon périodiquement, en fonction de la stabilité de l'appareil. Pour obtenir une meilleure fidélité, il convient de procéder à l'étalonnage immédiatement avant l'analyse de l'échantillon d'huile.

Le nombre minimal de mélanges de gaz étalons nécessaires pour l'étalonnage du chromatographe varie de 1 à 3. Un seul est nécessaire lorsqu'il est établi que les performances du matériel d'analyse sont linéaires (par vérification du système dans sa

totalité) dans la plage de concentration des gaz habituellement trouvés dans l'huile pour transformateurs.

Il convient d'utiliser un étalon différent pour la vérification des détecteurs GC au moins une fois par jour.

## 8.7 Calculs

- Identifier les gaz correspondant à chaque pic par comparaison avec ceux des chromatogrammes obtenus lors de l'étalonnage.
- Mesurer la surface ou la hauteur de chaque pic, noter leur temps de rétention, et utiliser les résultats de l'étalonnage pour obtenir les volumes de chaque gaz.
- Dans le cas de l'analyse des gaz prélevés aux relais de protection, exprimer la concentration de chaque gaz en pourcentage en volume.
- Dans le cas de l'analyse des gaz extraits de l'huile, exprimer la concentration de chaque gaz en microlitres par litre d'huile dont ils sont extraits (ou en micromole de gaz par litre d'huile).

Il convient de convertir les concentrations en gaz dissous dans l'échantillon d'huile  $C_L^0$  aux conditions de la présente norme (101,325 kPa et 20 °C), à l'aide de l'équation suivante:

$$C_L^0(\text{corrected}) = C_L^0 \times (P/101,325) \times (293/(273 + t))$$

où

$C_L^0$  est la concentration de gaz dans l'échantillon d'huile à température et pression ambiantes;

$t$  est la température ambiante, en °C;

$P$  est la pression atmosphérique, en kPa.

NOTE 1 1 µl/l correspond à 1 ppm en volume et à 0,042 µmole/l à 20 °C et 101,3 kPa.

NOTE 2 Les concentrations en µmoles/l peuvent être converties en µl/l ou ppm, dans les conditions de la présente norme, en multipliant par 22,4 (293/273).

NOTE 3 La teneur totale en gaz dans l'huile par volume, exprimée en pourcentage, dans le cas des méthodes de dégazage partiel, par entraînement et de l'espace de tête, peut être estimée par la somme des concentrations en gaz individuelles exprimées en µl/l, dans les conditions de la présente norme.

## 9 Contrôle de la qualité

### 9.1 Vérification du système d'analyse dans sa totalité

La méthode préférentielle, pour garantir que le système d'analyse dans sa totalité (extraction et chromatographie) donne des résultats stables et exacts, consiste à analyser une quantité connue d'étalons de gaz dissous dans l'huile (contenant tous les gaz énumérés en 8.1 et dans des proportions proches de celles trouvées pour les huiles prélevées sur transformateurs) à la place de l'échantillon d'huile, et en suivant tous les modes opératoires détaillés ci-dessus.

Dans le cas de la méthode d'extraction à la pompe de Toepler, il a été confirmé que le coefficient d'extraction et les performances de l'ensemble du matériel d'analyse peuvent être vérifiés par l'analyse quotidienne d'un étalon d'huile saturé en air (voir Annexe C) et d'un mélange de gaz étalons avec des concentrations en gaz moyennes dans la plage généralement rencontrée dans les échantillons d'huile pour transformateurs.

Il est recommandé d'utiliser au moins deux étalons de gaz dissous dans l'huile, l'un contenant les gaz à faibles concentrations (proches de celles correspondant aux essais de réception) et

l'autre à des concentrations plus élevées (proches de celles correspondant aux matériels en service), afin de vérifier la qualité des résultats obtenus avec le système d'analyse dans toute la plage de linéarité. Les hauteurs ou les surfaces de pics du chromatogramme peuvent alors être directement rattachées aux quantités de gaz présents dans l'huile, compensant ainsi, automatiquement, les extractions incomplètes ou autres facteurs opérationnels.

Il est de règle de répéter ce mode opératoire à intervalles d'étalonnage n'excédant pas six mois, ou à la suite de modifications de l'appareil ou des conditions de fonctionnement.

