

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
567**

Deuxième édition
Second edition
1992-07

**Guide d'échantillonnage de gaz et d'huile dans
les matériels électriques immergés,
pour l'analyse des gaz libres et dissous**

**Guide for the sampling of gases and of oil from
oil-filled electrical equipment and for the
analysis of free and dissolved gases**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 567: 1992

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles auprès du Bureau Central de la CEI.

Les renseignements relatifs à ces révisions, à l'établissement des éditions révisées et aux amendements peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la CEI et dans les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la CEI**
- **Annuaire de la CEI**
Publié annuellement
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 50: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI), qui se présente sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini. Des détails complets sur le VEI peuvent être obtenus sur demande. Voir également le dictionnaire multilingue de la CEI.

Les termes et définitions figurant dans la présente publication ont été soit tirés du VEI, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Symboles graphiques et littéraux

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera:

- la CEI 27: *Symboles littéraux à utiliser en électro-technique*;
- la CEI 417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*;
- la CEI 617: *Symboles graphiques pour schémas*;

et pour les appareils électromédicaux,

- la CEI 878: *Symboles graphiques pour équipements électriques en pratique médicale*.

Les symboles et signes contenus dans la présente publication ont été soit tirés de la CEI 27, de la CEI 417, de la CEI 617 et/ou de la CEI 878, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Publications de la CEI établies par le même comité d'études

L'attention du lecteur est attirée sur les listes figurant à la fin de cette publication, qui énumèrent les publications de la CEI préparées par le comité d'études qui a établi la présente publication.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available from the IEC Central Office.

Information on the revision work, the issue of revised editions and amendments may be obtained from IEC National Committees and from the following IEC sources:

- **IEC Bulletin**
- **IEC Yearbook**
Published yearly
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates

Terminology

For general terminology, readers are referred to IEC 50: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field. Full details of the IEV will be supplied on request. See also the IEC Multilingual Dictionary.

The terms and definitions contained in the present publication have either been taken from the IEV or have been specifically approved for the purpose of this publication.

Graphical and letter symbols

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications:

- IEC 27: *Letter symbols to be used in electrical technology*;
- IEC 417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets*;
- IEC 617: *Graphical symbols for diagrams*;

and for medical electrical equipment,

- IEC 878: *Graphical symbols for electromedical equipment in medical practice*.

The symbols and signs contained in the present publication have either been taken from IEC 27, IEC 417, IEC 617 and/or IEC 878, or have been specifically approved for the purpose of this publication.

IEC publications prepared by the same technical committee

The attention of readers is drawn to the end pages of this publication which list the IEC publications issued by the technical committee which has prepared the present publication.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
567**

Deuxième édition
Second edition
1992-07

**Guide d'échantillonnage de gaz et d'huile dans
les matériels électriques immergés,
pour l'analyse des gaz libres et dissous**

**Guide for the sampling of gases and of oil from
oil-filled electrical equipment and for the
analysis of free and dissolved gases**

© CEI 1992 Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni
utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun pro-
cédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et
les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

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 the publisher.

Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembe Genève, Suisse



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

W

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	6
 Articles	
1 Domaine d'application	8
2 Références normatives	8
3 Echantillonnage des gaz aux relais de protection (Buchholz)	10
4 Echantillonnage de l'huile dans les matériels immergés	14
5 Identification des échantillons	22
6 Préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile	22
7 Extraction des gaz de l'huile	30
8 Analyse des gaz par chromatographie gaz-solide	42
9 Conditions requises de sensibilité et de fidélité	50
 Tableau 1 Exemples d'assemblage approprié de colonnes	 56
Figures	58
Annexe A Calcul de la correction due à l'extraction incomplète par la méthode de dégazage partiel	 78

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
INTRODUCTION	7
Clause	
1 Scope	9
2 Normative reference	9
3 Sampling of gases from gas-collecting (Buchholz) relays	11
4 Sampling of oil from oil-filled equipment	15
5 Labelling of samples	23
6 Preparation of gas-in-oil standards	23
7 Extraction of gases from oil	31
8 Gas analysis by gas-solid chromatography	43
9 Sensitivity and precision requirements	51
Table 1 Examples of suitable column assembly	56
Figures	58
Annex A Correction for incomplete gas extraction in partial degassing method by calculation	79

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

GUIDE D'ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ ET D'HUILE DANS LES MATÉRIELS ÉLECTRIQUES IMMERGÉS, POUR L'ANALYSE DE GAZ LIBRES ET DISSOUS

AVANT-PROPOS

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La présente Norme internationale a été établie par le Comité d'Etudes n° 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Cette deuxième édition remplace la première édition de la Publication 567 de la CEI, parue en 1977.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

DIS	Rapport de vote
10(BC)260	10(BC)271

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

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**GUIDE FOR THE SAMPLING
OF GASES AND OF OIL FROM OIL-FILLED ELECTRICAL EQUIPMENT
AND FOR THE ANALYSIS OF FREE AND DISSOLVED GASES**

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

This International Standard has been prepared by IEC Technical Committee No. 10: Fluids for electrotechnical applications.

This second edition replaces the first edition of IEC Publication 567, issued in 1977.

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

DIS	Report on Voting
10(CO)260	10(CO)271

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

INTRODUCTION

Les processus naturels de vieillissement dans les matériels électriques remplis d'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 dissolvent normalement dans l'huile et, par la suite, une faible proportion diffuse 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 (Buchhloz), 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.

On peut 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 599.

A tous les stades de la vie des matériels immergés, ces techniques sont précieuses. Ainsi, pendant les 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 d'étincelles 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.

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

NOTE - Les méthodes décrites dans ce guide s'appliquent aux huiles minérales isolantes car l'expérience, à ce jour, a presque entièrement été obtenue sur de telles huiles. Il est possible aussi de les appliquer à d'autres liquides isolants, sous réserves de modifications.

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 599.

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 guide 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 guide apply to mineral 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.

GUIDE D'ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ ET D'HUILE DANS LES MATÉRIELS ÉLECTRIQUES IMMERGÉS, POUR L'ANALYSE DES GAZ LIBRES ET DISSOUS

1 Domaine d'application

Le présent guide traite des techniques d'échantillonnage de gaz apparus aux relais de protection et d'échantillonnage d'huile dans les matériels immergés, tels que les transformateurs de puissance, les réducteurs de mesure, les réactances, les traversées, les câbles à huile fluide et les condensateurs de puissance. Trois méthodes de prélèvement des gaz libres sont décrites, ainsi que trois méthodes de prélèvement de l'huile. Le choix entre ces différentes méthodes dépend souvent de l'équipement disponible et de la quantité d'huile nécessaire pour l'analyse.

Avant d'analyser les gaz dissous dans l'huile, il faut en premier lieu les extraire de l'huile. Deux méthodes de base sont décrites, l'une utilisant l'extraction sous vide et l'autre le balayage (ou déplacement) des gaz en solution par barbotage du gaz porteur dans l'échantillon d'huile. Après extraction, l'analyse quantitative des gaz se fait par chromatographie en phase gazeuse, une méthode d'analyse est décrite. Les gaz libres apparus aux relais de protection sont analysés sans traitement préalable.

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

Lors de vérifications quotidiennes de l'étalonnage du chromatographe, il est commode d'utiliser un mélange de gaz étalon renfermant des teneurs en gaz connues et appropriées de chacun des composants gazeux à analyser, dilués dans l'azote ou le gaz vecteur.

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, avec des différences importantes de températures pouvant exister entre le site de prélèvement et le laboratoire d'analyse.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

GUIDE FOR THE SAMPLING OF GASES AND OF OIL FROM OIL-FILLED ELECTRICAL EQUIPMENT AND FOR THE ANALYSIS OF FREE AND DISSOLVED GASES

1 Scope

This guide deals with the techniques for sampling free gases from gas-collecting relays and for sampling oil from oil-filled equipment such as power and instrument transformers, reactors, bushings, oil-filled cables and oil-filled tank-type capacitors. Three methods of sampling free gases and three methods of sampling oil are described; the choice between the methods often depends on the apparatus available and on the quantity of oil needed for analysis.

Before analysing the gases dissolved in oil, they must first be extracted from the oil. Two basic methods are described, one using extraction by vacuum and the other by stripping (displacing) the dissolved gases by bubbling the carrier gas through the oil sample. 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 component to be analysed and diluted by nitrogen or by the carrier gas.

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 unpressurised air freight and where considerable differences in ambient temperature may exist between the plant and the examining laboratory.

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this International Standard. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

CEI 296: 1982, *Spécification des huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillage de connexion.*

CEI 599: 1978, *Interprétation de l'analyse des gaz dans les transformateurs et autres matériels électriques remplis d'huile, en service.*

ISO 5725: 1986, *Fidélité des méthodes d'essai. Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.*

3 Echantillonnage des gaz aux relais de protection (Buchholz)

3.1 Remarques générales

Il convient de prélever les échantillons de gaz sur le matériel aux relais, dans le plus bref délai après l'apparition des 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. Il faut que la liaison entre le dispositif de prélèvement et le récipient d'échantillonnage évite toute entrée d'air. Les liaisons provisoires seront aussi courtes que possible. Il convient aussi que l'imperméabilité aux gaz de tous les tuyaux en plastique ou en caoutchouc utilisés soit vérifiée.

Il convient d'étiqueter soigneusement les échantillons de gaz (voir article 5) 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 entraînée avec l'échantillon. Cette réaction est retardée en empêchant l'action de la lumière sur l'échantillon, par exemple en enveloppant le récipient de prélèvement avec un feuilard d'aluminium ou tout autre matériau opaque.

Des trois méthodes décrites ci-après, la méthode de prélèvement en seringue est généralement préférée.

L'échantillonnage en tube de prélèvement par déplacement de liquide, en utilisant de l'huile pour transformateur comme liquide de transfert, est simple, mais il faut tenir compte des différences de solubilité des constituants 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 modifier 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 scellés, par exemple).

3.2 Echantillonnage de gaz libres en seringue

3.2.1 Matériel de prélèvement (voir la figure 1)

- 1) 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.

IEC 296: 1982, *Specification for unused mineral insulating oils for transformers and switchgear.*

IEC 599: 1978, *Interpretation of the analysis of gases in transformers and other oil-filled electrical equipment in service.*

ISO 5725: 1986, *Precision of test methods. Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.*

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

3.1 General remarks

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 reabsorption 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 must 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 5) and analysed without undue delay to minimize hydrogen loss (e.g. 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 frequently preferred.

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 (e.g. some sealed transformers).

3.2 Sampling of free gases by syringe

3.2.1 Sampling equipment (see figure 1)

- 1) Impermeable oil-resistant plastic or rubber tubing ③ provided with a connector to fit on to a suitable sampling connection of the gas-collecting relay.

2) Seringues étanches aux gaz, de volume convenable ① (25 ml à 250 ml). Des seringues en verre, du type médical ou vétérinaire, peuvent convenir, sinon des seringues avec joints étanches à l'huile peuvent être utilisées. Il convient que les seringues soient obturées par un embout ou un robinet adapté. Il est souvent commode d'utiliser les mêmes seringues, à la fois pour les prélèvements de gaz et l'échantillonnage de l'huile (voir le point 2 de 4.2.1). L'étanchéité 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 transformateur.

3) Il convient de réaliser les malles d'expédition de façon à maintenir fermement les seringues en place durant le transport, tout en permettant au piston de se déplacer librement.

3.2.2 Mode de prélèvement

Le dispositif est raccordé comme indiqué à la figure 1. Il convient que les raccords 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 le robinet 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 le robinet à trois voies ④, tourner ce dernier en position B pour mettre la seringue pré lubrifiée ① en communication avec ③. Ouvrir alors le robinet ② et, sous l'effet de la pression statique, remplir la seringue en veillant que son piston ne soit pas chassé. Quand on a prélevé un volume suffisant, fermer le robinet ② et la vanne de prélèvement 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 5).

3.3 Echantillonnage 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 ②⑧, 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 avec l'huile du transformateur sur site. Le tuyau de raccordement ③, décrit ci-après, sera également rempli avec de l'huile de l'appareil, avant son emploi.

2) 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 item 2 of 4.2.1). 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.

3) Transport containers which should be designed to hold the syringe firmly in place during transport but allow the syringe plunger freedom to move.

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.

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 cock 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 cock ④, the latter is turned to position B to connect the prelubricated syringe ①. Cock 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, cock 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 5).

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 ②⑧, 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.

Adapter l'extrémité libre du tuyau de raccordement ③ à la vanne de prélèvement ⑤. Ouvrir cette vanne et le robinet d'entrée de l'ampoule. Incliner l'ampoule de telle sorte que son extrémité fermée soit le plus bas possible. Ouvrir alors le robinet de sortie de l'ampoule de prélèvement afin de permettre l'écoulement de l'huile dans le bac de vidange ⑦, provoquant l'entraînement en premier lieu de toute l'huile des tubulures de raccordement entre le relais et la vanne de prélèvement, 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 ② de l'ampoule de prélèvement et la vanne de prélèvement ⑤, enlever ensuite les tuyaux de raccordement.

3.4 Echantillonnage 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, le robinet à trois voies ④ étant dans la position A et la vanne de prélèvement du matériel ⑤ 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, la pression ne devrait pas augmenter 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 de prélèvement ⑤ et le relais de protection est rempli d'huile, mettre le robinet à trois voies ④ en position B. Ouvrir la vanne de prélèvement 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 du robinet à trois voies ④, placer celui-ci en position D, pour le vidanger. Remettre alors le robinet ④ en position C. Le prélèvement terminé, fermer le robinet ① en premier, puis la vanne de prélèvement ⑤ du matériel et enlever le dispositif de prélèvement.

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

4 Echantillonnage de l'huile dans les matériels immergés

4.1 Remarques générales

Avertissement: Au cours d'un prélèvement d'huile, prendre toutes les précautions pour faire face à tout écoulement brutal d'huile.

The open end of the connecting tube (3) is fitted on to the gas sampling valve (5). The sampling valve and inlet cock of the sampling tube are opened. The sampling tube is inclined so that its closed end is the lowest point. The outlet cock on the sampling tube is then opened, allowing oil to run out to waste (7), 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 cocks (2) on the sampling tube and the sampling valve (5) are closed and then the connections removed.

3.4 Sampling of free gases by vacuum

The apparatus is connected as shown in figure 3. With the equipment sampling valve (5) closed, cocks (1), (2) and (10) open and the three-way cock (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 cock (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 cock (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 cock (4), it is turned to position D to evacuate the oil from it. Thereafter the cock (4) is turned to position C. When sampling is complete, cock (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 cock (4) used in position C after evacuating and testing that the apparatus is leak tight.