## 9.2 Limites de détection et quantification

La condition essentielle requise pour le système d'analyse, équipement de dégazage et chromatographe en phase gazeuse compris, doit être sa sensibilité, suivant la fonction qu'il doit remplir.

Non seulement la limite de détection, mais aussi la sensibilité, la répétabilité et l'exactitude des résultats dépendent de nombreux détails de la totalité du mode opératoire, en particulier de la méthode d'extraction, de la conception du chromatographe en phase gazeuse, de son mode de fonctionnement et de ses accessoires.

Par exemple, l'emploi d'un méthaniseur, associé à un détecteur à ionisation de flamme, accroît considérablement la sensibilité et la limite de détection de l'analyse des oxydes de carbone par rapport à celles obtenues avec un détecteur à conductibilité thermique.

Les essais sur les matériels en service, pour lesquels les concentrations en gaz dissous sont souvent élevées, n'exigent pas les mêmes limites de détection que les essais de réception en usine, où les concentrations en gaz sont généralement très faibles.

Dans le cas de l'espace de tête, le coefficient d'extraction est faible, et la concentration de gaz dans la phase de gaz extraits est généralement 100 fois plus faible qu'avec les autres méthodes d'extraction. A des niveaux de concentration de gaz dissous dans l'huile faibles, des limites de détection dans la plage des  $\mu\text{l/l}$  dans la phase gazeuse de l'espace de tête sont par conséquent nécessaires, nécessitant l'utilisation d'un appareil et de modes opératoires plus sensibles (voir 7.5.4.3).

Il est nécessaire que chaque laboratoire détermine les modes opératoires donnant les sensibilités satisfaisantes pour tous les gaz. A titre indicatif, l'expérience montre qu'il convient que le système d'analyse dans son ensemble soit capable de détecter des gaz dissous dans l'huile, aux concentrations données au Tableau 5.

Dans le cas de l'analyse d'échantillons de gaz prélevés aux relais de protection, des limites de détection égales à celles de l'analyse des gaz extraits de l'huile des essais en service sont suffisantes.

NOTE La limite de détection est définie comme étant la concentration la plus faible qui puisse être identifiée. La limite de quantification est définie comme étant la concentration la plus faible qui puisse être quantifiée avec une précision et une exactitude raisonnables.

**Tableau 5 – Limites de détection dans l'huile exigées**

Gaz	Essais de réception		Essais en service	
	Concentrations à 20 °C			
	µl/l	µmol/l	µl/l	µmol/l
Hydrogène	2	0,08	5	0,2
Hydrocarbures	0,1	0,004	1	0,042
Monoxyde de carbone	5,0	0,2	25	1,0
Dioxyde de carbone	10	0,4	25	1,0
Oxygène	500	21	500	21
Azote	2 000	84	2 000	84

### 9.3 Répétabilité, reproductibilité et exactitude

#### 9.3.1 Remarques générales

La répétabilité ( $r$ ), la reproductibilité ( $R$ ) et la précision sont définies en détail dans l'ISO 5725.

#### 9.3.2 Répétabilité

La répétabilité est liée aux différences qui sont observées lorsque le même échantillon d'huile est analysé plusieurs fois par le même laboratoire le même jour ou pendant une courte période.

Ayant établi des méthodes garantissant des limites de détection satisfaisantes, chaque laboratoire doit confirmer que ces méthodes donnent une répétabilité adéquate suivant le mode opératoire décrit dans l'ISO 5725.

Pour des niveaux de concentration en gaz supérieurs à 10 µl/l, la répétabilité d'un laboratoire doit être considérée comme acceptable si la valeur absolue de la différence ( $A - B$ ) de deux résultats A et B satisfait la relation suivante:

$$r = (A - B) < k \times (A + B) / 2$$

ce qui veut dire que la répétabilité du laboratoire, pour des niveaux de confiance de 95 %, est inférieure à  $k$  fois la concentration moyenne du gaz analysé. Le coefficient  $k$  dépend de la nature du gaz analysé.