4 Sampling of oil from oil-filled equipment

4.1 General remarks

Warning: When sampling oil precautions should be taken to deal with any sudden release of oil.

La méthode de prélèvement en seringue est, parmi les trois méthodes décrites ci-après, la méthode d'échantillonnage de l'huile la plus adéquate et la plus appropriée quel que soit le mode d'expédition des échantillons.

Le prélèvement en ampoules de verre convient également, à condition qu'elles soient pourvues d'une longueur suffisante de tuyau en caoutchouc se comportant alors comme un système d'expansion.

Des tubes de prélèvement en acier inoxydable, munis de robinets, sont extrêmement robustes et ne sont pas affectés par de grandes variations de températures; ils peuvent être utilisés sans système de dilatation.

Les prélèvements en bouteilles de verre sont aussi satisfaisants, à la condition que les bouteilles soient équipées d'un bouchon convenable, permettant la dilatation de l'huile. L'échantillonnage en bouteilles est simple et n'exige pas d'habileté particulière; il convient dans de nombreux cas, tels que les prélèvements de routine sur site à grande échelle. L'emploi de bouteilles (0,5 à 2,5 litres) peut être préféré dans le cas où des échantillons relativement importants sont nécessaires. Lorsque la méthode de prélèvement en bouteille est utilisée, il convient de prendre soin de réduire le contact entre l'échantillon et l'air.

Toutes les méthodes décrites conviennent pour des matériels contenant un grand volume d'huile, comme les transformateurs de puissance. Pour des matériels à faible volume d'huile, il est essentiel de s'assurer que le volume total de l'huile prélevée ne mette pas en danger le fonctionnement du matériel.

Il convient de choisir avec soin les zones de prélèvements et que normalement l'échantillon soit prélevé en un point représentatif de la totalité de l'huile de l'appareil. Cependant, il sera parfois nécessaire de prélever délibérément des échantillons là où il n'est pas évident qu'ils soient représentatifs (par exemple quand on essaie de localiser un défaut).

Il convient de prélever les échantillons lorsque le matériel est en fonctionnement normal; cela est important pour déterminer la vitesse de formation des gaz.

Il est possible qu'une partie de l'oxygène dissous dans l'huile du prélèvement soit consommée par oxydation. Cette réaction peut être retardée si l'échantillon est placé à l'abri de la lumière, par exemple en enveloppant le récipient de prélèvement en verre transparent avec un matériau opaque mais, dans tous les cas, il est souhaitable que l'analyse soit faite aussi tôt que possible après le prélèvement.

4.2 Echantillonnage de l'huile en seringue

4.2.1 Matériel de prélèvement

- 1) Tuyau en caoutchouc ou en plastique, imperméable aux gaz et résistant à l'huile, pour raccorder la seringue à l'appareil. Il convient qu'il soit aussi court que possible et qu'un robinet à trois voies soit fixé au tuyau.

Le raccordement entre le tuyau et le matériel dépendra de sa conception. En l'absence de vanne de prélèvement permettant d'adapter directement le tuyau, il est possible d'utiliser une bride ou un bouchon percé en caoutchouc, résistant à l'huile, monté sur la tubulure de vidange ou de remplissage.

- 2) Seringues étanches au gaz, graduées, de volume convenable pour des prélèvements de 20 ml à 250 ml, munies d'un robinet ou d'un embout de fermeture hermétique. Voir le point 2 de 3.2.1 pour contrôler l'étanchéité de la seringue au gaz.

Of the three methods described below, the method of sampling by syringe is the most adequate method of oil sampling and is suitable irrespective of the mode of transport of samples.

Sampling into glass sampling tubes is also suitable provided they are fitted with sufficient lengths of rubber tubings acting as expansion devices.

Stainless steel sampling tubes fitted with valves are very robust and are not affected by large temperature changes and can be used without expansion devices.

Sampling in glass bottles is also adequate provided the bottles are fitted with a suitable cap which allows oil expansion. Sampling into bottles is simple, requires little skill, and is adequate for many purposes such as routine sampling on a large scale from equipment on site. The use of bottles (0,5 litre to 2,5 litre capacity) may be preferred where comparatively large samples of oil are required. When using the glass bottle sampling method, care should be taken to minimize air contact with the sample.

The methods described are suitable for large oil-volume equipment such as power transformers. With small oil-volume equipment, it is essential to ensure that the total volume of oil drawn off does not endanger the operation of the equipment.

The selection of points from which samples are drawn should be made with care. Normally, the sample should be taken from a point where it is representative of the bulk of the oil in the equipment. It will sometimes be necessary, however, to draw samples deliberately where they are not expected to be representative (for example in trying to locate the site of a fault).

Samples should be taken with the equipment in its normal condition. This will be important in assessing the rate of gas production.

Some of the dissolved oxygen present in the oil sample may be consumed by oxidation. The reaction can be delayed by exclusion of light (e.g. by wrapping a clear glass sampling vessel in an opaque material) but, in any case, the analysis should be carried out as soon as possible after sampling.

4.2 Sampling of oil by syringe

4.2.1 Sampling equipment

- 1) Impermeable oil-proof plastic or rubber tubing to connect the equipment to the syringe. This should be as short as possible. A three-way cock should be inserted in the tubing.

The connection between the tubing and the equipment will depend upon the equipment. If a sampling valve suitable for fitting to a tubing has not been provided, it may be necessary to use a drilled flange, or a bored oil-proof rubber bung on a drain or filling connection.

- 2) Graduated gas-tight syringes of size suitable for containing an adequate oil sample volume (20 ml to 250 ml) fitted with a cock or an obturator so that it may be sealed. See item 2) of 3.2.1 for checking the gas-tightness of the syringe.

Le volume de l'échantillon nécessaire dépend de la concentration possible des gaz dans l'échantillon, des techniques analytiques employées et de la sensibilité exigée.

3) Il convient de réaliser des malles d'expédition de façon à maintenir fermement les seringues au cours du transport, tout en permettant au piston de se déplacer librement.

4.2.2 Mode de prélèvement (voir figure 4)

- 1) Enlever la bride ou le couvercle de la vanne de prélèvement (11), nettoyer l'orifice de sortie avec un chiffon non pelucheux pour éliminer les saletés visibles. Relier le dispositif de prélèvement et ensuite raccorder comme indiqué à la figure 4a), ouvrir la vanne de prélèvement principale (5).
- 2) Placer le robinet à trois voies (4) (en position A) de façon à permettre d'écouler 1 à 2 litres d'huile dans le bac de vidange (7) (voir note).
- 3) Tourner ensuite le robinet à trois voies (4) (en position B) de façon à remplir lentement la seringue (figure 4b)). Il est recommandé de ne pas essayer de tirer le piston, mais de le laisser reculer sous l'effet de la pression d'huile.
- 4) Mettre le robinet à trois voies (4) (en position C) de façon à refouler l'huile de la seringue (7) en repoussant à fond le piston pour vider toute la seringue. Pour être sûr que soit expulsé tout l'air de la seringue, il convient qu'elle soit approximativement verticale, embout vers le haut, comme le montre la figure 4c). Vérifier que les surfaces internes de la seringue et du piston sont complètement huilées.
- 5) Répéter les opérations décrites aux points 3) et 4) de ce paragraphe, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles (figure 4d)). Tourner alors le robinet à trois voies (4) en position B et remplir la seringue d'huile.
- 6) Fermer alors le robinet (2) de la seringue puis celui de la vanne d'échantillonnage (5).
- 7) Mettre le robinet à trois voies (4) en position C et enlever la seringue (figure 4e)).

Etiqueter avec soin l'échantillon (voir article 5).

NOTE - Dans le cas d'un matériel à faible volume d'huile, le mode de prélèvement décrit au point 2 de ce paragraphe n'est pas applicable, il est conseillé de se référer aux instructions du fabricant.

4.3 Echantillonnage de l'huile en ampoule de prélèvement

4.3.1 Matériel de prélèvement

- 1) Tuyau en caoutchouc ou en plastique, imperméable aux gaz et résistant à l'huile, pour raccorder l'ampoule de prélèvement à l'appareil. Il convient qu'il soit aussi court que possible.

Le raccordement entre le tuyau et l'appareil dépendra de l'appareil. En l'absence de vanne de prélèvement permettant d'adapter directement le tuyau, il est possible d'utiliser une bride ou un bouchon percé en caoutchouc, résistant à l'huile, monté sur la tubulaire de vidange ou de remplissage.

- 2) Ampoule de prélèvement en verre ou métallique, de volume compris généralement entre 250 ml et 1 litre. Elle peut être fermée, soit par des robinets ou des pinces de Mohr montées sur des tuyaux résistant à l'huile et étanches aux gaz, soit par des vannes.

The size of sample required depends on the likely concentration of gas in the sample, the analytical techniques and the sensitivity required.

3) Transport containers which should be designed to hold the syringe firmly in place during transport but allow the syringe plunger freedom to move.

4.2.2 Sampling procedure (see figure 4)

1) The blank flange or cover (11), of the sampling valve is removed and the outlet cleaned with a lint-free cloth to remove all visible dirt. The apparatus is then connected as shown in figure 4 a), and the equipment sampling valve (5) opened.

2) The three-way cock (4) is adjusted (position A) to allow 1 litre to 2 litres of oil to flow to waste (7) (see note).

3) The three-way cock (4) is then turned (position B) to allow oil to enter the syringe slowly (figure 4b)). The plunger should not be withdrawn but allowed to move back under the pressure of the oil.

4) The three-way cock (4) is then turned (position C) to allow the oil in the syringe to flow to waste (7) and the plunger pushed to empty the syringe. To ensure that all air is expelled from the syringe it should be approximately vertical, nozzle upwards, as shown in figure 4c). Confirm that the inner surfaces of the syringe and plunger are completely oiled.

5) The procedure described in steps 3) and 4) of this subclause is then repeated until no gas bubble is present. Then the three-way stopcock (4) is turned to position B and the syringe filled with oil (figure 4d)).

6) The cock (2) on the syringe and the sampling valve (5) are then closed.

7) The three-way stopcock (4) is turned to position C and the syringe disconnected (figure 4e)).

Label carefully the sample (see clause 5).

NOTE - In the case of small oil volume equipment, the procedure described in step 2 of this subclause is not applicable. Reference should be made to the instructions of the equipment manufacturer.

4.3 Sampling of oil by sampling tube

4.3.1 Sampling equipment

1) Impermeable oil-proof plastic or rubber tubing to connect the equipment to the sampling tube. This should be as short as possible.

The connection between the tubing and the equipment will depend upon the equipment. If a sampling valve suitable for fitting to a tubing has not been provided, it may be necessary to improvise by using a drilled flange, or a bored oil-proof rubber bung on a drain or filling connection.

2) Glass or metal sampling tube, typically of volume 250 ml to 1 litre. It may be closed either by cocks or pinch cocks on impermeable oil-resistant tubing or by valves.

L'ampoule de prélèvement et son système de fermeture sont considérés comme satisfaisants si les pertes d'hydrogène de l'échantillon contenu sont inférieures à 2,5 % par semaine.

Le volume d'échantillon nécessaire dépend de la concentration probable des gaz dans l'échantillon, de la technique d'analyse utilisée et de la sensibilité exigée.

3) Il convient de réaliser des malles d'expédition pour maintenir fermement les ampoules au cours du transport.

4.3.2 Mode de prélèvement (voir figure 5)

- 1) Enlever la bride ou le couvercle (11) de la vanne d'échantillonnage, nettoyer la sortie avec un chiffon non pelucheux pour enlever les saletés visibles. Relier alors le dispositif comme indiqué à la figure 5.
- 2) Ouvrir avec précaution les robinets (2) de l'ampoule de prélèvement (28) et la vanne d'échantillonnage (5) du matériel, de façon que l'huile s'écoule à travers l'ampoule dans le bac de vidange (7).
- 3) Faire couler 1 litre à 2 litres environ d'huile dans le bac (7) avant le remplissage complet de l'ampoule (28) (voir note 2).
- 4) Arrêter ensuite l'écoulement de l'huile en fermant premièrement le robinet aval (2) de l'ampoule, puis le robinet amont (2) et enfin la vanne (5).
- 5) Enlever l'ampoule (28) et étiqueter avec soin (voir article 5).

NOTES

- 1 Si on utilise une ampoule de prélèvement en verre munie de robinets, il est préférable d'écouler 1 ml à 2 ml d'huile avant de la ramener au laboratoire pour éviter le bris de l'ampoule dans l'éventualité où elle serait soumise à une élévation de la température ambiante. Le noter sur l'étiquette.
- 2 Dans le cas de matériels de faible volume d'huile, le mode de prélèvement décrit au point 3 de ce paragraphe n'est pas applicable. Il est conseillé de se référer aux instructions du fabricant.

4.4 Prélèvement de l'huile en bouteille

4.4.1 Matériel de prélèvement

- 1) Tuyau en caoutchouc ou en plastique, imperméable aux gaz, résistant à l'huile, pour raccorder la bouteille à l'appareil. Il convient qu'il soit aussi court que possible.

Le raccordement entre le tuyau et le matériel dépendra de l'appareil. En l'absence de vanne d'échantillonnage permettant d'adapter directement le tuyau, il est possible d'utiliser une bride ou un bouchon percé en caoutchouc, résistant à l'huile, monté sur la tubulure de vidange ou de remplissage.

- 2) Bouteilles en métal ou en verre devant être étanches et de volume généralement compris entre 0,5 et 2,5 litres. Par exemple, des bouteilles possédant des bouchons à vis en plastique avec joint d'étanchéité conique en polyéthylène (voir figure 6b)) conviennent bien. Bouteilles et système de fermeture sont considérés comme acceptables si les pertes d'hydrogène tolérées sont inférieures à 2,5 % par semaine.

- 3) Malles d'expédition conçues afin de protéger la bouteille pendant son envoi.

4.4.2 Mode de prélèvement (voir figure 6a))

- 1) Enlever la bride ou le couvercle (11) de la vanne d'échantillonnage du matériel et nettoyer l'orifice de sortie avec un chiffon non pelucheux pour éliminer les saletés visibles.

A sampling tube and its seal design is acceptable if the loss of hydrogen of the sample contained is less than 2,5 % each week.

The size of sample required depends on the likely concentration of gas in the sample, the analytical technique and the sensitivity required.

3) Transport containers, which should be designed to hold the sampling tubes firmly in place during transport.

4.3.2 Sampling procedure (see figure 5)

1) The blank flange or cover (11) of the sampling valve is removed and the outlet cleaned with a lint-free cloth to remove all visible dirt. The device is then connected as shown in figure 5.

2) The cocks (2) on the sampling tube (28) are opened and the equipment sampling valve (5) is carefully opened so that oil flows through the sampling tube to waste (7).

3) After the sampling tube (28) has been completely filled with oil, about 1 litre to 2 litres are allowed to flow to waste (7) (see note 2).

4) The oil flow is then closed by shutting off firstly the outer cock (2), then the inner one (2) and finally the sampling valve (5).

5) The sampling tube (28) is then disconnected and the sample carefully labelled (see clause 5).

NOTES

1 If a glass sampling tube with integral glass cocks is used, it is preferable to drain 1 ml or 2 ml of oil from it prior to transporting it back to the laboratory in order to avoid breaking the tube in the event of it being exposed to a rise in ambient temperature. Record that this has been done on the label.

2 In the case of small oil-volume equipment, the procedure described in step 3 of this subclause is not applicable. Reference should be made to the instructions of the equipment manufacturer.

4.4 Sampling of oil by bottle

4.4.1 Sampling equipment

1) Impermeable oil-proof plastic or rubber tubing to connect the equipment to the bottle. This should be as short as possible.

The connection between the tubing and the equipment will depend upon the equipment. If a sampling valve suitable for fitting to a tubing has not been provided, it may be necessary to improvise by using a drilled flange, or a bored oil-proof rubber bung on a drain or filling connection.

2) Glass or metal bottles capable of being sealed gas-tight, typically of volume 0,5 litre to 2,5 litres. Suitable bottles have, for example, screwed plastic caps holding a conical polyethylene seal (see figure 6b)). A bottle and seal design is acceptable if it permits losses of hydrogen of less than 2,5 % each week.

3) Transport containers, designed to protect the bottle during transport.

4.4.2 Sampling procedure (see figure 6 a))

1) The blank flange or cover (11) of the equipment sampling valve is removed and the outlet cleaned with a lint-free cloth to remove all visible dirt.

- 2) Fixer à l'appareil le tuyau en caoutchouc ou en plastique résistant à l'huile ③.
- 3) Ouvrir avec prudence la vanne d'échantillonnage ⑤ et faire couler environ 1 litre à 2 litres d'huile par le tube ③ dans le bac de vidange ⑦, en vérifiant que toutes les bulles de gaz soient éliminées, avant de prélever l'échantillon d'huile (voir note 1 à la fin du paragraphe).
- 4) Placer l'extrémité du tube ③, l'huile s'écoulant toujours, dans le col de la bouteille de prélèvement et la remplir lentement.
- 5) Laisser déborder l'huile de la bouteille dans le bac ⑦, d'une quantité environ égale à son volume, puis enlever lentement le tube ③, tout en maintenant l'écoulement d'huile.
- 6) Fermer la vanne ⑤ et ôter le tube ③.
- 7) Retirer un peu d'huile de la bouteille afin de ramener le niveau à quelques mm du bord pour ménager un faible volume de dilatation. Visser fermement le bouchon et étiqueter l'échantillon (voir article 5).

NOTE - Dans le cas d'un matériel de faible volume d'huile, le mode opératoire décrit aux points 3 et 5 de ce paragraphe n'est pas applicable. Il est conseillé de se référer aux instructions du fabricant.

5 Identification des échantillons

Il est recommandé d'étiqueter convenablement les échantillons de gaz et d'huile avant leur envoi au laboratoire.

Les informations ci-après sont nécessaires:

- client ou usine;
- identification du matériel;
- volume d'huile du matériel;
- raison du prélèvement;
- date et heure du prélèvement;
- température de l'échantillon prélevé (dans le cas de l'huile seulement);
- point de prélèvement.

Les informations additionnelles ci-après sont souhaitables:

- marque de l'huile et type (si possible);
- charge de l'appareil au moment du prélèvement;
- autres données intéressantes: par exemple, affichage de l'indicateur de température des enroulements, type de changeur de prises (s'il y en a un) et son mode de communication avec la cuve de l'appareil, système de protection de l'huile (conservateur, matelas d'azote, etc.), fonctionnement des pompes et toutes variations des conditions de service ou toutes interventions de maintenance depuis le dernier prélèvement.

6 Préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile

Comme indiqué dans le domaine d'application, la méthode préférentielle pour garantir le fonctionnement du matériel d'extraction des gaz et d'analyses considéré comme un seul système repose sur l'analyse d'huiles contenant des concentrations connues de gaz (étalons de gaz dissous dans l'huile).

- 2) Connect the oil-proof plastic or rubber tubing ③ to the equipment.
- 3) The sampling valve ⑤ is carefully opened and about 1 l to 2 l of oil allowed to flow to waste ⑦ through the tubing ③ ensuring that all gas bubbles are eliminated before the oil sample is collected (see the note at the end of this sub-clause).
- 4) Place the end of the tubing ③, with the oil still flowing, at the bottom of the sampling bottle and allow the bottle to fill slowly.
- 5) Allow about one bottle volume to overflow to waste ⑦, then withdraw the tubing ③ slowly with the oil still flowing.
- 6) Close the sampling valve ⑤ and disconnect the tubing ③.
- 7) Tilt the bottle to allow the oil level to fall a few millimetres from the rim so as to leave a small expansion volume. Place the bottle cap securely in position and label the sample (see clause 5).

NOTE - In the case of small oil-volume equipment, the procedure described in steps 3 and 5 of this subclause is not applicable. Reference should be made to the instructions of the equipment manufacturer.

5 Labelling of samples

Oil and gas samples should be properly labelled before dispatch to the laboratory.

The following information is necessary:

- customer or plant;
- identification of equipment;
- volume of oil in equipment;
- reason for sampling;
- date and time of sampling;
- temperature of sample when drawn (in the case of oil only);
- point where sample is taken.

The following additional information is desirable:

- make of oil (if known);
- load at time of sampling;
- other pertinent data: e.g. reading of winding temperature indicator, type of tapchanger (if fitted) and mode of its communication with main tank, oil preservation system (conservator, nitrogen blanket, etc), operation of pumps, and any changes in operational conditions or any maintenance carried out since last sampling.

6 Preparation of gas-in-oil standards

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).

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 donner des volumes d'huile très importants.

6.1 Première méthode (voir figure 7)

6.1.1 Matériel

- 1) Un dispositif approprié se compose (voir figures 7a, b, c)):
 - d'un agitateur magnétique (12);
 - d'un récipient d'huile de 5 litres (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 litres (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.
- 2) Le système d'introduction de gaz (figure 7, e) à g)) se compose:
 - d'un ensemble de seringues étanches aux gaz et de volumes convenables (18);
 - d'un robinet à trois voies en plastique de type normalisé (7), modifié pour réduire les volumes morts, en insérant des bouts de tube en acier inoxydable (environ 0,4 mm de diamètre intérieur et 1,5 mm de diamètre extérieur) dans les voies et relié à une aiguille (10) d'injection de gaz (environ 10 cm de longueur et 0,25 mm de diamètre extérieur) pour perforer le septum en caoutchouc du récipient à l'huile (16);
 - des bouteilles de gaz comprimés, munies d'un détendeur et d'une vanne (20);

NOTE - Il est possible d'utiliser des bouteilles de gaz comprimé contenant les gaz individuels à injecter, mais 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 au robinet à trois voies (7); le tuyau est muni d'une aiguille hypodermique (diamètre intérieur 0,3 mm environ et diamètre extérieur 0,6 mm) qui permet de provoquer une fuite vers un barboteur à eau (21) utilisé pour vérifier l'absence de refoulement.

NOTE - Remplacer la longueur de tuyau reliant la bouteille de gaz au robinet à trois voies après tout changement de gaz.

- 3) Le matériel d'échantillonnage de l'huile (figure 7, h) à k)) se compose:

- de seringues en verre (19) de volume convenable, munies de robinets plastiques à trois voies (8) et (9) et d'aiguilles hypodermiques (11) (environ 0,6 mm de diamètre intérieur, 1,0 mm de diamètre extérieur et 120 mm de longueur).

6.1.2 Mode opératoire

NOTE - Tous les chiffres entourés se réfèrent à la figure 7, a) à k). Les positions A à D des robinets à trois voies (7), (8) et (9) sont indiquées en figure 7 d).

6.1.2.1 Dégazage de l'huile (figure 7, a) à c))

- 1) Nettoyer soigneusement la verrerie avant montage.

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.

6.1 *First method (see figure 7)*

6.1.1 *Equipment*

- 1) A suitable design of apparatus consists of (see figures 7 a), b), c)):
 - a magnetic stirrer (12);
 - a 5 litre 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 litre 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.
- 2) The gas-injection system (figure 7, e) to g)) consists of:
 - a set of gas tight syringes of appropriate volumes (18);
 - a plastic three-way stopcock of standard type (7), modified to minimize dead volume by inserting pieces of stainless steel tubing (approximately 0,4 mm inner diameter and 1,5 mm outer diameter) into the inner branches and connected to a gas-injecting needle (10) (approximately 10 cm long, 0,25 mm outer diameter) to go through the rubber septum into the oil flask (16);
 - gas cylinders equipped with a pressure reducer and a valve (20);

NOTE - 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 stopcock (7) and which incorporate a hypodermic needle (approximately 0,3 mm inner diameter and 0,6 mm outer diameter). The latter acts as a leak to a water bubbler (21) which is used to check the absence of back diffusion.

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

- 3) The oil sampling system (figure 7, h) to k)) consists of:
 - glass syringes (19), of suitable capacity, equipped with two three-way plastic stopcocks (8) and (9) and an oil-extracting needle (11) (approximately 0,6 mm inner diameter, 1,0 mm outer diameter and 120 mm long).

6.1.2 *Procedure*

NOTE - All the circled numbers refer to figure 7, a) to k). The positions A to D of the three-way stopcocks (7), (8) and (9) are illustrated in figure 7 d).

6.1.2.1 *Degassing the oil (figure 7, a) to c))*

- 1) Thoroughly clean all the glassware before assembling.

- 2) Fixer le septum en caoutchouc et les raccords souples avec des colliers métalliques.
- 3) Laver, si nécessaire, environ 1 litre de mercure avec du pentane et le filtrer sur un filtre conique fin en papier, percé d'un trou.
- 4) Adapter le récipient d'huile (14), le ballon de sécurité (15), le robinet (4) au ballon de 5 litres (13). Relier l'appareillage à une pompe à vide (V) et faire le vide dans le ballon de sécurité (15) et le ballon de 5 litres (13) en ouvrant les robinets (2) et (4).
- 5) Remplir le réservoir (14) d'huile minérale isolante conforme aux spécifications de la CEI 296 et introduire lentement l'huile par le robinet (3) dans le ballon (13) en le remplissant totalement. Puis fermer le robinet (2), démonter le récipient (14) et le ballon de sécurité (15).

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

- 6) Basculer le ballon d'huile comme indiqué en figure 7 c). 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.

- 7) 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). Elever l'ampoule de gauche du système de déplacement (voir figure 7 c)) 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).

6.1.2.2 Préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile (figure 7, c) à g))

- 1) Pour injecter les gaz, fixer l'aiguille hypodermique (10) au robinet à trois voies modifié (7) en position B. Introduire l'aiguille à travers le septum (16) dans l'huile. Tourner le robinet à trois voies dans la position D pour rincer l'aiguille et le robinet avec l'huile, puis le remettre en position B. Fixer le corps d'une seringue de précision calibrée, étanche au gaz (18) de volume approprié (d'une précision de 1 %) (voir figure 7 e)) au robinet (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).

- 2) Placer le robinet (7) en position d'injection A, abaisser le niveau du mercure en dessous de l'extrémité de l'aiguille et repousser le piston pour injecter le volume gazeux dans l'huile. Mettre le robinet (7) en position B et élever le réservoir de mercure au-dessus du ballon d'huile.

- 3) Répéter le mode opératoire pour chaque gaz à mettre en solution, enfin enlever l'aiguille d'injection de gaz et le robinet (7).

Quand tous les gaz sont mis en solution, arrêter l'agitateur magnétique (12).

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 étalon contenant de préférence tous ceux cités en 8.1, dont les concentrations sont représentatives de celles de l'huile échantillonnée.

- 2) Secure the rubber septum and the flexible connections with pieces of twisted metal wire.
- 3) Clean, if necessary, approximately 1 litre of mercury with pentane, and filter through a finely pierced filter paper.
- 4) Adapt the oil reservoir (14), the splash bulb (15) and stopcock (4) to the 5 litre vessel (13). Connect the system to the vacuum pump (V) and evacuate the splash bulb (15) and the 5 litre oil vessel (13) by opening stopcocks (2) and (4).
- 5) Fill the oil reservoir (14) with mineral insulating oil complying with IEC 296 and allow oil to flow slowly through stopcock (3) into the 5 litre vessel (13) until it is full. Then close stopcock (2), and remove the oil reservoir (14) and the splash bulb (15).

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

- 6) Turn the oil vessel to bring it into the position shown in figure 7 c). 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.
- 7) Connect the system to vacuum (V), open stopcock (5) and evacuate the section between stopcocks (1) and (6). Open 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 7 c)) so that the mercury level is above the oil flask. Open stopcock (1). Remove the wet cloth and switch on the magnetic stirrer (12).

6.1.2.2 Preparation of gas-in-oil standards (figure 7, c) to g))

- 1) To inject the gases, attach the modified three-way stopcock (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 stopcock to position D to purge the needle and stopcock with oil, then turn it to position B. Attach to stopcock (7) the barrel of a precision calibrated gas-tight syringe (19) of appropriate volume (precision within 1 %) and the gas cylinder connecting tubing (see figure 7 e)). 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).
- 2) Switch stopcock (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 stopcock (7) to position B and raise the left mercury bulb above the oil vessel.
- 3) Repeat the same procedure with each of the gases to be dissolved, then remove the gas needle and stopcock (7).

When all the gases are dissolved, switch off the magnetic stirrer (12).

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.

6.1.2.3 Echantillonnage des étalons de gaz dissous dans l'huile (figure 7, h) à k))

1) Pour prélever des échantillons d'huile du ballon de 5 litres (13), adapter deux robinets à trois voies (8) et (9) suivant la figure 7 h), tous 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 (16). Le niveau du mercure étant en position haute, fermer les robinets (8) et (9) en position D d'aspiration pour les rincer avec l'huile (voir figure 7 j)).