Une valeur générale acceptable, calculée à partir d'un essai interlaboratoires international de la CEI, est:  $k = 0,07$  pour des concentrations  $>10$  µl/l et  $<1\ 000$  µl/l, et  $k = 0,10$  pour des concentrations  $>1\ 000$  µl/l.

Pour de faibles concentrations en gaz (inférieures à 10 µl/l, par exemple), la répétabilité requise est donnée par la relation suivante:  $r = S$  (où  $S$  = limite de détection), quelle que soit la concentration, comme déduit du même essai interlaboratoires international de la CEI.

Il est recommandé que chaque laboratoire vérifie sa propre répétabilité individuelle aux deux niveaux de concentration, à des intervalles de temps appropriés ou après des modifications principales sur son système (extracteur de gaz et chromatographe en phase gazeuse). Pour réaliser cela, effectuer un nombre suffisant d'analyses sur des échantillons multiples de la même huile pendant une courte période (moins d'un jour), puis déterminer la répétabilité des résultats  $r$  conformément à l'ISO 5725.

### 9.3.3 Reproductibilité

La reproductibilité est liée aux différences qui sont observées lorsque le même échantillon d'huile est analysé par différents laboratoires (reproductibilité interlaboratoires) ou lorsqu'il est analysé par le même laboratoire pendant de longues périodes (après plusieurs jours, semaines ou mois) (reproductibilité intralaboratoire).

La reproductibilité interlaboratoires a été évaluée par la CIGRE comme étant d'environ  $\pm 20\%$  à des niveaux de concentration moyens.

Il est recommandé que chaque laboratoire vérifie sa propre reproductibilité intralaboratoire à des niveaux de concentration différents et à des intervalles de temps appropriés ou après des modifications principales sur son système (extracteur de gaz et chromatographe en phase gazeuse). Pour ce faire, analyser plusieurs échantillons de la même huile à des intervalles de temps réguliers, par exemple chaque semaine ou chaque mois pendant une période de plusieurs mois, puis déterminer la reproductibilité des résultats  $R$  conformément à l'ISO 5725.

Une bonne conservation des échantillons est nécessaire entre les analyses. Il est recommandé de placer les échantillons dans un réfrigérateur pour éviter les réactions avec la lumière et l'oxygène présents dans l'huile.

### 9.3.4 Exactitude

L'exactitude est liée aux différences qui sont observées entre les valeurs analysées par un laboratoire et les valeurs réelles des gaz dissous contenus dans l'échantillon d'huile.

Des résultats d'AGD inexacts peuvent conduire à des diagnostics de défaut erronés, en particulier si les rapports de gaz sont proches d'une limite de zone de défaut, ou à des actions inappropriées sur l'appareil, si les valeurs de concentration sont proches des valeurs typiques ou d'alarme définies dans la CEI 60599.

Afin de pouvoir déterminer l'exactitude, les valeurs nominales des concentrations en gaz dissous doivent être connues. Il a été prouvé par des essais interlaboratoires que la moyenne de plusieurs valeurs mesurées est différente des valeurs nominales. La détermination de l'exactitude doit être effectuée avec des étalons de gaz dissous dans l'huile préparés conformément à l'Article 6, ou par l'intermédiaire de la participation à des essais interlaboratoires utilisant de tels étalons, ou en utilisant des étalons de gaz dissous dans l'huile certifiés, préparés conformément à l'ISO 5725.

Le Tableau 6 donne des exemples d'exactitudes qu'il est possible d'atteindre pour l'ensemble du mode opératoire expérimental. Ces valeurs résultent d'essais inter-laboratoires de la CEI et de la CIGRE, menés sur deux types d'échantillons étalons de gaz dissous dans l'huile (préparés suivant 6.2) par 44 laboratoires répartis dans le monde entier. L'un de ces échantillons étalons contenait des gaz à des niveaux de concentration moyens (hydrocarbures entre  $9\ \mu\text{l/l}$  et  $60\ \mu\text{l/l}$ , CO et CO<sub>2</sub> entre  $100\ \mu\text{l/l}$  et  $500\ \mu\text{l/l}$ ). L'autre contenait des gaz à des niveaux de concentration faibles (hydrocarbures entre  $1\ \mu\text{l/l}$  et  $10\ \mu\text{l/l}$ , CO et CO<sub>2</sub> entre  $30\ \mu\text{l/l}$  et  $100\ \mu\text{l/l}$ ).