2) Fixer une seringue (19) et tourner simultanément les deux robinets (8) et (9) en position A, et aspirer un volume convenable d'huile (voir figure 7 j)). Placer ensuite le robinet (8) en position C et le robinet (9) en position B, puis retirer la seringue munie du robinet (8) (voir figure 7 k)).

Pour prélever plus d'huile, il y a lieu de rajouter du mercure au système de déplacement.

6.1.3 Calcul

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

$$C_i = \frac{V_i}{V} \times 10^6$$

où:

C_i est la concentration du gaz «i», en microlitres par litre

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

V est le volume exact d'huile contenu dans le ballon de 5 litres, exprimé en millilitres.

6.2 Deuxième méthode (voir figure 8, a) à g))

6.2.1 Matériel

- un jeu de seringues étanches au gaz de volume convenable (2);
- un jeu de seringues en verre de volume approprié (1);
- un jeu d'aiguilles hypodermiques (4);
- des robinets en plastique à trois voies (3);
- des bouteilles de gaz comprimé munies d'un détendeur et d'une vanne (20);
- un barboteur à eau (21);
- un bout de tuyau en caoutchouc silicone (22).

NOTE - Il est possible d'utiliser des bouteilles de gaz comprimé de chacun des gaz à injecter. Des mélanges prêts à l'emploi peuvent aussi être réalisés par des fournisseurs de gaz.

6.2.2 Mode opératoire

1) Fixer à la seringue (1) un robinet à trois voies (3) et la remplir d'huile minérale dégazée conforme aux spécifications de la CEI 296, puis tourner le robinet (3) en position A (voir figure 8b)).

2) Relier la sortie de la vanne du détendeur (20) par un bout de tuyau silicone (22) au barboteur à eau (21) (voir figure 8 a)).

6.1.2.3 Sampling of gas-in-oil standards (figure 7, h) to k))

1) To remove oil samples from the 5 litre vessel (13), attach two three-way stopcocks (8) and (9) turned in position B, according to figure 7 h), to the liquid-withdrawing needle (11) and push the needle through the rubber septum (16). With the mercury level up, switch stopcocks (8) and (9) to the draw-off position D to purge them with oil (see figure 7 i)).

2) Attach a syringe (19) and turn both stopcocks (8) and (9) to position A, and draw out a suitable volume of oil (see figure 7 j)). Then turn stopcock (8) to position C and stopcock (9) to position B, and remove the syringe together with stopcock (8) (see figure 7 k)).

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

6.1.3 Calculation

Calculate the concentration of each gas "i" dissolved as follows:

$$C_i = \frac{V_i}{V} \times 10^6$$

where:

C_i is the concentration of gas "i", in microlitres per litre

V_i is the volume of gas "i" injected, corrected to 20 °C and 101,3 kPa in millilitres

V is the exact volume of oil in the 5 litre oil flask, in millilitres

6.2 Second method (see figure 8, a) to g))

6.2.1 Equipment

- 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 stopcocks (3);
- gas cylinders equipped with a pressure reducer and a valve (20);
- a water bubbler (21);
- a length of silicone rubber tubing (22).

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.

6.2.2 Procedure

1) Attach to the glass syringe (1) a three-way stopcock (3) and fill the syringe with degassed mineral insulating oil complying with IEC 296, then turn stopcock (3) to position A (see figure 8 b)).

2) Connect a length of silicone rubber tubing (22) to the gas pressure-reducer valve (20) and to the leak to water bubbler (21) (figure 8, a)).

- 3) Ouvrir lentement la vanne de la bouteille de gaz comprimé et purger le tube silicone par barbotage dans l'eau (22).
- 4) Fixer une aiguille hypodermique (4) à une seringue de précision étanche aux gaz (2) et l'enfoncer dans la paroi du tube silicone (voir figure 8 a)) puis, par un mouvement de va-et-vient du piston, plusieurs fois répété, rincer complètement la seringue, en même temps que le tuyau silicone.
- 5) Retirer la seringue à gaz avec son aiguille et l'introduire dans le robinet à trois voies (3) en position B. Injecter une quantité connue de gaz étalon (figure 8 c)).

Noter la température et la pression atmosphérique.

Se reporter également à la note de 6.1.2.2.

- 6) Tourner le robinet (3) en position A et agiter la seringue (1) jusqu'à ce que toutes les bulles de gaz se soient dissoutes (figure 8 d)).

On obtiendra une mise en solution plus efficace en fixant une seconde seringue contenant de l'huile au robinet (3) (voir figure 8 e)) et en déplaçant l'huile d'une seringue à l'autre pour assurer le mélange.

- 7) Si un mélange totalement saturé en gaz est souhaité, introduire de l'air ou de l'azote sec exempt de CO_2 dans la seringue pour obtenir, avec les gaz précédemment injectés, un volume total de gaz par rapport au volume d'huile de 10 % à 8 % suivant le gaz choisi (voir figure 8 f)).

Tourner le robinet à trois voies (3) en position A et agiter la seringue, comme précédemment, jusqu'à dissolution totale de l'air ou de l'azote. La mise en solution peut être accélérée en plaçant la seringue dans un réfrigérateur.

- 8) 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 6.1.3.

7 Extraction des gaz de l'huile

7.1 Remarques générales

L'extraction des gaz dissous de l'huile à analyser peut être obtenue soit sous vide, soit par entraînement avec un gaz barbotant dans l'huile.

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

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

La méthode par entraînement est décrite en 7.4.

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

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 en fait peu significative si l'on considère la précision 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.

3) Open the gas-cylinder valve carefully and flush the silicone rubber tubing carefully (22) by bubbling through the water.

4) Attach a gas-injecting needle (4) to a precision gas-tight syringe (2). Then push the needle through the rubber silicone tubing (see figure 8 a)) and rinse the gas syringe (2) carefully by pushing the plunger up and down several times while still purging the silicone rubber tubing with gas.

5) Withdraw the gas syringe with its needle and introduce it through the opened three-way stopcock (3), turned in position B. Inject a known amount of calibration gas (figure 8 c)).

Record the atmospheric pressure and temperature.

Also refer to the note 1 in 6.1.2.2.

6) Turn stopcock (3) to position A and shake the syringe (1) until the calibration gas bubbles are dissolved (figure 8 d)).

Homogeneity is best achieved by attaching a second oil-filled syringe to stopcock (3) (figure 8 e)) and moving the oil between the two syringes to mix the oil.

7) If a total gas-saturated mixture is desired, pull dry CO₂-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 8 f)).

Turn the three-way (3) stopcock 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.

8) Calculate the dissolved gas concentration from oil volume, injected calibration gas volume, temperature and atmospheric pressure, as in 6.1.3.

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 or by stripping.

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

The single-cycle vacuum extraction method is described in 7.3.

The stripping method is described in 7.4.

7.2 Multi-cycle vacuum extraction using Toepler pump apparatus

In this method, an operating procedure is used which attempts to remove as much as possible of the dissolved gas from the oil. 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 assurance using gas-in-oil standards takes account of incomplete extraction.

7.2.1 Dispositif d'extraction à la pompe de Toepler (voir figure 9)

La figure 9 a) représente un exemple d'un dispositif satisfaisant. En outre, la figure 9 b) 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 reliée à la vanne ⑧ (voir figure 9 c)) par un tuyau préalablement rempli d'huile.

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

- 1) être capable de dégazer le liquide sous un vide inférieur à 10 Pa;
- 2) être étanche au vide. L'étanchéité totale de l'équipement peut être vérifiée en appliquant, sans introduire l'huile, le mode opératoire suivant:

Effectuer les points 2, 3 et 4 de 7.2.2. Ne pas réaliser le point 5. Poursuivre par les points 6, 7 et 8, comme s'il y avait de l'huile. Après avoir comprimé les gaz à la pression atmosphérique, en suivant le point 8, le volume de gaz devrait être inférieur à 0,1 ml.

- 3) permettre de mesurer les volumes de gaz extraits à 0,05 ml près ou mieux, dans les conditions normales de températures et de pression.

De plus:

- 4) tous les tuyaux reliant le récipient de dégazage ③ au récipient de détente des gaz ② (voir figure 9 a)) doivent avoir un alésage important, au minimum un diamètre intérieur de 5 mm, et être aussi courts que possible;
- 5) la jauge à vide employée ne peut être du type fonctionnant à température élevée ou utilisant des radiations ionisantes (jauges de Penning, à ionisation ou à thermocouple) et 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 est satisfaisante.

Des conditions requises supplémentaires seront données au paragraphe 7.3. qui décrit 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 qui doivent être fixés. Ce mode opératoire est de préférence obtenu en dégazant des étalons de gaz dissous dans l'huile, de la façon suivante:

Appliquer le mode opératoire d'extraction des gaz décrit en 7.2.2, 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 au paragraphe 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 étalon de gaz (voir 8.6). Il est courant d'utiliser un temps de dégazage par cycle de 1 min à 3 min; plus ce temps sera court, plus il faudra, vraisemblablement, augmenter le nombre de cycles.

7.2.1 Toepler pump extraction apparatus (see figure 9)

An example of a suitable design is shown in figure 9 a). Note that figure 9 b) 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) which has previously been filled with oil (see figure 9 c)).

The Toepler pump extraction apparatus shall:

- 1) be capable of subjecting the liquid to a vacuum less than 10 Pa;
- 2) 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 2, 3 and 4 of 7.2.2. Omit step 5. Continue with steps 6, 7 and 8 as if oil were present. After compression of gas to atmospheric pressure in step 8, the amount of gas should be less than 0,1 ml.

- 3) permit the measurement of extracted gas to be made to the nearest 0,05 ml or better, at normal temperature and pressure.

In addition:

- 4) all tubing connecting the degassing flask ③ to the gas collection flask ② (in figure 9 a)) shall be of large bore, at least 5 mm internal diameter and as short as practicable;
- 5) 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. A Pirani gauge is suitable.

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

Since the detailed design of this apparatus is not standardised, it is necessary to establish an operation which 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 7.2.2, 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 such 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 is frequently used; the shorter the time the more degassing cycles are likely to be required.

Le mode opératoire ci-dessus sert à établir une procédure de routine, qui sera utilisée tant qu'aucune modification importante de l'équipement ne sera faite et que l'on utilisera 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.

7.2.2 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 dans les figures 9 a) et 9 b); les nombres encadrés se réfèrent aussi à ces figures. Des modifications de la méthode peuvent être rendues nécessaires, dans le cas d'appareils de conception différente.

- 1) Peser la seringue (5) contenant l'échantillon d'huile et la relier au récipient de dégazage (3).

Si l'on utilise une bouteille (figure 9 c)), déterminer la masse d'huile dégazée en pesant le récipient de dégazage, avant et après l'introduction de l'huile.

- 2) Ouvrir les robinets (V1), (V2), (V4), (V6), (V7) et (V9). Fermer les robinets (V3), (V5) et (V8). Le robinet (V13) est une électrovanne à trois voies qui, à ce point du mode opératoire, n'est pas sous tension et relie la pompe à vide (VP1) au système d'extraction.

- 3) Mettre en route les pompes à vide (VP1) et (VP2) ainsi que l'agitateur magnétique (8).

- 4) Quand la pression atteint 10 Pa, fermer les robinets (V2), (V6) et (V7).

- 5) Ouvrir le robinet (V8) et introduire une quantité suffisante d'huile par le septum (9), dans le récipient de dégazage (3). Alors commence le début du premier cycle de dégazage de la pompe de Toepler.

NOTES

1 S'il y a une bulle gazeuse 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, on vérifiera que toute la bulle a bien été introduite avec l'huile ou s'est redissoute en agitant la seringue.

2 Si l'on utilise un récipient de dégazage de 250 ml et que l'on dégaze une huile provenant d'un transformateur en service, il est recommandé d'utiliser 80 ml d'huile. 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 10 ci-après.

6) Après le temps fixé pour le dégazage (par exemple 1 min à 3 min), poursuivre le premier cycle de la pompe en fermant le robinet (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 le robinet (V13), afin de relier la pompe à vide à la cuve à mercure (1), on assure le retour du mercure (les gaz recueillis dans la burette sont retenus par la vanne anti-retour (V10)) ce qui permet l'extraction supplémentaire des gaz de l'huile. Les contacts rendent possible l'automatisation de ces cycles. Il est alors possible d'utiliser des électrovannes.

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.

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 equipments 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.

7.2.2 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 9 a) and 9 b); the circled numbers refer to those figures. Modifications in the procedure may be needed for apparatuses of other designs.

- 1) 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 9 c)) the mass of oil degassed is determined by weighing the degassing flask before and after introducing the oil.

- 2) 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 unenergised and connects the vacuum pump (VP1) to the system.

- 3) Switch on the vacuum pumps (VP1) and (VP2), and the magnetic stirrer (8).

- 4) When the pressure has fallen to 10 Pa, close valves (V2), (V6) and (V7).

- 5) 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.

NOTES

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 redissolved in the oil by shaking the syringe.

2 With a 250 ml degassing flask and when degassing oil from a transformer in service, approximately 80 ml of oil is recommended. For oil from a factory test, a modification may be needed; see note 3 of step 10 below.

- 6) After the established degassing time (e.g. 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 (e.g. 10 min for a cycle time of 1 min).

7) 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 (V9). Fermer la vanne (V4).

8) Ouvrir la vanne (V5) 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 ambiante et la pression.

9) Enlever la seringue d'huile et la peser à nouveau pour avoir la masse d'huile dégazée. Déterminer la masse volumique de l'huile à température ambiante.

10) Fermer le robinet (V1), ouvrir le robinet (V2) et transférer les gaz extraits dans la boucle à gaz. Ajuster à nouveau les niveaux de mercure, à l'aide du réservoir de mercure, au nouveau niveau, puis fermer le robinet (V2).

NOTES

3 Un autre procédé fréquemment utilisé consiste à adapter un septum au sommet de la burette, à la place du robinet (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.

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 le robinet (V4), jusqu'à ce que le vide soit à nouveau refait dans le reste de l'équipement (point 4 ci-dessus).

Quand on suppose que les concentrations en gaz sont faibles, il est possible, en variante, d'utiliser une fiole de dégazage plus grande, jusqu'à 2 litres et un volume d'huile pouvant atteindre 500 ml. Il est alors souhaitable, dans ce cas, d'agiter l'huile par ultra-sons.

11) Calculer la teneur totale en gaz extraits C_T de l'échantillon d'huile, exprimée en microlitres par litre, à 20 °C et 101,3 kPa, par l'expression:

$$C_T = \frac{P}{101,3} \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{Vd}{m} \times 10^6$$

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 ambiante en millilitres

d est la masse volumique de l'huile ramenée à 20 °C, exprimée en grammes par millilitre

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

12) Effectuer l'analyse selon l'article 8.

7.3 Extraction sous vide par la méthode de dégazage partiel

Pour cette méthode, l'extraction des gaz est obtenue en soumettant l'échantillon d'huile à une seule mise sous vide. Le rendement de l'extraction dépend de la solubilité dans l'huile des constituants gazeux; il varie de 90 % à 99,8 %. Pour tenir compte de cette extraction incomplète, on peut faire une correction en partant des coefficients de solubilité d'Ostwald de chaque gaz dans l'huile pour transformateur (voir annexe A).

7.3.1 Dispositif de dégazage partiel (voir figure 9)

Pour cette méthode, l'installation, telle qu'elle est présentée en figures 9 a) et 9 b), est également satisfaisante, aux modifications près suivantes:

- 7) 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 (V9). Close valve (V4).
- 8) Open valve (V5) 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.
- 9) 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.
- 10) 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 (V2).

NOTES

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.

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 4 above).

Alternatively, where concentrations of gas are expected to be low, a larger degassing flask, up to 2 litres, may be fitted, with sample volumes up to 500 ml. In these cases ultrasonic agitation of the oil is very desirable.

11) Calculate the total gas content extracted C_T of the oil sample in microlitres per litre at 20 °C and 101,3 kPa from the expression:

$$C_T = \frac{P}{101,3} \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{Vd}{m} \times 10^6$$

where:

P is the ambient air pressure, in kPa

t is the ambient air temperature, °C

V is the total volume of gas extracted, at ambient temperature and pressure in millilitres

d is the density of oil corrected to 20 °C, in grams per millilitre

m is the mass of oil degassed, in grams

12) Carry out the analysis as in clause 8.

7.3 Vacuum extraction by partial degassing method

In this method gas extraction is accomplished by only one exposure to vacuum. Extraction efficiency depends on component gas solubility and ranges from 90 % to 99,8 %. Correction of this incomplete gas extraction can be obtained by calculation from the Ostwald solubility coefficients of the gases in transformer oil (see annex A).

7.3.1 Partial degassing apparatus (see figure 9)

Equipment such as that shown in figures 9 a) and 9 b) is equally suitable for this method, with the following changes:

a) Les dispositifs de commande automatique, utilisés en mode pompe de Toepler (robinets (V10), (V11) 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.

b) Il est recommandé 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 vingt fois le volume d'huile. Dans le dispositif de la figure 9 b), 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.

c) Il est souhaitable que le volume de la cuve à mercure n'excède pas trop le volume du récipient de détente; dans le dispositif de figure 9 b), le volume conseillé de la cuve sera 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.

d) Il est recommandé de fixer un repère sur le tube plongeur de la cuve à mercure (repère (d) des figures 9 a) et 9 b)) 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 4) et 5) de 7.2.1.

7.3.2 Mode d'extraction

1) Peser la seringue (5) contenant l'échantillon d'huile et la relier au récipient de dégazage (3).

2) Continuer comme indiqué aux points 2 à 5 de 7.2.2, en ayant réalisé un vide de 0,1 Pa.

3) Poursuivre le dégazage pendant 5 min environ, l'agitateur fonctionnant énergiquement. Fermer alors le robinet (V9).

4) Continuer comme indiqué aux points 7 et 8 de 7.2.2.

5) 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 robinets (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.

6) Enlever la seringue, puis la peser de nouveau pour obtenir la masse d'huile dégazée. Déterminer la masse volumique de l'huile à température ambiante.

7) Ramener le volume total calculé des gaz extraits, à 20 °C et 101,3 kPa, selon le point 11 de 7.2.2.

8) Injecter une partie aliquote des gaz extraits dans le chromatographe, suivant le point 10 de 7.2.2.

9) Effectuer l'analyse selon l'article 8.

10) Calculer la concentration corrigée de chacun des gaz présents dans l'échantillon d'huile, en divisant la concentration déterminée par chromatographie, par le rendement d'extraction E_i (voir annexe A).

- a) The automatic control arrangements used in the Toepler pump mode (valves (V10), (V11) and electric contacts (a), (b) and (c)) are not required. A simple handpump (blow-ball) can be fitted in place of the low-pressure compressed air supply.
- b) 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 9 b), 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.
- c) The mercury reservoir volume should not greatly exceed that of the collection flask; in the apparatus shown in figure 9 b) 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.
- d) A mark should be made on the dip tube in the mercury reservoir, (mark (d) in figures 9 a) and 9 b)) 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.
- e) 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 division, and the connecting tubing and vacuum gauge as in points 4) and 5) of 7.2.1.

7.3.2 Extraction procedure

- 1) Weigh the syringe (5) containing the oil sample and connect it to the degassing flask (3).
- 2) Proceed as in steps 2 to 5 of 7.2.2, evacuating down to 0,1 Pa.
- 3) Allow degassing to continue for approximately 5 minutes with the stirrer operating vigorously. Then close valve (V9).
- 4) Proceed as in steps 7 and 8 of 7.2.2.
- 5) 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 the V_c plus volume of the degassing flask (3) and connecting tubing to (V9), (V8) and (V7), less the volume of oil.
- 6) Remove and reweigh the syringe to obtain the mass of oil that has been degassed. Determine the density of the oil at ambient temperature.
- 7) Correct the calculated total volume of gas extracted to 20 °C and 101,3 kPa as in step 11 of 7.2.2.
- 8) Inject an aliquot of the gas extracted into the chromatograph as in step 10 of 7.2.2.
- 9) Carry out the analysis as in clause 8.
- 10) 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).

7.4 Méthode d'extraction des gaz par entraînement

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.

7.4.1 Dispositif de barbotage

Divers modèles de barboteurs sont utilisés. La figure 10 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 11 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.

7.4.2 Généralités sur un mode opératoire

- 1) Fixer le barboteur en lieu et place de la boucle d'injection montée habituellement sur la vanne à gaz du chromatographe, comme le montre la figure 12 a), en employant de préférence des colliers de serrage. Il est également possible d'utiliser des tuyaux en caoutchouc pour cette liaison, dans ce cas, s'assurer qu'il n'y a pas de fuites dues à la pression du gaz vecteur, ou alors réduire cette pression.
- 2) Maintenir la température du barboteur entre 20 °C et 80 °C, sachant qu'une température élevée, réduisant la viscosité de l'huile, facilite l'entraînement des gaz dissous.
- 3) Faire circuler le gaz vecteur dans le barboteur.
- 4) Avant d'injecter l'huile, vérifier que les conditions opératoires de l'appareil sont satisfaisantes et, plus particulièrement, que la ligne de base de l'enregistreur est stable.
- 5) 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 doit être maintenu.
- 6) 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 d'entrée pour éviter que l'huile entre dans la vanne à gaz.

7.4 Stripping extraction method

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.

7.4.1 Stripping apparatus

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

A design of a stripper made of stainless steel is shown in figure 11. A needle with a cock and interchangeable syringe connection is permanently fixed into the base of the stripper. 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.

7.4.2 Outline procedure

- 1) As shown in figure 12 a) 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 connection; then verify that there is no leakage due to overpressure of the carrier gas, if such be the case, reduce the overpressure.
- 2) Maintain the stripper at a controlled temperature between 20 °C and 80 °C. Indeed elevated temperatures reduce oil viscosity and facilitate gas stripping.
- 3) Allow the carrier gas to flow through the stripper.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.

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 ₂
- oxygène:	O ₂
- azote:	N ₂
- méthane:	CH ₄
- éthane:	C ₂ H ₆
- éthylène:	C ₂ H ₄
- acétylène:	C ₂ H ₂
- monoxyde de carbone:	CO
- dioxyde de carbone:	CO ₂

Il n'est pas nécessaire d'analyser les hydrocarbures en C₃, eu égard aux objectifs de ce guide; cependant, ils peuvent, dans certains cas, apporter des informations utiles. Il est possible d'utiliser de nombreuses méthodes d'analyse, la méthode décrite ci-après est donnée comme exemple parmi les méthodes estimées les plus appropriées. D'autres méthodes utilisées sont résumées dans le tableau 1. Toutes ces méthodes nécessitent l'emploi de deux colonnes distinctes, en fonctionnement isotherme, car il n'existe pas de phase stationnaire unique qui puisse séparer tous les gaz en mode isotherme. Le fonctionnement avec une seule colonne est possible en programmation de température seulement.

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 que l'on trouvera dans des manuels sur la pratique de ces techniques.

8.2 Description d'un mode opératoire satisfaisant

On effectue deux opérations séparées, l'une utilisant une colonne remplie de Porapak N^{R*} (voir note), l'autre une colonne de tamis moléculaire 5 A. 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, CO₂ et H₂, et un détecteur à ionisation de flamme pour l'analyse des hydrocarbures. Afin de déterminer CO et CO₂ avec une sensibilité améliorée, il est possible d'installer un méthaniseur à l'entrée du détecteur à ionisation de flamme, pour convertir CO et CO₂ en méthane qui est ensuite détecté en ionisation de flamme.

* Porapak 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 P, PS, Q, QS, R, S, N et T.)

NOTE - Cette information est donnée pour aider les utilisateurs de cette Norme internationale et ne saurait être considérée comme l'aval de la CEI pour les produits mentionnés. Il est possible d'utiliser des produits analogues pourvu qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

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:

- 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 analysis; the method detailed below is given as an example of one that has been found suitable. Other methods that have been used are included in the summaries of table 1. All these methods use two separate columns operated isothermally; a single stationary phase capable of resolving all gases under isothermal conditions is not available. Single column operation is possible only with temperature programming.

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

8.2 Outline of a suitable method

Two separate runs are made, one with a Porapak N^R* column (see note) and the other with a molecular sieve 5 A column. A single detector is not available having adequate sensitivity for all the gases to be detected; thus the gases eluted from the column in use are passed over both a thermal conductivity detector which detects atmospheric gases, CO , CO_2 and H_2 , and a flame ionization detector which detects hydrocarbons. To determine CO and CO_2 with improved sensitivity a methanator may be fitted at the inlet of the flame ionization detector to convert CO and CO_2 to methane which is then detected by the flame ionization detector.

* Porapak is the trade name of products supplied by Water Associates. (Porapaks are porous polymer beads modified to give different retention characteristics. Eight types are available; in order of increasing polarity these are Porapak P, PS, Q, QS, R, S, N and T.)

NOTE - This information is given for the convenience of users of this International 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.

Il est possible que, dans le cas de l'emploi de la méthode d'extraction par entraînement, l'on ne puisse pas atteindre les sensibilités et fidélité 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) exigeraient des temps d'entraînement plus grands pour extraire les gaz dissous et conduiraient 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. Il y a lieu d'adapter les dispositifs d'injection 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 9, utilisée à la fois avec la pompe de Toepler et la méthode de dégazage partiel, transfère les gaz, via une vanne à gaz d'échantillonnage et par une boucle échantillon calibrée; 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 12), on utilise une vanne à gaz d'échantillonnage, le barboteur étant inséré à la place de la boucle, comme le montre la figure 12 a). La figure 12 b) présente un montage utilisant un barboteur et un piège à froid.

8.3.2 Colonnes

Dans l'exemple présent, on utilise deux colonnes avec une vanne à deux voies permettant de sélectionner la colonne. Ces deux colonnes ont 2 m de longueur et 4,5 mm de diamètre intérieur et sont utilisées de manière isotherme à 35 °C. La colonne 1 est une colonne remplie: Porapak N^R, 60-80 mesh; la colonne 2 est aussi une colonne remplie: tamis moléculaire 5 A, 60-80 mesh.

Cependant, quelles que soient les colonnes, la condition principale est 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 ci-dessus le sont à titre d'exemple; tout autre colonne satisfaisant aux exigences générales peut être utilisée.

8.3.3 Gaz vecteur

Utiliser de préférence de l'argon de qualité pour chromatographie comme gaz vecteur. L'hélium de qualité pour chromatographie peut être employé mais il en résultera une perte de sensibilité pour l'hydrogène.

8.3.4 Détecteurs

Les gaz élués des colonnes traversent un détecteur à conductivité thermique et un détecteur à ionisation de flamme.

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 are 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 which 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 9 and used for both Toepler pumps 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 12), a sampling valve is used, with the stripper inserted in place of the sample loop as shown in figure 12 a). Arrangements where a stripper plus cold trap are used are shown in figure 12 b).

8.3.2 Columns

In the present example two columns are used with a two-way valve enabling selection between the columns. Both columns are 2 m long and 4,5 mm internal diameter, and are operated isothermally at 35 °C. Column 1 is packed with Porapak N^R, 60-80 mesh, and column 2 is packed with molecular sieve 5 A, 60-80 mesh.

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 above columns are given only by way of examples and other columns meeting these general requirements may be used.

8.3.3 Carrier gas

The carrier gas is preferably gas chromatograph grade argon. Gas chromatograph grade helium may be used but will result in a loss of sensitivity to hydrogen.

8.3.4 Detectors

The gases eluted from the columns are passed over a thermal conductivity detector and a flame ionization detector.

8.3.5 Méthaniseur

Dans l'exemple actuel, on adapte un méthaniseur à l'entrée du détecteur à ionisation de flamme pour accroître la sensibilité de détection de CO et CO₂, 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, un autre dispositif analytique doit être utilisé qui n'est pas décrit dans la présente norme.

8.3.6 Piège à froid

Il est possible d'utiliser un piège à froid pour augmenter la sensibilité de détection des hydrocarbures. Ce piège à froid est monté à la sortie du barboteur.

La figure 12 b) 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^R 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. Après entraînement des gaz, fermer la vanne pour faire circuler le gaz vecteur dans le piège à froid, puis chauffer 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. Il est possible d'utiliser un enregistreur potentiométrique.

8.4 Préparation de l'appareil

- 1) 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.
- 2) Dans le cas des méthodes d'extraction sous vide, injecter l'échantillon de gaz soit à la seringue, soit par la vanne à gaz, préalablement mise sous vide.
- 3) Dans le cas de la méthode par entraînement, introduire l'échantillon d'huile dans le barboteur avec une seringue de précision.

8.5 Analyse (voir figure 13)

On donne ci-après un mode opératoire possible utilisant un seul chromatographe, équipé de deux colonnes, d'une vanne à gaz et d'un méthaniseur.