Il est recommandé que chaque laboratoire détermine sa propre exactitude, qui peut différer des valeurs du Tableau 6. Pour ce faire, analyser un étalon de gaz dissous dans l'huile conformément à l'Article 6, puis déterminer l'exactitude conformément à l'ISO 5725.

**Tableau 6 – Exemples d'exactitude des méthodes d'extraction**

Méthode d'extraction	Précision, en pourcentage de la valeur nominale	
	Concentration moyenne	Concentration faible
Toepler	13	35
Dégazage partiel	13	30
Entraînement	18	23
Espace de tête	18	37
Toepler sans mercure	15 <sup>a</sup>	14 <sup>a</sup>
Dégazage partiel sans mercure	11 <sup>a</sup>	
Brassage	15	44
<sup>a</sup> Basé sur un nombre limité d'analyses.		

## 10 Rapport des résultats

Le rapport d'AGD doit inclure:

- une référence à la présente norme;
- des informations relatives à l'échantillon de gaz ou d'huile (voir Article 4 de la présente Norme ou 4.4 de la CEI 60475:2011, respectivement);
- le mode opératoire d'échantillonnage utilisé (seringue, bouteille, par exemple) (voir Articles 3 de la présente Norme et Clause 4 de la CEI 60475:2011, respectivement);
  - le mode opératoire d'extraction utilisé (Toepler, espace de tête, par exemple) (voir Article 7 et Annexe B);
  - pour l'analyse d'espace de tête, la référence aux coefficients d'Ostwald utilisés en cas d'étalonnage avec des étalons de gaz (voir 7.5.5.3);
- les limites de détection pour chaque gaz avec le mode opératoire d'analyse utilisé (voir 9.2);
- pour chaque gaz analysé, les résultats en  $\mu\text{l/l}$  ou en  $\mu\text{moles/l}$  (voir 8.7).

NOTE 1 Si elles sont disponibles, il peut être utile, à des fins de diagnostic, d'indiquer les exactitudes moyennes obtenues par le laboratoire à ces niveaux de gaz avec le mode opératoire d'analyse utilisé (voir 9.3.4).

NOTE 2 Des lignes directrices pour rédiger le rapport en termes d'assurance de la qualité sont indiquées dans l'ISO/CEI 17025.

## Annexe A (informative)

### Calcul de la correction due à l'extraction incomplète par la méthode de dégazage partiel

Déterminer la concentration en volume trouvée  $C_i$ , de chaque constituant du mélange de gaz extrait de l'huile, à partir du chromatogramme, du volume d'huile échantillon, du volume total des gaz extraits calculé et de la partie aliquote injectée dans le chromatographe.

Calculer le coefficient d'extraction à l'équilibre pour chaque constituant gazeux à partir de la relation suivante:

$$E_i = 1 / (1 + a_i V_0 / V_t)$$

où

$E_i$  est le coefficient d'extraction du composant  $i$ ;

$V_0$  est le volume de l'échantillon d'huile, en ml;

$V_t$  est le volume total de détente, en ml (voir 7.3.3);

$a_i$  est le coefficient de solubilité d'Ostwald, pour le composant  $i$ .

Le Tableau A.1 ci-après donne des exemples de coefficients de solubilité, pour des huiles minérales types:

**Tableau A.1 – Exemples de coefficients de solubilité  $a_i$  (à 25 °C)  
reporté par le CIGRE TF D1.01.15**

Gaz	Huiles minérales	Esters naturels	Esters synthétiques	Huiles de silicone
Hydrogène	0,055 6	0,047 0	0,051 0	0,092 4
Azote	0,090 7	0,072 8	0,087 2	0,157
Monoxyde de carbone	0,132	0,111	0,127	0,204
Oxygène	0,172	0,134	0,152	0,266
Méthane	0,429	0,341	0,381	0,569
Dioxyde de carbone	1,09	1,54	2,05	1,63
Acétylène	1,24	2,68	4,38	2,04
Éthylène	1,84	1,69	1,87	2,18
Éthane	2,82	2,16	2,19	3,10

Les données du Tableau A.1 correspondent à des valeurs moyennes, obtenues par barbotage des gaz purs dans certains types d'huiles pour transformateurs. Les valeurs réelles sur certains types d'huile peuvent différer légèrement des chiffres donnés.

Les données du tableau ci-dessus correspondent à des valeurs moyennes, obtenues sur des huiles pour transformateurs d'usage courant. Les valeurs réelles peuvent différer légèrement des chiffres donnés.

Calculer la concentration en volume corrigée de chacun des gaz dissous dans l'huile, à partir de la relation suivante:

$$C_i \text{ (corrigée)} = C_i \text{ (trouvée)} / E_i$$

NOTE 1 Les coefficients de solubilité sont fonction de la température et de la masse volumique de l'huile.

NOTE 2 Au lieu de corriger l'extraction incomplète par des calculs, la méthode d'étalonnage de dégazage partiel avec plusieurs étalons de gaz dissous dans l'huile à différents niveaux de concentration peut être utilisée.

NOTE 3 Lors de l'utilisation de la méthode de dégazage partiel, il peut s'avérer nécessaire de corriger la mesure de la teneur totale en gaz (selon un facteur pouvant atteindre 60 %) afin de tenir compte de la pression de vapeur de l'eau, qui dépend de la teneur en eau de l'huile.

## **Annexe B** (informative)

### **Versions sans mercure et par brassage des méthodes d'extraction normalisées**

Une version sans mercure de la méthode de Toepler est disponible dans le commerce. Dans cet appareil, des pistons mécaniques sont utilisés au lieu du piston de mercure pour extraire les gaz dissous et les compresser à nouveau.

Une représentation schématique type de cet appareil est indiquée à la Figure B.1a. Certaines versions peuvent être automatisées avec un carousel d'échantillons d'huile, de manière à pouvoir injecter et analyser un grand nombre d'échantillons pendant 24 h sans surveillance.

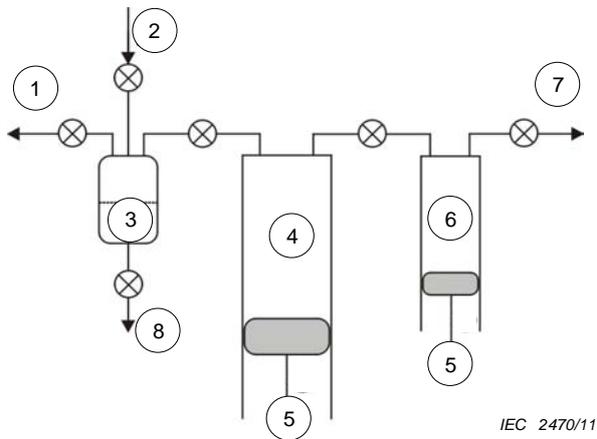
Une version sans mercure de la méthode de dégazage partiel est disponible dans le commerce. Dans cet appareil, des pistons mécaniques sont utilisés au lieu du piston de mercure pour extraire les gaz dissous et les compresser à nouveau.

Une représentation schématique type de cet appareil est donnée à la Figure B.1b.

Une version simplifiée de la méthode de l'espace de tête est disponible dans le commerce (appelée méthode d'extraction par brassage). Dans cette version, un échantillon d'huile (90 ml) est introduit dans une seringue en verre de précision 100 ml plutôt que dans une fiole en verre. 10 ml d'air sont ensuite introduits dans la seringue. La seringue est agitée énergiquement à la main afin d'extraire les gaz dissous. L'équilibre est atteint en moins de 2 min, en raison de l'efficacité élevée du brassage. Une partie aliquote des gaz extraits est ensuite injectée dans un chromatographe portatif pour une analyse sur site, ou dans un chromatographe de laboratoire. Une représentation schématique type de cet appareil est indiquée à la Figure B.1d.

Des exemples d'exactitudes qui peuvent être obtenues en utilisant ces méthodes sont donnés au Tableau 6.

Ces valeurs sont déduites des essais interlaboratoires réalisés sur deux étalons de gaz dissous dans l'huile préparés selon 9.3 et impliquant 10 laboratoires dans le monde entier (2 pour la méthode de Toepler sans mercure, 1 pour la méthode de dégazage partiel sans mercure, et 7 pour la méthode par brassage).