- 1) Amener la vanne de sélection de colonne ④, (position A) pour utiliser la colonne Porapak N^R ⑤a) ou une colonne analogue.
- 2) Tourner la vanne à gaz ② pour introduire l'échantillon de gaz.
- 3) Choisir, au moyen de l'interrupteur ⑩, le détecteur à ionisation ⑥b). Le premier pic qui apparaîtra sera CO, transformé en CH₄ par le méthaniseur. Le second pic sera CH₄. Le troisième pic sera CO₂, transformé en CH₄ par le méthaniseur; il sera suivi dans l'ordre par C₂H₄, C₂H₆ et C₂H₂.

NOTE - Le CO₂ transformé en CH₄ par le méthaniseur est détecté 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, on commencera par utiliser le détecteur à conductibilité thermique pour déterminer le CO₂, avant la méthanisation.

8.3.5 Methanator

In the present example, a methanator is fitted at the inlet to the flame ionization detector to improve the sensitivity with which CO and CO₂ 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 shall be used, which is not described in this standard.

8.3.6 Cold trap

A cold trap may be fitted at the outlet of the stripper to improve the sensitivity for hydrocarbons.

Figure 12 b) shows an example of the method of inclusion of a cold trap. A typical device used consists of a 130 mm long, 6 mm outer diameter, stainless steel tube packed with 100/120 mesh Porapak Q^R 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 the 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

- 1) Set up the chromatograph, and allow the flow of carrier gas and the temperature to stabilise as shown by the production of a steady baseline.
- 2) For the vacuum extraction methods, either inject the gas sample using a syringe or with the gas sample loop previously evacuated.
- 3) For the stripping method introduce the oil sample into the stripper by means of a precision syringe.

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.

- 1) Adjust the selector valve ④ (position A) to bring the Porapak N^R ⑤a or equivalent column into use.
- 2) Turn the sample valve ② to introduce the gas sample.
- 3) Select with switch ⑩ the flame ionization detector ⑥b. The first peak to emerge will be CO converted to CH₄ by the methanator. The second peak will be CH₄. The third peak is CO₂ converted to CH₄ by the methanator and this is followed by C₂H₄, C₂H₆ and C₂H₂.

NOTE - The CO₂ having been converted to CH₄ by the methanator is detected at high sensitivity by the flame ionization detector. At high concentrations it may well exceed the linear range of this detector. In this circumstance use may be made of a thermal conductivity detector to evaluate the CO₂ before methanation.

4) Amener la vanne de sélection de colonne ④ (position B) pour utiliser la colonne de tamis moléculaire 5 A ⑤b).

S'assurer de la stabilité de la ligne de base.

5) Remplir à nouveau la boucle à gaz suivant le point 10 de 7.2.2.

6) Tourner la vanne à gaz ② pour introduire l'échantillon de gaz.

7) Sélectionner, au moyen de l'interrupteur ⑩, le détecteur à conductibilité thermique ⑥a). Les pics sortiront dans l'ordre suivant: H_2 , O_2 et N_2 .

8) Choisir, au moyen de l'interrupteur ⑩, le détecteur à ionisation de flamme ⑥b). Le pic suivant qui apparaîtra sera CH_4 et le dernier, CO, transformé en CH_4 par le méthaneur.

9) Purger tous les gaz retenus sur les deux colonnes.

10) Une seule détermination par échantillon de gaz suffit normalement.

8.6 Validation de la qualité et étalonnage

8.6.1 Validation du système d'analyse

La méthode préférentielle, pour garantir que le système d'analyse dans sa totalité (extraction et chromatographie) donne des résultats précis, consiste à faire l'analyse d'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. 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 linéarité des résultats obtenus avec le système d'analyse. 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 cette procédure à intervalle de temps n'excédant pas six mois entre deux vérifications.

8.6.2 Etalonnage 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 étalon de gaz dilués dans le gaz vecteur, contenant des concentrations connues de tous les constituants du gaz 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 est souhaitable que l'étalonnage soit fait immédiatement avant l'analyse de l'échantillon.

On s'assurera que les détecteurs fonctionnent dans leur plage de linéarité (voir le manuel d'instructions du constructeur).

L'étalonnage peut être exprimé en masse ou en volume (ramené à 20 °C et 101,3 kPa).

- 4) Adjust the selector valve (4) (position B) to bring the molecular sieve 5 A column (5b) into use.

Obtain a stable baseline.

- 5) Refill the gas sample loop according to step 10 of 7.2.2.
- 6) Turn the sample valve (2) to introduce the gas sample.
- 7) Select, with switch (10), the thermal conductivity detector (6a). Peaks will emerge in the order H_2 , O_2 and N_2 .
- 8) Select, with switch (10), the flame ionization detector (6b). The next peak will be CH_4 ; the last peak to emerge will be CO converted to CH_4 by the methanator.
- 9) Purge any retained gases from both columns.
- 10) One determination per gas sample is normally sufficient.

8.6 Quality validation and calibration

8.6.1 Validation of the entire analytical system

The preferred method of ensuring that the entire system (extraction and chromatography) gives 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 procedures as detailed above. 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 higher concentrations (resembling oils from equipment in the field) to check the linearity of the results produced by the analytical system. 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 a good practice to repeat this procedure at intervals of not more than six months.

8.6.2 Calibration of the chromatograph

Retention times are established by injection of dilutions of individual gases in the carrier gas onto 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 sample.

Ensure that the detectors operate within their linearity ranges (see manufacturer's instructions).

Calibration may be in terms of mass or volume (at 20 °C and 101,3 kPa).

8.7 *Calculs*

- 1) Mesurer la surface de chaque pic et noter leur temps de rétention.
- 2) Identifier les gaz correspondant à chaque pic par comparaison avec ceux des chromatogrammes obtenus lors de l'étalonnage et utiliser les résultats de l'étalonnage pour obtenir les volumes de chaque gaz.
- 3) Dans le cas de l'analyse des gaz prélevés aux relais de protection, exprimer la concentration de chaque gaz en pour-cent en volume.
- 4) 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).

NOTE - 1 µl/l correspond à 1 ppm en volume et 0,042 µmol/l, à 20 °C et 101,3 kPa.

9 Conditions requises de sensibilité et de fidélité

9.1 *Limites de détection*

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.

La sensibilité du système est sa capacité de détecter un gaz donné, à un niveau de confiance élevé (par exemple 95 %) et pour de très faibles concentrations (< 10 µl/l). La limite de détection pour un gaz déterminé est une évaluation de cette sensibilité. Tous les chromatographes présentent un seuil de bruit de fond et l'on considère, généralement, que la limite de détection de tout gaz est approximativement égale à deux fois le niveau moyen du bruit de fond.

Cette sensibilité dépend de nombreux détails de la totalité du mode opératoire; en particulier de la méthode d'extraction, du degré de dilution dans les gaz atmosphériques, de la conception du chromatographe, de son mode de fonctionnement et de ses accessoires.

En particulier, l'emploi d'un méthaniseur, associé à un détecteur à ionisation de flamme, accroît considérablement la sensibilité de l'analyse des oxydes de carbone par rapport à celle obtenue 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 la même sensibilité que pour les essais de réception en usine, où les concentrations des gaz sont très faibles.

Il est nécessaire que chaque laboratoire détermine les méthodes opératoires qui lui donneront les sensibilités satisfaisantes. A titre indicatif, l'expérience montre qu'il est conseillé que le système d'analyse dans son ensemble soit capable de détecter des gaz dissous dans l'huile, aux concentrations données dans le tableau suivant:

8.7 Calculations

- 1) Measure the area of each peak and note its retention time.
- 2) Identify the gas corresponding to each peak by comparison with the chromatograms obtained during calibration and apply the calibration data to obtain the gas volumes.
- 3) When dealing with analyses of gases taken from gas collecting relays, calculate the concentration of each gas in percent by volume.
- 4) 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).

NOTE - 1 $\mu\text{l/l}$ corresponds to 1 ppm by volume, and 0,042 $\mu\text{mol/l}$ at 20 °C and 101,3 kPa.

9 Sensitivity and precision requirements

9.1 Limits of detection

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

Sensitivity is the ability to detect a given gas species with high confidence (e.g. 95 %) at very low concentration ($< 10 \mu\text{l/l}$). A measure of sensitivity is the detection limit for the particular gases. All chromatographs have a noise threshold, and it is generally considered that the detection limit for any gas is at approximately twice this background noise level.

Sensitivity depends on many details of the overall procedure, in particular the method of extraction, degree of dilution by atmospheric gases, and the design and method of operation of the chromatograph and its ancillaries.

In particular, by using a methanator combined with a flame ionization detector, instead of using a thermal conductivity detector only, the sensitivity for the carbon oxides is considerably improved.

Tests on equipment in the field, where the dissolved gas concentration is often high, do not require the same sensitivity as for factory tests, where gas concentrations are very low.

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

Limites de détection 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
Gaz atmosphériques	50	2,1	50	2,1

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 largement suffisantes.

9.2 Fidélité

La fidélité d'une méthode d'analyse exprime l'étroitesse de l'accord entre plusieurs résultats expérimentaux, obtenus sur des échantillons identiques.

La fidélité est évaluée par la répétabilité (r) ou la reproductibilité (R), toutes deux définies dans l'ISO 5725.

Ayant établi des méthodes garantissant des limites de détection satisfaisantes, il faut que chaque laboratoire puisse confirmer que ces méthodes donnent une répétabilité adéquate. Les méthodes pour le contrôle de la qualité qu'il sera nécessaire d'adopter dépendront de chaque laboratoire (nombre d'échantillons journalier, but des essais, prescriptions du client).

Il est recommandé que chaque laboratoire définisse avec précision son mode opératoire et qu'il puisse montrer, régulièrement, que la répétabilité est acceptable pour des concentrations voisines de celles rencontrées pour des échantillons prélevés en service ou en cours d'essais en usine, suivant le cas.

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.

Une valeur générale acceptable, calculée à partir d'un essai interlaboratoire international, est: $k = 0,10$.

Required limits of detection

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
Atmospheric gases	50	2,1	50	2,1

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

9.2 Precision

Precision is the mutual closeness of several experimental results obtained on identical samples.

The quantification of precision is given by repeatability (*r*) or reproducibility (*R*), both defined in ISO 5725.

Having established methods which give adequate overall detection limits, each laboratory must confirm that these methods give adequate repeatability. The quality control methods that need to be adopted will depend on the individual laboratory (number of daily samples, purpose of tests, customer requirements).

It is recommended that each laboratory closely define its operating method and that it be able to demonstrate, at appropriate time intervals, acceptable repeatability for concentrations approximating those found in service or factory test samples as appropriate.

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 analyzed. The *k* coefficient depends on the nature of the gas analyzed.

A general acceptable value, calculated from an international inter-laboratory test is: *k* = 0,10.

Pour de faibles concentrations (par exemple inférieures à 10 µl/l), la répétabilité requise est donnée par la relation suivante:

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

où S est la limite de détection.

Dans ce cas, une valeur type de k obtenue, comme mentionné ci-dessus, est $k = 0,15$.

Tout laboratoire doit vérifier que les résultats d'analyse et la répétabilité, obtenue comme définie ci-dessus, correspondent à des coefficients k de 0,10 ou 0,15, en utilisant les formules citées précédemment.

9.3 Précision

D'une façon générale, la précision peut être définie comme l'écart entre la valeur vraie et la valeur moyenne de plusieurs valeurs mesurées. Pour pouvoir évaluer la précision d'une série de valeurs mesurées sur des échantillons identiques d'huile, il est nécessaire de connaître la valeur vraie des concentrations de gaz dissous. La moyenne de plusieurs valeurs mesurées n'est pas nécessairement identique à la valeur vraie, et la différence entre la valeur vraie et la moyenne est une estimation de la précision.

On donne, dans le tableau ci-après, des exemples de précisions qu'il est possible d'atteindre par la méthode globale expérimentale. Ces valeurs résultent d'essais interlaboratoires, menés sur deux types d'échantillons étalons de gaz dissous dans l'huile (préparés suivant 6.1) par 19 laboratoires répartis dans le monde entier. L'un de ces échantillons étalons contenait des gaz à des niveaux de concentration moyens (hydrocarbures entre 9 µl/l et 60 µl/l, CO et CO₂ entre 100 µl/l et 500 µl/l); l'autre, des gaz à des niveaux de concentration faibles (hydrocarbures entre 1 µl/l et 10 µl/l, CO et CO₂ entre 30 µl/l et 100 µl/l).

Méthode d'extraction	Précision en % de la valeur vraie	
	Concentration moyenne	Concentration faible
Toepler	13	35
Dégazage partiel	13	30
Par entraînement	18	23
Meilleur résultat obtenu	7	14

Il est vraisemblable que la reproductibilité relative R , en pour-cent, telle qu'elle est définie par l'ISO 5725, soit moins bonne que les valeurs données dans le tableau ci-dessus.

For low gas concentrations (e.g. below 10 µl/l), the required repeatability is given by the following equation:

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

where S is the limit of detection.

In that case, the typical value of k obtained as mentioned here above is: $k = 0,15$.

Each laboratory should check that the gas analysis results and repeatability obtained as mentioned above give k coefficient values of 0,10 or 0,15 using the preceding formulas.

9.3 Accuracy

Accuracy in general terms is the closeness of the true value to the mean of several measured values. To be able to quantify the accuracy of a series of measurements on identical oil samples the true value of dissolved gas concentration has to be known. The mean of several measured values is not necessarily identical with the accurate value, and the difference between the true value and the mean is an estimation of the accuracy.

Examples of accuracies which can be obtained using the overall experimental procedure are given in the following table. These values are deduced from inter-laboratory tests made on two gas-in-oil standards (prepared according to 6.1) and involving 19 laboratories worldwide. One standard sample contained medium gas concentration levels (hydrocarbons between 9 µl/l and 60 µl/l, CO and CO₂ 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 CO₂ between 30 µl/l and 100 µl/l).

Extraction procedure	Accuracy in % of the true value	
	Medium concentration	Low concentration
Toepler	13	35
Partial degassing	13	30
Stripping	18	23
Best result obtained	7	14

The relative reproducibility R in per cent, as defined by ISO 5725, is expected to be somewhat lower than the values given in the above table.