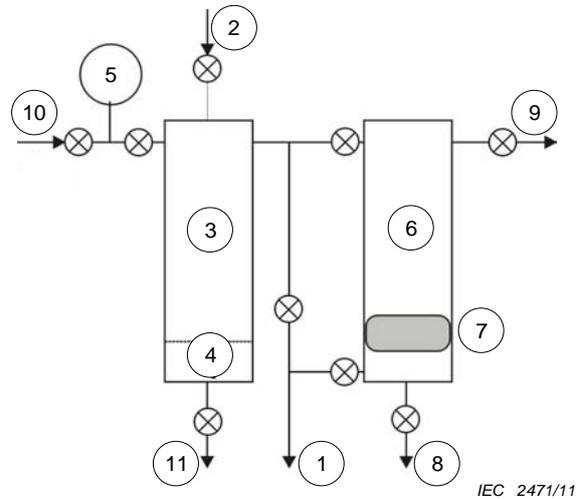


IEC 2470/11

**Légende**

- 1 pompe à vide
- 2 entrée d'huile
- 3 échantillon d'huile
- 4 chambre d'extraction des gaz
- 5 piston
- 6 chambre de compression des gaz
- 7 vers la boucle d'injection GC et les détecteurs
- 8 purge d'huile

**Figure B.1a – Toepler sans mercure**

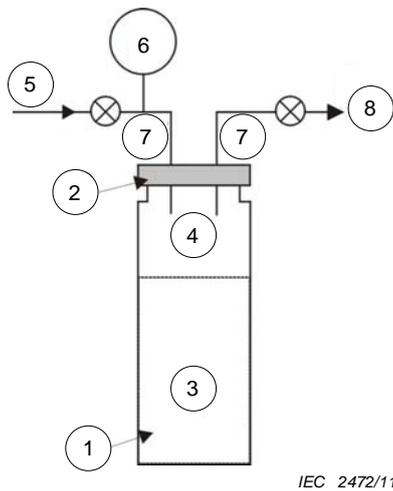


IEC 2471/11

**Légende**

- 1 pompe à vide
- 2 entrée d'huile
- 3 chambre d'extraction des gaz (en verre)
- 4 échantillon d'huile
- 5 manomètre
- 6 chambre de compression des gaz (en verre)
- 7 piston
- 8 air atmosphérique
- 9 vers la boucle d'injection GC et les détecteurs
- 10 gaz étalon
- 11 purge d'huile

**Figure B.1b – Dégazage partiel sans mercure**

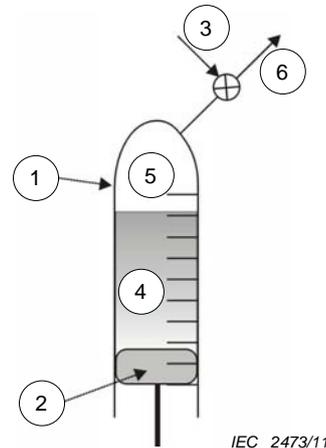


IEC 2472/11

**Légende**

- 1 flacon
- 2 septum
- 3 échantillon d'huile
- 4 phase gazeuse (Ar ou He)
- 5 gaz vecteur (Ar ou He)
- 6 pmanomètre
- 7 aiguille
- 8 vers la boucle d'injection GC et les détecteurs

**Figure B.1c – Espace de tête**



IEC 2473/11

**Légende**

- 1 seringue de précision
- 2 piston
- 3 entrée d'huile/d'air
- 4 échantillon d'huile
- 5 phase gazeuse (air)
- 6 vers la boucle d'injection GC et les détecteurs

**Figure B.1d – Brassage**

**Figure B.1 – Représentation schématique de méthodes de l'Annexe B**

## Annexe C (informative)

### Préparation d'étalons saturés en air

Maintenir un lot d'huile minérale ou non minérale neuve pour transformateurs dans un récipient ouvert à la température ambiante pendant au moins une semaine. Mesurer la teneur en oxygène et en azote dans l'huile à l'aide de l'une des méthodes d'extraction des gaz, puis la teneur en air de l'huile à saturation.