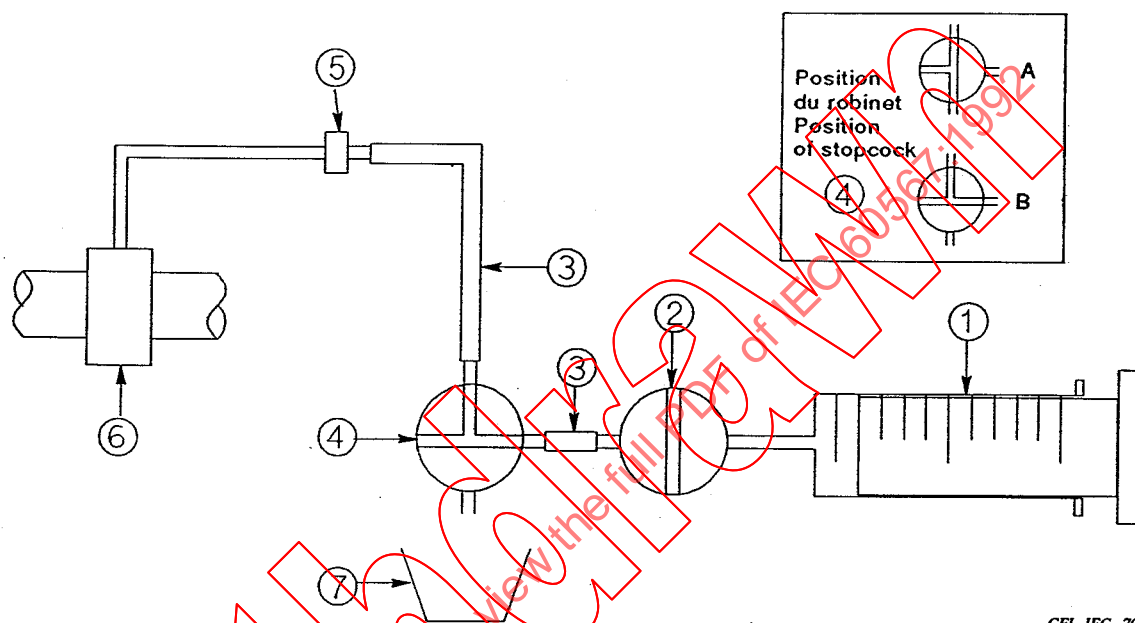
Table 1 – Examples of suitable column assembly

Colonne – Column					Détecteur Detector (1)	Gaz à séparer Gases to be separated (2)
N°	Longueur Length m	Ø mm	Phase stationnaire Stationary phase Temp. (°C)			
1	1	2,0	Porapak N	35	Ar	CO₂ CH₄ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂ H₂ O₂ N₂ CO*
	2	2,0	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve 5A	35		
2	1	0,5	Porapak N	55	He → He	H₂+N₂+O₂+Ar+CO CH₄ CO₂ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂
	3	1,5	Porapak R	55		
	2	1,0	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve 5A	55	H₂ O₂ + Ar (3) N₂ CH₄ CO	
	1	2,0	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve 5A	25	H₂ O₂ N₂ CH₄ CO	
3	1	2,0	Porapak Q	35	He → He	H₂+N₂+O₂+Ar+CO CO₂ CH₄ C₂H₄ C₂H₆ C₂H₂
	2	2,0	Tamis moléculaire 5A Molecular sieve 5A	35		
(1) CT: conductibilité thermique IF: ionisation de flamme FI: flame ionisation (2) Seuls les pics des gaz dont les noms sont encadrés sont évalués. (3) Seulement évalué pour essais de contrôle. (4) O₂ + Ar sont déterminés ensemble. *) Cette méthode ne satisfait pas aux exigences de sensibilité de 9.1 concernant le CO. **) Cette méthode ne satisfait pas aux exigences de sensibilité de 9.1 concernant H₂.						

– Page blanche –

– Blank page –

Withdawn
IECNORM.COM: Click to view the full PDF of IEC 60567:1992



CEI-IEC 702/92

- | | |
|---|---|
| ① Seringue
Syringe | ⑤ Vanne d'échantillonnage du matériel
Equipment sampling valve |
| ② Robinet
Stopcock | ⑥ Vanne du relais de protection
Gas-collecting relay valve |
| ③ Raccord en caoutchouc
Rubber connecting tubing | ⑦ Récipient de vidange
Waste vessel |
| ④ Robinet à trois voies
Three-way stopcock | |

Figure 1 – Prélèvement de gaz en seringue

Sampling of gas by syringe

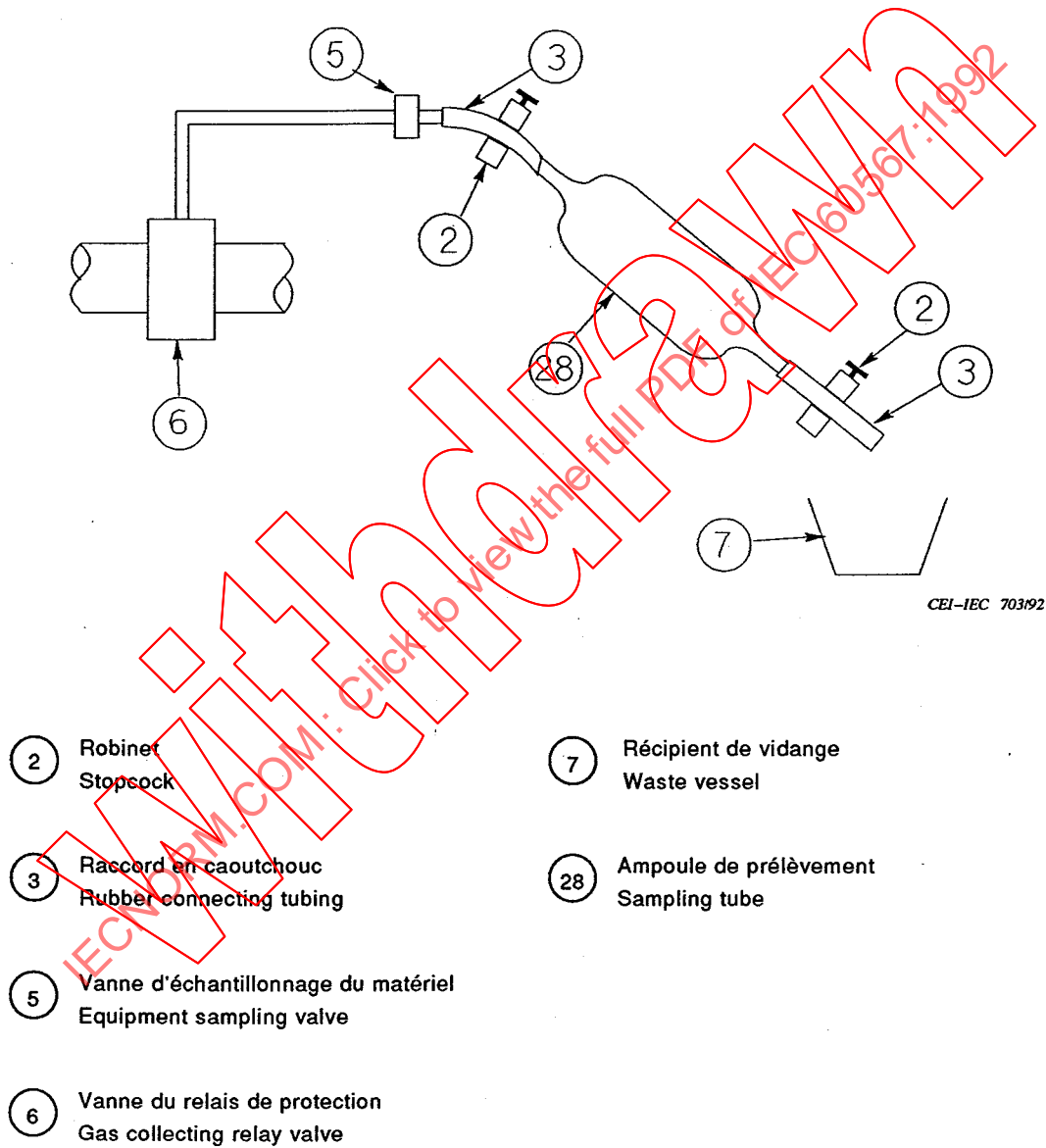
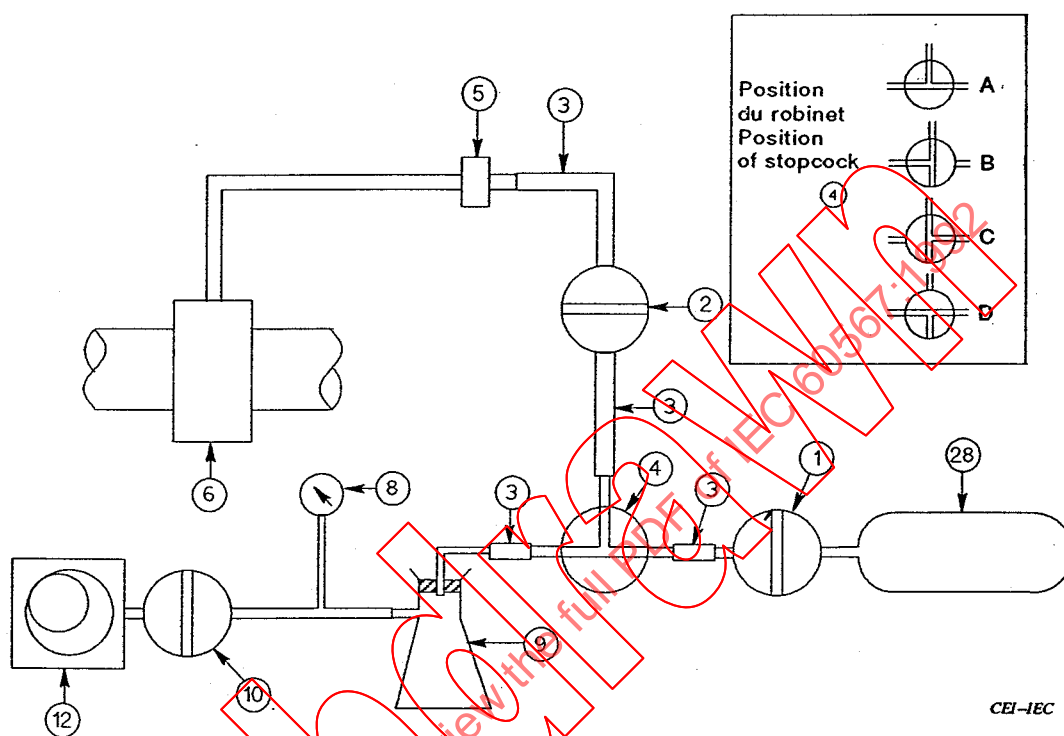


Figure 2 – Prélèvement de gaz par entraînement d'huile

Sampling of free gases by oil displacement

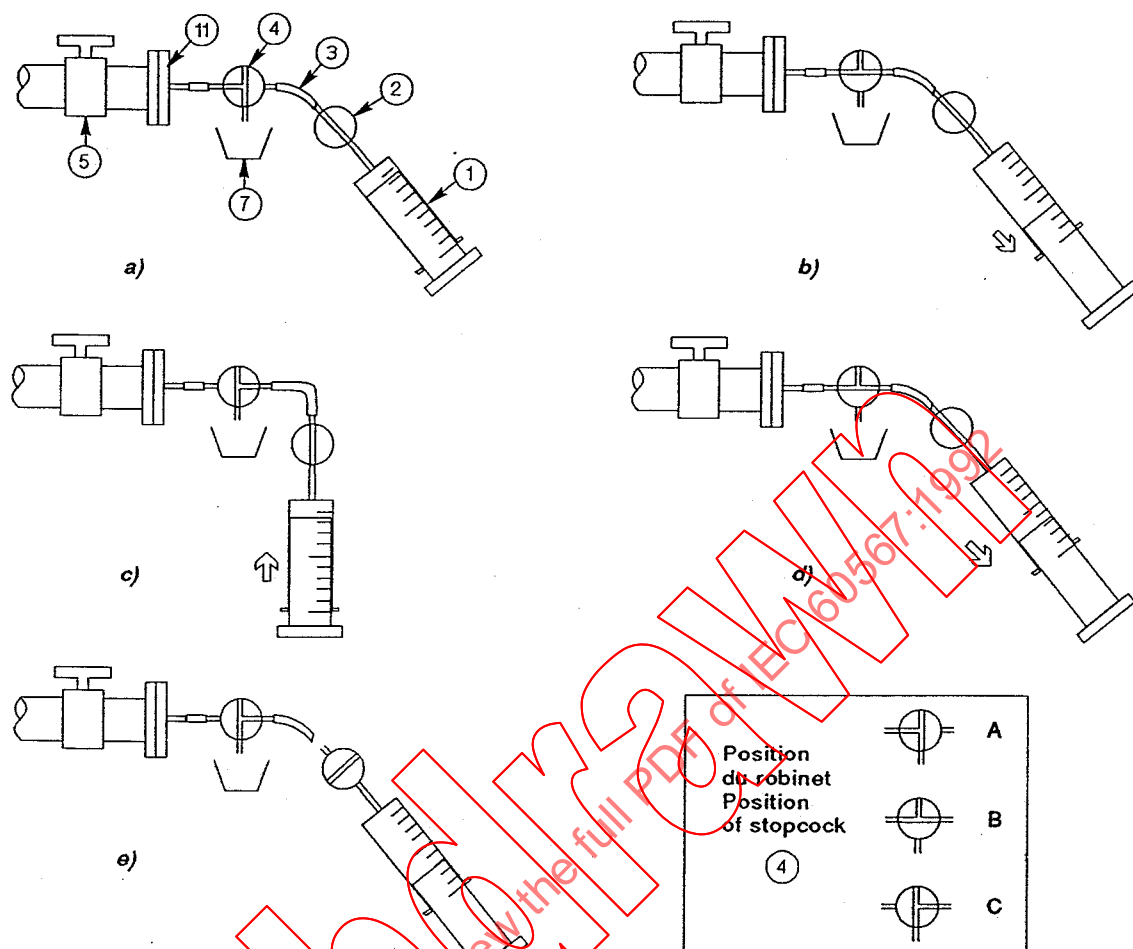


- 1 } Robinet à vide
2 } Vacuumtight stopcock
10 }
- 3 Raccord en caoutchouc
Rubber connecting tubing
- 4 Robinet à trois voies à vide
Vacuumtight three-way stopcock
- 5 Vanne d'échantillonnage du matériel
Equipment sampling valve

- 6 Vanne du relais de protection
Gas collecting relay valve
- 8 Manomètre de mesure du vide
Vacuum gauge
- 9 Piège
Trap
- 12 Pompe à vide
Vacuum pump
- 28 Ampoule de prélèvement
Sampling tube

Figure 3 – Prélèvement de gaz sous vide

Sampling of free gases by vacuum

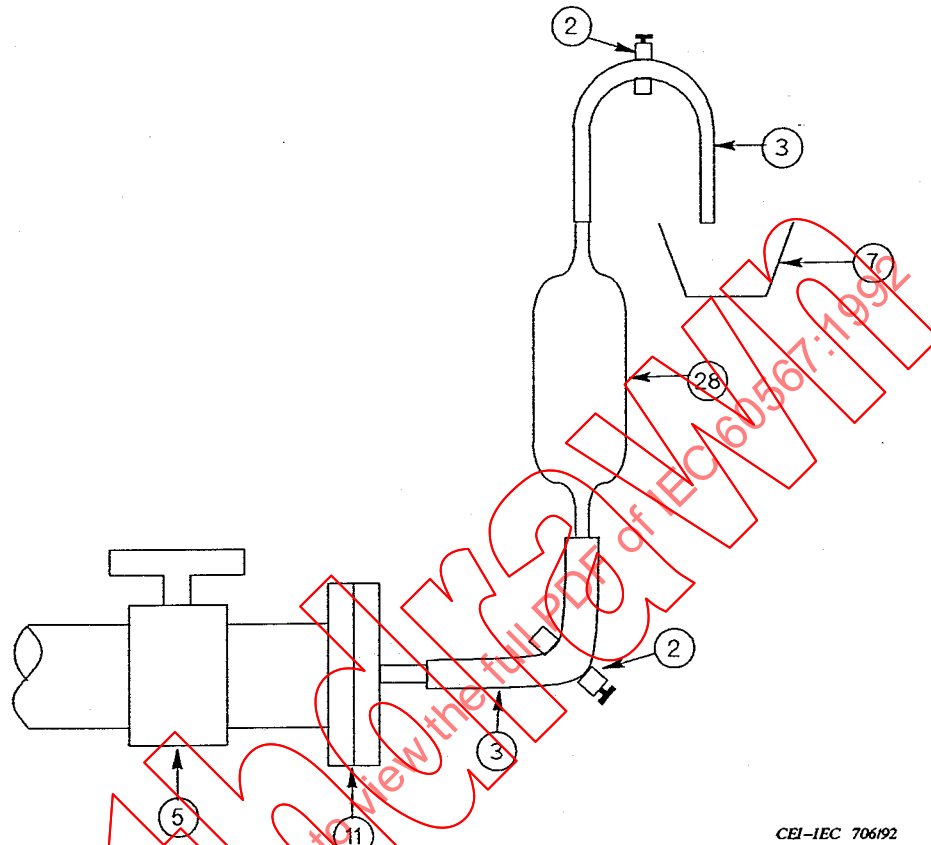


CEI-IEC 705/92

- a) Position de rinçage
Flushing position
- b) Mouillage et rinçage de la seringue
Wetting and flushing of syringe
- c) Vidange de la seringue
Emptying of syringe
- d) Prise d'échantillon
Taking of sample
- e) Démontage de la seringue
Disconnecting of syringe
- ① Seringue
Syringe
- ② Robinet
Stopcock
- ③ Raccord en caoutchouc
Rubber connecting tubing
- ④ Robinet à trois voies
Three-way stopcock
- ⑤ Vanne de prélèvement du matériel
Equipment sampling valve
- ⑦ Récipient de vidange
Waste vessel
- ⑪ Bride
Blank flange

Figure 4 – Prélèvement d'huile en seringue

Sampling of oil by syringe



(2) Robinet
Stopcock

(3) Raccord en caoutchouc
Rubber connecting tubing

(5) Vanne d'échantillonnage du matériel
Equipment sampling valve

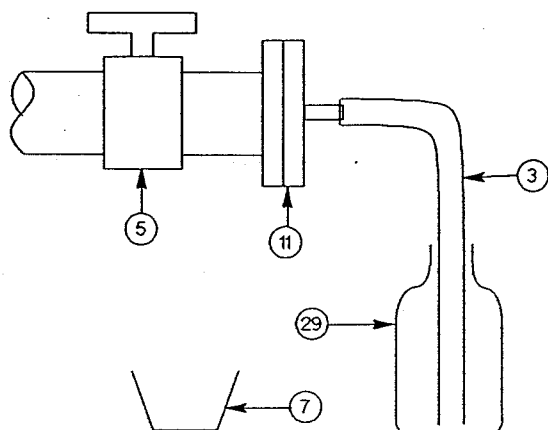
(7) Bac de vidange
Waste vessel

(11) Bride
Blank flange

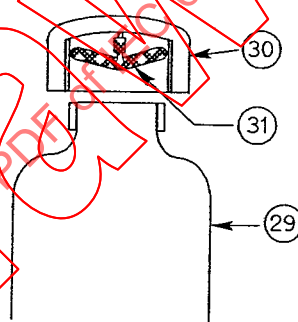
(28) Ampoule de prélèvement
Sampling tube

Figure 5 – Prélèvement d'huile en ampoule

Sampling of oil by sampling tube



a) Exemple de prélèvement par bouteille
Example of sampling by bottle



CEI-IEC 707192

b) Exemple de fermeture étanche pour bouteille
Example of seal cap for bottle

3 Raccord en caoutchouc
Rubber connecting tubing

5 Vanne d'échantillonnage du matériel
Equipment sampling valve

7 Bac de vidange
Waste vessel

11 Bride
Blank flange

29 Bouteille
Bottle

30 Bouchon à vis en plastique dur
Hard plastic screw cap

31 Joint d'étanchéité conique en polyéthylène souple
Conical soft polyethylene seal

Figure 6 – Prélèvement d'huile en bouteille

Sampling of oil by bottle

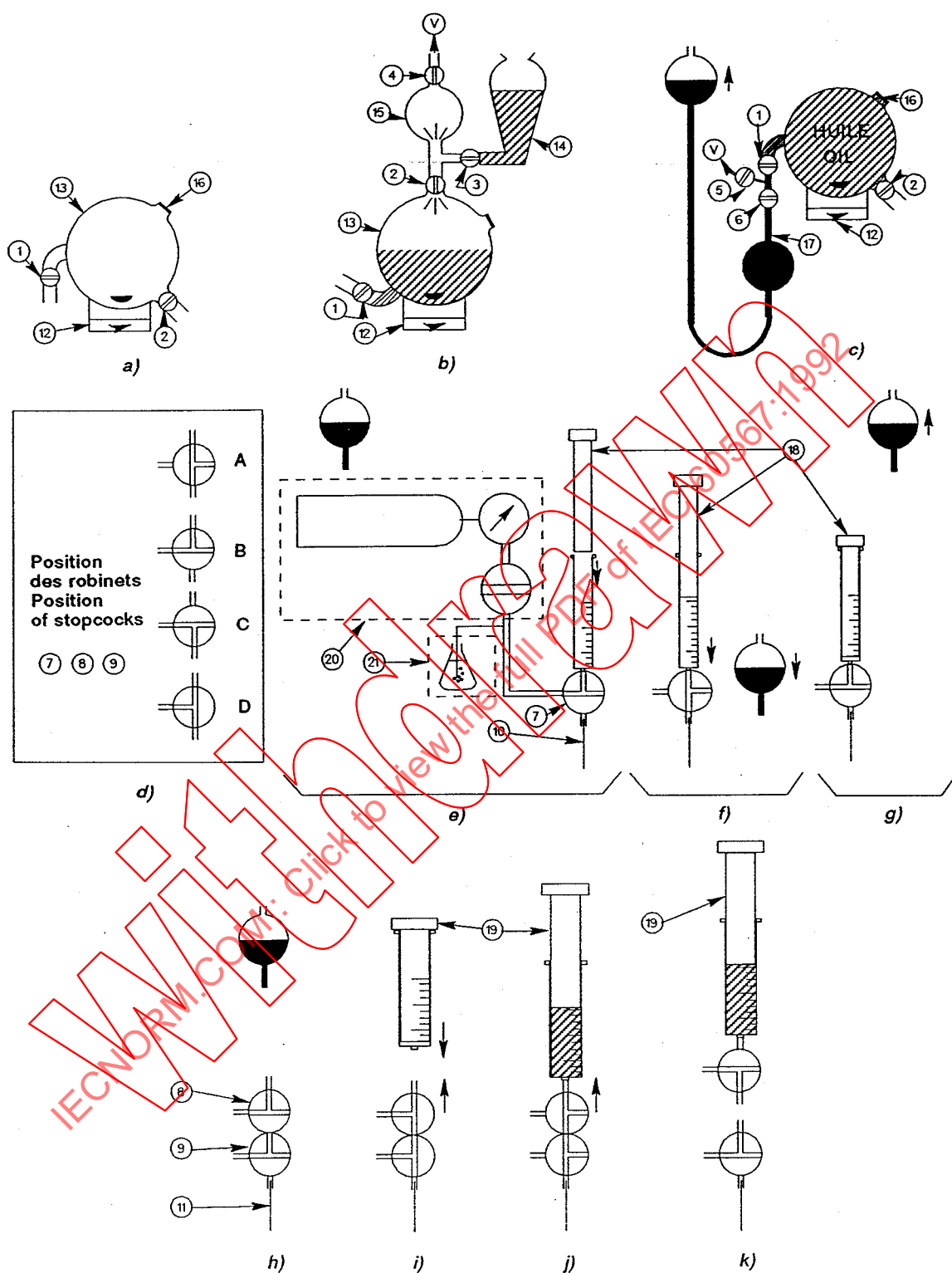


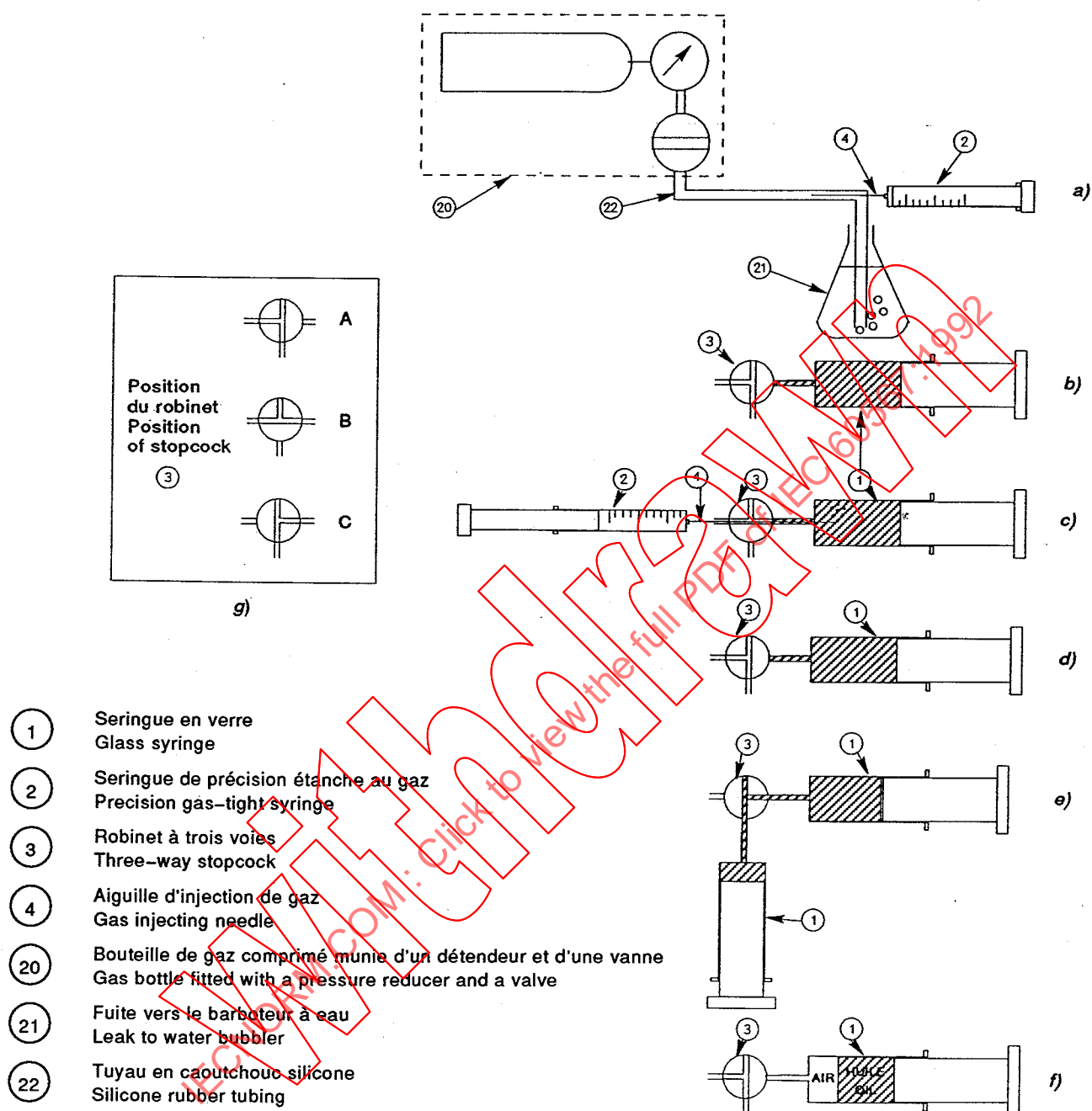
Figure 7 – Première méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile

First method of preparing gas-in-oil standards

Légende de la figure 7

Caption to figure 7

- | | | |
|----|---|---|
| 1 | } | Robinetts à vide
Vacuum stopcocks |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |
| 5 | | |
| 6 | | |
| 7 | } | Robinetts à trois voies
Three-way stopcocks |
| 8 | | |
| 9 | | |
| 10 | | Aiguille d'injection de gaz
Gas injecting needle |
| 11 | | Aiguille de prélèvement d'huile
Oil sampling needle |
| 12 | | Agitateur magnétique
Magnetic stirrer |
| 13 | | Ballon de 5 litres
5 litre oil vessel |
| 14 | | Réservoir de 6 litres
6 litre oil vessel |
| 15 | | Boule de sécurité de 75 ml
75 ml splash bubble |
| 16 | | Septum en caoutchouc
Rubber septum |
| 17 | | Système de déplacement à mercure
Mercury displacement system |
| 18 | | Seringue de précision étanche au gaz
Precision gas-tight syringe |
| 19 | | Seringue en verre
Glass syringe |
| 20 | | Bouteille de gaz comprimé munie d'un détendeur et d'une vanne
Gas cylinder with pressure reducer and valve |
| 21 | | Fuite vers le barboteur à eau
Leak to water bubbler |
| V | | Liaison à la pompe à vide
Connection to vacuum pump |



CEI-IEC 709/92

Figure 8 – Deuxième méthode de préparation d'étalons de gaz dissous dans l'huile

Second method for preparing gas-in-oil standards