Le dispositif d'extraction des gaz est vérifié avec cet étalon d'huile saturé en air (voir 9.1) et estimé correct si la teneur totale moyenne en gaz mesurée correspond à la valeur mesurée pour ce type d'huile, avec un écart type de 3 %.

L'extracteur de gaz et le chromatographe en phase gazeuse sont vérifiés par les temps de rétention et les concentrations d'O<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> dans cet étalon d'huile saturé en air. Il convient que chacun de ces trois temps de rétention soit conforme à ceux obtenus avec les mélanges d'étalons de gaz.

La solubilité de l'air dans l'huile à saturation dépend de la pression atmosphérique, de la température et du type d'huile utilisé. Des exemples de valeurs de solubilité de l'air de ces différents types d'huile, comme indiqué par la CIGRE TF D1.01.15, sont présentés dans le Tableau C.1.

**Tableau C.1 – Exemples de valeurs de solubilité de l'air de différents types d'huile**

Fluide	Densité à 20 °C	µl/l à 20 °C			
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Air
Huile minérale 1	0,851 8	29 980	65 320	569	95 869
Huile minérale 2	0,888 2	32 080	61 780	537	94 397
Ester naturel 1	0,921 0	21 995	49 613	647	72 255
Ester naturel 2	0,915 8	24 507	50 177	625	75 309
Ester synthétique	0,919 7	21 705	45 269	555	67 529
Huile de silicone	0,964 5	54 938	113 078	763	168 779

Des exemples de variations de température de la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans une huile minérale, comme indiqué par le CIGRE TF D1.01.15, sont présentés dans le Tableau C.2.

**Tableau C.2 – Exemples de variations de la solubilité de l'oxygène et de l'azote dans une huile minérale avec la température**

Température °C	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
13	32 937	62 798
21,5	32 750	63 728
25	32 483	64 061
50	31 465	66 141

## Annexe D (informative)

### Correction pour les bulles de gaz dans les seringues et le volume d'air dans les bouteilles rigides

La CIGRE TF D1.01.15 a observé la présence de bulles de gaz dans l'huile dans environ 20 % des seringues en moyenne (cette valeur peut être inférieure ou supérieure, selon l'expérience des échantillonneurs).

Lors de l'utilisation des méthodes Toepler, de dégazage partiel et par entraînement, la bulle est introduite dans le récipient d'extraction (voir la NOTE 1 du 7.2.3, point e)), et aucune correction n'est nécessaire. Lors de l'utilisation de la méthode de l'espace de tête, il convient de ne pas introduire la bulle dans le flacon et d'effectuer une correction pour les gaz ayant migré dans la bulle.

Dans les bouteilles en verre ou en métal rigide, le volume d'air utilisé pour tenir compte de la dilatation de l'huile est d'environ 2 ml à 5 ml, selon la taille de la bouteille (1 l ou 2 l). Il convient également d'effectuer une correction pour les gaz ayant migré dans le volume d'air.

L'équation ci-dessous peut être utilisée à cet effet, pour chaque gaz mesuré:

$$C_C = C_m (1 + V_G / (kV_L + V_G))$$

où

$C_C$  est la concentration corrigée, en  $\mu\text{l/l}$ ;

$C_m$  est la concentration mesurée, en  $\mu\text{l/l}$ ;

$V_G$  est le volume de la bulle dans la seringue ou d'air dans la bouteille en verre, en ml;

$V_L$  est le volume d'huile dans la seringue ou la bouteille en verre, en ml;

$k$  est le coefficient d'Ostwald (solubilité).

NOTE En règle générale, les corrections à apporter (10 % à 5 %) sont uniquement significatives pour les gaz les moins solubles ( $\text{H}_2$ , CO).

## Annexe E (informative)

### Mode opératoire de comparaison des mesures des moniteurs des gaz par rapport aux résultats de laboratoire

Les moniteurs de gaz (installés en ligne sur des appareils électriques en service ou utilisés comme des appareils portatifs) sont de plus en plus utilisés par le secteur industriel. Dans certains cas, les mesures des moniteurs ne correspondent pas réellement aux résultats des mesures réalisées en laboratoire pour le même équipement, et il n'est pas possible de déterminer lesquels sont corrects.

Le mode opératoire suivant a été développé par la CIGRE TF15 pour réaliser ce type d'évaluation (voir CIGRE Brochure thématique 409).

- Acheter un échantillon d'étalon de gaz dissous dans l'huile auprès d'un fournisseur approprié ou le préparer conformément à la CEI 60567 (la présente norme) ou l'ASTM D3612.
- Prendre une mesure sur un ou plusieurs moniteurs de gaz en ligne installés sur des transformateurs en service.
- Prélever 4 échantillons successifs d'huile du point d'échantillonnage du ou des moniteurs, immédiatement après la prise de mesure.
- Pour les moniteurs de gaz portatifs, prélever 5 échantillons successifs d'huile d'un transformateur. Utiliser l'un d'eux pour prendre une mesure du moniteur portatif.
- Envoyer tous les échantillons d'huile ci-dessus au laboratoire d'AGD.
- Analyser tous les échantillons le même jour (ou sur quelques jours, au maximum) en utilisant le même équipement analytique pour tous les échantillons.
- Convertir tous les résultats d'AGD et mesures des moniteurs dans les mêmes unités ( $\mu\text{l/l}$  CEI ou STP).
- Calculer l'écart du laboratoire en comparant ses résultats pour l'échantillon d'étalon de gaz dissous dans l'huile au contenu préparé réel.
- Corriger tous les autres résultats du laboratoire AGD à l'aide de l'écart calculé ci-dessus.
- Calculer les valeurs moyennes ( $A$ ) de chaque ensemble de 4 échantillons successifs, en  $\mu\text{l/l}$ .
- Calculer la répétabilité ( $R$ ) des résultats de laboratoire comme étant la différence entre les résultats des 4 échantillons individuels et les valeurs moyennes ( $A$ ), puis l'exprimer en pourcentage.
- Calculer la différence ( $D$ ) entre les mesures des moniteurs de gaz et les valeurs moyennes ( $A$ ), puis l'exprimer en pourcentage.
- L'exactitude maximale du moniteur de gaz mesurée par le laboratoire est  $(D - R - 2)$ , en pourcent, où 2 % est l'incertitude de l'étalon de gaz dissous dans l'huile.

Par exemple, si

- l'étalon de gaz dissous dans l'huile  $S = 100 \mu\text{l/l}$ , le résultat du laboratoire pour  $S = 90 \mu\text{l/l}$ ,
- les résultats du laboratoire pour 4 échantillons successifs = 250, 230, 210, 240  $\mu\text{l/l}$ ,
- les résultats du laboratoire corrigés pour l'écart = 275, 253, 231, 264  $\mu\text{l/l}$ ,
- la valeur moyenne ( $A$ ) = 256  $\mu\text{l/l}$ , la répétabilité ( $R$ ) = 9 %,
- la mesure du moniteur = 300  $\mu\text{l/l}$ , la différence ( $D$ ) = +17 %,
- l'exactitude maximale du moniteur de gaz =  $(17 - 9 - 2) = +6 \%$ .

## Bibliographie

- [1] ISO/CEI 17025, *Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais*
  - [2] ISO 3675, *Pétrole brut et produits pétroliers liquides – Détermination en laboratoire de la masse volumique – Méthode à l'aréomètre*
  - [3] CIGRE Brochure thématique 409, *Rapport sur les moniteurs de gaz pour appareillage électrique à isolation à huile, 2010*
  - [4] CIGRE Brochure thématique 443, *Report on DGA in non-mineral oils and load tap changers and improved DGA diagnosis criteria, Electra 253, December 2010*  
(disponible en anglais seulement)
  - [5] ASTM D3612, *Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography*  
(disponible en anglais seulement)
-





INTERNATIONAL  
ELECTROTECHNICAL  
COMMISSION

3, rue de Varembé  
PO Box 131  
CH-1211 Geneva 20  
Switzerland

Tel: + 41 22 919 02 11  
Fax: + 41 22 919 03 00  
[info@iec.ch](mailto:info@iec.ch)  
[www.iec.ch](http://www.iec.ch)